

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA PHBV/ECOFLEX® E
SUAS MODIFICAÇÕES COM AMIDOS**

Marília Pellicano

São Carlos
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS PHBV/ECOFLEX® E
SUAS MODIFICAÇÕES COM AMIDOS**

Marília Pellicano

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P391dc

Pellicano, Marília.

Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex[®] e suas modificações com amidos / Marília Pellicano. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
130 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Polímeros. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Poli (Hidroxibutirato-co-valerato). 4. Ecoflex. 5. Amido. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmãos pelo carinho e apoio durante todos esses anos.

Ao meu noivo pelo carinho e ajuda incondicional neste percurso.

À minha segunda família, Kuri, pelo incentivo.

VITAE DO CANDIDATO

Química pela Universidade Federal de São Carlos (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARILIA PELLICANO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE MAIO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
Orientador
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. Adhemar Colla Rúvolo Filho
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira
Universidade Presbiteriana Mackenzie

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação, dedicação e atenção durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador na prática, Wagner Maurício Pachekoski pela ajuda incondicional.

À PHB Industrial S/A e ao Laboratório de Polímeros Biodegradáveis (Biocycle) pelos materiais cedidos e pelo apoio demonstrado.

Ao DEMa por disponibilizar os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

A CNPq pela bolsa concedida.

Ao CCDM, em especial ao Fábio e à Ângela, pela realização das análises de TG e MEV.

Ao PPG-CEM pela oportunidade de realizar esta dissertação de mestrado.

À Cassava S/A e à Corn Products do Brasil pelos materiais cedidos.

Aos amigos e colegas Chico, Daiane, Daniele, Sr. Elias, Feijão, Juninho, Lourival, Malú, Mário Miranda, Suzan, Tatu e Zé Ricardo por toda a ajuda.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprígio da Silva Curvelo pela atenção e tempo disponibilizados.

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

RESUMO

Os polímeros derivados do petróleo são amplamente utilizados devido à sua versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo, mas causam impacto ambiental como consequência da grande quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente. Os problemas gerados pelo descarte de plásticos de origem petroquímica impulsionam o desenvolvimento, produção e aplicação de polímeros biodegradáveis. Entretanto, estes polímeros apresentam custo elevado e propriedades nem sempre satisfatórias. Portanto, neste trabalho fez-se um estudo das blendas e sistemas poliméricos formados por poli(hidroxitirato-co-valerato) – PHBV, poli(butileno adipato-tereftalato) – Ecolflex[®] e amidos de milho, de milho ceroso e de mandioca. Estas blendas e sistemas poliméricos foram avaliados quanto ao Índice de Fluidez (MFI), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Temperatura de Distorção do Calor (HDT), Ensaio mecânicos de tração e impacto, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaio de biodegradação. Os resultados obtidos através das diversas técnicas indicaram: existência de reações de transesterificação em todas as blendas e sistemas poliméricos através da análise de DSC e TG; baixa adesão matriz/carga nos sistemas contendo amido através dos ensaios mecânicos e MEV; valores discrepantes para o Ecolflex[®] quando comparado aos valores indicado pelo fabricante; bom resultado de biodegradação. Através deste estudo foi possível obter materiais para aplicação a curto prazo, a um custo viável, com propriedades físico-mecânicas e taxa de biodegradação adequadas.

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC BLENDS
PHBV/ECOFLEX[®] AND THEIR MODIFICATION WITH STARCHS**

ABSTRACT

Plastics materials produced from petrochemicals are widely used due to their versatility, mechanical properties and low cost, but they cause environmental impact as a consequence of the accumulation of great amount of these conventional synthetic polymers. The problems caused by the waste disposal of these petrochemicals plastics impel the development, production and application of biodegradable polymers, however these polymers have high costs and non-suitable mechanical and physical properties. Therefore, a study of polymeric blends and systems made of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) – PHBV, poly(butyleneadipate-terephthalate) – Ecoflex[®] and corn starch, waxy corn starch and manioc starch has been done. These polymeric blends and systems were evaluated using the Melt Flow Index (MFI), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG), Heat Deflection Temperature (HDT), Mechanical Tensile and Impact tests, Scanning Electron Microscopy (SEM) and biodegradation test. The results obtained indicate transesterification reactions verified by DSC and TGA, lack of adhesion between corn starch and PHBV as indicate by mechanical tests and SEM, disagreement between the values obtained in this study and the values indicated by the manufacturer concern to the Ecoflex[®] and good biodegradation results. This study therefore indicates that it is possible to obtain materials viable for short-term applications, with adequate physical and mechanical properties and biodegradation.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Polímeros Biodegradáveis.....	5
2.1.1 Aspectos Gerais	5
2.1.2 Influência da morfologia na velocidade de biodegradação.....	6
2.1.3 Polímeros na Atualidade.....	7
2.1.4 Tipos de Degradação de Polímeros.....	9
2.1.5 Métodos para a Avaliação da Biodegradação.....	11
2.2 Blendas.....	12
2.2.1 Miscibilidade e Compatibilidade.....	13
2.3 Cargas.....	13
2.4 Poliésteres Biodegradáveis.....	15
2.4.1 PHBV - poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato).....	17
2.4.1.1 Histórico	17
2.4.1.2 Características gerais do PHBV.....	17
2.4.1.3 Biossíntese do PHBV.....	21
2.4.1.4 Aplicações.....	22
2.4.2 Ecoflex [®] - poli(butileno adipato-butilenotereftalato).....	23
2.4.2.1 Aspectos Gerais.....	23

2.4.2.2 Aplicações.....	24
2.5 Amido	25
2.5.1 Histórico do amido.....	25
2.5.2 Estrutura dos grânulos de amido.....	27
2.5.3 Propriedades físico-químicas do amido.....	28
2.5.4 Legislação Brasileira.....	30
2.5.5 Aplicações.....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.1.1 PHBV.....	33
3.1.2 Ecoflex®.....	34
3.1.3 Amido.....	35
3.2 Métodos.....	35
3.2.1 Extrusão das blendas e sistemas poliméricos.....	35
3.2.2 Injeção das blendas e sistemas poliméricos.....	37
3.2.3 Análises e Ensaio Térmicos.....	39
3.2.3.1 Índice de Fluidez.....	39
3.2.3.2 Temperatura de distorção ao calor (HDT).....	40
3.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	40
3.2.3.4 Termogravimetria (TG).....	41
3.2.4 Ensaio Mecânicos.....	42
3.2.4.1 Ensaio de tração.....	42
3.2.4.2 Ensaio de impacto Izod, com entalhe.....	43
3.2.5 Ensaio de Biodegradacao.....	43
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47

4.1 Processamento das composições poliméricas.....	47
4.1.1 Processamento por extrusão.....	47
4.1.2 Moldagem por injeção.....	48
4.2 Ensaio e Análises Térmicas.....	48
4.2.1 Índice de Fluidez.....	48
4.2.2 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT).....	49
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
4.2.3.1 PHBV e Ecoflex®	50
4.2.3.2 Blendas PHBV/Ecoflex®	54
4.2.3.3 Amidos.....	56
4.2.3.4 Sistemas Poliméricos.....	57
4.2.4 Termogravimetria (TG).....	59
4.2.4.1 PHBV e Ecoflex®	60
4.2.4.2 Blendas PHBV/Ecoflex®	61
4.2.4.3 Amidos.....	62
4.2.4.4 Sistemas Poliméricos.....	63
4.4 Ensaio Mecânicos.....	67
4.4.1 Ensaio de Tração.....	67
4.4.1.1 PHBV, Ecoflex® e blendas PHBV/Ecoflex®	67
4.4.1.2 Sistemas PHBV/AM e Ecoflex®/AM.....	69
4.4.1.3 Sistemas PHBV/Ecoflex®/amidos.....	71
4.4.2 Ensaio de impacto Izod, com entalhe.....	73
4.5 Ensaio de Biodegradação.....	78
4.5.1 Análise Visual.....	78
4.5.2 Ensaio de Perda de Massa.....	84
4.5.3 Ensaio de impacto Izod, com entalhe.....	87

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.6.1 MEV realizado antes do ensaio de biodegradação.....	89
4.6.2 MEV realizado após o ensaio de biodegradação.....	93
4.7 Método alternativo para a obtenção de blendas e sistemas poliméricos.....	93
5 CONCLUSÕES.....	105
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7 BIBLIOGRAFIA.....	108
ANEXO A.....	113
ANEXO B.....	119
ANEXO C.....	120
ANEXO D.....	123
ANEXO E.....	125
ANEXO F.....	127
ANEXO G.....	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades físico-químicas e mecânicas do PHB e PP [21]....	18
Tabela 2.2	Propriedades mecânicas típicas do Biopol [®] [20].....	19
Tabela 2.3	Limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira para os amidos.....	31
Tabela 3.1	Propriedades do PHBV (lote FE-130) proveniente da PHB Industrial S/A.....	34
Tabela 3.2	Propriedades do Ecoflex [®] fornecido pela PHB Industrial S/A.....	34
Tabela 3.3	Propriedades dos diversos amidos utilizados neste trabalho.....	35
Tabela 3.4	Temperatura de Processamento das Composições Poliméricas na extrusora Imacom.....	36
Tabela 3.5	Condições de processamento para extrusão das blendas e sistemas poliméricos.....	37
Tabela 3.6	Perfil de temperatura durante o processo de injeção.....	38
Tabela 3.7	Condições de injeção para as blendas e sistemas poliméricos..	38
Tabela 3.8	Condições de análise por Calorimetria Exploratória Diferencial..	41
Tabela 4.1	Resultado das análises de índice de fluidez (ASTM D1238).....	49
Tabela 4.2	Resultado das análises de HDT.....	50
Tabela 4.3	Características térmicas do PHBV.....	51
Tabela 4.4	Características térmicas do Ecoflex [®] com taxa de aquecimento de 20°C/min e taxa de resfriamento 80°C/min.....	52

Tabela 4.5	Características térmicas do Ecoflex [®] com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 10°C/min.....	52
Tabela 4.6	Características térmicas das blendas PHBV/Ecoflex [®] (70/30) e (50/50) e dos polímeros puros.....	52
Tabela 4.7	Características térmicas dos amidos.....	57
Tabela 4.8	Características térmicas do PHBV puro e do sistema PHBV/AM (70/30).....	58
Tabela 4.9	Propriedades mecânicas do PHBV, Ecoflex [®] e blendas PHBV/Ecoflex [®] (70/30) e (50/50).....	68
Tabela 4.10	Propriedades mecânicas dos polímeros puros e dos sistemas PHBV/AM e Ecoflex [®] /AM.....	69
Tabela 4.11	Propriedades mecânicas dos sistemas Ecoflex [®] /AM e Ecobras [®]	70
Tabela 4.12	Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30) e (35/35/30).....	71
Tabela 4.13	Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30).....	72
Tabela 4.14	Resultado do ensaio de impacto Izod, com entalhe.....	73
Tabela 4.15	Propriedades mecânicas das blendas PHBV/Ecoflex [®] (70/30) e (50/50) e a razão entre elas.....	75
Tabela 4.16	Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/AM (70/30) e Ecoflex [®] /AM (70/30) e a razão entre eles.....	76

Tabela 4.17	Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex [®] /AM e PHBV/Ecoflex [®] /AMA e a razão entre eles.....	77
Tabela 4.18	Resultado do ensaio de perda de massa.....	84
Tabela 4.19	Resultado do ensaio de impacto Izod, com entalhe.....	87
Tabela 4.20	Temperatura de extrusão durante aplicação do método alternativo.....	99
Tabela 4.21	Condições de extrusão durante aplicação do método alternativo.....	99
Tabela 4.22	Condições de injeção durante aplicação do método alternativo..	99
Tabela 4.23	Perfil de temperatura na injeção durante o método alternativo....	100
Tabela 4.24	Propriedades mecânicas dos sistemas contendo amido de milho e amido de mandioca.....	101
Tabela 4.25	Resistência ao Impacto Izod, com entalhe.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Mercado mundial de polímeros biodegradáveis de 2006 a 2012.....	7
Figura 2.2	Família de poliésteres biodegradáveis [19].....	16
Figura 2.3	Estrutura química de: (a) PHB e (b) PHBV.....	18
Figura 2.4	Temperatura de transição vítrea x % de comonômero HV [20]...	20
Figura 2.5	Grânulos de PHBV no interior da bactéria <i>Alcaligenis eutrophus</i>	21
Figura 2.6	Biossíntese do PHBV [19].....	22
Figura 2.7	Representação da estrutura molecular do Ecoflex®	23
Figura 2.8	Degradação de filmes de Ecoflex® após 1 mês a 55°C.....	24
Figura 2.9	Aplicações de Ecoflex® no setor de embalagens.....	25
Figura 2.10	Estrutura molecular da amilose e da amilopectina.....	27
Figura 3.1	Extrusora dupla rosca Imacon, modelo DRC 30:40 IF.....	36
Figura 3.2	Injetora Arburg, All Rounder, modelo 270V 300-120.....	37
Figura 3.3	Aparelho de índice de fluidez DSM, modelo MI-1.....	39
Figura 3.4	Aparelho HDT-CEAST, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000.....	40
Figura 3.5	Aparelho MDSC da TA, modelo Q100.....	40
Figura 3.6	Máquina Universal de ensaios Instron, modelo 5569.....	42
Figura 3.7	Máquina de impacto Ceast code 6545/000 modelo RESIL.....	43

Figura 3.7	Máquina de impacto Ceast code 6545/000 modelo RESIL.....	43
Figura 4.1	Curvas de DSC para o PHBV granulado.....	51
Figura 4.2	Curvas de DSC para o copoliéster Ecoflex [®] : (a) com taxa de aquecimento de 20°C/min e taxa de resfriamento 80°C/min e (b) com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 10°C/min.....	53
Figura 4.3	Curva de DSC para as blendas PHBV/Ecoflex [®] (70/30).....	54
Figura 4.4	Curva de DSC para a blenda PHBV/Ecoflex [®] (50/50).....	55
Figura 4.5	Curvas de DSC para: (a) AM, (b) AMc e (c) AMA.....	56
Figura 4.6	Curva de DSC para o sistema PHBV/AM (70/30).....	57
Figura 4.7	Curva de DSC para o sistema Ecoflex [®] /AM (70/30).	58
Figura 4.8	Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30).....	59
Figura 4.9	Curvas de termogravimetria obtidas para: (a) PHBV e (b) Ecoflex [®]	60
Figura 4.10	Curvas comparativas de termogravimetria para PHBV e Ecoflex [®]	60
Figura 4.11	Curvas de termogravimetria para as blendas PHBV/Ecoflex [®] : (a) (70/30) e (b) (50/50).....	61
Figura 4.12	Curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e suas blendas PHBV/Ecoflex [®]	62
Figura 4.13	Curvas de termogravimetria para os amidos: (a) AM, (b) AMc e (c) AMA.....	63
Figura 4.14	Curvas de termogravimetria para os sistemas: (a) PHBV/AM (70/30) e (b) Ecoflex [®] /AM (70/30).....	64

Figura 4.15	Curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e dos sistemas: (a) PHBV/AM e (b) Ecoflex [®] /AM.....	64
Figura 4.16	Curvas de termogravimetria para os sistemas: (a) PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30), (b) PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30), (c) PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30) e (d) PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30).....	65
Figura 4.17	Curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e dos diversos sistemas poliméricos.....	66
Figura 4.18	Curvas médias de tensão x deformação dos polímeros puros e das blendas PHBV/Ecoflex [®] (70/30) e (50/50).....	68
Figura 4.19	Curvas médias de tensão x deformação dos sistemas PHBV/AM (70/30), Ecoflex [®] /AM (70/30) e polímeros puros.....	70
Figura 4.20	Curvas médias de tensão x deformação dos sistemas PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30 e 35/35/30), PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30).....	72
Figura 4.21	Gráfico comparativo do tipo radar para as blendas PHBV/Ecoflex [®] (70/30) e (50/50).....	75
Figura 4.22	Gráfico comparativo do tipo radar para os sistemas PHBV/AM (70/30) e Ecoflex [®] /AM (70/30).....	76
Figura 4.23	Gráfico comparativo do tipo radar para os sistemas PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30) e PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30).....	77
Figura 4.24	Fotos do copoliéster Ecoflex [®] no tempo zero (a ₀) e 60 dias de ensaio de biodegradação (a ₆₀).....	78

Figura 4.25	Fotos da blenda PHBV/Ecoflex [®] (70/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	79
Figura 4.26	Fotos da blenda PHBV/Ecoflex [®] (50/50) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	79
Figura 4.27	Fotos da blenda PHBV/AM (70/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	81
Figura 4.28	Fotos do sistema Ecoflex [®] /AM (70/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	81
Figura 4.29	Fotos do sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	82
Figura 4.30	Fotos do sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	82
Figura 4.31	Fotos do sistema PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30) no tempo zero (a_0), 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	83
Figura 4.32	Fotos do sistema PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.....	83
Figura 4.33	Tempo de biodegradação x Perda de massa para blendas PHBV/Ecoflex [®] e sistemas PHBV/AM e Ecoflex [®] /AM.....	86

Figura 4.34	Tempo de biodegradação x Perda de massa para sistemas PHBV/Ecoflex [®] /amidos.....	86
Figura 4.35	Tempo de biodegradação x Resistência ao impacto para blendas PHBV/Ecoflex [®] e sistemas PHBV/AM e Ecoflex [®] /AM.....	88
Figura 4.36	Tempo de biodegradação x Resistência ao impacto para sistemas PHBV/Ecoflex [®] /amidos.....	88
Figura 4.37	Micrografias do sistema PHBV/AM (70/30) antes do ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.....	90
Figura 4.38	Micrografias do sistema Ecoflex [®] /AM (70/30) antes do ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.....	91
Figura 4.39	Micrografias do sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30) antes do ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.....	92
Figura 4.40	Micrografias do sistema PHBV/AM (70/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.....	94
Figura 4.41	Micrografias do sistema Ecoflex [®] /AM (70/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.....	95
Figura 4.42	Micrografias do sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.	97
Figura 4.43	Misturador de alta rotação, Henschel.....	98
Figura 4.44	Curva de termogravimetria para os sistemas PHBV/Ecoflex [®] /AM obtidos a partir dos métodos convencional e alternativo.....	100

Figura 4.45	Curvas médias comparativas de tensão x deformação dos sistemas poliméricos contendo AM e AMA.....	102
Figura A1	Curva de DSC para o amido de milho.....	113
Figura A2	Curva de DSC para o amido de milho ceroso.....	113
Figura A3	Curva de DSC para o amido de mandioca.....	114
Figura A4	Curva de DSC para a blenda PHBV/Ecoflex [®] (70/30).....	114
Figura A5	Curva de DSC para a blenda PHBV/Ecoflex [®] (50/50).....	115
Figura A6	Curva de DSC para o sistema PHBV/AM (70/30).....	115
Figura A7	Curva de DSC para o sistema Ecoflex [®] /AM (70/30).....	116
Figura A8	Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30).....	116
Figura A9	Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30).....	117
Figura A10	Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)...	117
Figura A11	Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)..	118
Figura B1	Curva de TG para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30).....	119
Figura B2	Curva de TG para o sistema PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30).....	119
Figura C1	Gráfico do tipo boxplot do módulo de elasticidade das blendas e sistemas poliméricos.....	120
Figura C2	Gráfico do tipo dotplot do módulo de elasticidade das blendas e sistemas poliméricos.....	121
Figura C3	Gráfico do tipo interval plot do módulo de elasticidade das blendas e sistemas poliméricos.....	121
Figura D1	Gráfico do tipo boxplot da tensão de escoamento das blendas e sistemas poliméricos.....	123
Figura D2	Gráfico do tipo dotplot da tensão de escoamento das blendas e sistemas poliméricos.....	123
Figura D3	Gráfico do tipo interval plot da tensão de escoamento das blendas e sistemas poliméricos.....	124

Figura E1	Gráfico do tipo boxplot da tensão de ruptura das blendas e sistemas poliméricos.....	125
Figura E2	Gráfico do tipo dotplot da tensão de ruptura das blendas e sistemas poliméricos.....	125
Figura E3	Gráfico do tipo interval plot da tensão de ruptura das blendas e sistemas poliméricos.....	126
Figura F1	Gráfico do tipo boxplot da deformação no escoamento das blendas e sistemas poliméricos.....	127
Figura F2	Gráfico do tipo boxplot da deformação no escoamento das blendas e sistemas poliméricos.....	127
Figura F3	Gráfico do tipo boxplot da deformação no escoamento das blendas e sistemas poliméricos.....	128
Figura G1	Gráfico do tipo boxplot da deformação na ruptura das blendas e sistemas poliméricos.....	129
Figura G2	Gráfico do tipo dotplot da deformação na ruptura das blendas e sistemas poliméricos.....	129
Figura G3	Gráfico do tipo interval plot da deformação na ruptura das blendas e sistemas poliméricos.....	130

1 INTRODUÇÃO

No início da civilização, o desenvolvimento e o avanço da sociedade estavam intimamente relacionados com a disponibilidade de materiais. No começo do século 20 foi possível a obtenção e síntese de alguns polímeros com propriedades e características superiores ao material de origem. Com o fim da Segunda Guerra Mundial os polímeros revolucionaram o cenário dos materiais, sendo capazes de substituir alguns metais e cerâmicas, com propriedades satisfatórias e com um custo reduzido [1].

Nos últimos 50 anos os polímeros provenientes do petróleo têm sido muito utilizados e este sucesso se deve a sua versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Porém as mesmas propriedades que o tornam largamente utilizados também causam impacto ambiental, devido a grande quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente [2]. Em 2006 foram consumidos 17 milhões de barris de petróleo nos processos de fabricação e reciclagem de garrafas plásticas nos Estados Unidos, produzindo cerca de 2,5 milhões de toneladas de dióxido de carbono e outros gases do efeito estufa, o equivalente a 455.000 carros rodando durante um ano. O Brasil recicla menos da metade das garrafas PET que produz, mais de 4 milhões delas são descartadas, fazendo com que o volume de lixo no planeta cresça exponencialmente. As embalagens desprezadas que não vão para aterros sanitários, entopem bueiros, sujam rios e acumulam água capaz de desencadear doenças como a dengue [3].

O petróleo é uma matéria-prima exaurível e poluidora da natureza e desde a década de 80 houve uma grande conscientização em relação ao meio ambiente e uma ampla busca por materiais que apresentassem durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte [1]. A incineração foi uma alternativa para este lixo plástico, mas a queima também causa impactos ambientais, tais como: aquecimento global causado pelo dióxido de carbono e poluição causada pela liberação de agentes químicos na atmosfera [4].

Os problemas gerados pelo descarte de plásticos de origem petroquímica impulsionam o desenvolvimento, produção e aplicação de

polímeros biodegradáveis. Por definição da ASTM os polímeros biodegradáveis são aqueles que apresentam quebra de ligações químicas em suas cadeias poliméricas através de agentes biológicos, levando a uma fragmentação ou desintegração dos mesmos.

Com o intuito de sanar problemas ambientais e atender às exigências do mercado, muito se têm investido nesta nova classe de polímeros, os biodegradáveis, onde se destacam: PLA – poli(ácido láctico); PHB – poli(hidroxibutirato); PHBV – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e copoliésteres alifáticos aromáticos (AAC) biodegradáveis, tais como: Ecoflex[®] – poli(butilenoadiapato/tereftalato). Estes polímeros apresentam excelentes aplicações no setor de embalagens e filmes, devido a sua alta resistência à umidade, à gordura, à mudança de temperatura e propriedade de barreira a gases. Eles também são aplicáveis na medicina, no desenvolvimento de próteses, suturas, implantes e liberação controlada de drogas [5, 6, 7].

No Brasil, são produzidas em escala semi-industrial cerca de 50 toneladas/ano de PHBV a partir da fermentação do açúcar [4]. Ele é um polímero de fonte renovável, completamente biodegradável e biocompatível (capaz de substituir alguns tecidos ou funções do corpo humano). Após o consumo, este PHBV pode ser descartado em aterros sanitários sem causar impacto ao meio ambiente, lá ele será biodegradado por bactérias e fungos, restando apenas água, gás carbônico e biomassa [8].

O Ecoflex[®] é um polímero sintético biodegradável produzido pela empresa alemã Basf que em parceria com a Naturework lançou no mercado o Ecovio[®], blenda Ecoflex[®]/PLA. Esta blenda pode ser utilizada na produção de embalagens, filmes, tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e embalagens para cosméticos [9]. Os poliésteres alifáticos aromáticos possuem capacidade instalada em torno de 30.000 t/ano com destaque para os polímeros Bionelle (Showa, japonesa), Eastar Bio (Eastman, americana) e Ecoflex[®] (BASF, alemã), já a produção de polímeros de amido como o Mater-Bi[®] (Novamont, italiana) e Solanyl[®] (Rodenburg, holandesa) é de aproximadamente 96.000 t/ano.

O mercado mundial de polímeros biodegradáveis cresceu de 18.400 t em 2006 para 24.350 t em 2007 e estima-se que venha a atingir algo em torno de 54.000 t até 2012 [9]. O Brasil pode se tornar um grande produtor e exportador de polímeros naturais, pois dispõe de matéria-prima renovável e de baixo custo, além de possuir inúmeros grupos de pesquisa capazes de fornecer mão-de-obra qualificada [2].

Quando comparado ao polímero convencional, o alto custo na produção de polímeros biodegradáveis inviabiliza o seu emprego, para a maioria das indústrias. O polietileno de baixa densidade amplamente utilizado em embalagens custa em média US\$ 2/Kg, enquanto que um polímero biodegradável custa de US\$ 5 a 8/Kg. Com o intuito de baixar o custo e diminuir o impacto ambiental de blendas poliméricas, adiciona-se em suas formulações um aditivo natural, abundante e degradável, como por exemplo o amido. No Brasil a Basf e a Corn Products do Brasil lançaram o Ecobras[®], blenda Ecoflex[®]/amido [7].

Assim, esta dissertação de mestrado teve como objetivo desenvolver blendas e sistemas poliméricos com propriedades físicas e mecânicas que viabilizem suas aplicações, tendo custo viável e menor impacto ambiental. As matérias-primas utilizadas foram: o copolímero de fonte renovável PHBV (produzido pela PHB Industrial S/A), o copoliéster sintético Ecoflex[®] (produzido pela Basf), os amidos de milho e de mandioca (produzidos pela Cassava S/A) e o amido de milho ceroso (produzido pela Corn Products do Brasil).

Foram produzidas blendas PHBV/Ecoflex[®] nas proporções 70/30 e 50/50, e sistemas PHBV/Ecoflex[®]/amidos nas proporções 49/21/30 e 35/35/30, caracterizados mecanicamente, termicamente e morfologicamente, além de serem ensaiados quanto à biodegradabilidade.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

2.1.1 Aspectos Gerais

Com o intuito de sanar os problemas ambientais com o descarte de resíduos sólidos poliméricos que assolam os países de uma maneira geral mas, principalmente os países em desenvolvimento, muito se tem investido numa nova classe de polímeros, os biodegradáveis. Dentre estes, destacam-se: PLA – poli(ácido láctico); PGA – poli(ácido glicólico); PHB – poli(hidroxibutirato); PHBV – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), dentre outros. A biodegradação é o processo pelo qual microorganismos como bactérias, fungos ou algas convertem os materiais em dióxido de carbono, água e biomassa (células dos microorganismos que utilizam o material como fonte de carbono para crescerem).

Dada a importância mundial destes materiais, instituições internacionais de normatização têm publicado definições modelo para os polímeros biodegradáveis:

- ISO 472: 1998 – Um polímero biodegradável é aquele que sofre mudanças em sua estrutura química na presença de microorganismos, gerando materiais com propriedades distintas que podem ser medidas por testes padronizados apropriados.
- ASTM (proposta D 20.96 do subcomitê) – Polímero biodegradável é aquele que apresenta quebra de ligações químicas em suas cadeias poliméricas através de agentes químicos, físicos e/ou biológicos, levando a uma fragmentação ou desintegração do mesmo.
- Sociedade Japonesa de Polímeros Biodegradáveis – Polímero biodegradável é aquele no qual ao menos um dos processos de degradação ocorre na presença de organismos naturais, gerando materiais de baixa massa molar.

- DIN 103.2 (grupo de trabalho em polímeros biodegradáveis) – A biodegradação acarreta em uma mudança na estrutura química do polímero devido à atividade biológica, gerando materiais de ocorrência natural [6].

2.1.2 Influência da morfologia na taxa de biodegradação

Polímeros contendo ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia (isto é ligações amida, éster e uréia) são suscetíveis à biodegradação por microorganismos, e com o intuito de tornar a cadeia polimérica mais favorável à biodegradação, os seguintes substituintes têm sido incorporados, em posição intermolecular, à mesma: benzila, hidroxila, carbonila, metila e grupo fenila.

A presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica influencia na taxa de biodegradação dos polímeros, ou seja, polímeros alifáticos tendem a degradar hidroliticamente mais rapidamente que polímeros aromáticos.

Estudos mostram que regiões amorfas degradam mais rapidamente em relação às regiões cristalinas, ou seja, os microorganismos degradam de maneira seletiva. Sendo a região amorfa menos ordenada e com menor empacotamento das cadeias, ela está mais susceptível ao ataque de enzimas e microorganismos. De uma maneira geral, quanto mais cristalino for o polímero menor será a sua taxa de degradação.

Os polímeros sintéticos comuns têm unidades repetitivas curtas, apresentam regularidade e maior cristalinidade, tornando os grupos hidrolisáveis inacessíveis às enzimas e microorganismos, acarretando uma menor biodegradabilidade. Já os polímeros sintéticos com unidades repetitivas muito longas são mais biodegradáveis, pois apresentam cristalinidade menor.

Os polímeros naturais tais como: celulose, amido e lignina, são mais facilmente degradados por microorganismos. O amido apresenta menor empacotamento das cadeias, menor cristalinidade e, portanto maior taxa de degradação. Já a celulose é mais cristalina e com menor taxa de degradação [6].

Durante o início da degradação de polímeros semicristalinos observa-se um aumento rápido na cristalinidade da amostra e, então, os níveis se estabilizam até que a cristalinidade atinge 100%. Isto é atribuído ao desaparecimento da porção amorfa. Esta seletividade pode ser atribuída a regiões amorfas menos ordenadas que permitem fácil acesso à cadeia polimérica pelas enzimas [8].

2.1.3 Polímeros na Atualidade

O mercado mundial de polímeros biodegradáveis cresceu de 18.400 toneladas em 2006 para 24.350 toneladas em 2007 e estima-se que venha a atingir algo em torno de 54.000 toneladas até 2012, conforme Figura 2.1. A taxa de crescimento média de embalagens para enchimento é normalmente atribuída a dois fatores: a falta de uma infra-estrutura efetiva de descarte e a popularidade de plásticos preenchidos com ar e outras embalagens utilizadas para amortecimento [10, 11, 12].

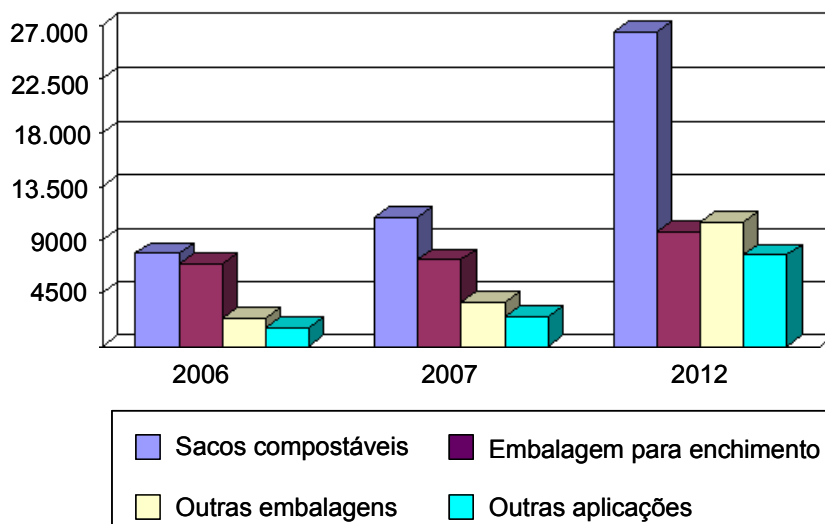


Figura 2.1 Mercado mundial de polímeros biodegradáveis de 2006 a 2012 [11].

Os polímeros têm sido empregados em quase todos os setores da economia, tanto como alternativa para os demais materiais devido ao alto custo

ou escassez, quanto pelas melhores propriedades físico-químicas apresentadas. Mas eles exibem baixa biodegradação, acarretando problemas ambientais e tornando o estudo da biodegradabilidade de fundamental importância.

Os resíduos poliméricos são preocupantes e podem levar cerca de centenas de anos para se decompor. O tratamento após o descarte é, antes de tudo, uma questão cultural e algumas soluções para este problema ambiental são: reciclar, incinerar ou utilizar polímeros biodegradáveis.

Reciclar é reutilizar os resíduos poliméricos após terem sido descartados como lixo. Este processo pode ser subdividido em 4 tipos: primário, secundário, terciário e quaternário. A reciclagem feita na própria indústria de processamento de polímeros reutilizando as sobras como matéria prima é chamada de reciclagem primária. O processamento de resíduos poliméricos que dá origem a materiais com características diferentes dos polímeros de origem é dita reciclagem secundária. A obtenção de produtos químicos provenientes de resíduos poliméricos a partir de processos termoquímicos é conhecida por reciclagem terciária. A reciclagem quaternária é a queima de resíduos poliméricos para a obtenção de energia, a vantagem deste processo está na diminuição de peso e volume do resíduo, diminuição de risco de contaminação por bactérias e fungos, além de redução no impacto ambiental, mas a desvantagem é que a queima pode produzir gases tóxicos. Com a reciclagem é possível economizar cerca de 50% de energia, mas, por outro lado, gasta-se tempo e dinheiro para separar os resíduos poliméricos do lixo orgânico.

Os polímeros biodegradáveis têm como vantagem o uso de fontes renováveis como o milho, feijão e a soja, mas o alto custo da produção em relação aos polímeros convencionais produzidos em larga escala inviabiliza o seu emprego. Enquanto o custo de produção média do polietileno é da ordem de US\$ 2/Kg o de um polímero biodegradável é da faixa de US\$ 5/Kg a 8/Kg. A exceção é o poli(ácido láctico) – PLA que é um polímero biodegradável produzido em planta comercial de grande capacidade [7].

2.1.4 Tipos de Degradação de Polímeros

Existem inúmeros mecanismos de degradação de polímeros, alguns deles são expostos brevemente a seguir.

- Degradação térmica: é a ruptura das ligações químicas devido ao efeito da temperatura em ausência de oxigênio [13];
- Degradação termooxidativa: esta degradação é iniciada por processos térmicos e ocorre em presença de oxigênio ou outros oxidantes. Ocorre durante o uso do polímero ou processamento do mesmo [13].
- Degradação por macroorganismos: quando um polímero é ingerido por um ser vivo, as reações mecânicas decorrentes da mastigação provocam a quebra de cadeias poliméricas, acelerando o processo de degradação.
- Fotodegradação: quando as quebras de cadeias poliméricas e degradação dos polímeros são decorrentes, principalmente, da presença de radiação ultravioleta.
- Degradação química: é a reação entre polímero e um agente químico, implicando na cisão das cadeias poliméricas.
- Degradação abiótica: é a degradação na qual não se faz necessária a presença de seres vivos. Há 2 tipos: degradação por hidrólise – comuns em polímeros com grupos –COO– e degradação por oxidação – comum em polímeros com ligações duplas. Ambas restritas as regiões amorfas do polímero.

- Degradação por hidrólise: é muito comum para poliésteres.



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

- Degradação por oxidação: comum em polímeros com duplas ligações olefínicas e baixa cristalinidade. Este tipo de degradação envolve três estágios: iniciação, propagação e terminação.

- Degradação Microbiológica - Biodegradação: ocorre em polímeros, que em contato com o meio ambiente, são atacados por fungos e bactérias, degradando o material polimérico e formando materiais mais simples.
 - ação de fungos: agem sobre os materiais poliméricos, em condições ideais de temperatura e umidade, num processo aeróbico, liberando gás carbônico e devolvendo compostos nitrogenados ao solo. A radiação ultravioleta inibe a ação de fungos.
 - ação de bactérias: agem sobre os materiais poliméricos, tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, quebrando as cadeias poliméricas para a obtenção de nutrientes [7].

O PHBV e o Ecoflex[®] podem sofrer três tipos de degradação:

- Degradação térmica - poliésteres podem degradar-se termicamente através de reações de transesterificação, que é a reação entre uma hidroxila terminal e um éster, levando a formação de uma nova ligação éster. O resultado é a formação de copolímeros em bloco que com o decorrer da reação transformam-se em copolímeros aleatórios.
- Degradação enzimática – ocorre tanto em ambientes aeróbicos quanto anaeróbicos e depende da taxa de degradação enzimática, de fonte de alimento para os microorganismos, do pH e da temperatura. É provável que fungos e bactérias secretem enzimas capazes de degradar a superfície do polímero nas vizinhanças das células. Estas células absorvem e metabolizam os produtos solúveis da degradação. Deste modo, a atividade enzimática resulta na erosão superficial e na gradual redução da espessura do polímero com o passar do tempo [14].
- Degradação hidrolítica - pode ocorrer em condições ácidas ou básicas. O Ecoflex[®] degrada hidroliticamente mais rápido que o PHBV. Para o PHBV a taxa de degradação enzimática é cerca de três ordens de magnitude mais rápida que a taxa de degradação hidrolítica [15].

2.1.5 Métodos para a Avaliação da Biodegradação

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

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

Baseado nos métodos anteriormente mencionados, alguns parâmetros de medida da biodegradabilidade comumente utilizados serão descritos a seguir.

- Consumo de O_2 : o sistema é constituído por um manômetro e um frasco fechado contendo bactéria, meio inorgânico e o polímero. A partir deste sistema é possível calcular a quantidade de O_2 consumido pelas bactérias e comparar este valor com o de um frasco contendo apenas a bactéria e o meio inorgânico.
- Produção de CO_2 : este método tem o objetivo de medir a produção de CO_2 em função do tempo para a análise de processo biodegradativos. Estes métodos são denominados Teste de Sturm.
- Análise de Superfície: a partir deste método é possível analisar a textura do material polimérico, utilizando para isso equipamentos adequados, tais como: relógio indicador, medidor de contornos, projeto de perfis e rugosímetro.
- Teste enzimático: para este ensaio utiliza-se microscopia eletrônica e ótica, perda de massa e cromatografia para acompanhar a

biodegradabilidade de polímeros submetidos a um meio de cultura contendo enzimas isoladas.

- Perda de Massa: este método consiste em avaliar a perda de massa de um material polimérico submetido as mais diversas condições de biodegradação.
- Alterações nas propriedades: esses métodos avaliam mudanças nas propriedades mecânicas, óticas e elétricas dos polímeros submetidos ao ataque de microrganismos. Os polímeros sintéticos são resistentes aos ataques biodegradativos, mas seus aditivos não o são. O ataque de microrganismos causa perda dos aditivos, mudança de massa molar, bem como, perda de propriedades [7].

2.2 Blendas

Blendas são misturas físicas de dois ou mais polímeros (homopolímeros ou copolímeros), sem a ocorrência de elevado grau de ligação química primária entre eles. O objetivo é modificar suas propriedades e/ou reduzir o custo para a sua obtenção [16].

Existem diversas técnicas de obtenção de blendas, dentre elas podem-se citar: mistura em solução, mistura em emulsão, reação in situ (IPN) e mistura no estado fundido. O método economicamente mais viável e usual de obtenção das blendas é o da mistura mecânica de polímeros no estado fundido. Estes polímeros devem ser misturados em uma extrusora de rosca dupla que provoca o cisalhamento do material, garantindo uma mistura homogênea. A desvantagem do método está no fato de poder haver formação de ligações cruzadas ou degradação térmica do polímero no processamento. O material resultante apresenta propriedades requeridas e com custo de produção inferior ao do polímero convencional [7,13].

2.2.1 Miscibilidade e Compatibilidade

Uma blenda ou sistema é dito miscível quando ocorre uma mistura íntima entre as cadeias moleculares dos polímeros constituintes, ocorrendo a formação de uma única fase.

As transições térmicas T_g (temperatura de transição vítrea) e T_m (temperatura de fusão cristalina) são critérios interessantes para avaliação de miscibilidade. Uma blenda polimérica imiscível apresentará duas T_{gs} idênticas às T_{gs} dos componentes individuais. Um sistema parcialmente miscível também apresentará duas T_{gs} , mas os valores estarão compreendidos entre as T_{gs} dos constituintes puros. Esta técnica é válida desde que as transições vítreas dos polímeros constituintes da blenda não sejam muito próximas. Quando uma blenda formada por polímeros cristalinos e amorfos exibe miscibilidade no estado fundido, a T_m do constituinte cristalino será inferior em relação à T_m do mesmo quando puro, pois a presença da segunda fase dificulta a cristalização do polímero cristalino [17,18].

Compatibilidade está associada às propriedades do sistema. Um sistema é dito compatível quando as propriedades finais do mesmo estão de acordo com os valores almejados. Blendas imiscíveis e incompatíveis tornam-se compatíveis através da adição de agentes compatibilizantes (copolímeros em bloco ou graftizados) melhorando a interação interfacial, diminuindo a tensão interfacial e melhorando o grau de dispersão dos constituintes da blenda.

2.3 Cargas

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades ideais com o intuito de diminuir os custos e/ ou alterar suas propriedades físicas. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas

normalmente diminuem a resistência ao impacto e a resistência à fadiga, contribuindo com uma maior propagação de trincas.

A adição de uma carga ao polímero forma um material conjugado bifásico cujas propriedades são intermediárias entre as propriedades dos dois componentes. A regra das misturas, a qual é válida para casos em que a adesão dos componentes é perfeita, é exibida a seguir:

$$P = P_a \cdot V_a + P_b \cdot V_b \quad (2.1)$$

Sendo P a propriedade de um compósito e os itens a e b referem-se aos dois componentes. Para casos em que não ocorre a adesão utiliza-se a seguinte equação:

$$P = P_a \cdot P_b / (P_a \cdot V_a + P_b \cdot V_b) \quad (2.2)$$

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente pela resistência tênsil do compósito. Se esta propriedade for superior à do polímero puro diz-se que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa. Esta transferência de tensões ocorre através da interface, que é a região de contato entre polímero e carga. Uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas, isto está relacionado com as propriedades químicas das cargas, conformações moleculares e constituição química da matriz. Se esta adesão for pobre surgem vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. A ocorrência ou não de adesão entre os constituintes do compósito pode ser observada pela superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura.

Um dos mecanismos de adesão entre os constituintes do compósito é a “adesão e molhamento”, no qual o molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as protuberâncias. Este mecanismo não ocorre quando há camadas de água na superfície da carga, comum em cargas hidrofílicas como o amido. Outro mecanismo chamado de “ligação química” é a forma mais eficiente de adesão em compósitos e ocorre durante a aplicação de um agente de acoplamento na superfície da carga, agindo como

uma ponte entre o polímero (hidrofóbico) e a carga (hidrofílica) permitindo um molhamento eficiente.

Boa dispersão das partículas da carga na matriz é fundamental para boas propriedades mecânicas do produto. Agregados são formados naturalmente na carga impedindo que a matriz a envolva completamente, gerando concentração de tensões e redução nas propriedades mecânicas do produto.

A mistura dos polímeros constituintes do compósito deve ser realizada em equipamentos que promovam uma boa dispersão entre os mesmos, tais equipamentos são: extrusora dupla rosca ou misturadores internos. O desempenho do produto final está intimamente relacionado com o grau de dispersão e homogeneidade dos aditivos presentes. Aglomerados de cargas concentram tensões e podem reduzir a vida útil do produto.

A mistura dispersiva é mais efetiva quando se utiliza roscas duplas ao invés de roscas simples. As extrusoras de rosca dupla com sistema co-rotacional proporcionam maior dispersão e equivalem aos misturadores internos [13].

2.4 Poliésteres Biodegradáveis

Os poliésteres biodegradáveis são polímeros que possuem ligações ésteres hidrolisáveis. A família de poliésteres é dividida em dois grandes grupos: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. Enquanto poliésteres aromáticos como o PET exibem excelentes propriedades mecânicas são, por outro lado, resistentes ao ataque de microorganismos. Os poliésteres alifáticos, ao contrário, são em sua maioria biodegradáveis, mas suas aplicações são limitadas devido a propriedades mecânicas inferiores.

Poliésteres alifáticos sintéticos são obtidos a partir de dióis e ácidos carboxílicos via polimerização por condensação. Eles são totalmente biodegradáveis em água e solo, mas são mais caros e exibem propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos polímeros convencionais, como

o PE. Os poli(hidroxicanoatos) – PHAs – são poliésteres alifáticos produzidos naturalmente via processo fermentativo em meio rico em açúcar, agindo como estoque de energia e carbono para a bactéria. Os polímeros mais importantes dentro da família de PHAs são o PHB - poli(hidroxibutirato), PHV - poli(hidroxivalerato) e o copolímero PHBV - poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). A Figura 2.2 ilustra a família de poliésteres biodegradáveis.

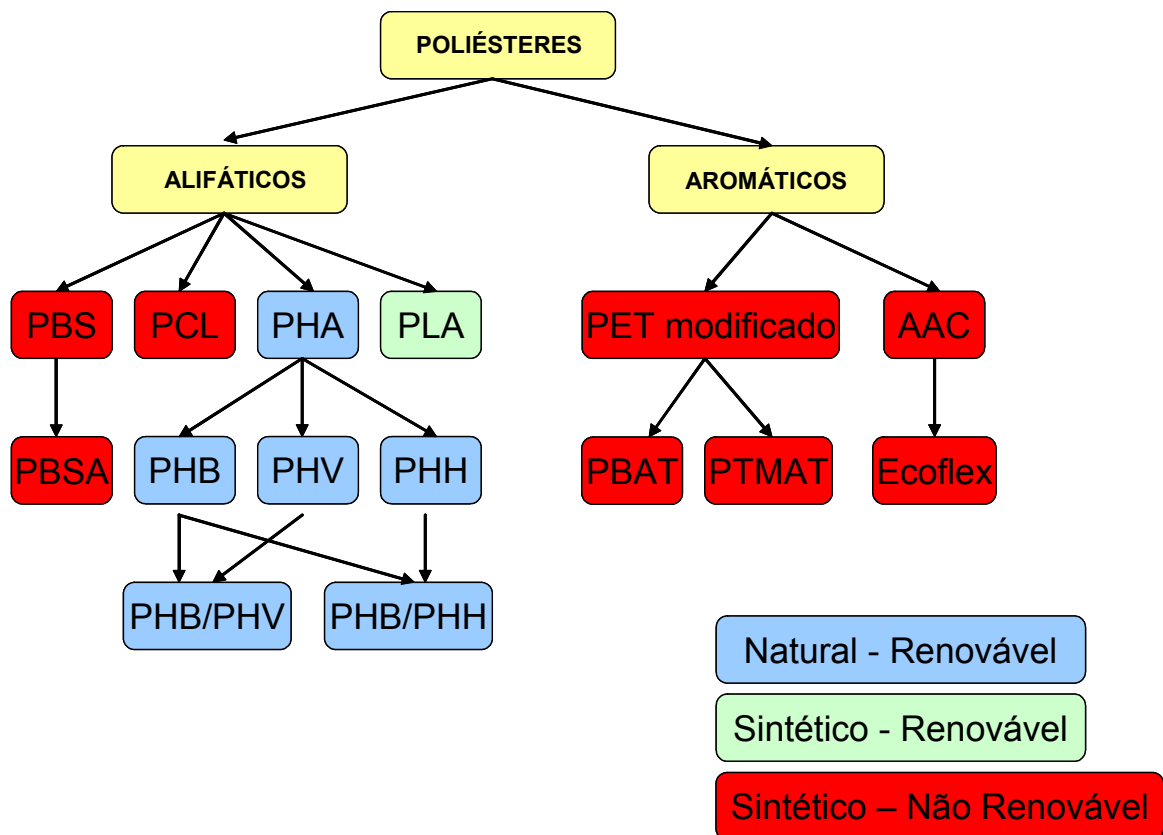


Figura 2.2 Família de poliésteres biodegradáveis [19].

2.4.1 PHBV - poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

2.4.1.1 Histórico

Em 1928, Maurice Lemoigne notou a existência de grânulos intracelulares em células de bactérias, estes grânulos seriam mais tarde identificados como PHB – poli(hidroxibutirato) [5].

Em 1983 a Imperial Chemical Industries (ICI) iniciou na Inglaterra a produção de 50 t/ano do Biopol[®], nome comercial do copolímero PHBV produzido inicialmente a partir do açúcar de beterraba. Em 1992 a planta passou a produzir 300 t/ano e 1993 a Zeneca Bio Products (Monsanto) sucedeu a ICI e aumenta a produção do Biopol[®] para 600 t/ano. O preço deste copolímero atingiu US\$ 15/kg em 1995 e US\$ 11/kg em 2002, e apesar de ser quatro vezes maior que o de polímeros convencionais como o PVC, PP e PE, é competitivo quando comparado aos termoplásticos de engenharia como o SAN e PBT [20].

No início da década de 90 no Brasil, a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Alcool de Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP) iniciaram pesquisas para a produção do PHBV, transferindo esta tecnologia para a PHB Industrial S/A. Até maio de 2006 a PHB Industrial S/A, que detém a produção e comercialização, produziu 50 toneladas deste polímero por ano em uma planta piloto instalada na Usina da Pedra, Serrana (SP). O custo da produção do PHBV no Brasil é inferior quando comparado ao concorrente internacional, pois já detém a tecnologia na produção de derivados da cana-de-açúcar [5].

2.4.1.2 Características gerais do PHBV

O PHBV é um copolímero biocompatível, completamente biodegradável, hidrofóbico, altamente cristalino (55 – 70%), possui elevada massa molar, boa

resistência química e propriedades de barreira. Este copolímero possui propriedades físico-químicas semelhantes ao polipropileno (PP), conforme pode ser observado na Tabela 2.1. Entretanto, o PHBV apresenta um alongamento na ruptura muito inferior ao PP.

Tabela 2.1 Propriedades físico-químicas e mecânicas do PHBV e PP [21].

Propriedades	PHBV (5% HV)	PP
Massa Molar Ponderal Média (g/mol)	115.000	200.000
Densidade a 25°C (g/cm ³)	1,22	0,905
Ponto de Fusão (°C)	172	176
Temperatura Transição Vítreia (°C)	2,5	-10
Cristalinidade (%)	41	70
Alongamento na Ruptura (%)	9,3	250

O PHBV é um copolímero de cadeia linear com maior proporção de segmentos hidroxibutirato (HB) e segmentos aleatórios hidroxivalerato (HV). Na Figura 2.3 pode-se observar a estrutura química dos polímeros biodegradáveis PHB e PHBV.

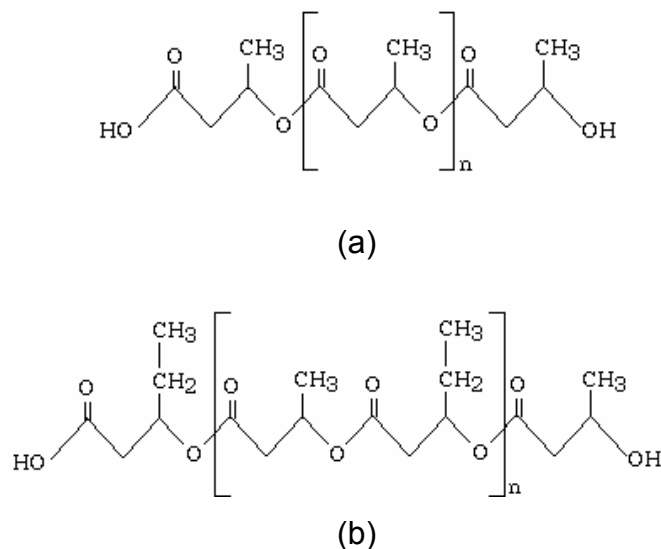


Figura 2.3 Estrutura química de: (a) PHB e (b) PHBV.

O homopolímero PHB e o copolímero PHBV exibem rápida degradação térmica em temperatura próxima ao ponto de fusão. O aumento na quantidade de HV diminui o ponto de fusão, permitindo menores temperaturas de processamento, superando a baixa estabilidade térmica do homopolímero PHB. A Tabela 2.2 exprime o efeito do aumento na quantidade do comonômero HV nas propriedades mecânicas do PHBV, que foi produzido pela Zeneca. A resistência à tração é reduzida com o aumento na quantidade de HV. No entanto, a flexibilidade e a tenacidade (alongamento na ruptura e resistência ao impacto) melhoram e isto é acompanhado com uma diminuição na rigidez (módulo de Young). O efeito da fermentação bacteriana influencia nas propriedades finais do PHBV, constatado pela variação da T_g com o lote.

Tabela 2.2 Propriedades mecânicas típicas do Biopol[®] [20].

Propriedades	% HV		
	5	8	12
Módulo de Young (GPa)	1.0	0.9	0.5
Resistência à tração (MPa)	31	28	23
Alongamento na ruptura (%)	8	15	35
Resistência ao impacto Izod (J/m)	60	98	200
T_m (°C)	162	153	144

A Figura 2.4 ilustra a diminuição da temperatura de transição vítrea em função do aumento do comonômero HV.

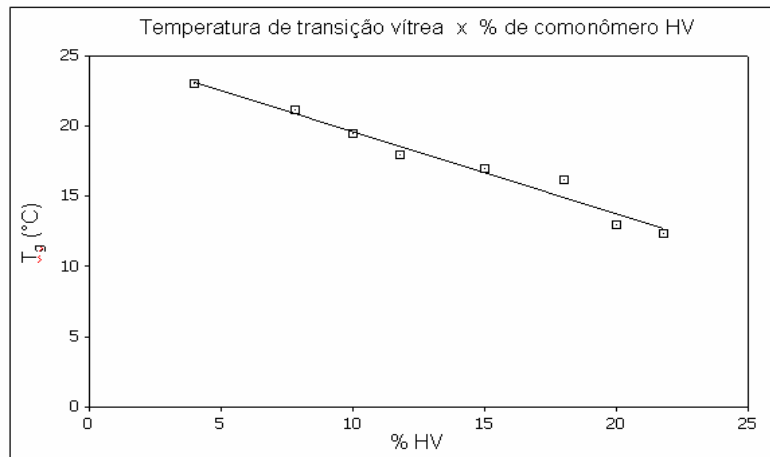


Figura 2.4 Temperatura de transição vítrea x % de comonômero HV [20].

Sistemas isomórficos são aqueles nos quais o retículo cristalino dos comonômeros são similares e os dois componentes são capazes de cristalizar com uma única estrutura cristalina em todas as composições poliméricas. O PHBV apresenta o fenômeno de isodimorfismo, no qual o retículo cristalino do HB e do HV não permite a cristalização em um único cristal nas diversas composições poliméricas, ao contrário, observam-se dois tipos de retículo cristalino, o do tipo PHB e o do tipo PHV. Abaixo de 40% de HV o copolímero cristaliza-se com o retículo cristalino do tipo PHB, acima deste valor o copolímero adota o retículo cristalino do tipo PHV. O PHB cristaliza em células unitárias ortorrômbicas, com $a = 5,76 \text{ \AA}$, $b = 13,20 \text{ \AA}$ e $c = 5,96 \text{ \AA}$. A célula unitária do PHV é muito similar e apresenta $a = 9,32 \text{ \AA}$, $b = 10,02 \text{ \AA}$ e $c = 5,56 \text{ \AA}$ [20].

O PHBV é um polímero frágil cuja dureza aumenta com o tempo de armazenamento. Existem três motivos para a fragilidade deste material [22]:

- Cristalização secundária da fase amorfa em temperatura ambiente na qual novos cristalitos finos são formados nestas regiões, aumentando a densidade, a cristalinidade, a tensão máxima e módulo de Young, e diminuindo o alongamento;
- Temperatura de transição vítrea (T_g) próxima à temperatura ambiente;
- Baixa densidade de nucleação, com esferulitos grandes e exibindo trincas entre eles.

2.4.1.3 Biossíntese do PHBV

O PHBV é um polímero biodegradável obtido a partir de fontes renováveis e pode ser sintetizado via reação química ou via microorganismos. A síntese via microorganismos (biossíntese) é dividida em duas etapas: a Fermentativa e a de Extração [19].

- Etapa Fermentativa é a etapa na qual os microorganismos metabolizam o açúcar e o ácido propiônico (responsável pela proporção de HV) e acumulam o copolímero PHBV no interior de suas células, como reserva de energia e carbono. Esta etapa é responsável pela obtenção da massa molar final do polímero. A Figura 2.5 ilustra grânulos de PHB no interior de uma bactéria.

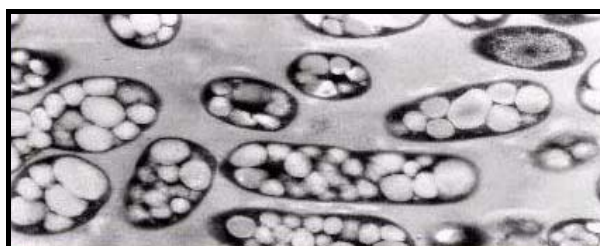


Figura 2.5 Grânulos de PHB no interior da bactéria *Alcaligenis eutrophus*.

- Etapa de Extração é a etapa na qual se utiliza um solvente para que o polímero seja extraído de dentro da bactéria, purificado e seco. Esta etapa é responsável pelo grau de pureza do PHBV.

O processo de obtenção deste polímero pela PHB Industrial S/A é dito ecologicamente correto, uma vez que todos os produtos e subprodutos da produção do açúcar e do álcool, pela Usina da Pedra, são reutilizados durante o processo:

- O açúcar obtido a partir da cana é a principal matéria prima para o processo fermentativo.
- A energia para esses processos é gerada pelo bagaço da cana de açúcar.

Uma visão geral do processo de obtenção do PHBV pode ser visualizada na Figura 2.6.

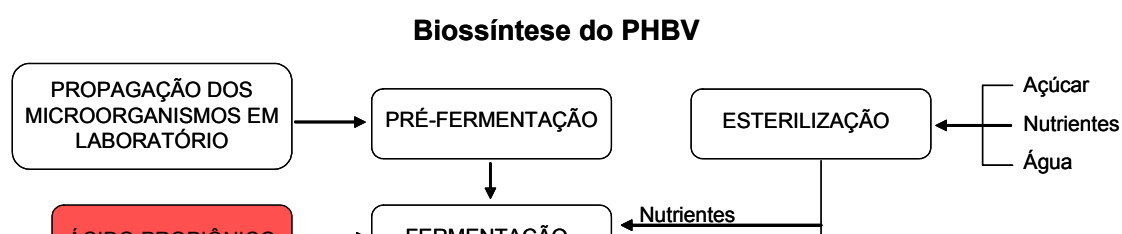


Figura 2.6 Biossíntese do PHBV [19].

2.4.1.4 Aplicações

O campo de aplicação para o PHBV abrange embalagens para defensivos e produtos agrícolas, cápsulas de fármacos com liberação controlada, filmes para embalagem de alimentos e produtos injetados, tais como: brinquedos, material escolar e produtos de beleza descartáveis. Estes produtos biodegradáveis suportam mais que 4 anos em prateleiras e armários, e degradam em menos de seis meses em ambientes ricos em microrganismos, como aterros sanitários [7].

2.4.2 Ecoflex[®] - poli(butileno adipato-butilenotereftalato)

2.4.2.1 Aspectos Gerais

Em 1998 a empresa alemã Basf lançou no mercado um copoliéster alifático-aromático, que superava as desvantagens dos materiais alifáticos, além de combinar a propriedade de biodegradabilidade. Este novo material é conhecido pelo nome de Ecoflex[®]. A Figura 2.7 é uma representação da estrutura molecular dos meros que compõem o Ecoflex[®], sendo M extensores de cadeia, também chamados de componentes modulares.

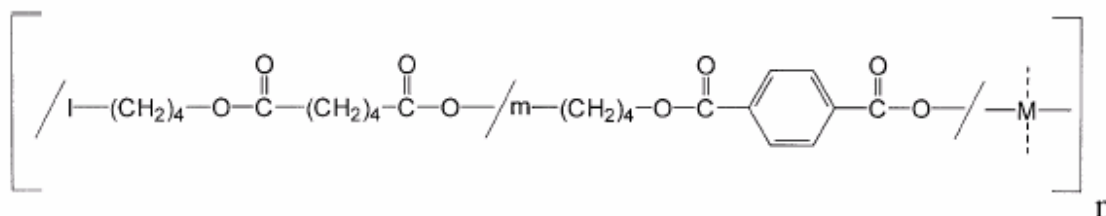


Figura 2.7 Representação da estrutura molecular do Ecoflex[®].

O Ecoflex[®] é um copoliéster sintético que apresenta excelentes propriedades e ampla aplicação quando misturado a outros materiais degradáveis, tais como PLA – poli(acido láctico) e amidos de milho e batata, sendo completamente degradado sem deixar traços de resíduos .

O Ecoflex[®] foi desenvolvido especialmente para a aplicação de filmes flexíveis, sendo totalmente biodegradáveis, facilitando o descarte de embalagens. As propriedades destes filmes são muito similares ao LDPE (polietileno de baixa densidade) e por isso podem ser fabricados e impressos em equipamentos tradicionais para PE, sem necessidade de investimentos em novas máquinas.

A Figura 2.8 refere-se à degradação de filmes de Ecoflex[®] após 4 semanas a 55°C.



Figura 2.8 Degradação de filmes de Ecoflex[®] após 1 mês a 55°C [23].

Em 28 de novembro de 2005 foi lançado o Ecovio[®], marca registrada de uma blenda polimérica desenvolvida pela Basf em parceria com NatureWorks LLC. Esta blenda é composta por Ecoflex[®] e PLA e compreende uma ampla família de produtos, sendo lançada no mercado na proporção 55% e 45%, respectivamente. O Ecovio[®] é completamente biodegradável e utilizado na produção de filmes, sacolas e embalagens. Com o advento deste novo material, empresas esperam que o incipiente mercado de plásticos biodegradáveis cresça mais de 20% ao ano nos próximos cinco anos. As vantagens para o consumidor estão no fato do Ecovio[®] estar pronto para o uso, sem necessidade de futuras modificações. Mas, também, no fato de ser possível misturar diferentes proporções dos polímeros base com o intuito de obter diferentes formulações [23].

Em maio de 2007 foi lançado oficialmente no mercado brasileiro na feira brasileira de plásticos (Brasilplast) o Ecobras[®], blenda formada por 50% de amido de milho (produzido pela Corn Products do Brasil) e 50% de Ecoflex[®]. Segundo a Basf, o Ecobras[®] decompõe-se em poucas semanas e comporta-se como um composto orgânico normal durante o processo de decomposição. Ele é versátil, podendo ser utilizado na produção de tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e embalagens para cosméticos.

2.4.2.2 Aplicações

A alta resistência à umidade, à gordura e à mudança de temperatura confere ao Ecoflex[®] qualidade satisfatória para aplicações em embalagem de

alimentos - tais como: carne, frutas, verduras, fast food e revestimento de copos descartáveis - sem perda do sabor, aroma e frescor. Essas aplicações podem ser visualizadas nas figuras a seguir.



Figura 2.9 Aplicações de Ecoflex[®] no setor de embalagens [23].

A Mater-Bi[®] (blenda produzida pela Novamont em parceria com a Basf) é formada por Ecoflex[®] e amido, dando origem a sacolas plásticas completamente biodegradáveis, fazendo com que materiais orgânicos sejam decompostos juntamente com o saco de lixo que os revestem. Estas sacolas apresentam excelente propriedade de barreira para gases, impedindo que o odor se propague; além de serem resistentes à umidade, prevenindo o vazamento dos alimentos durante o processo degradativo.

Como já mencionado anteriormente, o Ecoflex[®] também apresenta excelentes resultados quando aplicado como filmes, pois são totalmente biodegradáveis e criam uma nova rota para o descarte de materiais poliméricos [23].

2.5 Amido

2.5.1 Histórico do amido

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores e fornece cerca de 80% das calorias consumidas pelo homem. Esta matéria-prima ocorre em abundância, podendo ser extraída com elevada pureza por processos industriais. O amido é uma matéria-prima renovável, biodegradável e não tóxica.

As indústrias são as maiores consumidoras de amido nos países desenvolvidos. As indústrias de alimentos empregam o amido para diversos fins tais como espessantes em sopas, caldos e molhos de carne, formador de gel em balas, pudins, estabilizantes em molhos de saladas, entre outros. As indústrias têxteis utilizam a goma de amido para garantir maior resistência aos fios e as indústrias de papel utilizam o amido como adesivo de fibras de celulose. Além dos usos já citados, o amido tem sido utilizado como matéria-prima na elaboração de compostos farmacêuticos, na produção de resinas naturais e na elaboração de materiais termoplásticos biodegradáveis.

A produção e uso de muitos tipos de amidos modificados é prática antiga em países desenvolvidos. No Brasil os amidos são modificados a partir do milho e mandioca por cerca de 70 empresas nacionais.

O amido extraído na Europa é utilizado na fabricação de xaropes de glicose e frutose e muito pouco na confecção de papel e papelão. No Brasil, segundo maior produtor mundial de raízes de mandioca, utiliza o amido como alimento e apenas uma pequena parte da produção agrícola são processados na forma de farinha e fécula.

A tecnologia de cereais tem sido exaustivamente estudada e as etapas de processamento já são conhecidas. Por outro lado a tecnologia de processamento de raízes e tubérculos ainda é insipiente, pois estas culturas de raízes desenvolvem-se em clima tropical e subtropical de países em desenvolvimento, como o Caribe, América do Sul, África e Ásia.

As indústrias de alimentos e produtores agrícolas têm mostrado interesse na identificação e no desenvolvimento de espécies que produzam amidos nativos com características físico-químicas especiais. Estes amidos provêm de plantas híbridas e são conhecidos como amido waxy ou ceroso [24].

2.5.2 Estrutura dos grânulos de amido

O amido é um polímero natural biodegradável cujas fontes de origem são: batata, arroz e milho, sendo este o mais rico em amido. Ele é obtido a partir da polimerização da glicose, formando amido e água.

O amido é constituído, basicamente, por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose é uma molécula linear formada por unidades de D-glicose ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$. Seu grau de polimerização parece ser dependente do vegetal de origem e do estágio de crescimento. A amilose apresenta massa molar de $1,5 \times 10^5 - 10^6$ g/mol e tamanho médio de cadeia de 10^3 unidades de glicose. Já a amilopectina é um polímero de cadeia altamente ramificada formada por unidades D-glicose ligadas em $\alpha(1\rightarrow4)$ e com 5 a 6% de ligações $\alpha(1\rightarrow6)$ nos pontos de ramificações. Este polímero apresenta um grau de polimerização entre 10^4 e 10^5 , massa molar da ordem de $50 \times 10^5 - 10^6$ g/mol e comprimento das ramificações entre 20 e 30 unidades de glicose [24].

As estruturas moleculares da amilose e amilopectina podem ser visualizadas na Figura 2.10.

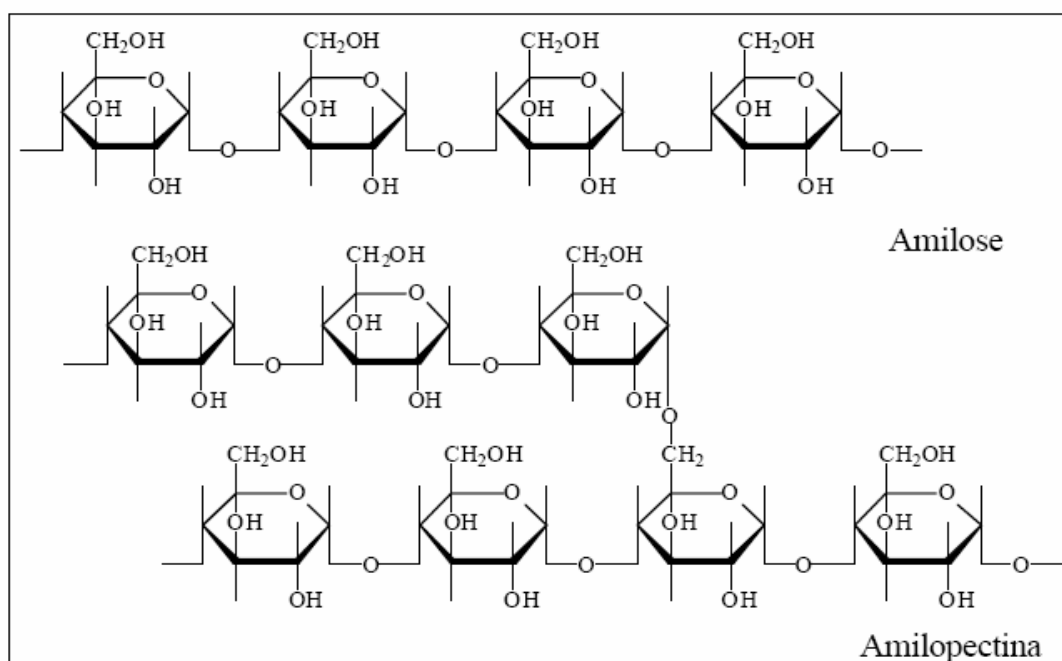


Figura 2.10 Estrutura molecular da amilose e da amilopectina.

A proporção relativa de amilose e amilopectina varia consideravelmente de acordo com a origem da planta. O amido de cereais contém de 20 a 25% de amilose, enquanto que o amido de legumes contém entre 25 e 65%. O amido de milho apresenta 28% de amilose e 72% de amilopectina, o amido de mandioca apresenta 17 e 83%, respectivamente, e o amido ceroso (waxy) apresenta aproximadamente 100% de amilopectina.

O amido é formado por grânulos que diferem quanto ao tamanho, propriedades e aparências. O interior do grânulo é composto por regiões amorfas e cristalinas alternadas, a camada cristalina é formada por moléculas de amilopectina radialmente orientadas e a região amorfa contém as ramificações. A localização exata das moléculas de amilose é desconhecida, mas acredita-se que estejam dispersas majoritariamente na região amorfa e entre as moléculas de amilopectina. A cristalinidade do grânulo do amido deve-se basicamente a amilopectina e gira em torno de 15 e 45% [24, 25, 26].

As moléculas de amido têm dois importantes grupos funcionais: o grupo $-OH$ que é susceptível a reações de substituição, e o grupo $C-O-C$ que é susceptível a quebra de cadeias, ocasionando a degradação [8].

2.5.3 Propriedades físico-químicas do amido

A baixa resistência à água e as variações nas propriedades mecânicas sob ação da umidade prejudicam o uso do amido. Com o intuito de melhorar o emprego do amido são feitas alterações em suas propriedades físicas, tais como, tratamento térmico e exposição a radiações; bem como nas propriedades químicas, como alteração na estrutura da macromolécula, emprego de diferentes grupos funcionais e técnicas de plastificação. A incorporação de polímeros biodegradáveis (renováveis ou sintéticos), de agentes de ligação cruzada (tais como sais de Ca e Zr) ou adição de lignina melhoram a resistência à umidade dos produtos biodegradáveis a base de amido [24,27].

Devido à produção em grande escala a um baixo custo e ao bom desempenho como cargas e/ou em blendas, o amido é utilizado em muitas aplicações, como por exemplo, na produção de filmes na indústria alimentícia, uma vez que apresenta baixa permeabilidade a gases. Mas as diferenças estruturais entre o amido e a matriz polimérica criam uma pobre adesão entre as partículas dos mesmos, mas com a substituição dos grupos hidroxilas é possível obter um amido com características diferentes do amido convencional, como por exemplo: o amido acetilado - que apresenta menor absorção de água e, portanto, melhores propriedades mecânicas em ambientes aquosos - e o amido esterificado - que apresenta melhor plasticidade e resistência à água quando comparado ao amido convencional.

O amido pode ser modificado industrialmente, fisicamente ou quimicamente. Na maioria das modificações químicas a forma granular é mantida e grupos hidroxila são parcialmente substituídos produzindo éteres ou ésteres de amido, assim como amidos aniônicos e catiônicos. Segundo Thakore, I.M. et al. [28] a esterificação do amido aumenta sua estabilidade térmica, hidrofobicidade, cristalinidade e caráter termoplástico.

O poder de inchamento do grânulo de amido é uma medida da capacidade de hidratação do mesmo. Amidos de diferentes fontes botânicas apresentam diferentes poderes de inchamento e solubilidade dos grânulos, o amido de milho, por exemplo, apresenta inchamento limitado, já o amido de mandioca apresenta grande inchamento e a temperaturas mais baixas, o que indica interações mais fracas e uniformes. O inchamento dos grânulos e a solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa.

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água (>60%) causa uma transição irreversível denominada gelatinização, caracterizada por: uma endoterma obtida por DSC, completo inchamento do grânulo e perda da integridade do mesmo. Em condições de umidade baixa (<45%) há quantidade insuficiente de água livre e ocorre apenas uma desorganização na estrutura cristalina do grânulo. Em cada grânulo é a região central que se desorganiza

primeiro, pois a fácil difusão de água nesta região facilita o inchamento dos grânulos [24,25].

O processo de gelatinização corresponde a destruição da estrutura granular, nas quais ligações de hidrogênio fracas entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas e os grãos de amido começam a intumescer e formar soluções viscosas. Este intumescimento e aumento de viscosidade estão relacionados com a quantidade de água presente [29,30,31].

Quando o amido é cisalhado a altas temperaturas (90 – 180°C) na presença de um plastificante com propriedades hidrofílicas (água, glicerina, sorbitol, entre outros.) ele é chamado de amido termoplástico (TPS, sigla em inglês para Termo Plastic Starch). Segundo Averous, L. [32] a adição de água ao amido tem duas funções: agir como plastificante e como agente desestruturante do grânulo nativo, rompendo as ligações hidrogenadas entre as cadeias.

2.5.4 Legislação Brasileira

Por definição o amido é um produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes, etc.) Fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas).

Os amidos e féculas devem ser fabricados a partir de matérias-primas são e limpas, isentas de matéria terrosa e de parasitos. Não podendo estar úmidos, fermentados ou rançosos. Sob forma de pó, devem produzir ligeira crepitação quando comprimido entre os dedos.

Os limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira vigente para os amidos estão expostos na Tabela 2.3 [24].

Tabela 2.3 Limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira para os amidos.

Tipo de amido	% Umidade	Acidez (mL de solução)	% Amido	% Resíduo Mineral
Milho	14	2,5	84	0,2
Mandioca	13	1,5	80	0,25
Arroz	14	2	80	0,5
<i>Batata</i>	14	2	80	0,5

2.5.5 Aplicações

Segundo Bastioli, C. [33] os filmes a base de amido existentes no mercado são sistemas formados por amido e poliésteres termoplásticos, tais como o PCL, formando produtos biodegradáveis e compatíveis. Estes filmes podem ser utilizados na fabricação de sacolas plásticas (desde 1999 utilizados em muitos supermercados da Escandinávia e litoral mediterrâneo), embalagens de produtos de consumo (papel de seda, embalagem de revistas e filmes com bolhas), embalagens alimentares (sacos de frutas, hortaliças e produtos de panificação), artigos de higiene (fraldas, cotonetes e palitos de dentes) e sacos de lixo orgânico. A Melitta (alemã) produziu entre 1995 e 2002 sacos para coleta de lixo a base de PCL e amido, a Basf (alemã) produz filmes flexíveis a base de copoliésteres sintéticos e amido, a Novamont (italiana) produz sacos de compostagem, papéis laminados e algodões cosméticos a base de PCL e amido.

O amido também é muito empregado na produção de produtos expandidos, como por exemplo, produtos de enchimento e utensílios alimentares descartáveis. A Novamont (italiana) produz artigos expandidos e ossos para cães a base de PCL e amido, as empresas Dupont-Conagra (alemã - americana) e National Starch (americana) produzem artigos expandidos a partir de amido termoplástico [31].

Neste capítulo serão expostas as matérias-primas utilizadas neste trabalho, bem como os métodos utilizados para caracterizar as blendas e sistemas poliméricos desenvolvidos.

3.1 Materiais

Para este trabalho foram utilizadas as matérias-primas PHBV, Ecoflex[®], amido de milho, amido de milho ceroso e amido de mandioca. As especificações obtidas a partir dos fornecedores estão mostradas nas Tabelas 3.1 a 3.3.

3.1.1 PHBV

Para este trabalho foi utilizado o PHBV do lote FE-130 fornecido pela PHB Industrial S/A, este PHBV é obtido a partir da fermentação do açúcar pelas bactérias *Alcaligenes Eutrophus*. Como este material é produzido por fermentação bacteriana, suas propriedades variam conforme o lote. A Tabela 3.1 exibe as propriedades do PHBV, com dados determinados neste trabalho.

Tabela 3.1 Propriedades do PHBV (lote FE-130) proveniente da PHB Industrial S/A.

Propriedades	PHBV
Densidade (g/cm ³)	1,22
Índice de fluidez – 190°C / 2,16Kg (g/10min)	1,5
Resistência à tração na ruptura (MPa)	32,3 ± 0,2
Alongamento na ruptura em tração (%)	9,3 ± 0,2
Módulo de elasticidade em tração (GPa)	2,8 ± 0,3
Resistência ao impacto Izod, com entalhe (J/m)	23 ± 1,5
Grau de cristalinidade, medido por DSC	48
Temperatura de fusão (°C), medida por DSC	172
Temperatura de transição vítrea (°C), medida por DSC	2,5
Massa molar ponderal média (g/mol), medida por Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	113 000

3.1.2 Ecoflex[®] [13]

Para este trabalho foi utilizado o Ecoflex[®] fornecido pela PHB Industrial S/A e fabricado pela Basf. A Tabela 3.2 exibe as propriedades do Ecoflex[®] com os dados do fabricante.

Tabela 3.2 Propriedades do Ecoflex[®] fornecido pela PHB Industrial S/A.

Propriedades	Método	Ecoflex [®]
Densidade (g/cm ³)	ISO 1183	1,25-1,27
Ponto de fusão (°C)	DSC	110-120
Ponto de amolecimento Vicat (°C)	ISO 306	80
Transparência (%)	ASTM D 1003	82
Resistência à tração (MPa)	ISO 527	35-44
Massa molar ponderal média (g/mol)	---	66. 500

3.1.3 Amido

Os amidos de milho e de mandioca utilizados nesta dissertação de mestrado foram fornecidos pela Cassava S/A e o amido de milho ceroso (Amisol 4000) foi fornecido pela Corn Products Brasil. As especificações informadas pelos fornecedores encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades dos diversos amidos utilizados neste trabalho.

Especificações	Tipos de amidos		
	Milho (Cassava S/A)	Mandioca (Cassava S/A)	Milho ceroso (Corn Products Brasil)
% amilose	28	17	---
% amilopectina	72	83	100
Umidade (%)	14	13	14
pH	---	---	4,5 - 5,5

É importante mencionar que, para facilitar a construção de gráficos e tabelas, foram adotadas as seguintes siglas para os amidos: amido de milho (AM), amido de milho ceroso (AMc) e amido de mandioca (AMA).

3.2 Métodos

3.2.1 Extrusão das blendas e sistemas poliméricos

O Ecoflex[®] em grânulos e o PHBV e amidos em pó foram previamente secos em estufa com circulação de ar a uma temperatura de aproximadamente 50°C. Os polímeros foram pré-misturados (mistura manual das composições poliméricas) e adicionados ao alimentador da extrusora dupla rosca Imacom DRC 30:40 IF com diâmetro (D) de 30mm e razão L/D de 40, conforme Figura 3.1. O material extrudado foi granulado ao passar por um granulador modelo IM 210 acoplado à extrusora. As Tabelas 3.4 e 3.5 descrevem as condições de extrusão e as temperaturas de processamento para as blendas e sistemas

poliméricos. As temperaturas expostas nas Tabelas 3.4 e 3.5 referem-se às temperaturas ajustadas (temperaturas do painel) e não às temperaturas reais das massas, que são 25°C a 30°C maiores que as indicadas no painel.



Figura 3.1 Extrusora dupla rosca Imacom, modelo DRC 30:40 IF.

Tabela 3.4 Temperatura de Processamento das Composições Poliméricas na extrusora Imacom.

Composições Poliméricas	Temperatura (°C)											
	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z 12
PHBV (100)	91	105	162	152	105	105	99	95	95	99	140	28
PHBV/Ecoflex® (70/30)	103	158	165	164	145	134	130	129	118	129	140	28
PHBV/Ecoflex® (50/50)	104	150	164	161	150	124	135	137	133	127	162	28
PHBV/Ecoflex®/AM (49/21/30)	111	145	166	166	143	130	131	130	132	130	140	30
PHBV/Ecoflex®/AM (35/35/30)	111	135	169	170	137	125	134	113	132	113	157	30
PHBV/ Ecoflex®/AMc (49/21/30)	105	154	162	160	149	122	124	110	102	107	151	32
PHBV/Ecoflex®/AMA (49/21/30)	111	131	164	164	143	134	125	123	119	127	164	29
PHBV/AM (70/30)	98	152	166	164	122	114	109	107	113	105	149	33
Ecoflex®/AM (70/30)	93	135	149	147	126	112	116	121	110	121	150	33

Tabela 3.5 Condições de processamento para extrusão das blendas e sistemas poliméricos.

Composições Poliméricas	T _{fundido} (°C)	Torque (%)	v _{rosca} (rpm)
PHBV (100)	170	55-60	200
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	140	30-36	176
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	165	26-31	176
PHBV/AM (70/30)	149	35-38	175
Ecoflex [®] /AM (70/30)	150	18-20	175
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	147	46-53	175
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	156	38-45	176
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	150	38-46	175
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	162	48-50	175

3.2.2 Injeção das blendas e sistemas poliméricos

A injeção das blendas e sistemas poliméricos extrudados foi realizada após a secagem dos mesmos em estufa com circulação de ar a aproximadamente 60°C por pelo menos 24 horas. O material extrudado foi injetado utilizando-se a injetora Arburg All Rounder modelo 270V 300-120, conforme Figura 3.2, com molde para a injeção de corpos de prova de tração e impacto Izod segundo a norma ASTM *D638-03* [34] e *D256-05* [35], respectivamente.



Figura 3.2 Injetora Arburg All Rounder, modelo 270V 300-120.

As tabelas 3.6 e 3.7 sugerem o perfil de temperatura e as condições de injeção para as blendas e sistemas poliméricos, respectivamente. As temperaturas expostas nas Tabelas 3.4 e 3.5 referem-se às temperaturas ajustadas (temperaturas do painel) e não às temperaturas reais das massas, que são 25°C a 30°C maiores que as indicadas no painel.

Tabela 3.6 Perfil de temperatura durante o processo de injeção.

Composições Poliméricas	Perfil de Temperatura (°C)
PHBV (100)	150 – 155 – 160 – 165 – 165
Ecoflex [®] (100)	130 – 140 – 145 – 145 – 150
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	150 – 155 – 165 – 165 – 165
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	150 – 155 – 165 – 165 – 165
PHBV/AM (70/30)	145 – 150 – 155 – 155 – 155
Ecoflex [®] /AM (70/30)	145 – 150 – 155 – 155 – 155
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	145 – 150 – 155 – 155 – 155
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	145 – 150 – 155 – 155 – 155
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	145 – 150 – 155 – 155 – 155
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	145 – 150 – 155 – 155 – 155

Tabela 3.7 Condições de injeção para as blendas e sistemas poliméricos.

Composições Poliméricas	P_{injeção} (bar)	v_{injeção} (cm/s)	P_{recalque} (bar)	t_{recalque} (s)	t_{resfriamento} (s)	T_{molde} (°C)
PHBV (100)	850	20	500	4	32	30
Ecoflex [®] (100)	75	12	100	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	150	12	150	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	150	12	150	4	32	30
PHBV/AM (70/30)	215	12	215	4	32	30
Ecoflex [®] /AM (70/30)	110	12	110	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	200	12	200	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	200	12	200	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	200	12	200	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	200	12	200	4	32	30

As caracterizações mecânicas e térmicas foram realizadas após 72 horas do término do processo de injeção, pois o PHBV sofre um processo de cristalização secundária durante o tempo de armazenamento.

3.2.3 Análises e Ensaio Térmicos

Neste item descritos os resultados dos ensaios e análises térmicas de Índice de Fluidez (MFI), Temperatura de Distorção ao Calor (HDT), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG).

3.2.3.1 Índice de Fluidez

O índice de fluidez é uma medida da viscosidade do polímero fundido e é obtido calculando-se a quantidade de material (em gramas) que passa pela matriz em 10 minutos. Esta medida foi efetuada em um aparelho DSM modelo MI-1 nas condições sugeridas pela norma ASTM D1238-04 [36], para o polietileno. Para todas as blendas e sistemas poliméricos foram usadas as seguintes condições: temperatura = 190 °C, carga = 2,16 kg e tempo de corte = 10 s. A Figura 3.3 exibe o aparelho DSM modelo MI-1.



Figura 3.3 Aparelho de índice de fluidez DSM, modelo MI-1.

3.2.3.2 Temperatura de distorção ao calor (HDT)

Este ensaio foi realizado utilizando-se o aparelho HDT-CEAST modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, seguindo a norma ASTM D648-04 [37]. Todos os sistemas foram aquecidos a uma taxa de 120°C/hora, aplicando uma tensão de 0,45 MPa. A Figura 3.4 exibe o aparelho utilizado neste ensaio.



Figura 3.4 Aparelho HDT-CEAST, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000.

3.2.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas para os amidos puros (em pó), PHBV, Ecoflex[®], blendas e sistemas poliméricos (extrudados), utilizando o aparelho MDSC da TA modelo Q100 que pode ser visualizado na Figura 3.5.



Figura 3.5 Aparelho MDSC da TA, modelo Q100.

A Tabela 3.8 exibe as condições de análise por DSC para os diversos sistemas poliméricos, utilizando atmosfera inerte.

Tabela 3.8 Condições de análise por Calorimetria Exploratória Diferencial.

* Não foi possível obter a T_g do Ecoflex[®] utilizando a taxa de resfriamento

Composições Poliméricas	Faixa de Temperatura	Taxa de aquecimento	Taxa de resfriamento
AM	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
AMc	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
AMA	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV	-50 a 200°C	20°C/min	80°C/min
Ecoflex [®]	-50 a 200°C	20°C/min	80°C/min
Ecoflex ^{®*}	-80 a 250°C	10°C/min	10°C/min
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV/AM (70/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
Ecoflex [®] /AM (70/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	-50 a 250°C	20°C/min	80°C/min

rápida (80°C/min), por isso encontrou-se outra condição capaz de fornecer este valor.

Com o intuito de padronizar este ensaio foram realizados três ciclos: aquecimento (com isoterma de três minutos), resfriamento e aquecimento. A partir deste método foi possível obter a temperatura de gelatinização, a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de fusão (ΔH_m) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

3.2.3.4 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar/UNESP) com o equipamento TGA 2950 da TA Instruments. Os amidos puros (em pó), PHBV, Ecoflex[®], blendas e sistemas poliméricos (extrudados) foram aquecidos a partir da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/minutos em uma atmosfera inerte.

Esta análise foi realizada com o intuito de verificar as composições das blendas e sistemas poliméricos, além de observar a presença ou não de possíveis interações entre os poliésteres PHBV e Ecoflex[®].

3.2.4 Ensaios Mecânicos

Neste item serão descritos os ensaios mecânicos de Tração e Impacto Izod, com entalhe.

3.2.4.1 Ensaio de tração

Este ensaio foi realizado em uma Máquina Universal de ensaios Instron, modelo 5569, segundo a norma ASTM D638-04 [34], com a distância entre garras (l_0) igual a 115 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min e célula de carga de 50kN. Segundo essa norma, os corpos de prova deverão apresentar as seguintes dimensões: comprimento igual a 165 mm; espessura igual a 3,28 mm; comprimento útil igual a 57,0 mm e largura da seção estreita igual a 13,0. A Figura 3.6 exhibe a Máquina Universal de ensaios Instron.



Figura 3.6 Máquina Universal de ensaios Instron, modelo 5569.

3.2.4.2 Ensaio de impacto Izod, com entalhe

O ensaio de impacto Izod foi realizado em uma Máquina de impacto Ceast code 6545/000 modelo RESIL com um pêndulo de 2J, seguindo a norma ASTM D256-05 [35]. A Figura 3.7 exhibe imagem do aparelho utilizado neste ensaio.

Foram ensaiados 10 corpos de prova para cada blenda e sistema polimérico, sendo que a média aritmética das resistências das amostras ensaiadas representa o valor da resistência ao impacto. Segundo a norma os corpos de prova na forma de barras retangulares devem apresentar as seguintes dimensões: comprimento igual a 63,5mm; largura igual a = 12,7mm; espessura igual a 3,28mm e entalhe igual a 2,5mm.

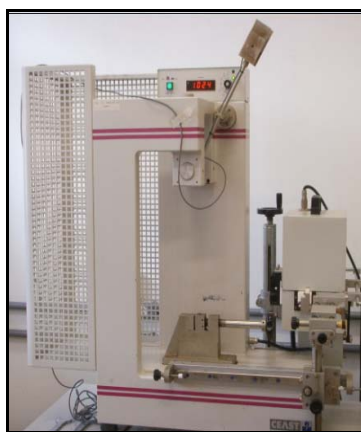


Figura 3.7 Máquina de impacto Ceast code 6545/000 modelo RESIL.

3.2.5 Ensaio de Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis, Biocycle (UFSCar - PHB Industrial S/A.) utilizando-se as normas ASTM D6003 e ASTM G160 [38, 39]. O solo foi fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos S/S Ltda. com as seguintes especificações: matéria orgânica mínima 40%, nitrogênio mínimo 1%, umidade máxima 45%, pH 6, relação C/N máxima 18/1. Este solo é um composto orgânico humificado à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal.

Para este ensaio de biodegradação foram preparados três dispositivos de ensaio de biodegradação, para 60, 120 e 180 dias, sendo que cada dispositivo continha 5 amostras (replicatas) para cada composição polimérica. Foram utilizados corpos de prova de impacto, seguindo as especificações da norma ASTM D256 [35].

A água perdida durante o ensaio, devido à evaporação, foi reposta semanalmente. Ao final de cada ensaio, as amostras degradadas foram lavadas cuidadosamente com água e secas em temperatura ambiente.

As amostras foram avaliadas por análise visual, por perda de massa (a partir das massas iniciais e finais) e por resistência ao impacto, seguindo os procedimentos descritos no item 3.2.5.2. Para observar o ataque do microorganismo na blenda PHBV/AM (70/30) e nos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30) realizou-se uma análise por microscopia eletrônica de varredura, seguindo os procedimentos descritos no item 3.2.6.

A Figura 3.8 exibe a preparação de um dispositivo para o ensaio de biodegradação realizado no Laboratório de Polímeros Biodegradáveis, Biocycle (UFSCar - PHB Industrial S/A.).

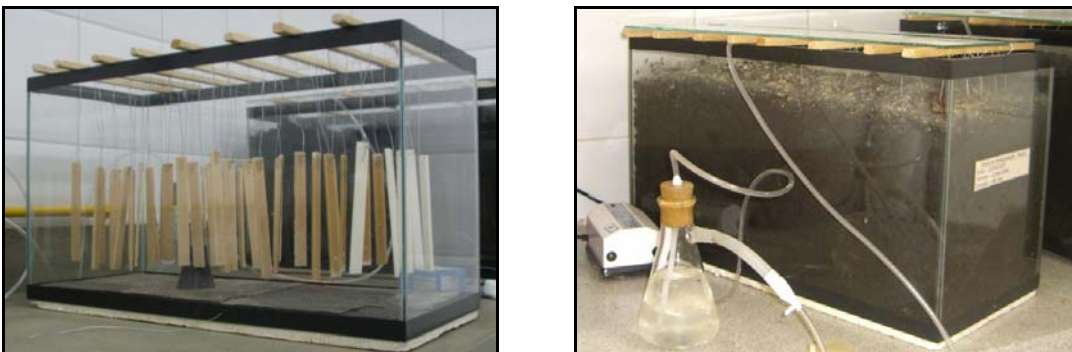


Figura 3.8 Ilustração do ensaio de Biodegradação.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar/UNESP), utilizando-se do Microscópio Eletrônico Leica, modelo Stereoscan 440. Este ensaio teve como objetivo observar o efeito da biodegradação na superfície dos corpos de prova.

A análise por MEV foi utilizada para caracterizar corpos de prova de impacto dos sistemas PHBV/AM (70/30), Ecoflex[®]/AM (70/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30), no tempo zero e 60 dias após o ensaio de biodegradação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões das análises térmicas, físico-mecânicas e morfológicas de todas as composições poliméricas serão exibidos neste capítulo.

4.1 Processamento das composições poliméricas

4.1.1 Processamento por extrusão

Para o processamento por extrusão das diversas composições poliméricas em estudo nesta dissertação, utilizaram-se condições testadas previamente por Pachekoski, W. M.; Falcone, D. M. B e Casarin, S. A. [40, 41, 42] que levaram em consideração a análise reológica de reometria de torque e dados da literatura. Apenas para as composições contendo Ecoflex[®] houve certa dificuldade em encontrar a condição ideal de processamento, pois este copoliéster apresentou características diferentes daquele encontrado na literatura e daquele utilizado em estudos preliminares.

O PHBV extrudado passou da cor creme para castanho escuro e estudos indicam que este escurecimento ocorre em PHBV purificado, resultado de um processo termodegradativo. Porém Sharma e Scott [14, 15] acreditam que esse escurecimento pode ser resultado de resíduos de bactérias ou de solventes de extração.

Levando-se em conta o aspecto visual, a homogeneidade e a estabilidade dimensional do material extrudado é possível afirmar que as condições escolhidas para o processo de extrusão foram apropriadas.

4.1.2 Moldagem por injeção

Durante a injeção houve certa dificuldade em obter as condições ideais de moldagem e obter corpos de prova de Ecoflex[®] que não aderissem ao molde. Para as demais composições poliméricas em estudo não houve problemas durante a injeção.

Os corpos de prova de tração e impacto obtidos a partir da moldagem por injeção apresentaram aspecto homogêneo e excelente acabamento superficial.

4.2 Ensaios e Análises Térmicas

Neste item serão discutidos os resultados dos ensaios e análises térmicas de Índice de Fluidiez (MFI), Temperatura de Distorção ao Calor (HDT), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG).

4.2.1 Índice de Fluidiez

Foram realizados dois ensaios para cada composição polimérica e os valores fornecidos pela Tabela 4.1 são resultados das médias aritméticas dos ensaios de índice de fluidiez.

O Ecoflex[®] apresentou valores de índice de fluidiez muito acima do indicado pelo fabricante (6,6 g/10 min). Portanto o copoliéster puro e a blenda contendo 70% do mesmo apresentaram valores estimados de índice de fluidiez visto que a sua viscosidade é tão baixa que não é possível calcular com precisão o índice de fluidiez.

Era de se esperar que as blends e sistemas apresentassem valores de índice de fluidiez intermediário em relação aos polímeros puros, mas, a partir da análise da Tabela 4.2, nota-se que os resultados encontrados para as blends e sistemas se aproximam do valor do índice de fluidiez do PHBV puro.

Comparando-se as blends PHBV/Ecoflex[®] e os sistemas PHBV/Ecoflex[®] contendo amidos, pode-se notar que a adição dos mesmos

diminui o índice de fluidez dos sistemas, atuando como o equivalente a uma carga tradicional.

Tabela 4.1 Resultado das análises de índice de fluidez (ASTM D1238).

Composições Poliméricas	Índice de Fluidez (g/10min)
PHBV (100)	21,6
Ecoflex [®] (100)	> 400
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	65,6
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	77,9
PHBV/AM (70/30)	19,9
Ecoflex [®] /AM (70/30)	> 400
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	25,9
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	46,4
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	15,5
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	20,6

4.2.2 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT)

Nesta dissertação de mestrado o ensaio de HDT foi empregado com o objetivo de avaliar o comportamento térmico dos polímeros puros, das blendas e dos sistemas poliméricos do ponto de vista tecnológico.

Analisando a Tabela 4.2 observa-se que, para as blendas PHBV/Ecoflex[®] e sistemas PHBV/Ecoflex[®]/amidos, o aumento na quantidade de Ecoflex[®] diminui o valor de HDT, sendo estes valores inferiores ao obtido pelo PHBV puro. Isto porque a incorporação do copoliéster torna o PHBV mais flexível e diminui a temperatura na qual o corpo deflete 0,25mm (valor de HDT).

O sistema PHBV/AM apresenta valor de HDT muito superior ao obtido pelo sistema Ecoflex[®]/AM, pois o PHBV é menos flexível que o copoliéster e precisa de uma temperatura superior para que o corpo de prova sofra a deflexão padronizada.

A Tabela 4.2 exibe os resultados médios obtidos a partir do ensaio de HDT.

Tabela 4.2 Resultado das análises de HDT.

Composições Poliméricas	HDT (°C)
PHBV	130
Ecoflex [®]	42
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	94
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	69
PHBV/AM (70/30)	120
Ecoflex [®] /AM (70/30)	49
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	87
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	72
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	85
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	91

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.2.3.1 PHBV e Ecoflex[®]

A partir da Figura 4.1 pode-se observar que a cristalização ocorre durante o segundo aquecimento, pois a taxa de resfriamento muito rápida (80°C/min) não forneceu tempo suficiente para que o polímero cristalizasse no resfriamento. A existência de picos múltiplos de fusão no segundo aquecimento é decorrente, provavelmente, de diferentes tamanhos e constituição dos cristais, sendo o primeiro e segundo picos de fusão referentes majoritariamente ao valerato e ao butirato respectivamente, evidenciando uma distribuição heterogênea dos comonômeros [43]. A partir do segundo aquecimento é possível obter os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m), entalpia de cristalização (ΔH_c) e porcentagem de cristalinidade ($\%C_r$).

A Figura 4.1 ilustra as curvas de aquecimento, resfriamento e aquecimento para o PHBV granulado.

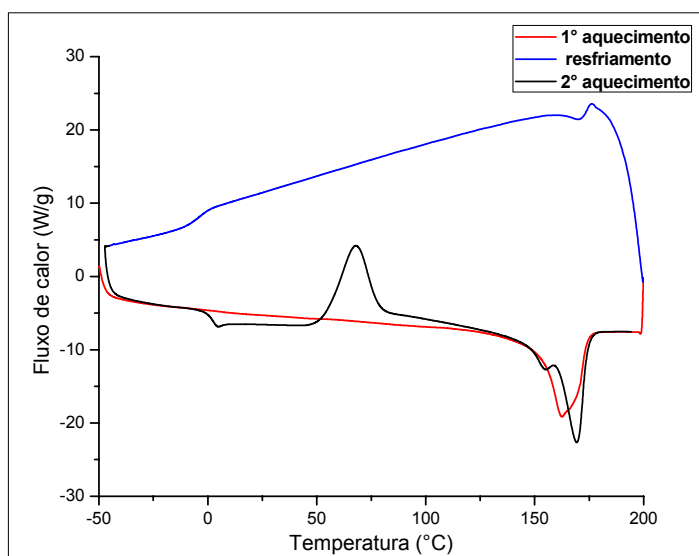


Figura 4.1 Curvas de DSC para o PHBV granulado.

O grau de cristalinidade das blendas e sistemas foi obtido segundo a equação 4.1:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Phi \Delta H_m^0} \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo χ_c o grau de cristalinidade da blenda ou sistema, Φ a fração em massa do PHBV presente na blenda ou sistema, ΔH_m o valor da entalpia de fusão cristalina obtida na curva de DSC e ΔH_m^0 valor de entalpia de fusão para o PHB hipoteticamente 100% cristalino igual a 146,0 J/g.

A Tabela 4.3 contém as características térmicas obtida por DSC para o PHBV.

Tabela 4.3 Características térmicas do PHBV.

Ciclos	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	% C _r
1° Aquecimento	---	---	---	172,4	88,0	44
Resfriamento	---	---	---	---	---	---
2° Aquecimento	2,5	67,9	51,0	154,9 169,3	70,1	48

As Tabelas 4.4 e 4.5 exibem as características térmicas obtidas por DSC para o Ecoflex[®] em diferentes condições de resfriamento.

Tabela 4.4 Características térmicas do Ecoflex[®] com taxa de aquecimento de 20°C/min e taxa de resfriamento 80°C/min.

Ciclos	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	% C _r
1° Aquecimento	--	---	---	119,6	18,8	---
Resfriamento	---	29,8	17,2	---	---	---
2° Aquecimento	---	---	---	120,4	17,8	---

Tabela 4.5 Características térmicas do Ecoflex[®] com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 10°C/min.

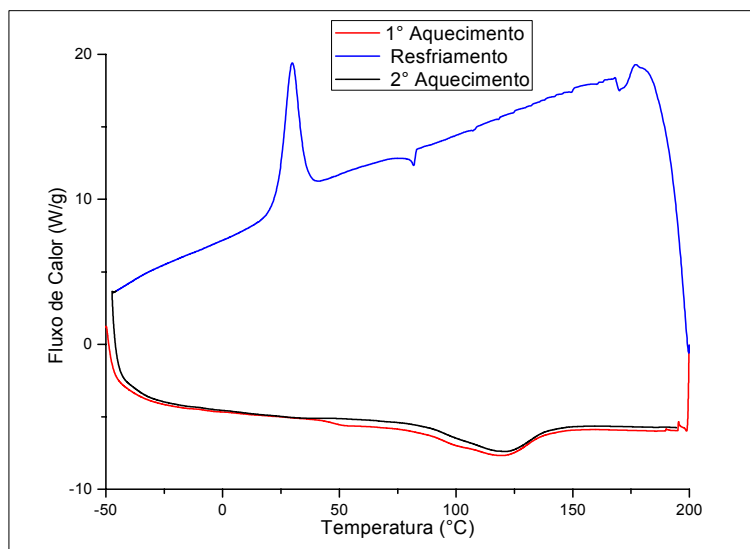
Ciclos	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	% C _r
1° Aquecimento	-41,6	---	---	110,3	31,7	---
Resfriamento	---	42,4	22,3	---	---	---
2° Aquecimento	-36,8	---	---	121,5	18,7	---

Não foi possível calcular o grau de cristalinidade do copoliéster, pois não foi encontrada na literatura a entalpia de fusão para o Ecoflex[®] hipoteticamente 100% cristalino.

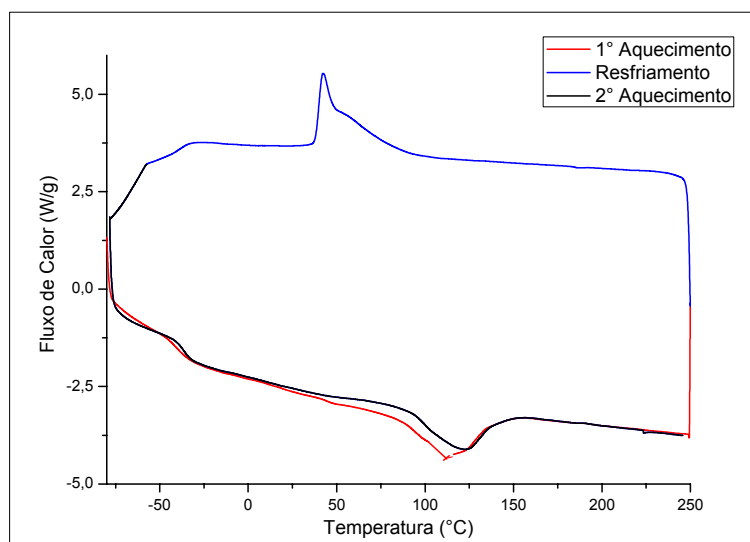
A partir da análise da Figura 4.2 (a) é possível obter os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m), durante o primeiro e segundo aquecimento. Durante o resfriamento, obtém-se o valor de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

A partir da Figura 4.2 (b) observa-se que o primeiro e o segundo aquecimento fornecem os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m). Já o resfriamento fornece os valores de temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

A Figura 4.2 ilustra as curvas de DSC, em diferentes condições, para o copoliéster Ecoflex[®] granulado, em diferentes condições.



(a)



(b)

Figura 4.2 Curvas de DSC para o copoliéster Ecoflex[®]: (a) com taxa de aquecimento de 20°C/min e taxa de resfriamento 80°C/min e (b) com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 10°C/min.

4.2.3.2 Blendas PHBV/Ecoflex[®]

As curvas térmicas de DSC com os três ciclos (1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento) encontram-se no Anexo A. Para os polímeros puros (PHBV e Ecoflex[®]) foi levado em consideração apenas o segundo aquecimento, garantindo que toda a história térmica havia sido destruída pelo primeiro aquecimento. Já no caso das blendas e sistemas poliméricos, levou-se em consideração apenas o 1º aquecimento.

Analisando a Figura 4.3 e 4.4 é possível observar que a blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30) apresenta picos múltiplos de fusão enquanto que a blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50) apresenta um pico mais intenso referente, provavelmente ao PHBV e um pico bem menos intenso, referente ao Ecoflex[®]. A partir da análise da curva de DSC do copoliéster puro, nota-se que o Ecoflex[®] apresenta um pico largo e pouco intenso, dificultando a visualização do mesmo nas curvas de DSC das blendas.

A Figura 4.3 ilustra as curvas de DSC, no primeiro aquecimento, para a blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30).

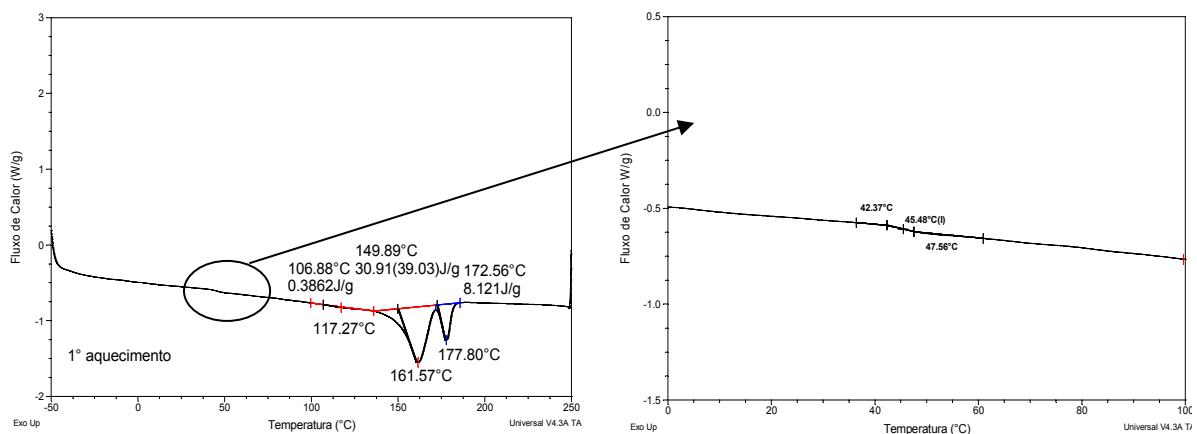


Figura 4.3 Curva de DSC para as blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30).

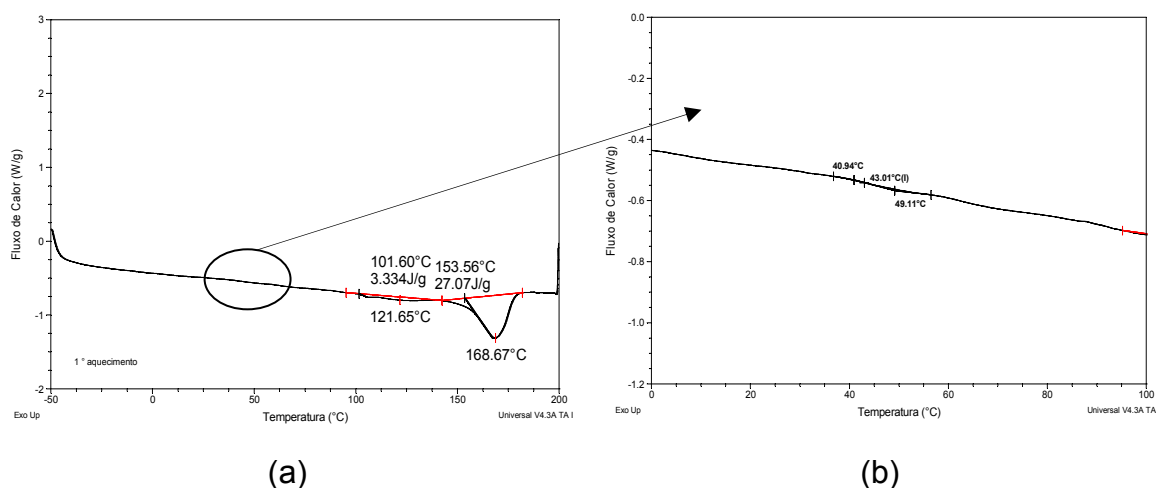


Figura 4.4 Curva de DSC para a blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50).

A partir da análise da Tabela 4.6 é possível notar um aumento no valor de T_g para ambas as blenda quando comparadas aos valores das T_g s dos polímeros puros, visualizado na região ampliada da curva de DSC. A presença do Ecoflex[®] influenciou a região de fusão do PHBV, modificando as temperaturas de fusão cristalinas e a morfologia cristalina. Estes resultados indicam que houve um aumento no grau de miscibilidade entre os constituintes das blendas.

Tabela 4.6 Características térmicas das blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30) e (50/50) e dos polímeros puros.

Blendas	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	% C_r
PHBV	2,5	67,9	51,0	154,9 169,3	70,1	48
Ecoflex [®]	-36,8	---	---	120,4	17,8	---
(70/30)	45,5	56,98	33,1	117,3 161,6 177,8	38,7	38,2
(50/50)	43,1	59,6	23,2	121,7 168,7	28,6	37,1

4.2.3.3 Amidos

A Figura 4.5 fornece as curvas DSC do primeiro aquecimento para: (a) AM, (b) AMc e (c) AMA. As curvas térmicas de DSC com os três ciclos (1° aquecimento, resfriamento e 2° aquecimento) encontram-se no Anexo A.

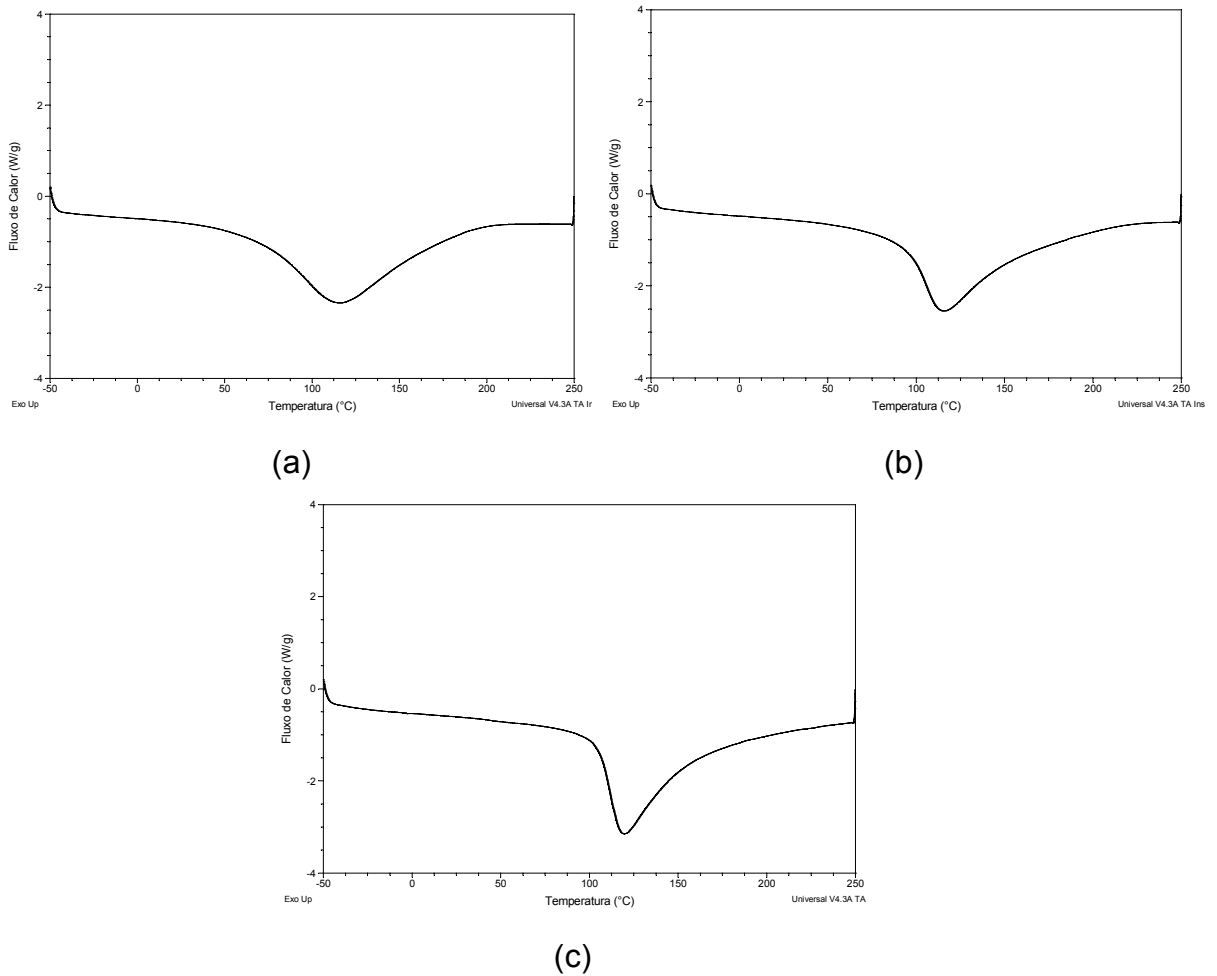


Figura 4.5 Curvas de DSC para: (a) AM, (b) AMc e (c) AMA.

A partir da análise da Figura 4.5 (a), (b) e (c) é possível obter os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) dos amidos.

Tabela 4.7 Características térmicas dos amidos.

Amidos	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
AM	116,2	386,5
AMc	115,7	342,0
AMA	119,7	308,5

A fusão cristalina é atribuída à porção amilopectina (cristalina) do amido e era de se esperar que o AMc apresentasse o maior valor de entalpia de fusão pois é constituído por aproximadamente 100% de amilopectina, enquanto que os AMA e AM apresentam cerca de 83 e 72% de amilopectina, respectivamente. A menor entalpia de fusão para o amido de mandioca indica uma melhor distribuição de cristais e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas.

4.2.3.4 Sistemas Poliméricos

A Figura 4.6 ilustra a curva de DSC do primeiro aquecimento para o sistema PHBV/AM (70/30).

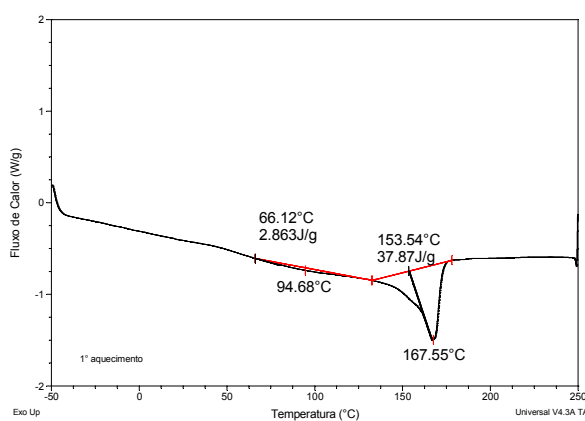


Figura 4.6 Curva de DSC para o sistema PHBV/AM (70/30).

A Tabela 4.8 exibe as características térmicas do PHBV puro e do sistema PHBV/AM (70/30).

Tabela 4.8 Características térmicas do PHBV puro e do sistema PHBV/AM (70/30).

Composição Polimérica	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	% C_r
PHBV	2,5	67,9	51,0	154,9 169,3	70,1	48
PHBV/AM (70/30)	45,2	69,87	23,85	167,42	76,66	35

A partir da análise da Tabela 4.8 observa-se que a presença do AM aumenta a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de transição vítrea (T_g), mas diminui a entalpia de fusão (ΔH_m), a entalpia de cristalização (ΔH_c) e o grau de cristalinidade (% C_r) quando comparado ao PHBV puro. A diminuição no valor de T_g para o sistema indica que pode ter havido algum tipo de reação entre os constituintes do mesmo.

A Figura 4.7 ilustra a curva de DSC do primeiro aquecimento para o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30).

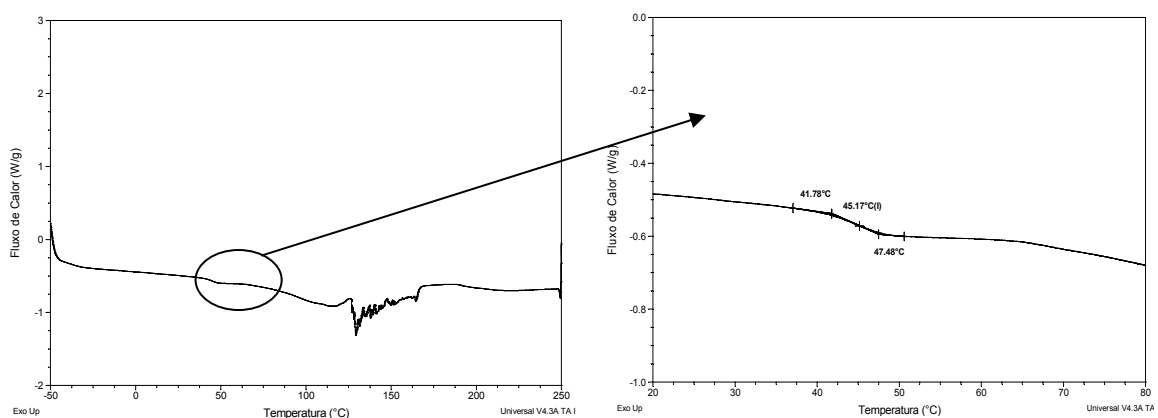


Figura 4.7 Curva de DSC para o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30).

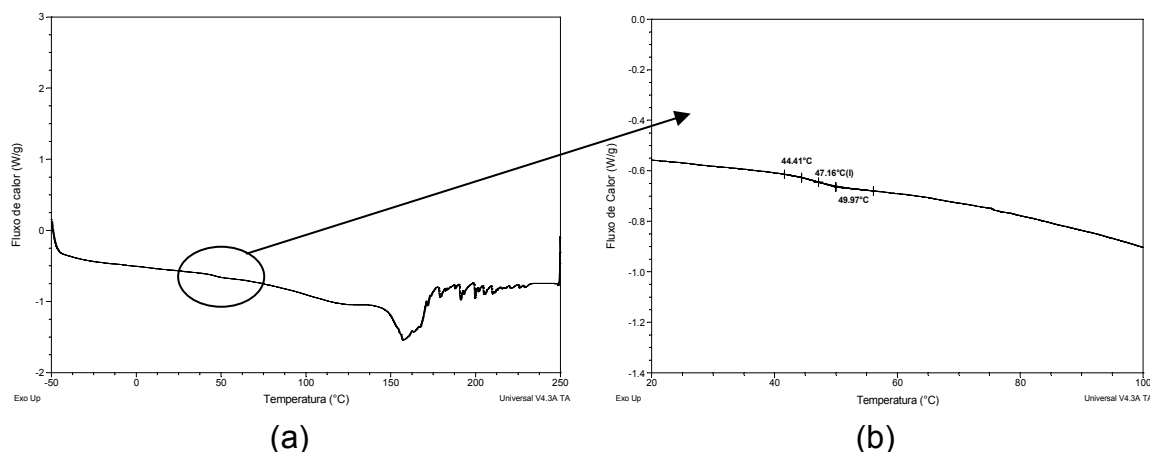


Figura 4.8 Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30).

Analisando as Figuras 4.7 e 4.8 é possível notar a presença de inúmeros picos pouco intensos entre 125 e 250°C. É provável que, em ambos os casos, tenha ocorrido alguma reação entre os constituintes das blendas e sistemas, comprovado pelo aumento no valor de T_g , conforme região ampliada da curva de DSC.

Devido à complexidade de identificação dos picos múltiplos de fusão durante o segundo aquecimento não foi possível obter os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m). As curvas de DSC contendo todos os ciclos encontram-se no Anexo A.

4.2.4 Termogravimetria (TG)

Este ensaio tem como objetivo analisar quantitativamente as composições das blendas e sistemas poliméricos, bem como verificar a existência de reações de transesterificação entre as mesmas.

4.2.4.1 PHBV e Ecoflex[®]

As curvas de termogravimetria obtidas para o PHBV e Ecoflex[®] são exibidas pela Figura 4.9.

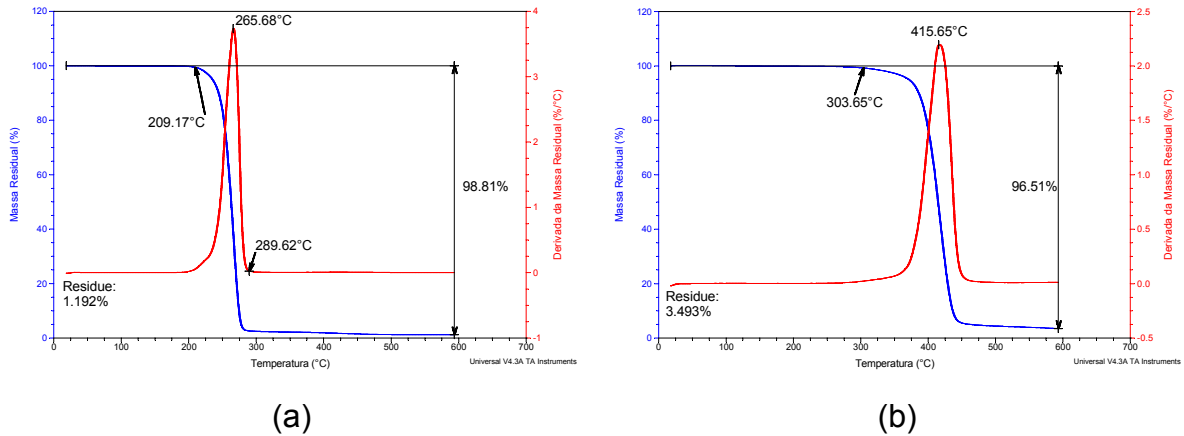


Figura 4.9 Curvas de termogravimetria obtidas para: (a) PHBV e (b) Ecoflex[®].

Analisando a Figura 4.9 (a) pode-se notar que o PHBV inicia a perda de massa em 210°C e termina em 285°C. Já o Ecoflex[®] inicia a perda de massa em 305°C e termina em 455°C, conforme Figura 4.9 (b).

A Figura 4.10 exibe as curvas comparativas de termogravimetria do PHBV e Ecoflex[®].

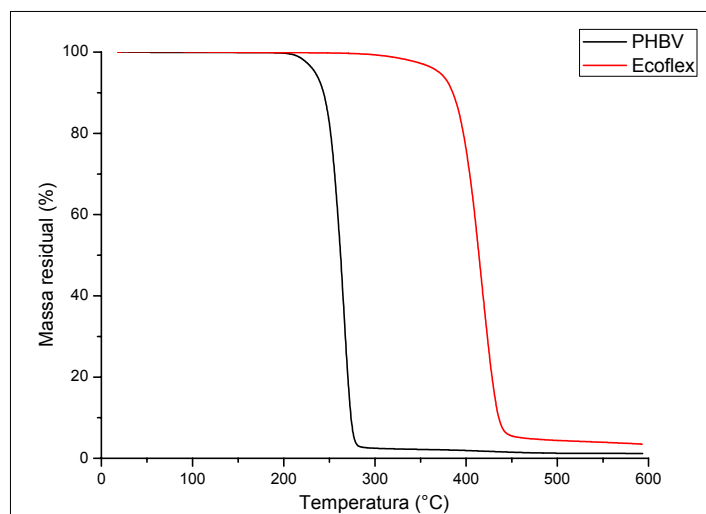


Figura 4.10 Curvas comparativas de termogravimetria para PHBV e Ecoflex[®].

A partir da análise das curvas da Figura 4.10 nota-se que o Ecoflex[®] apresenta melhor estabilidade térmica, pois a sua perda de massa tem início a uma temperatura superior, quando comparado ao PHBV.

4.2.4.2 Blendas PHBV/Ecoflex[®]

A Figura 4.11 exibe as curvas de termogravimetria para as blendas PHBV/Ecoflex[®]: (a) (70/30) e (b) (50/50).

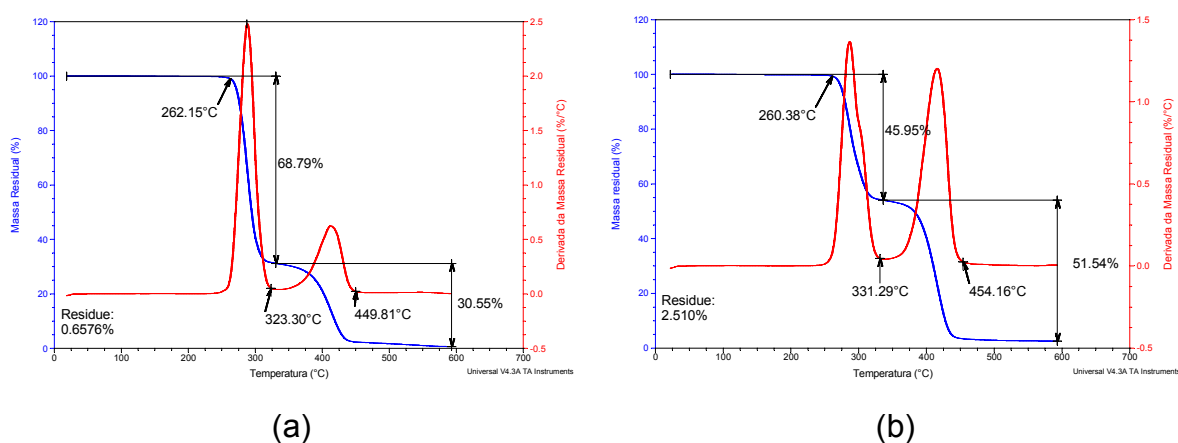


Figura 4.11 Curvas de termogravimetria para as blendas PHBV/Ecoflex[®]: (a) (70/30) e (b) (50/50).

A partir da análise da Figura 4.11 (a) nota-se que a blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30) inicia a decomposição térmica referente ao PHBV em 260°C e termina em 325°C, já a decomposição referente ao Ecoflex[®] ocorre entre 325°C e 450°C. A decomposição térmica do PHBV para blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50) ocorre entre 260°C e 330°C e o intervalo de temperatura entre 330°C e 455°C corresponde à decomposição do Ecoflex[®], conforme Figura 4.11 (b).

A temperatura inicial da decomposição do PHBV nas blendas é cerca de 50°C mais alta que a do polímero puro. A decomposição final do copolímero nas blendas ocorre cerca de 35°C acima do valor quando puro. Essas

variações nas temperaturas indicam a ocorrência de uma reação entre os poliésteres, provavelmente uma reação de transesterificação.

Analisando-se a Figura 4.12 é possível notar que o padrão de decomposição dos polímeros puros difere do padrão das blendas, confirmando a existência de reação de transesterificação.

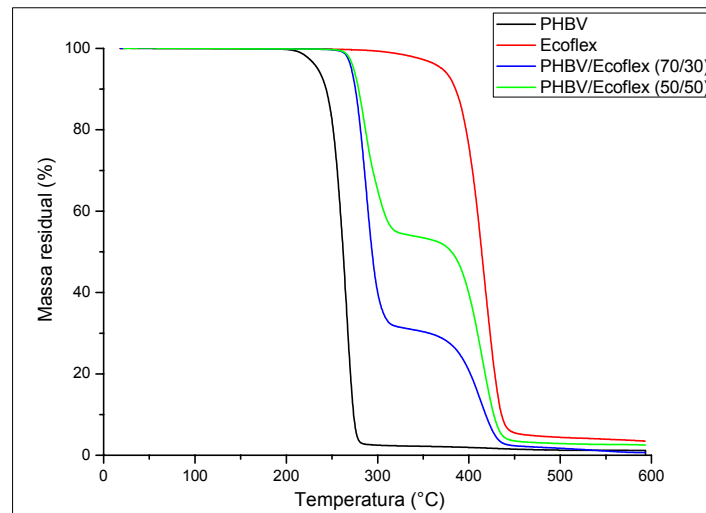


Figura 4.12 Curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e suas blendas PHBV/Ecoflex®.

4.2.4.3 Amidos

A partir da análise da Figura 4.13 (a) é possível notar que o amido de milho inicia a sua decomposição em 265°C e termina em 380°C, e a partir dos dados de perda de massa conclui-se que este amido apresenta 77,34% de amido e 11,47% de água. Analisando da Figura 4.13 (b) nota-se que o amido de milho ceroso decompõe-se entre 280°C e 365°C e sua perda de massa é de 79,01%. A decomposição do amido de mandioca ocorre em um intervalo de temperatura ligeiramente superior aos demais amidos, entre 285°C e 375°C, e a partir dos dados de perda de massa conclui-se que o AMA apresenta 78,23% de amido e 12,32% de água, conforme Figura 4.13 (c).

As curvas de termogravimetria obtidas para os AM, AMc e AMA são exibidas pela Figura 4.13.

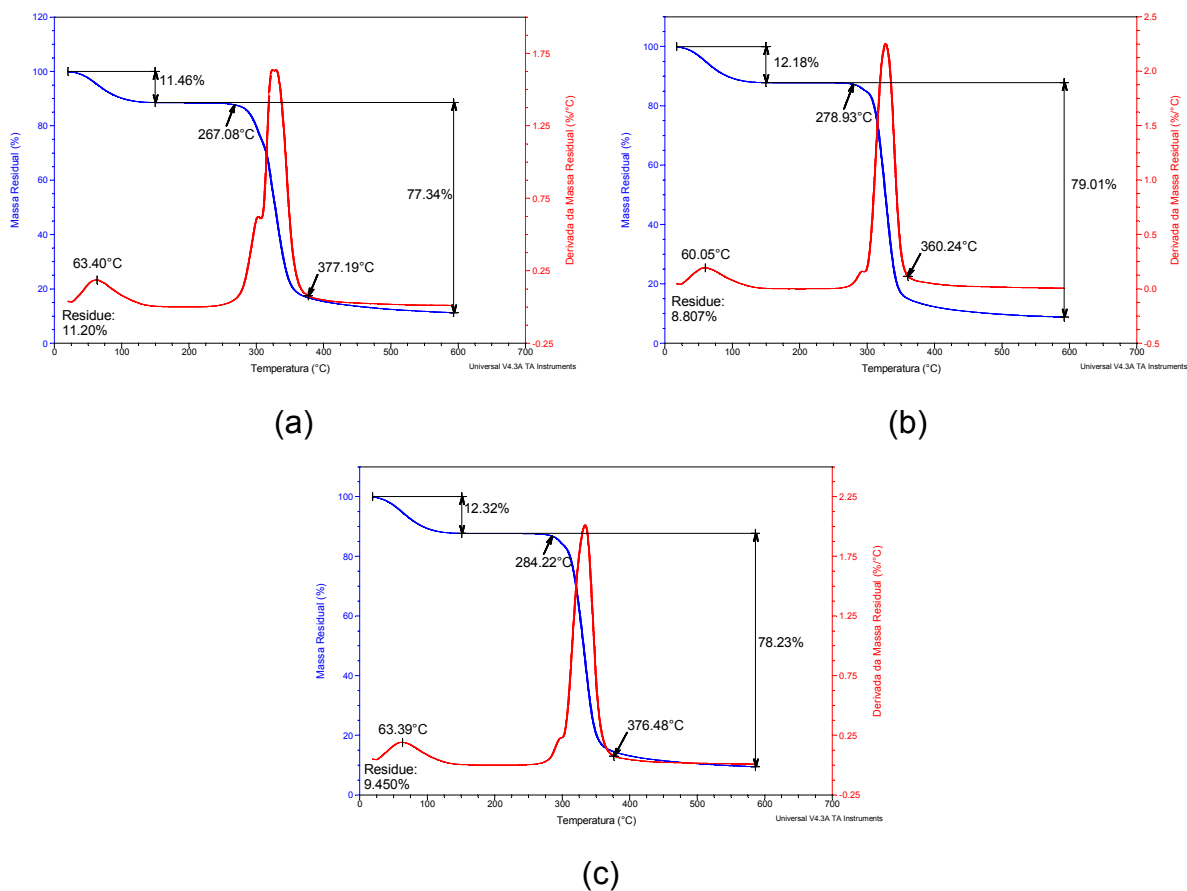


Figura 4.13 Curvas de termogravimetria para os amidos: (a) AM, (b) AMc e (c) AMA.

4.2.4.4 Sistemas Poliméricos

As curvas de termogravimetria obtidas para os sistemas PHBV/AM (70/30) e Ecoflex®/AM (70/30) são apresentadas na Figura 4.14.

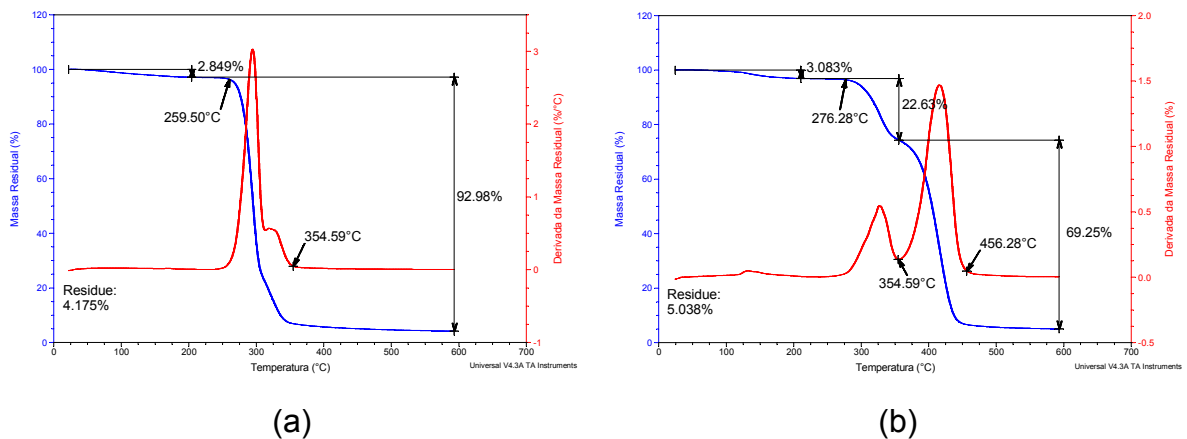


Figura 4.14 Curvas de termogravimetria para os sistemas: (a) PHBV/AM (70/30) e (b) Ecoflex®/AM (70/30).

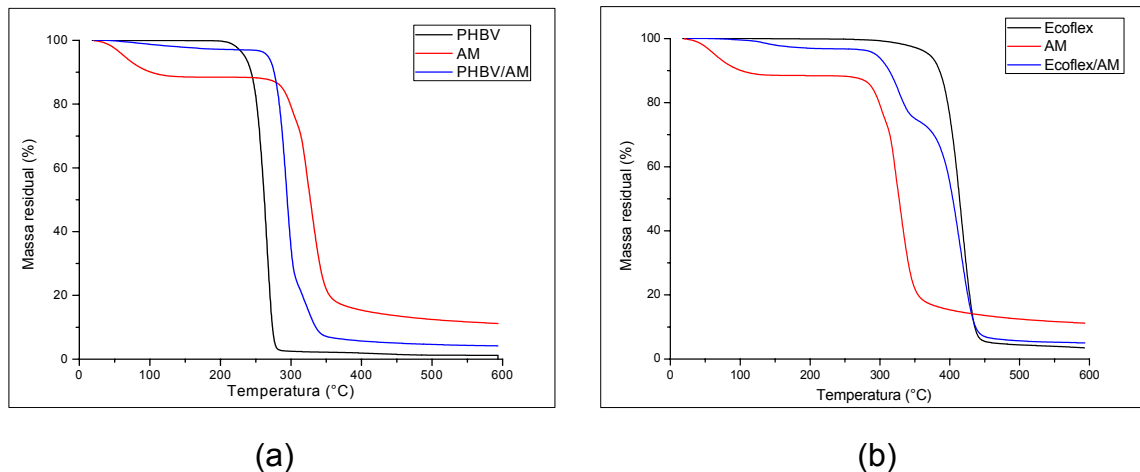


Figura 4.15 Curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e dos sistemas: (a) PHBV/AM e (b) Ecoflex®/AM.

A partir da análise da Figura 4.15 observa-se que a decomposição dos sistemas PHBV/AM e Ecoflex®/AM ocorrem em temperaturas intermediárias em relação aos polímeros puros. Esse resultado sugere algum tipo de reação entre os poliésteres e o AM, assim como sugeriu a análise de DSC exposta no item 4.2.3.4 deste capítulo. É provável que tenha ocorrido uma reação de transesterificação devido à ação plastificante da água presente no amido.

A Figura 4.16 apresenta as curvas de termogravimetria obtidas para os sistemas PHBV/Ecoflex®/AM (49/21/30) e (35/35/30), PHBV/Ecoflex®/AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex®/AMA (49/21/30).

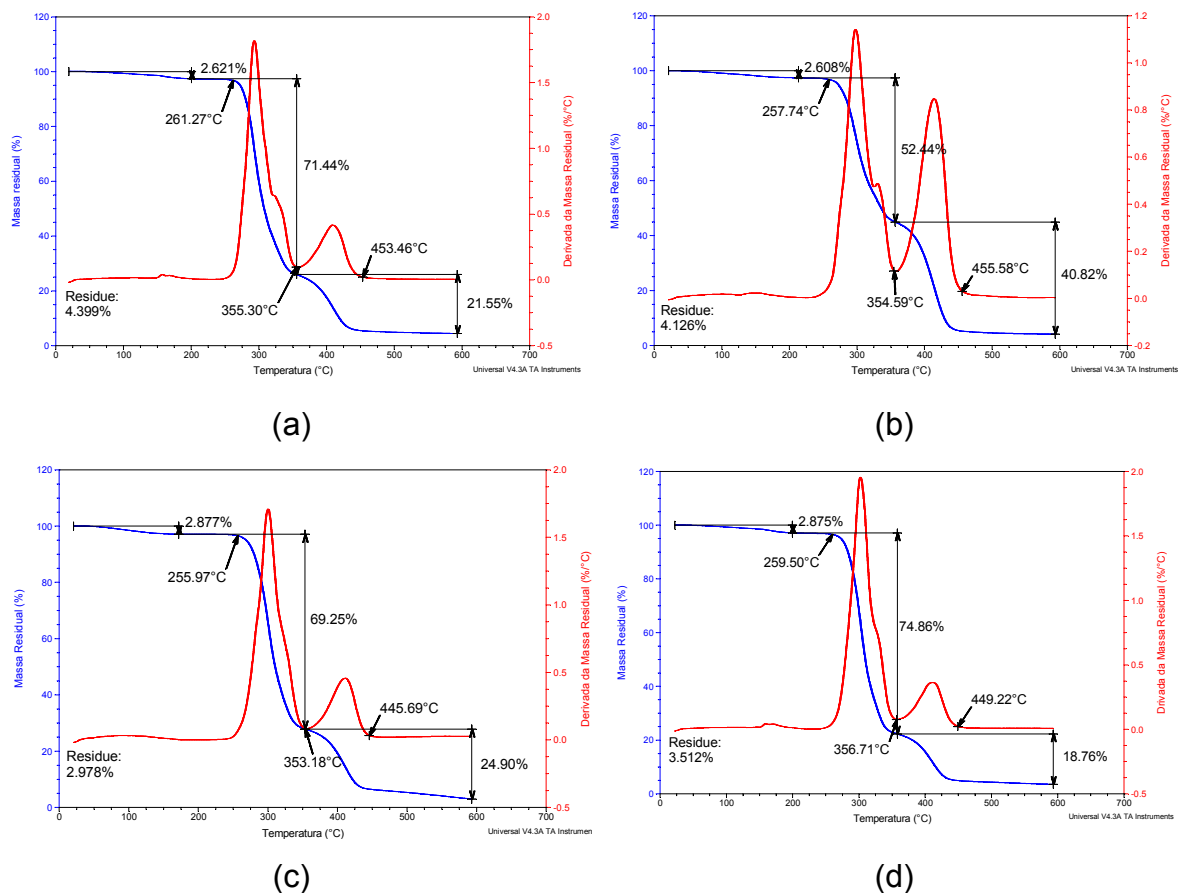


Figura 4.16 Curvas de termogravimetria para os sistemas: (a) PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30), (b) PHBV/Ecoflex[®]/AM (35/35/30), (c) PHBV/Ecoflex[®]/AMc (49/21/30) e (d) PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30).

Analisando a Figura 4.16 é provável que a primeira curva seja referente à decomposição do PHBV e a segunda referente à decomposição do Ecoflex[®]. É possível que grande parte do amido decompõe-se junto com o PHBV e uma pequena parte decompõe-se com o Ecoflex[®].

Os diversos sistemas contendo PHBV, Ecoflex[®] e amido apresentam um padrão de decomposição similar, diferindo em alguns graus de temperatura de decomposição e porcentagem de massa residual, conforme Figura 4.17. O sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (35/35/30) apresenta uma estabilidade térmica

maior, quando comparado aos demais sistemas, por apresentar maior quantidade de Ecoflex[®].

Quando comparados aos polímeros puros, estes sistemas poliméricos apresentam valor de decomposição térmica intermediário, reforçando os resultados anteriormente relatados para blendas PHBV/Ecoflex[®] e sistemas PHBV/AM e Ecoflex[®]/AM de reação de transesterificação.

A Figura 4.17 expõe as curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e dos diversos sistemas poliméricos.

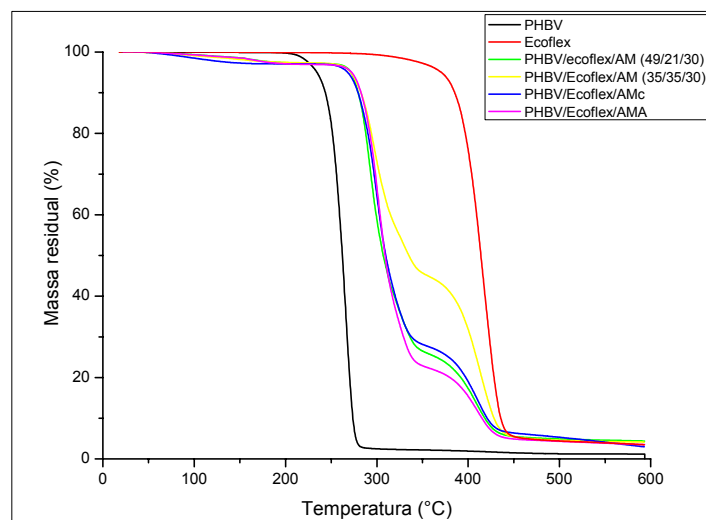


Figura 4.17 Curvas comparativas de termogravimetria dos polímeros puros e dos diversos sistemas poliméricos.

A termogravimetria mostrou-se uma técnica mais sensível que o DSC, podendo oferecer resultados mais conclusivos.

Observando-se os dados de perda de massa para as blendas e sistemas poliméricos é possível concluir que a porcentagem nominal dos componentes das mesmas difere da porcentagem real, provavelmente devido à má distribuição dos constituintes das mesmas. Com o intuito de melhorar a distribuição e a homogeneidade dos produtos obtidos utilizou-se um método alternativo que será descrito no item 4.7 ao final deste capítulo.

4.4 Ensaios Mecânicos

Neste item serão discutidos os resultados referentes aos ensaios mecânicos de tração e impacto Izod, com entalhe, para as blendas e sistemas poliméricos desenvolvidos neste trabalho.

4.4.1 Ensaio de Tração

Este ensaio tem como objetivo determinar o módulo de elasticidade em tração, a tensão de escoamento em tração, a tensão de ruptura em tração, a deformação no ponto de escoamento e a deformação na ruptura. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada composição e a partir dos valores obtidos foram calculadas a média aritmética e o desvio-padrão. Os gráficos contendo os desvios padrão para o módulo de elasticidade em tração, a tensão de escoamento em tração, a tensão de ruptura em tração, a deformação no ponto de escoamento e a deformação na ruptura para os polímeros puros, blendas e sistemas poliméricos são apresentados nos Anexos C, D, E, F e G, respectivamente.

4.4.1.1 PHBV, Ecoflex[®] e blendas PHBV/Ecoflex[®]

A partir da Tabela 4.9 pode-se observar que a ductilidade do Ecoflex[®] é superior a do PHBV, confirmado pelo elevado valor de deformação na ruptura, baixo módulo e baixa tensão para o copoliéster. O PHBV é mais resistente e mais rígido que o Ecoflex[®] e as blendas, pois apresenta maior tensão na ruptura e maior módulo elástico.

No caso das blendas, o aumento na concentração de Ecoflex[®] leva a um aumento na deformação e uma diminuição nos valores de módulo de elasticidade e tensão, e por isso a blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50) mostrou-se mais dúctil e menos rígida que a blenda (70/30).

A Tabela 4.9 apresenta as propriedades mecânicas do PHBV, Ecoflex[®] e suas blendas obtidas a partir do ensaio de tração.

Propriedades	Composição Polimérica			
	PHBV	Ecoflex [®]	70/30	50/50
Módulo de elasticidade, em tração (GPa)	1,99 ± 0,04	0,08 ± 0,01	1,14 ± 0,01	0,59 ± 0,05
Tensão de escoamento, em tração (Mpa)	31,67 ± 0,50	6,90 ± 0,70	12,92 ± 0,70	7,47 ± 0,24
Tensão na ruptura, em tração (MPa)	31,66 ± 0,50	6,70 ± 0,70	13,21 ± 0,48	7,46 ± 0,24
Deformação no ponto de escoamento (%)	4,6 ± 0,3	19,3 ± 7,4	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,2
Deformação na ruptura, em tração (%)	4,6 ± 0,2	29,7 ± 23,0	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,2

Tabela 4.9 Propriedades mecânicas do PHBV, Ecoflex[®] e blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30) e (50/50).

A Figura 4.18 exibe as curvas médias de tensão x deformação dos polímeros puros e das blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30) e (50/50).

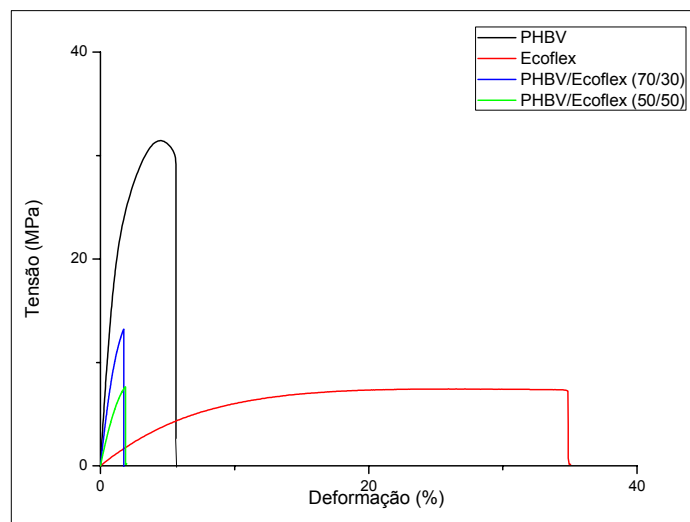


Figura 4.18 Curvas médias de tensão x deformação dos polímeros puros e das blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30) e (50/50).

4.4.1.2 Sistemas PHBV/AM e Ecoflex®/AM

A Tabela 4.10 apresenta as propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/AM (70/30) e Ecoflex®/AM (70/30) obtidas a partir do ensaio de tração.

Tabela 4.10 Propriedades mecânicas dos polímeros puros e dos sistemas PHBV/AM e Ecoflex®/AM.

Propriedades	Composição Polimérica			
	PHBV	PHBV/AM	Ecoflex®	Ecoflex®/AM
Módulo de elasticidade, em tração (GPa)	1,99 ± 0,04	2,44 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,19 ± 0,01
Tensão de escoamento, em tração (Mpa)	31,67 ± 0,50	16,2 ± 0,16	6,90 ± 0,70	6,42 ± 0,19
Tensão na ruptura, em tração (MPa)	31,66 ± 0,50	16,2 ± 0,16	6,70 ± 0,70	6,40 ± 0,18
Deformação no ponto de escoamento (%)	4,6 ± 0,3	1,2 ± 0,0	19,3 ± 7,4	6,6 ± 0,7
Deformação na ruptura, em tração (%)	4,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	29,7 ± 23,0	6,7 ± 0,8

Analisando a Tabela 4.10 observa-se que os sistemas contendo amido de milho são mais rígidos e menos dúcteis quando comparados ao PHBV e Ecoflex® puros, e que o amido atua como uma carga inerte como já observado por Averous, L. [44,45]. A adição de amido leva a uma redução das propriedades mecânicas devido à interface matriz/carga com baixa compatibilidade e a não ocorrência do mecanismo de molhamento (as camadas de água existentes na superfície do amido não permitem a remoção do ar presente na interface) [46, 47,48]. Segundo Iovino, R. et al. [49], o amido age como um concentrador de tensão na blenda, induzindo trincas durante o ensaio de tração e diminuindo a resistência a tração resultante.

O sistema Ecoflex®/AM apresenta maiores valores de deformação no ponto de escoamento e na ruptura (450% e 219%, respectivamente) e menores valores de módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura quando comparado ao sistema PHBV/AM. Como já era esperado, o sistema

Ecoflex[®]/AM é mais dúctil que o sistema formado por PHBV, uma vez que o Ecoflex[®] é dúctil e o PHBV frágil.

Vale mencionar que o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) desenvolvido neste trabalho apresentou propriedades mecânicas inferiores ao Ecobras[®]. O sistema desenvolvido pela Basf em parceria com a Corn Products do Brasil é mais rígido e mais resistente que o sistema Ecoflex[®]/AM, conforme pode ser observado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Propriedades mecânicas dos sistemas Ecoflex[®]/AM e Ecobras[®].

Propriedades	Sistemas Poliméricos	
	Ecoflex [®] /AM (70/30)	Ecobras [®] (> 50% AM)
Módulo de elasticidade (GPa)	0,2	0,3
Tensão de ruptura (MPa)	6,4	13

A Figura 4.19 exibe as curvas médias de tensão x deformação dos sistemas PHBV/AM (70/30), Ecoflex[®]/AM (70/30) e dos polímeros puros.

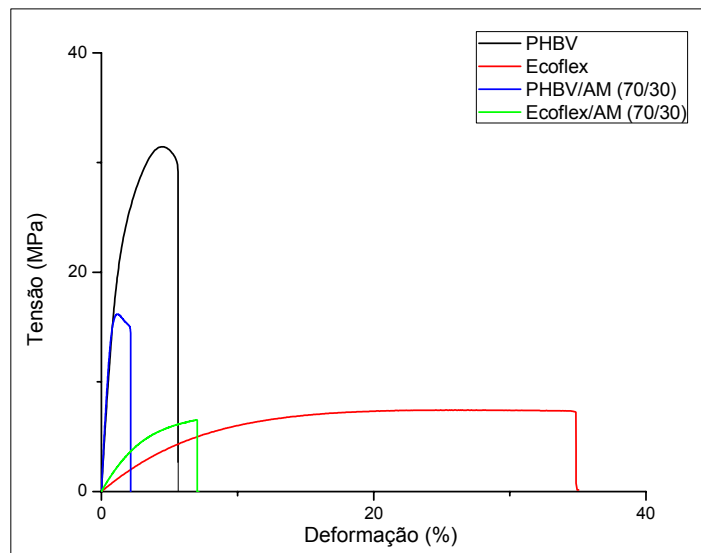


Figura 4.19 Curvas médias de tensão x deformação dos sistemas PHBV/AM (70/30), Ecoflex[®]/AM (70/30) e polímeros puros.

4.4.1.3 Sistemas PHBV/Ecoflex[®]/amidos

A Tabela 4.12 apresenta as propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) e (35/35/30) obtidas a partir do ensaio de tração.

Tabela 4.12 Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) e (35/35/30).

Propriedades Mecânicas	Composições Poliméricas	
	(49/21/30)	(35/35/30)
Módulo de elasticidade, em tração (GPa)	1,43 ± 0,02	0,92 ± 0,01
Tensão de escoamento, em tração (MPa)	11,3 ± 0,06	8,21 ± 0,10
Tensão na ruptura, em tração (MPa)	11,3 ± 0,06	8,21 ± 0,10
Deformação no ponto de escoamento (%)	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Deformação na ruptura, em tração (%)	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1

A partir da análise da Tabela 4.12 é possível observar que o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) apresenta maiores valores de módulo de elasticidade e tensão na ruptura, o que o torna mais rígido e resistente que o sistema contendo maior quantidade do copoliéster.

Os sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AMc e PHBV/Ecoflex[®]/AMA apresentaram resultados similares no ensaio de tração, como pode ser observado pela Tabela 4.13. O sistema PHBV/Ecoflex[®]/AMA apresentou valores de tensão de escoamento e tensão na ruptura levemente superiores quando comparado ao sistema PHBV/Ecoflex[®]/AMc.

A Tabela 4.13 exibe as propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30) obtidas a partir do ensaio de tração.

Tabela 4.13 Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30).

Propriedades mecânicas	Composições poliméricas	
	PHBV/Ecoflex [®] /AMc	PHBV/Ecoflex [®] /AMA
Módulo de elasticidade (GPa)	1,43 ± 0,01	1,51 ± 0,01
Tensão de escoamento (MPa)	11,10 ± 0,06	12,10 ± 0,12
Tensão na ruptura (MPa)	11,10 ± 0,05	12,10 ± 0,13
Deformação no escoamento (%)	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Deformação na ruptura (%)	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,2

A Figura 4.20 exibe as curvas tensão x deformação em tração de todos os sistemas poliméricos contendo amido.

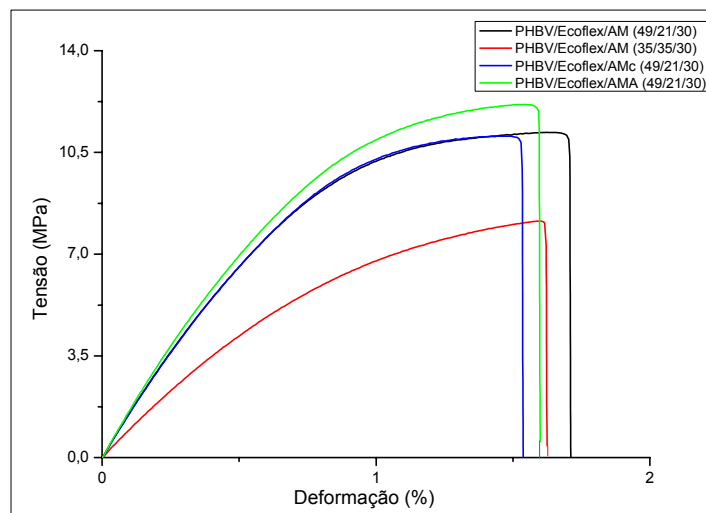


Figura 4.20 Curvas médias de tensão x deformação dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30 e 35/35/30), PHBV/Ecoflex[®]/AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30).

A partir da Figura 4.20 é possível notar que o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AMA apresentou-se mais resistente e mais rígido que os demais sistemas em estudo, confirmado pelos altos valores de tensão máxima e módulo de elasticidade, respectivamente. O sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (35/35/30) apresentou menores valores de módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, quando comparado aos demais sistemas

contendo diferentes tipos de amido. Isto pode ser explicado pelo fato deste sistema conter maior quantidade de Ecoflex[®].

4.4.2 Ensaio de impacto Izod, com entalhe.

O objetivo deste ensaio é medir a energia necessária para romper o corpo de prova injetado e entalhado. Este ensaio é comparativo e não foi considerado isoladamente como indicador da resistência mecânica dos materiais ensaiados. A Tabela 4.14 exibe o resultado do ensaio de impacto, Izod.

Tabela 4.14 Resultado do ensaio de impacto Izod, com entalhe.

Composições Poliméricas	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PHBV (100)	26,0 ± 1,6
Ecoflex [®] (100)	258,8 ± 19,4*
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	24,2 ± 0,9
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	27,0 ± 1,5
PHBV/AM (70/30)	23,7 ± 1,3
Ecoflex [®] /AM (70/30)	27,0 ± 1,7
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	24,6 ± 1,4
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	19,9 ± 0,8
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	25,5 ± 0,9
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	24,5 ± 0,4

* O Ecoflex[®] utilizado neste trabalho sofre quebra parcial durante o ensaio de impacto, mas o indicado pelo fabricante não quebra.

A partir dos dados da Tabela 4.14 observa-se que a adição de amido diminui levemente a resistência ao impacto do sistema PHBV/AM em relação do PHBV puro, tal fato pode ser atribuído à baixa adesão matriz/carga e a não ocorrência do mecanismo de molhamento, já discutidos no item 4.4.1.2 deste capítulo.

O aumento na concentração do copoliéster Ecoflex[®] aumenta a resistência ao impacto da blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50), sendo 11,6% mais tenaz que a blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30). O sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) é 14% mais tenaz que o sistema PHBV/AM (70/30). A blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50) e o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) apresentaram melhor desempenho em termos de resistência ao impacto.

Os sistemas PHBV/Ecoflex[®]/amidos na proporção 49/21/30 apresentaram valor de resistência ao impacto muito próximo ao valor da blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30), indicando que a adição de amido para estes sistemas não levou a uma diminuição na resistência ao impacto.

A partir dos resultados dos ensaios mecânicos discutidos nos itens 4.4.1 e 4.4.2 construíram-se gráficos comparativos do tipo radar para as blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30 e 50/50); sistemas PHBV/AM e Ecoflex[®]/AM (70/30); e sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM e PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30).

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 ilustram quais blendas e sistemas tiveram o melhor desempenho nos ensaios mecânicos.

A blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30) apresenta módulo de elasticidade igual a 1,14 GPa enquanto que o módulo da blenda (50/50) é 0,59 GPa. Logo, a relação entre elas é de 1 : 0,5 e por isso a blenda com maior quantidade de PHBV é mais rígida que a blenda contendo mais Ecoflex[®], conforme indica a Tabela 4.15 e a Figura 4.21. O mesmo raciocínio vale para as demais propriedades mecânicas e sistemas.

Tabela 4.15 Propriedades mecânicas das blendas PHBV/Ecoflex[®] (70/30) e (50/50) e a razão entre elas.

Propriedades mecânicas	Composições poliméricas		
	70/30	50/50	70/30 : 50/50
E (GPa)	1,14	0,59	1 : 0,5
σ de escoamento (MPa)	12,92	7,47	1 : 0,6
σ na ruptura (MPa)	13,2	7,46	1 : 0,6
ϵ no escoamento (%)	1,7	1,8	0,9 : 1
ϵ na ruptura (%)	1,8	2,0	0,9 : 1
Impacto (J/m)	24,2	27,0	0,9 : 1

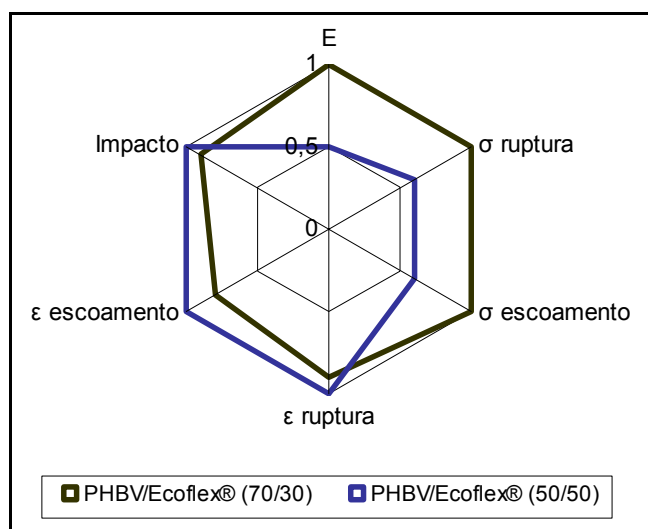


Figura 4.21 Gráfico comparativo do tipo radar para as blendas PHBV/Ecoflex® (70/30) e (50/50).

A partir da análise da Tabela 4.15 e da Figura 4.21 nota-se que a blenda PHBV/Ecoflex® (70/30) é mais rígida e resistente que a blenda 50/50 e que esta é mais dúctil e tenaz que a blenda contendo maior quantidade de PHBV.

Tabela 4.16 Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/AM (70/30) e Ecoflex®/AM (70/30) e a razão entre eles.

Propriedades mecânicas	Composições poliméricas		
	PHBV/AM	Ecoflex [®] /AM	PHBV/AM : Ecoflex/AM
E (GPa)	2,44	0,19	1 : 0,1
σ de escoamento (MPa)	16,2	6,42	1 : 0,4
σ na ruptura (MPa)	16,2	6,40	1 : 0,4
ϵ no escoamento (%)	1,2	6,6	0,2 : 1
ϵ na ruptura (%)	2,1	6,7	0,3 : 1
Impacto (J/m)	23,7	27,0	0,9 : 1

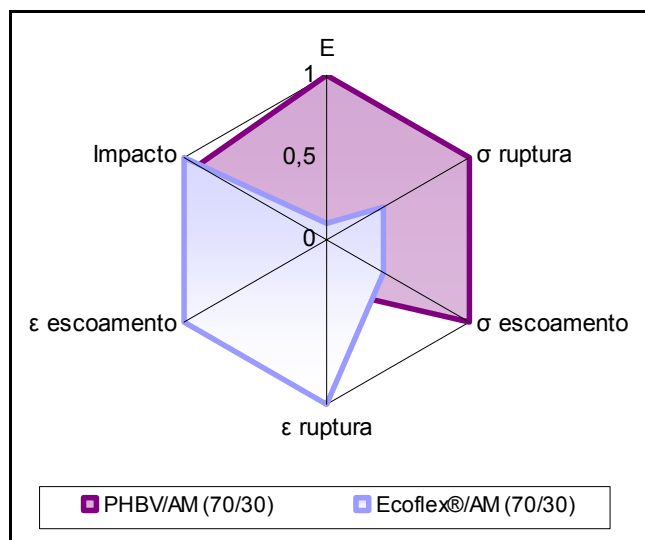


Figura 4.22 Gráfico comparativo do tipo radar para os sistemas PHBV/AM (70/30) e Ecoflex[®]/AM (70/30).

A partir da análise da Tabela 4.16 e da Figura 4.22 observa-se que o sistema PHBV/AM é mais rígido e resistente que o sistema Ecoflex[®]/AM, e que este é mais dúctil e tenaz que o sistema contendo PHBV.

Tabela 4.17 Propriedades mecânicas dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM e PHBV/Ecoflex[®]/AMA e a razão entre eles.

Propriedades mecânicas	Composições poliméricas		
	PHBV/Ecoflex [®] /AM	PHBV/Ecoflex [®] /AMA	PHBV/Ecoflex [®] /AM : PHBV/Ecoflex [®] /AMA
E (GPa)	1,51	1,43	1 : 0,9
σ escoamento (MPa)	12,10	11,3	1 : 0,9
σ ruptura (MPa)	12,10	11,3	1 : 0,9
ϵ escoamento (%)	1,5	1,6	0,9 : 1
ϵ ruptura (%)	1,7	1,8	0,9 : 1
Impacto (J/m)	24,5	24,6	0,9 : 1

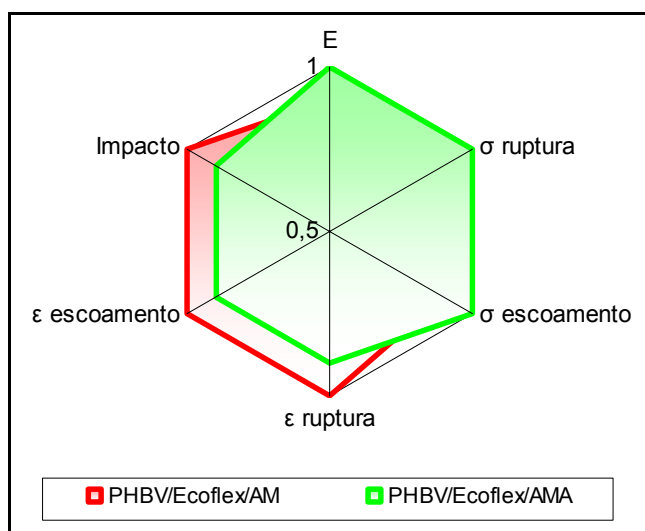


Figura 4.23 Gráfico comparativo do tipo radar para os sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30).

A partir da análise da Tabela 4.17 e da Figura 4.23 nota-se que o sistema contendo amido de mandioca é mais rígido e resistente que o sistema contendo amido de milho, e que este é mais dúctil e tenaz que o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AMA.

4.5 Ensaio de Biodegradação

As amostras biodegradadas foram avaliadas quanto ao aspecto visual, perda de massa, resistência ao impacto e ataque dos microorganismos (MEV).

4.5.1 Análise Visual

As blendas e sistemas poliméricos foram fotografados ao final de cada ensaio de biodegradação e as fotos são apresentadas a seguir.

A Figura 4.24 exhibe fotos comparativas do copoliéster Ecoflex[®] no tempo zero e 60 dias de ensaio de biodegradação.



Figura 4.24 Fotos do copoliéster Ecoflex[®] no tempo zero (a_0) e 60 dias de ensaio de biodegradação (a_{60}).

A partir da análise da Figura 4.24 é possível notar a fragilização do corpo de prova e a mudança de coloração ao final dos 60 dias, indicando início da biodegradação. É possível notar a presença de pigmentos vermelhos não removíveis, nem mesmo com lavagem profunda, conforme corpo de prova número 1 da Figura 4.24 (a_{60}). Este mesmo resultado foi observado por Frank, H. K. [50] no qual o fungo *Serratia marcescens* colonizou garrafas de leite feitas de polímeros sintéticos, tornando-as vermelhas.

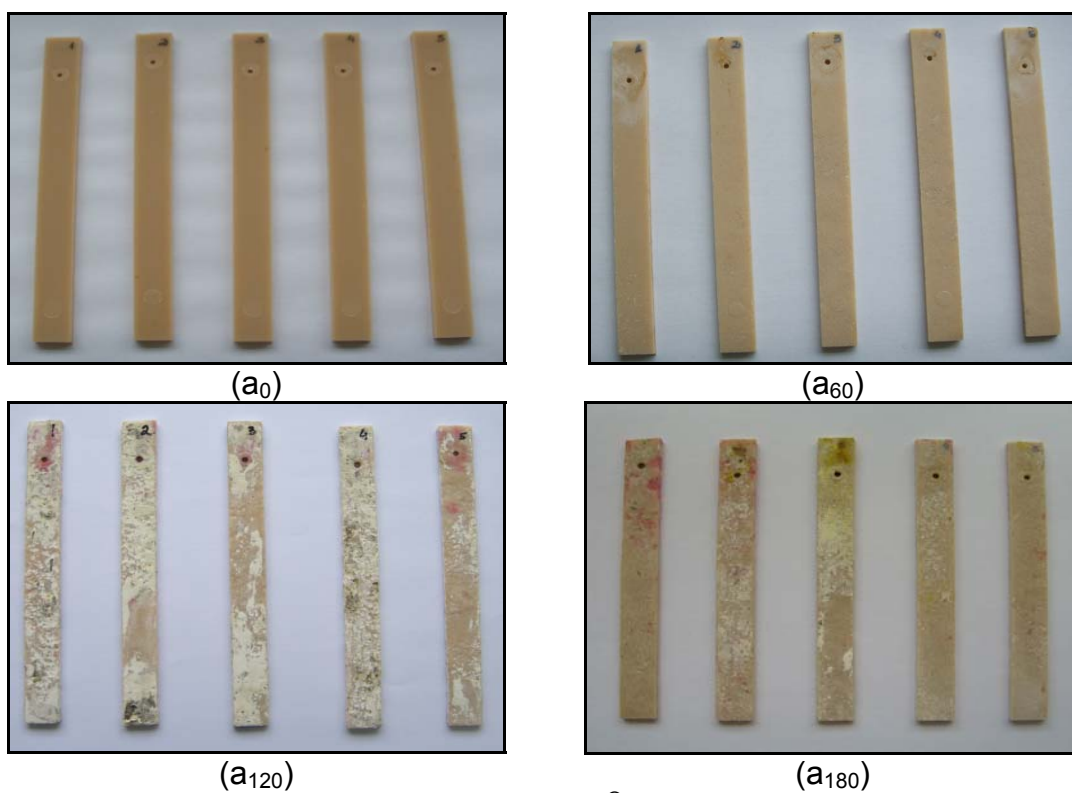


Figura 4.25 Fotos da blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30) no tempo zero (a₀), a 60 (a₆₀), 120 (a₁₂₀) e 180 (a₁₈₀) dias de ensaio de biodegradação.

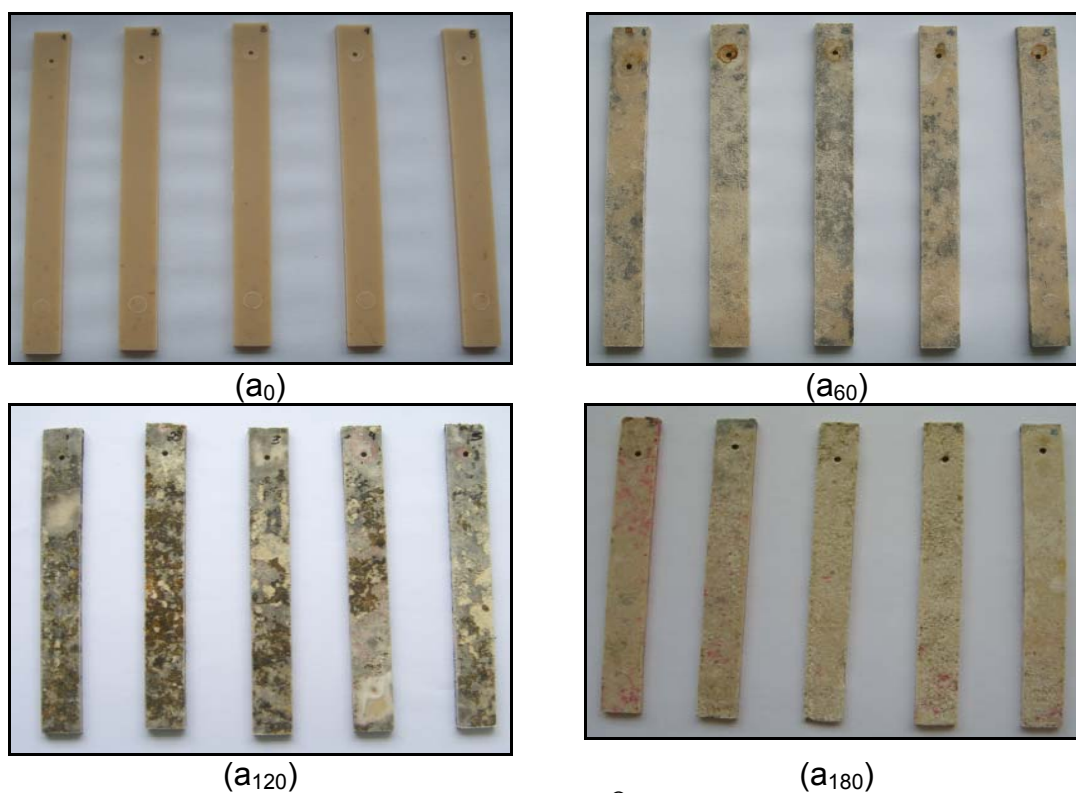


Figura 4.26 Fotos da blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50) no tempo zero (a₀), a 60 (a₆₀), 120 (a₁₂₀) e 180 (a₁₈₀) dias de ensaio de biodegradação.

A blenda contendo maior quantidade de copoliéster mostrou a presença de colônia de microorganismos (coloração marrom escura) em todos os ensaios, enquanto que a blenda 70/30 só foi apresentar a partir do ensaio de 120 dias. A blenda 50/50 parece ter sido mais degradada, provavelmente por conter maior quantidade de Ecoflex[®] que se mostrou instável neste trabalho. Ambas as blendas também foram degradadas por fungos capazes de produzir pigmentos vermelhos, conforme Figuras 4.25 (a₁₂₀) e (a₁₈₀) e 4.26 (a₁₈₀).

A partir da análise das Figuras 4.27 e 4.28 nota-se que o sistema PHBV/AM (70/30) apresentou um processo degradativo mais homogêneo que o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30), pois aquele foi sendo deteriorado com o passar do tempo, enquanto que o sistema composto por Ecoflex[®] apresentou fragmentos no ensaio de 60 dias ao passo que aos 120 dias de ensaio os corpos de prova estavam bem degradados, mas sem fragmentos, conforme Figura 4.28 (a₆₀), (a₁₂₀) e (a₁₈₀). Este efeito pode ser novamente justificado pela instabilidade do Ecoflex[®] durante a realização deste trabalho. O sistema Ecoflex[®]/AM foi severamente degradado ao fim dos 180 dias, restando apenas pequenos fragmentos que se desfaziam ao serem manuseados.

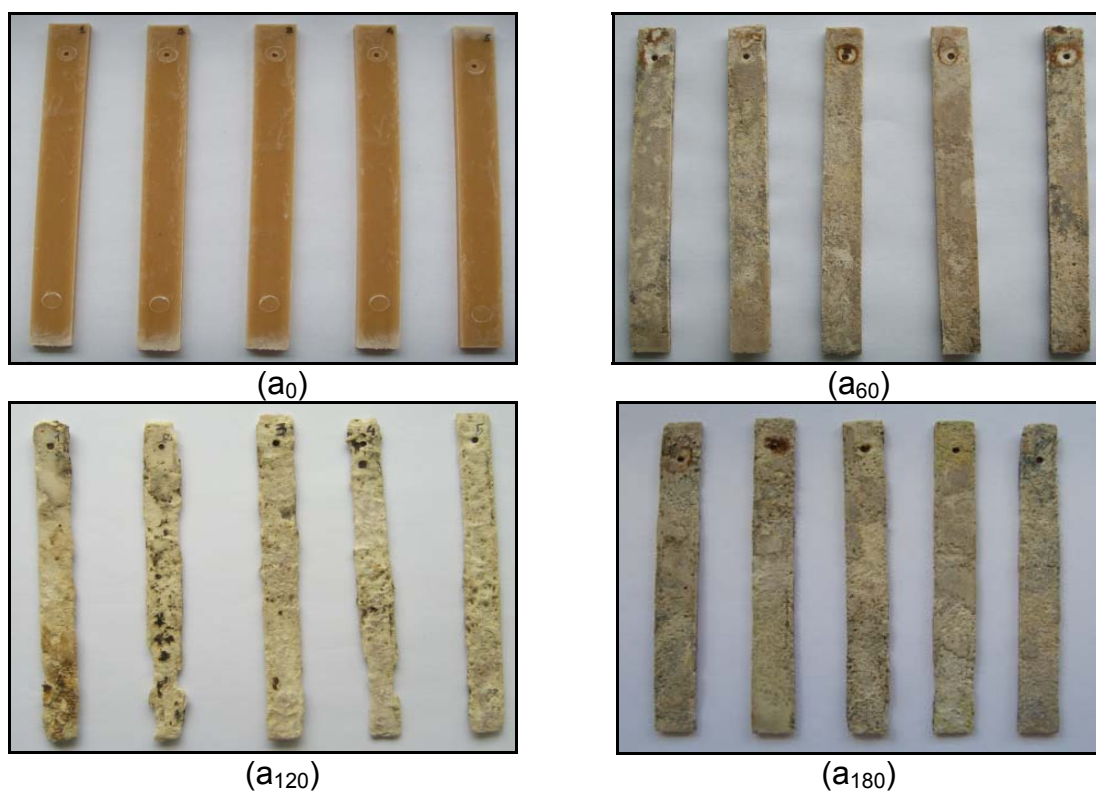


Figura 4.27 Fotos do sistema PHBV/AM (70/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.

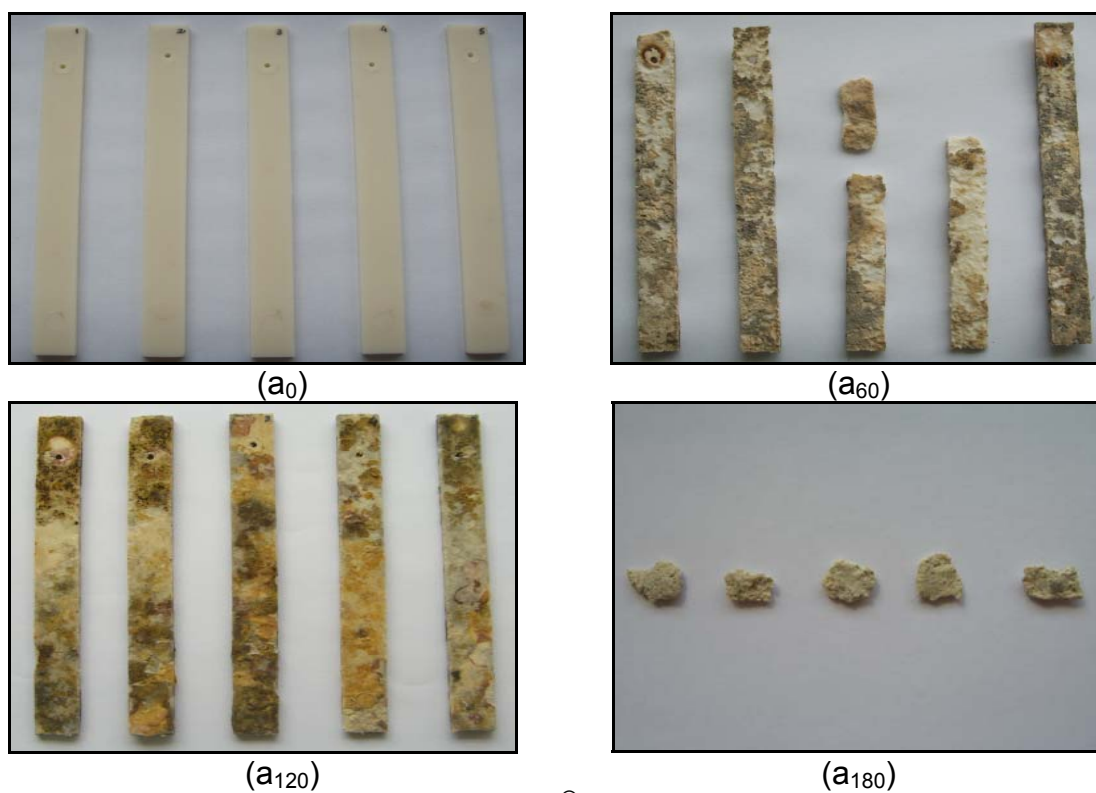


Figura 4.28 Fotos do sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.

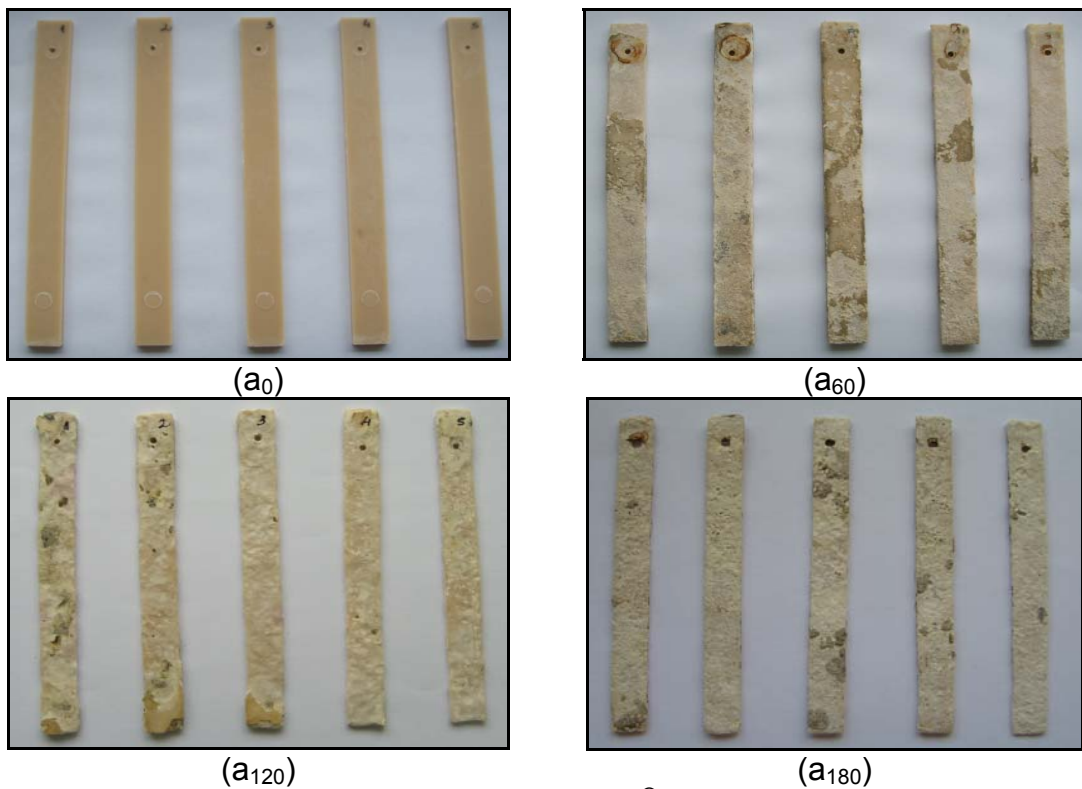


Figura 4.29 Fotos do sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.

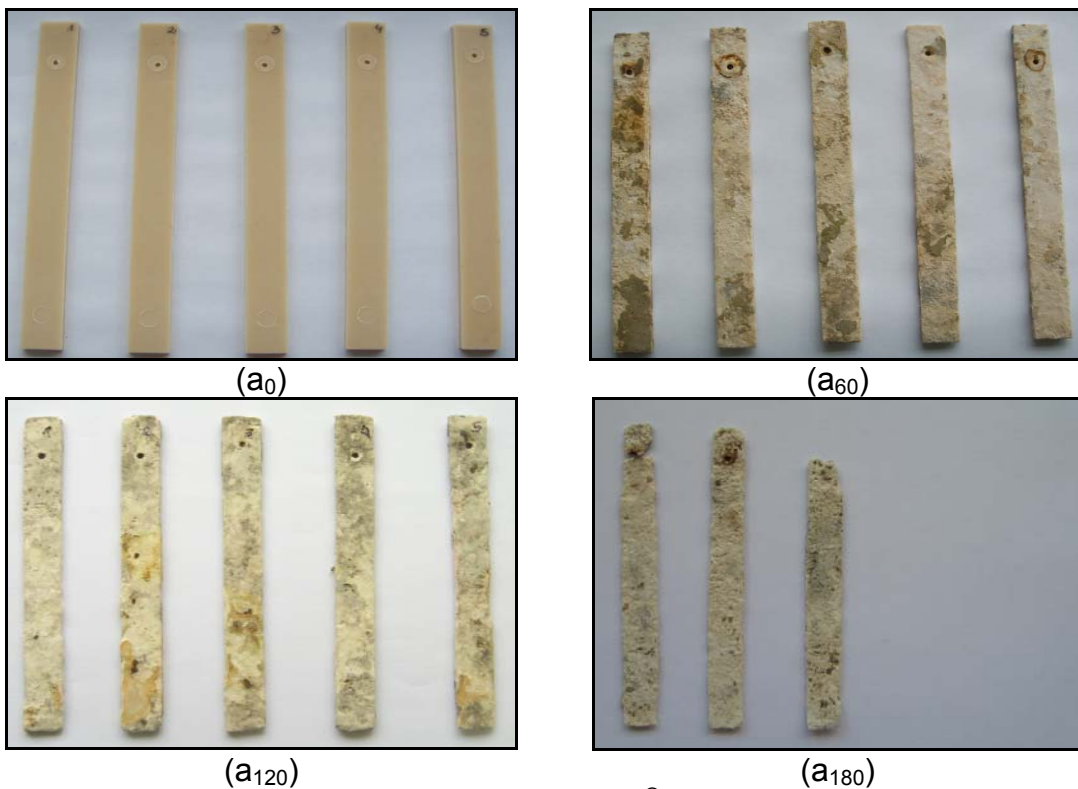


Figura 4.30 Fotos do sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (35/35/30) no tempo zero (a_0), a 60 (a_{60}), 120 (a_{120}) e 180 (a_{180}) dias de ensaio de biodegradação.

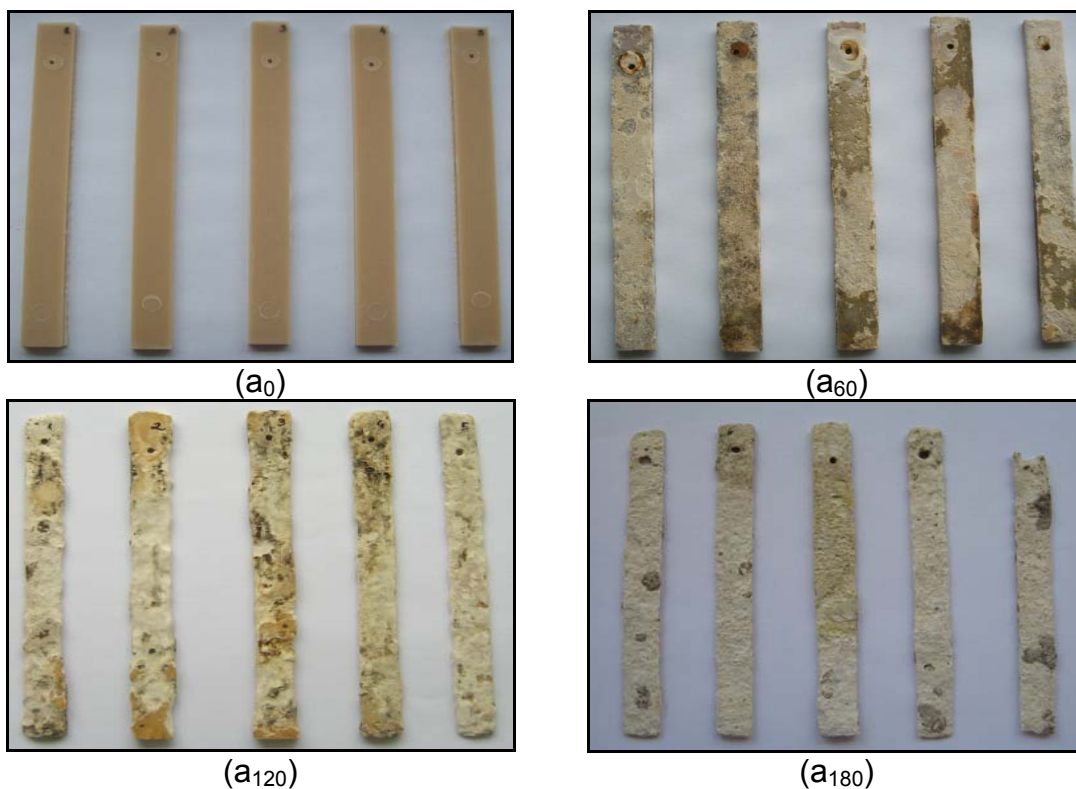


Figura 4.31 Fotos do sistema PHBV/Ecoflex®/AMc (49/21/30) no tempo zero (a₀), 60 (a₆₀), 120 (a₁₂₀) e 180 (a₁₈₀) dias de ensaio de biodegradação.

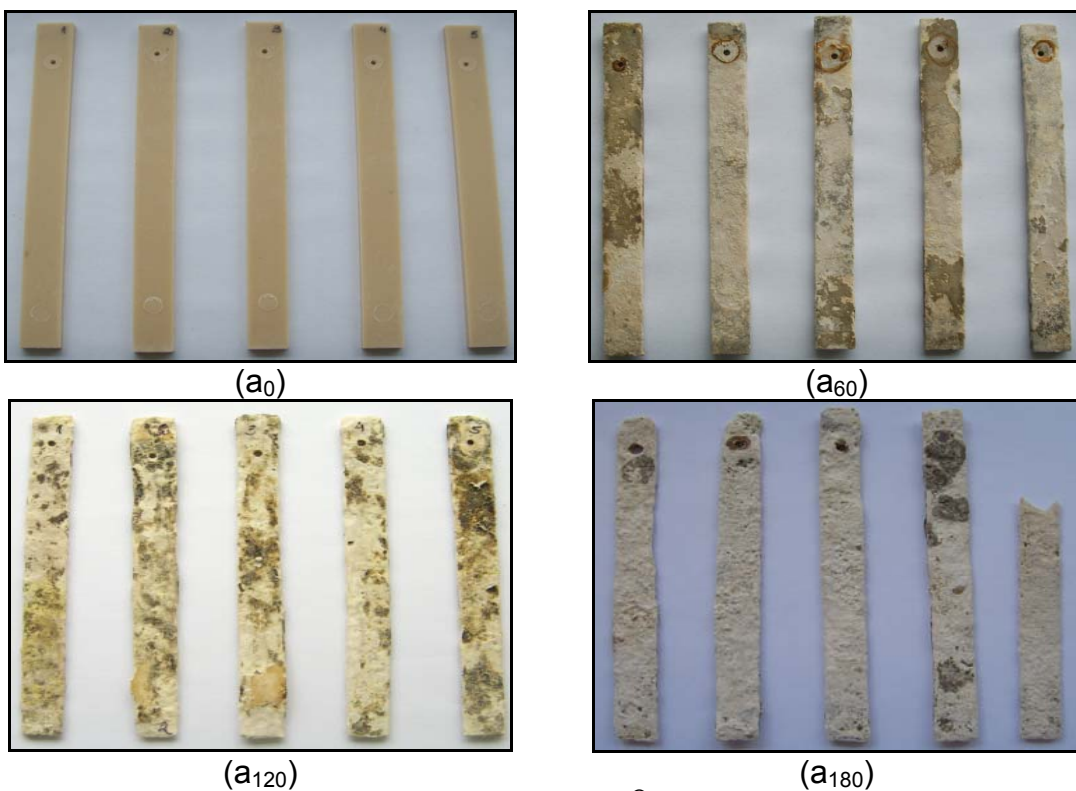


Figura 4.32 Fotos do sistema PHBV/Ecoflex®/AMA (49/21/30) no tempo zero (a₀), a 60 (a₆₀), 120 (a₁₂₀) e 180 (a₁₈₀) dias de ensaio de biodegradação.

Analisando as Figura 4.29, 4.31 e 4.32 observa-se que os diversos sistemas contendo amido foram bastante degradados com o passar dos dias e que os sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AMc e PHBV/Ecoflex[®]/AMA foram mais atacados pelos microorganismos que o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM. O sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (35/35/30) foi bastante degradado provavelmente por conter maior quantidade do copoliéster, conforme Figura 4.30.

4.5.2 Ensaio de Perda de Massa

A Tabela 4.18 exibe os valores de perda de massa para as blendas e sistemas poliméricos após 60, 120 e 180 dias de ensaio de biodegradação.

Tabela 4.18 Resultado do ensaio de perda de massa.

Composições Poliméricas	Perda de massa (%)		
	60 dias	120 dias	180 dias
PHBV	1,8 ± 1,1	4,6 ± 0,9	
Ecoflex [®]	5,3 ± 0,2		
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	5,2 ± 0,1	24,1 ± 0,1	15,3 ± 0,1*
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	5,2 ± 0,1	8,8 ± 0,1	14,9 ± 0,2
PHBV/AM (70/30)	5,6 ± 0,1	48,5 ± 0,2	30,4 ± 0,2*
Ecoflex [®] /AM (70/30)	6,0 ± 0,3	10,5 ± 0,1	97,9
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	5,7 ± 0,2	40,4 ± 0,1	53,4 ± 0,1
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	5,8 ± 0,2	21,7 ± 0,1	62,9 ± 0,2
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	5,7 ± 0,2	42,6 ± 0,2	59,1 ± 0,4
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	5,8 ± 0,2	44,0 ± 0,3	63,4 ± 0,4

* Resultados experimentais não esperados

Analisando a Tabela 4.18 nota-se que as blendas e sistemas poliméricos contendo 70% de PHBV não apresentaram o resultado esperado no ensaio de biodegradação após 180 dias em contato com o solo. Isso ocorreu, provavelmente, devido a dois fatores: utilização de um solo com baixa atividade

microbiológica e baixa umidade por ter sido aberto dois meses antes do início do ensaio, e mudança do dispositivo do ensaio de biodegradação de 180 dias para um ambiente com temperatura mais elevada que diminuiu a umidade do solo e inibiu a ação dos fungos. Aqui fica evidente a sensibilidade dos microorganismos a variações ambientais. Por outro lado, essa mudança de ambiente parece ter sido favorável à degradação do Ecoflex[®], confirmada pela degradação quase que total do sistema Ecoflex[®]/AM.

Segundo um estudo realizado por Imam S.H. et al [51] o sistema PHBV/AM 70/30 (12%HV) apresentou 25% de perda de massa em 125 dias em biodegradação em solo, sendo que o amido contribuiu com 2/3 desta perda. Nesta dissertação de mestrado, o mesmo sistema apresentou perda de massa de aproximadamente 49% em 120 dias.

A partir da Tabela 4.18 é possível notar que os sistemas contendo PHBV, Ecoflex[®] e amidos foram bastante degradados ao final dos 180 dias, com perda de aproximadamente 60% de sua massa. Parece ter havido uma preferência dos microorganismos pelo amido de mandioca, visto que a perda de massa do sistema PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30) é levemente superior aos demais sistemas. A partir dos resultados de perda de massa, pode-se afirmar que houve uma ordem de preferência dos microorganismos em função do tipo de amido: AMA > AMc > AM.

A blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50) e o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) tendem a aumentar a perda de massa com o passar do tempo, conforme a Figura 4.33.

Todos os sistemas contendo PHBV, Ecoflex[®] e amidos nas proporções 49/21/30 e 35/35/30 tendem a aumentar a perda de massa com o passar do tempo, conforme Figura 4.34.

As Figuras 4.33 e 4.34 ilustram o tempo de biodegradação x perda de massa para as blendas e sistemas poliméricos em 60,120 e 180 dias em contato com o solo.

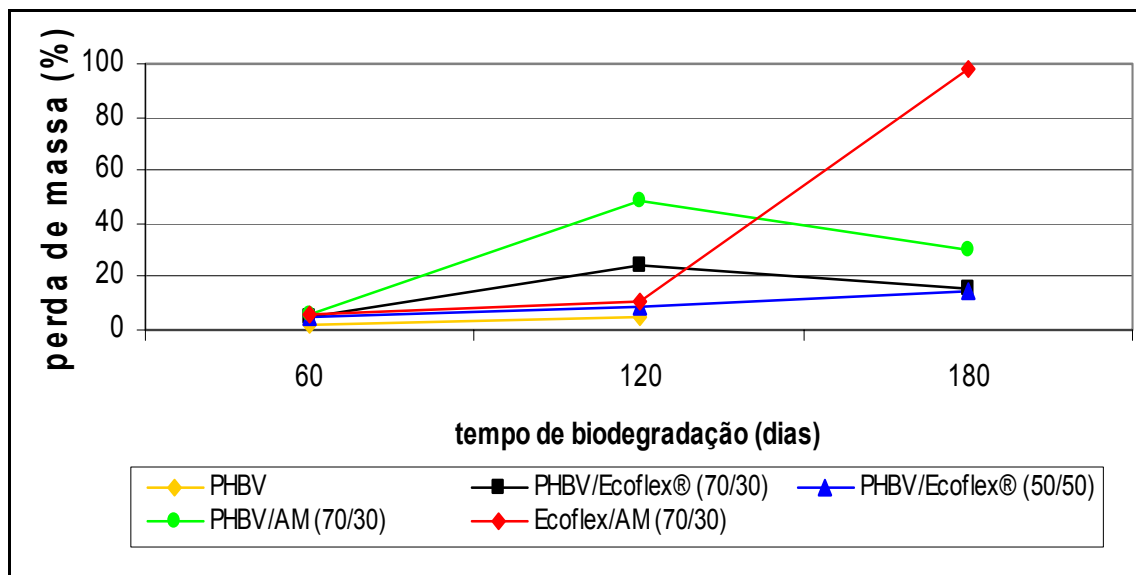


Figura 4.33 Tempo de biodegradação x Perda de massa para blendas PHBV/Ecoflex® e sistemas PHBV/AM e Ecoflex®/AM.

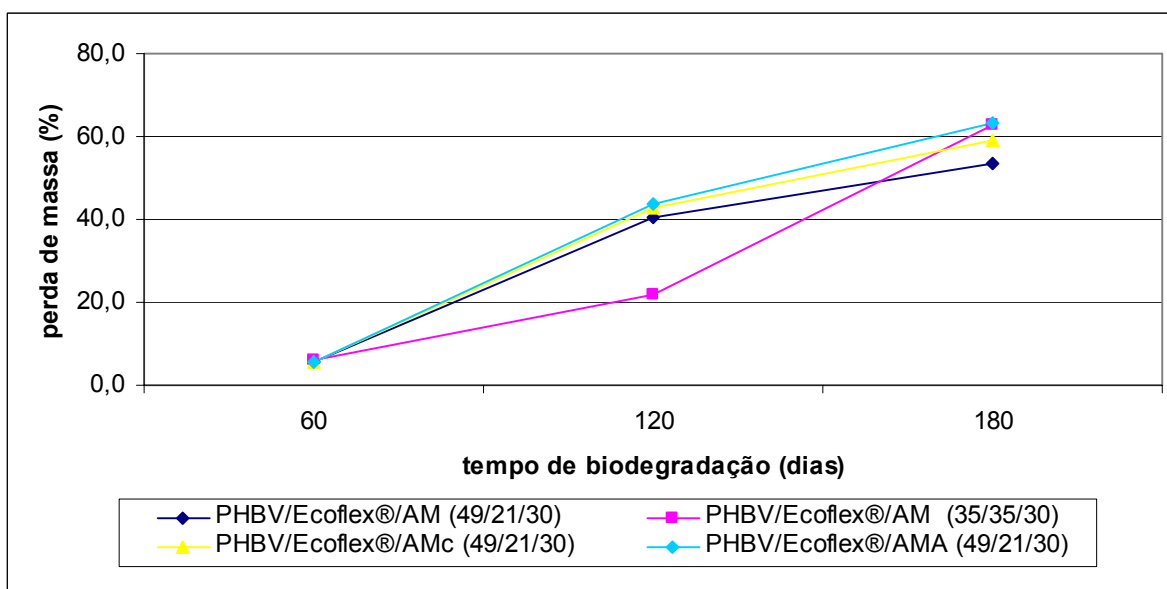


Figura 4.34 Tempo de biodegradação x Perda de massa para sistemas PHBV/Ecoflex®/amidos.

4.5.3 Ensaio de impacto Izod, com entalhe

A Tabela 4.19 exibe os resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe para os corpos de prova no tempo zero, 60, 120 e 180 dias após o ensaio de biodegradação. Vale mencionar que algumas composições apresentaram corpos de prova muito deteriorados a 120 e 180 dias, o que impediu a realização do entalhe.

Tabela 4.19 Resultado do ensaio de impacto Izod, com entalhe.

Composições Poliméricas	Resistência ao Impacto (J/m)			
	Tempo zero	60 dias	120 dias	180 dias
PHBV/Ecoflex [®] (70/30)	24,2 ± 0,9	21,2 ± 3,7	15,4 ± 3,1	15,6 ± 2,9
PHBV/Ecoflex [®] (50/50)	27,0 ± 1,5	18,4 ± 2,1	13,9 ± 1,6	13,5 ± 2,8
PHBV/AM (70/30)	23,7 ± 1,3	19,2 ± 1,8	12,2 ± 3,5	17,9 ± 4,9
Ecoflex [®] /AM (70/30)	27,0 ± 1,7	15,9 ± 4,7	18,2 ± 1,2	---
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	24,6 ± 1,4	20,0 ± 2,1	12,0 ± 2,8	8,9 ± 1,1
PHBV/Ecoflex [®] /AM (35/35/30)	19,9 ± 0,8	14,8 ± 2,4	10,8 ± 1,4	6,1 ± 1,2
PHBV/Ecoflex [®] /AMc (49/21/30)	25,5 ± 0,9	16,1 ± 1,9	10,7 ± 1,8	10,2 ± 1,8
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	24,5 ± 0,4	15,6 ± 2,1	11,7 ± 3,6	7,8 ± 1,8

Durante o processo de biodegradação a superfície e o interior dos corpos de prova ficam repletos de vazios, facilitando a propagação de trincas e diminuindo as propriedades mecânicas [52].

Comparando-se os valores de resistência ao impacto para as blendas PHBV/Ecoflex[®] a 120 e 180 dias após o ensaio de biodegradação pode-se concluir que os valores de resistência ao impacto mantiveram-se praticamente constantes, provavelmente devido aos fatores sugeridos no item 4.6.2 deste capítulo que são: utilização de um solo com baixa atividade microbológica e

mudança do dispositivo do ensaio de biodegradação de 180 dias para um ambiente com maior temperatura. O sistema Ecoflex[®]/AM foi severamente degradado não restando corpos de prova para a realização do ensaio de impacto.

Comparando-se os diversos sistemas contendo PHBV, Ecoflex[®] e amidos na proporção 49/21/30 pode-se concluir que o sistema contendo AMA apresentou-se menos tenaz após os ensaios de biodegradação.

As Figuras 4.35 e 4.36 ilustram o tempo de biodegradação x resistência ao impacto para as blendas e sistemas poliméricos no tempo zero, 60,120 e 180 dias em contato com o solo.

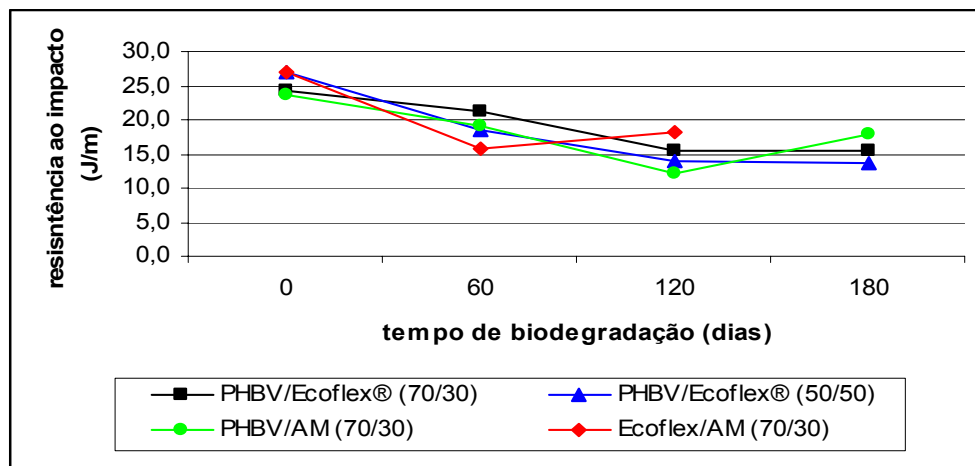


Figura 4.35 Tempo de biodegradação x Resistência ao impacto para blendas PHBV/Ecoflex[®] e sistemas PHBV/AM e Ecoflex[®]/AM.

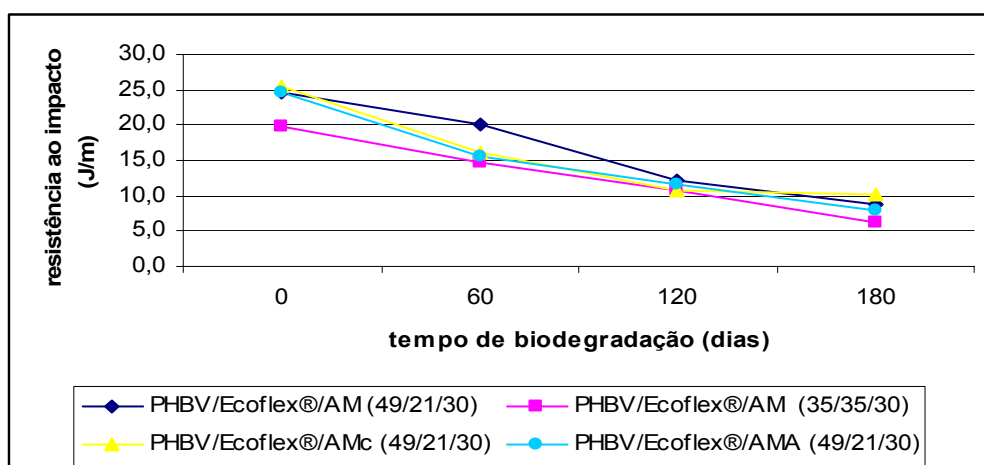


Figura 4.36 Tempo de biodegradação x Resistência ao impacto para sistemas PHBV/Ecoflex[®]/amidos.

Os sistemas contendo PHBV, Ecoflex[®] e amidos, nas proporções 49/21/30 e 35/35/30, tendem a diminuir a resistência ao impacto com o passar dos dias em contato com o solo, conforme Figura 4.36.

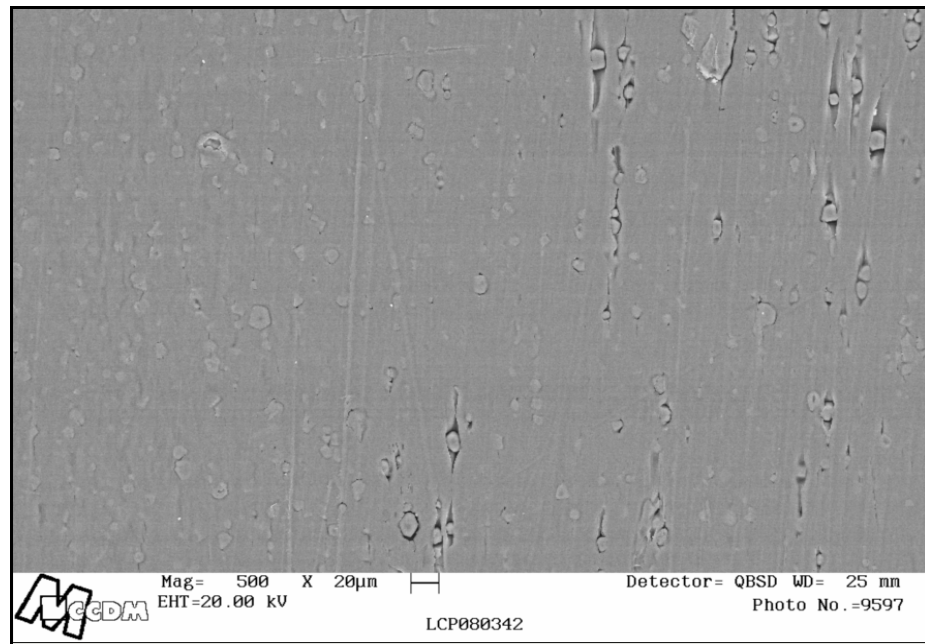
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O intuito desta técnica consiste em avaliar o ataque dos microorganismos na superfície do corpo de prova, além de observar aspectos morfológicos como miscibilidade e porosidade. Este ensaio foi realizado para os sistemas PHBV/AM (70/30), Ecoflex[®]/AM (70/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30), antes e após o ensaio de biodegradação.

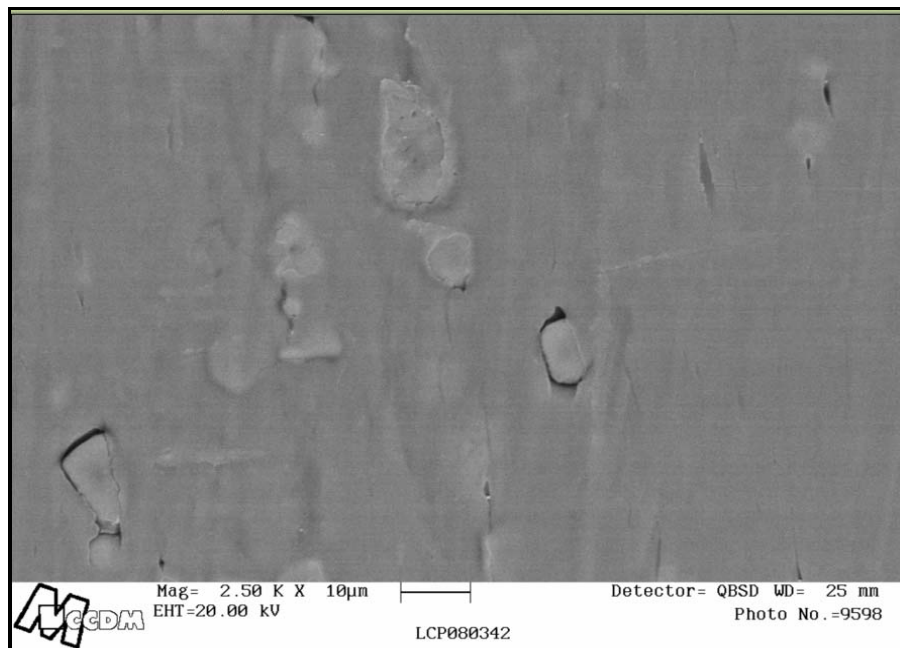
4.6.1 MEV realizado antes do ensaio de biodegradação

Analisando as micrografias obtidas por MEV na Figura 4.37 e 4.38 é possível notar a uma boa dispersão dos grânulos de amido na matriz polimérica, embora tenha havido a formação de aglomerados de amido e vazios. Estes aglomerados são formados naturalmente pela carga impedindo que a matriz a envolva completamente, concentrando tensões e reduzindo as propriedades mecânicas.

A Figura 4.37 exhibe as micrografias em diferentes aumentos para o sistema PHBV/AM (70/30) antes do ensaio de biodegradação.



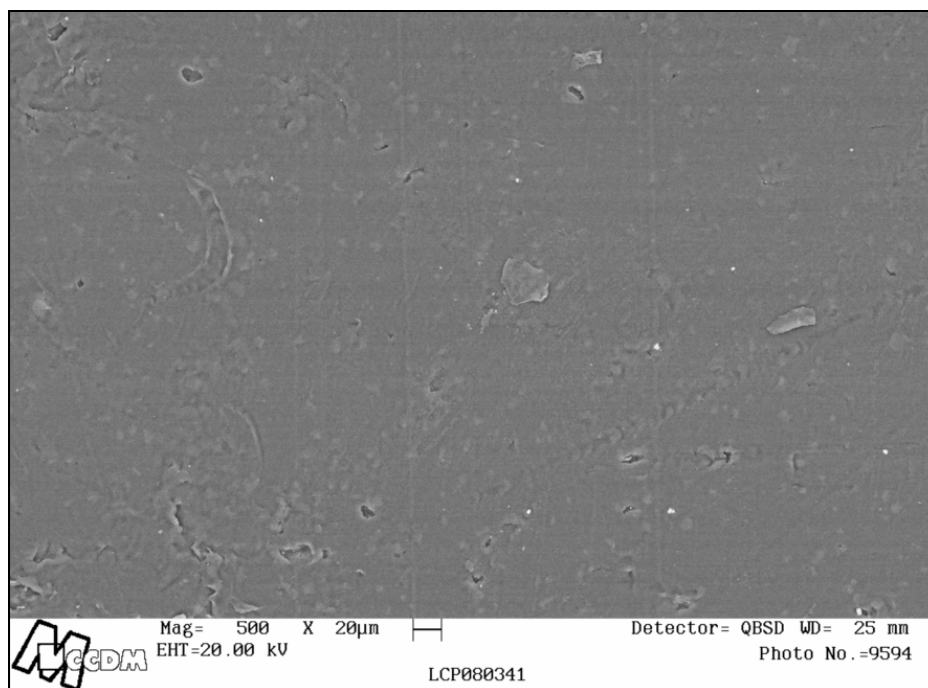
(a)



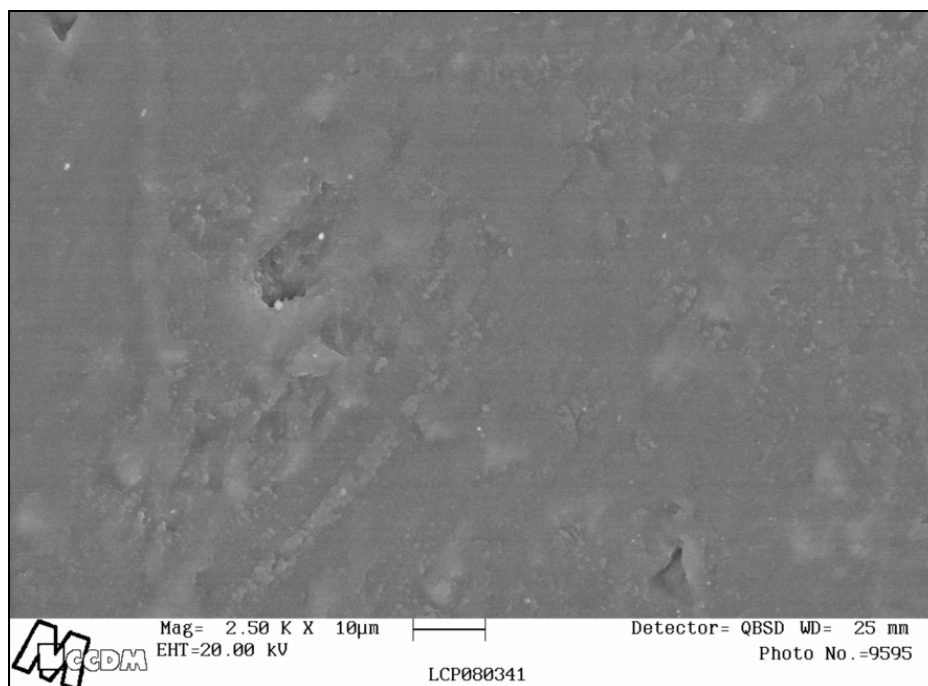
(b)

Figura 4.37 Micrografias do sistema PHBV/AM (70/30) antes do ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.

A Figura 4.38 exibe as micrografias em diferentes aumentos para o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) antes do ensaio de biodegradação.



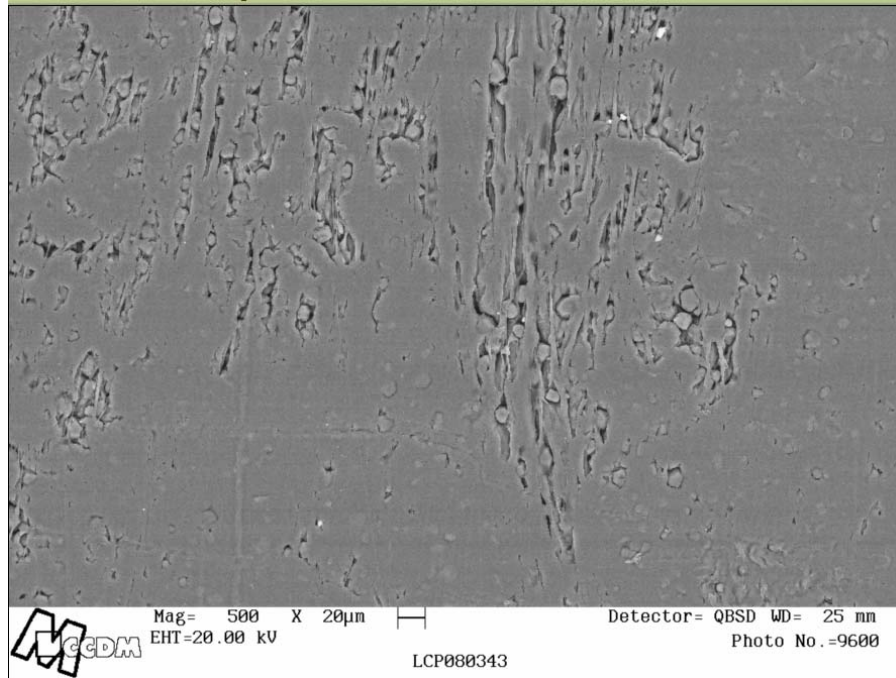
(a)



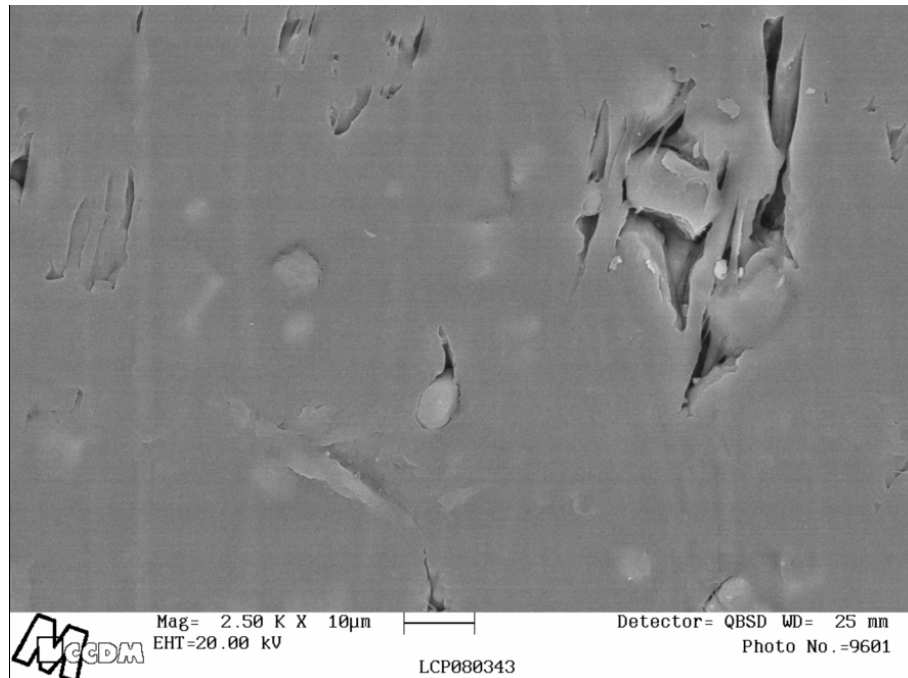
(b)

Figura 4.38 Micrografias do sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) antes do ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.

A Figura 4.39 exibe as micrografias em diferentes aumentos para o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30), antes do ensaio de biodegradação.



(a)



(b)

Figura 4.39 Micrografias do sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) antes do ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.

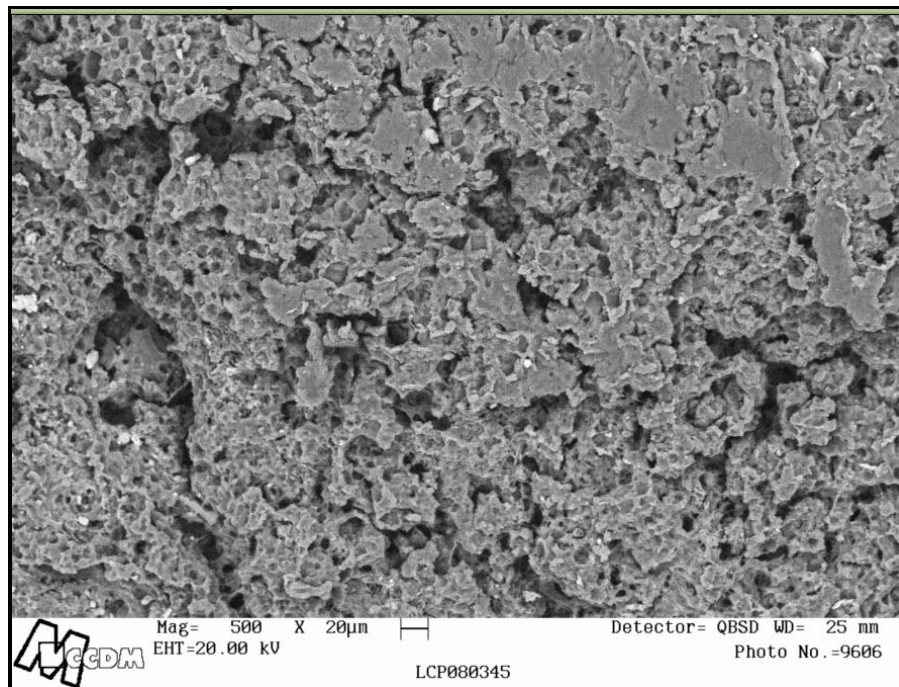
A partir da análise das micrografias mostradas na Figura 4.39 nota-se que houve aleatoriedade na distribuição do amido e o sistema apresenta mais aglomerados e vazios que os sistemas exibidos anteriormente (Figuras 4.37 e 4.38). No sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) não é possível distinguir os polímeros PHBV e Ecoflex[®].

A análise das diversas micrografias aqui apresentadas comprova a dificuldade em se dispersar o amido na matriz polimérica. Fato este comprovado por tubetes feitos a partir do Ecobras[®] (sistema Ecoflex/AM 50/50) em que aglomerados de amido são visíveis a olho nu.

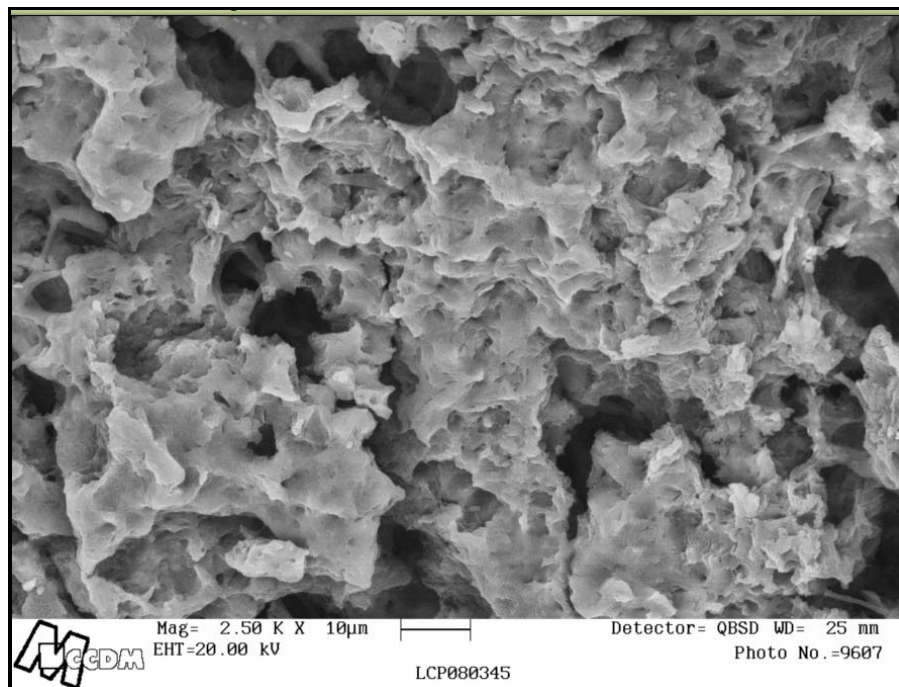
4.6.2 MEV realizado após o ensaio de biodegradação

A partir da análise das micrografias exibidas na Figura 4.40 é possível notar que os microorganismos atacaram tanto a fase dispersa quanto a matriz, restando apenas alguns grânulos de amido, círculos brancos visíveis na Figura 4.40 (a).

A Figura 4.40 exibe as micrografias em diferentes aumentos para o sistema PHBV/AM (70/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação.



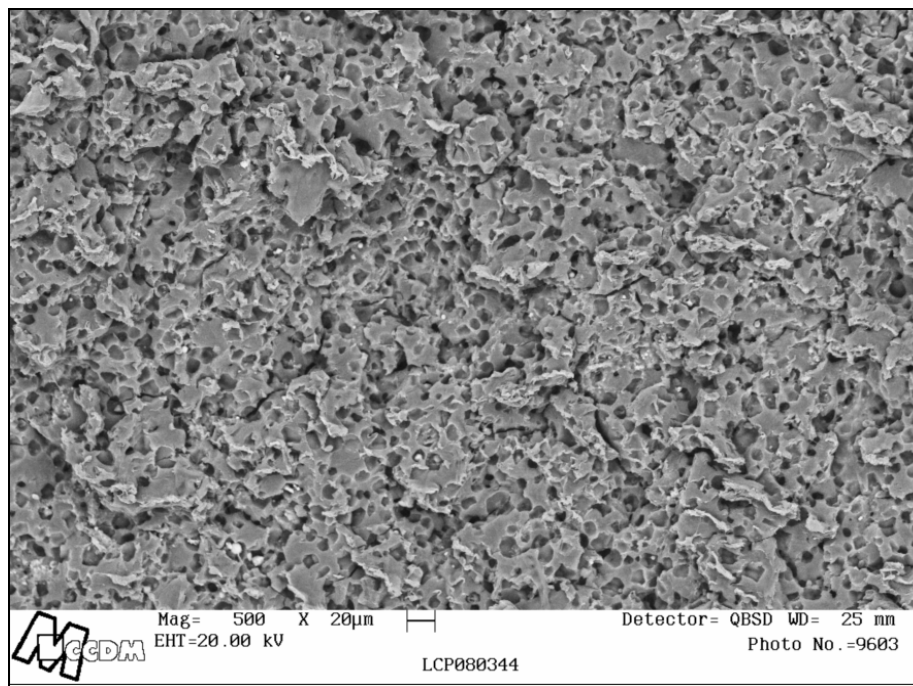
(a)



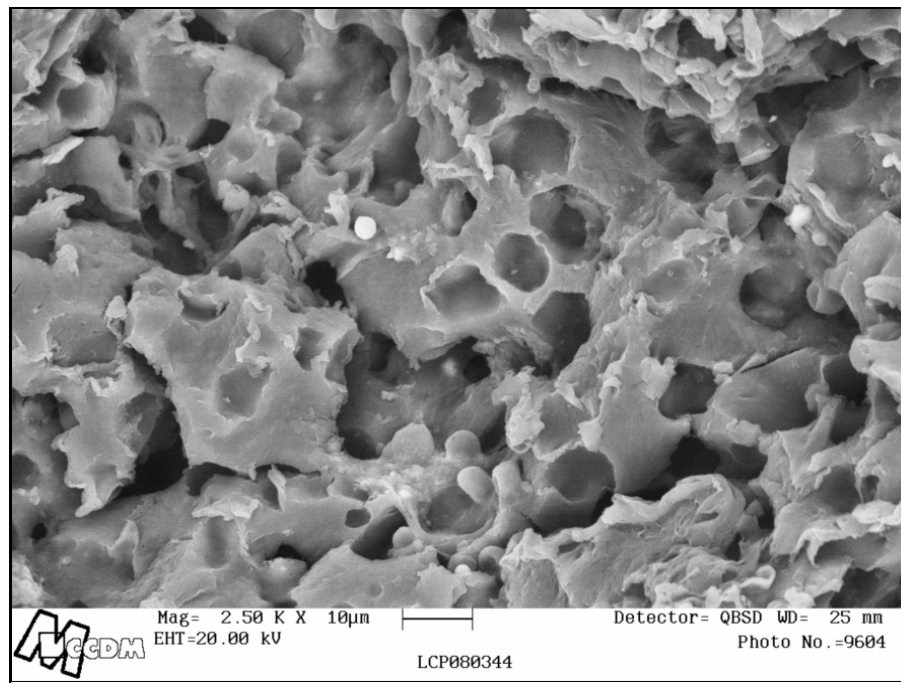
(b)

Figura 4.40 Micrografias do sistema PHBV/AM (70/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.

A Figura 4.41 exibe as micrografias em diferentes aumentos para o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação.



(a)



(b)

Figura 4.41 Micrografias do sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.

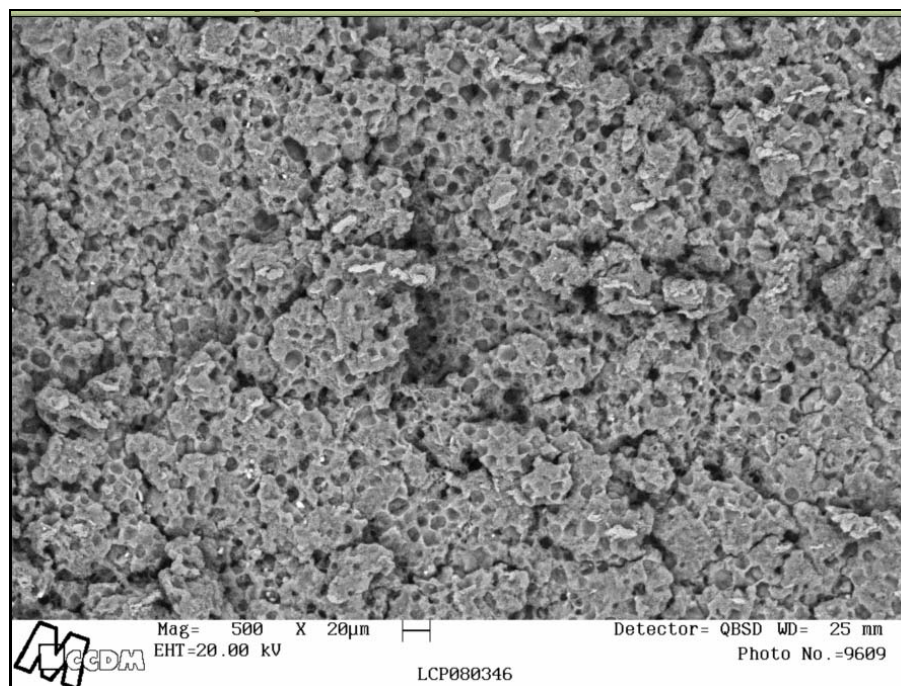
Analisando as micrografias da Figura 4.41 nota-se que este sistema sofreu um processo de decomposição mais homogêneo em comparação com o sistema PHBV/AM. Os microorganismos atacaram majoritariamente o amido e minoritariamente a matriz (Ecoflex[®]) que se encontra em processo de decomposição, pois apresenta uma superfície rugosa quando comparada ao tempo zero.

Wang, Y. W. et al. [53] sugerem que a morfologia da superfície influencia na degradação polimérica. Segundo os autores, quando a biodegradação começa, vazios na superfície facilitam o contato entre as enzimas e as cadeias poliméricas e que com o tempo estes vazios vão aumentando e, conseqüentemente, levando a uma maior biodegradação. Em uma superfície lisa como a do Ecoflex[®] este processo é mais difícil.

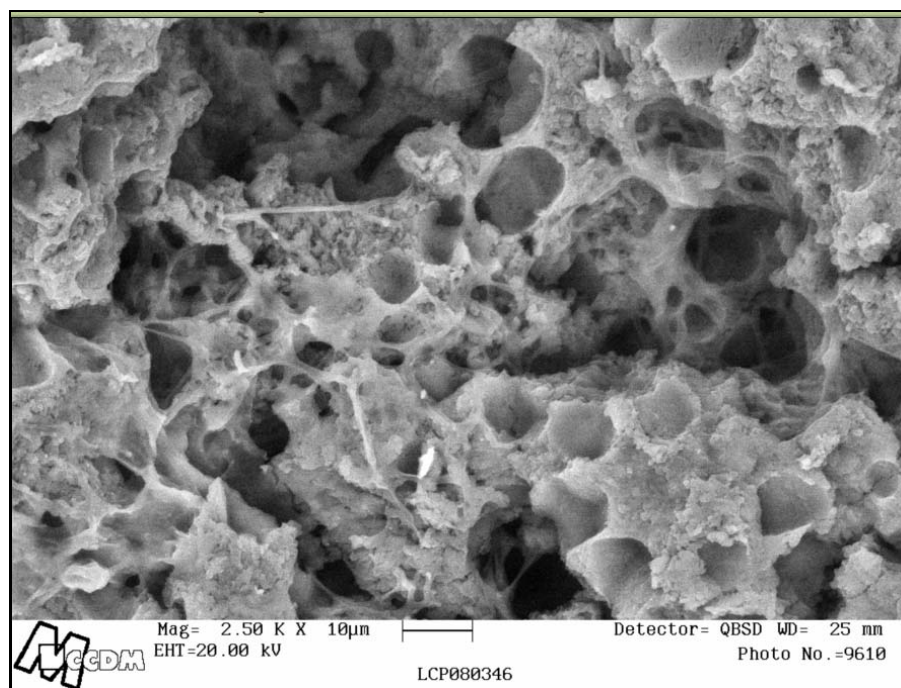
Mediante as micrografias das Figuras 4.40 e 4.41 nota-se que o PHBV e o amido foram intensamente degradados e que o Ecoflex[®] encontra-se em processo de decomposição. O sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM exibe degradação similar àquela sofrida pelo sistema PHBV/AM (Figura 4.40).

Iovino, R. et al. e Tudarochi, N. et al. [47, 54] observaram o abundante crescimento de microorganismos sobre a superfície da amostra após o ensaio de biodegradação. Este mesmo efeito pode ser visualizado na micrografia da Figura 4.42 (b). É possível que os demais sistemas também apresentassem suas superfícies cobertas pelos microorganismos, mas estes podem ter sido removidos durante a lavagem.

A Figura 4.42 exibe as micrografias em diferentes aumentos para o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação.



(a)



(b)

Figura 4.42 Micrografias do sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) 60 dias após o ensaio de biodegradação, com aumento de: (a) 500X e (b) 2500X.

4.7 Método alternativo para a obtenção de blendas e sistemas poliméricos

O processo de pré-mistura e extrusão das blendas e sistemas poliméricos (aqui chamado de método convencional) não foi adequado devido à falta de homogeneidade dos produtos obtidos e má distribuição dos constituintes, observado pelo ensaio de termogravimetria (TG). Para melhorar a incorporação entre os polímeros constituintes dos sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30) foi utilizado um método alternativo que inclui secagem e mistura intensivas. Os amidos foram secos a 100°C durante 24 horas em uma estufa com circulação de ar e após a secagem foram imediatamente misturados ao PHBV em um misturador alta rotação, do tipo Henschel, conforme Figura 4.43. Este misturador é um recipiente de parede circular que contém em seu interior pás que giram em alta velocidade, jogando os pós contra as paredes, aumentando a temperatura devido à fricção.



Figura 4.43 Misturador de alta rotação, Henschel.

O produto obtido foi hermeticamente fechado até a extrusão, onde foi pré-misturado ao Ecoflex[®]. Os grânulos foram levados à estufa com circulação de ar até a secagem completa. As caracterizações mecânicas e térmicas foram realizadas após 72 horas do término dos processos de extrusão e injeção.

As Tabelas 4.20 e 4.21 exibem as condições de extrusão para os sistemas poliméricos PHBV/Ecoflex[®]/AM e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30) durante aplicação do método alternativo.

Tabela 4.20 Temperatura de extrusão durante a aplicação do método alternativo.

Composições Poliméricas	Temperatura (°C)											
	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z10	Z11	Z12
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	08 9	10 4	16 6	16 3	15 4	14 1	13 5	13 7	12 7	12 9	17 1	041
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	08 9	10 4	16 8	16 4	15 2	13 4	13 1	12 8	13 4	12 0	17 0	040

Tabela 4.21 Condições de extrusão durante aplicação do método alternativo.

Sistemas Poliméricos	T fundido(°C)	Torque (%)	V rosca (rpm)
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	150	50	170
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	150	66	206

As Tabelas 4.22 e 4.23 exibem as condições de injeção e os perfis de temperatura, respectivamente, durante a aplicação do método alternativo. Vale mencionar que as condições de injeção utilizadas neste método foram idênticas aquelas utilizadas durante o método convencional.

Tabela 4.22 Condições de injeção durante aplicação do método alternativo.

Composições Poliméricas	P injeção (bar)	V injeção (cm/s)	P recalque (bar)	t recalque (s)	t resfriamento (s)	T molde (°C)
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	200	12	200	4	32	30
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	200	12	200	4	32	30

Tabela 4.23 Perfil de temperatura na injeção durante o método alternativo.

Composições Poliméricas	Perfil de Temperatura (°C)
PHBV/Ecoflex [®] /AM (49/21/30)	145 – 150 – 155 – 155 –155
PHBV/Ecoflex [®] /AMA (49/21/30)	145 – 150 – 155 – 155 –155

As blendas e sistemas poliméricos obtidos a partir do método alternativo foram ensaiados mecanicamente e termicamente e, então comparados com os produtos obtidos a partir do método convencional.

A Figura 4.44 exibe as curvas de termogravimetria para os sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM obtidos a partir dos métodos convencional e alternativo.

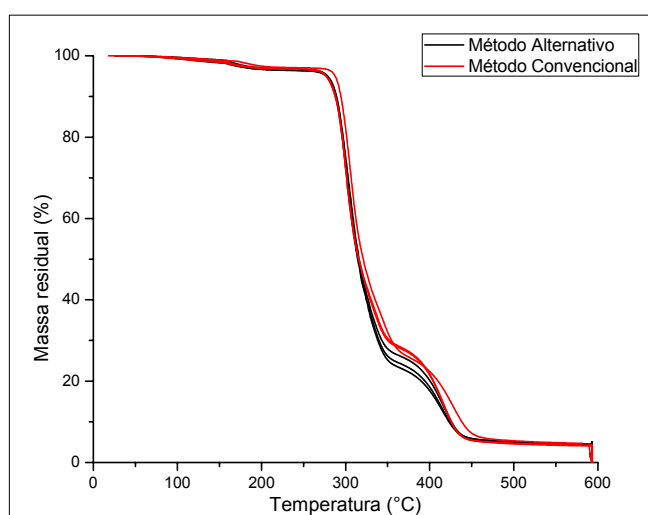


Figura 4.44 Curva de termogravimetria para os sistemas PHBV/Ecoflex[®]/AM obtidos a partir dos métodos convencional e alternativo.

A partir da análise da Figura 4.44 é possível notar que o padrão de decomposição do sistema polimérico obtido a partir do método alternativo é similar ao padrão de decomposição do método convencional, diferindo em alguns graus de temperatura de decomposição e porcentagem de massa residual.

A partir do ensaio de termogravimetria em replicatas é possível concluir que o método alternativo melhorou a incorporação do amido, observado pelo aumento de sua concentração durante os cálculos de perda de massa, mas ainda assim a porcentagem real continua sendo diferente da porcentagem nominal. É possível que esta diferença entre as porcentagens reais e nominais seja decorrente do próprio processo de extrusão, no qual há perda de amido tanto no funil de alimentação como na zona de escape de gases. As curvas de termogravimetria obtidas para o método alternativo encontram-se no Anexo B.

A Tabela 4.24 exhibe os resultados do ensaio de tração para os sistemas contendo AM e AMA, utilizando o método convencional (MC) e o método alternativo (MA).

Tabela 4.24 Propriedades mecânicas dos sistemas contendo amido de milho e amido de mandioca.

Propriedades	Composições Poliméricas			
	MC PHBV/Ecoflex®/AM	MC PHBV/Ecoflex®/AMA	MA PHBV/Ecoflex®/AM	MA PHBV/Ecoflex®/AMA
Módulo de elasticidade (GPa)	1,43 ± 0,02	1,51 ± 0,01	1,50 ± 0,01	1,51 ± 0,01
Tensão de escoamento (MPa)	11,3 ± 0,06	12,1 ± 0,12	---	---
Tensão na ruptura (MPa)	11,3 ± 0,06	12,1 ± 0,13	11,0 ± 0,11	10,9 ± 0,08
Deformação no escoamento (%)	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	---	---
Deformação na ruptura (%)	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,49 ± 0,04	1,30 ± 0,09

Como já havia sido afirmado anteriormente, a adição de amido em sistemas poliméricos leva a uma diminuição das propriedades mecânicas, pois atua como uma carga inerte tornando o sistema mais rígido e frágil que o polímero original.

A Figura 4.45 exibe as curvas médias comparativas de tensão x deformação dos sistemas poliméricos PHBV/Ecoflex[®]/AM e PHBV/Ecoflex[®]/AMA obtidos a partir dos métodos convencional e alternativo.

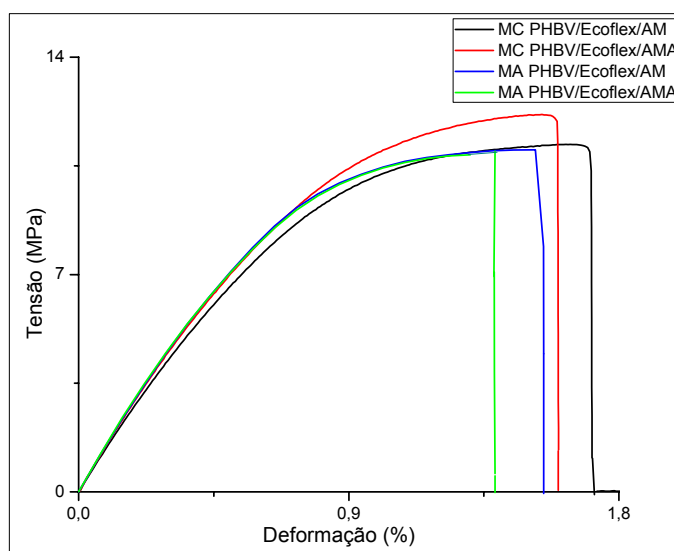


Figura 4.45 Curvas médias comparativas de tensão x deformação dos sistemas poliméricos contendo AM e AMA.

A Tabela 4.25 exibe os resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe para os sistemas contendo AM e AMA, utilizando o método convencional (MC) e o método alternativo (MA).

Tabela 4.25 Resistência ao Impacto Izod, com entalhe.

Sistemas Poliméricos	Resistência ao impacto Izod, com entalhe (J/m)
MC PHBV/Ecoflex [®] /AM	24,6 ± 1,4
MC PHBV/Ecoflex [®] /AMA	24,5 ± 0,4
MA PHBV/Ecoflex [®] /AM	20,7 ± 2,2
MA PHBV/Ecoflex [®] /AMA	18,5 ± 2,7

Analisando a Tabela 4.25 observa-se uma diminuição nos valores de resistência ao impacto para os sistemas obtidos a partir do método alternativo. Isto ocorre, possivelmente, devido a maior incorporação dos componentes dos

sistemas com o uso do misturador alta rotação, fazendo com que o amido, que atua como carga inerte, enrijeça e fragilize o sistema. A diminuição da resistência ao impacto com o aumento na quantidade de amido já observada por Averous, L.; Fringant, C.; Moro, L. [44].

Analisando os resultados mecânicos e térmicos exibidos acima para os sistemas poliméricos PHBV/Ecoflex[®]/AM e PHBV/Ecoflex[®]/AMA obtidos através do método alternativo é possível concluir que houve melhor incorporação de amido ao sistema (observado pelo aumento de sua concentração durante os cálculos de perda de massa), mas a composição real continua sendo diferente da nominal, sendo necessário o desenvolvimento futuro de um outro método.

5 CONCLUSÕES

Esta dissertação de mestrado permitiu concluir que:

1. O ensaio de índice de fluidez das blendas e sistemas poliméricos apresentou valores próximos ao PHBV puro. O ensaio também permite concluir que os amidos desempenharam papel similar ao de uma carga inerte, reduzindo os valores de índice de fluidez dos sistemas.
2. De acordo com os resultados obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) as blendas e sistemas poliméricos exibiram reações de transesterificação.
3. A termogravimetria (TG) mostrou-se uma técnica importante na análise quantitativa das blendas e sistemas poliméricos, bem como na verificação da presença de reações de transesterificação.
4. De acordo com o ensaio de tração, o sistema contendo amido de mandioca mostrou-se ser o mais resistente e o mais rígido dentre os sistemas contendo amidos.
5. As blendas PHBV/Ecoflex[®] (50/50) e o sistema Ecoflex[®]/AM (70/30) mostraram-se mais tenazes com melhor desempenho em termos de resistência ao impacto.
6. As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ilustram a dificuldade em se dispersar o amido na matriz polimérica e o ataque preferencial dos microorganismos por PHBV e amido de milho em detrimento do Ecoflex[®]. A presença de aglomerados e vazios nas micrografias ilustram a má adesão matriz/carga (não molhamento da carga pela matriz) que leva a um comprometimento das propriedades mecânicas dos sistemas poliméricos.
7. O sistema contendo amido de mandioca apresentou o melhor resultado de perda de massa e diminuição da tenacidade ao final do ensaio de biodegradação.
8. As blendas e sistemas poliméricos desenvolvidos nesta dissertação de mestrado apresentaram características mecânicas inferiores em relação aos polímeros puros, mas apresentam boa biodegradabilidade.

1. Utilizar compatibilizantes com o intuito de melhorar a interface do sistema PHBV/Ecoflex[®]/amido.
2. Acetilar o amido com o intuito de melhorar a interface dos sistemas contendo o mesmo.
3. Utilizar extrusora com dosador gravimétrico para garantir uma alimentação homogênea.
4. Obter um masterbatch de PHBV e amido com o intuito de melhorar a incorporação dos polímeros que constituem os sistemas.
5. Realizar ensaios de biodegradabilidade mais longos e repetir o ensaio de 180 dias.
6. Obter corpos de prova de 1 e 2 mm para seguir padrões internacionais de biodegradação, como o OWS (Organic Wast System).

7 BIBLIOGRAFIA

- 1 CALLISTER JUNIOR, W.D. **Materials science and engineering: an introduction**. 3.ed. USA: Wiley, 1994. p. 2-17.
- 2 Velho mundo tem boas novas em biopolímeros. *Embalagem Marca*, fev.2007.
- 3 CORREA, R.; VIEIRA, V. A guerra contra a água mineral. **Veja**, v.47, n.2036, p.104-106, nov. 2007.
- 4 BAUMANN, M. G. et al. Plastics solid waste management: the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration future. In: *Antec 98*, 2., 1998, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: SPE, 1998.p.
- 5 SOTERO, A. P. Plásticos biodegradáveis trazem melhoria ambiental. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br>>. Acesso em: 01 fev. 2008.
- 6 MEI, L.H.I. Polímeros biodegradáveis. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p.177-184.
- 7 ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. 1.ed. Itatiba: Moara Editora, 2003.78p.
- 8 CHANDRA, R.; RUTSGI, R. Biodegradable polymers. **Polymers science**, v.23, p. 1273-1335, 1998.
- 9 MORAIS, J. A. Um futuro nada promissor para a indústria de reciclagem de plásticos. **Reciclagem Moderna**, São Paulo, n.8, p.24-27, nov.- dez. 2007.
- 10 Techno-economic feasibility of large scale and production of bio-based polymers in Europe. Disponível em: <<http://www.biomatnet.org>>. Acesso em: 30 jan. 2008.
- 11 SCHLECHTER, M. Biodegradable polymers. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com>>. Acesso em: 30 jan. 2008.
- 12 Dados e estatísticas. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>>. Acesso em: 30 jun. 2006.
- 13 RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. 1.ed. São Paulo: Artliber, 2000. 242p.

- 14 SHARMA, R.; RAY, A. R. Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. **Polymer Reviews**, v. 35, p.327-359, 1995.
- 15 SCOTT, G.; GILEAD, D. **Degradable polymers**: principles and applications. New York: Chapman & Hall, 1995. p. 271.
- 16 HAJE JUNIOR, E. **Blendas poliméricas**. São Carlos: PPG-CEM/UFSCar, 2002. [s.p.]. (Notas de aula).
- 17 ULTRACKI, L.A. **Polymer alloys and blends**. Nova York: Hanser Publishers, 1989, 356 p.
- 18 PAUL, D. R. et al. **Polymer blends**: encyclopedia of polymer science and engineering. 2.ed. Texas University: John Wiley & Sons, 1988, v.12, p. 399-461.
- 19 NASCIMENTO, J. F. Relatório Interno da PHB Industrial S/A.
- 20 ZENECA. Biopol[®] properties and processing: Zeneca bio products datasheet. [s.]: ZENECA, 1993.
- 21 Características físico-mecânicas do PHBV. Disponível em: <www.biocycle.com.br>. Acesso em: 11 jul. 2006.
- 22 EL-HADI, A. et al. Correlation between degree of cristallinity, morfology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) - PHAs and their blends. **Polymer testing**, v. 21, p. 665-674, 2002.
- 23 Propriedades do Ecoflex[®]. Disponível em: <<http://www.basf.com.br>>. Acesso em: 30 jun. 2007.
- 24 FRANCO, C. M. L. et al. **Cultura de tuberosas amiláceas latino americanas**: Propriedades gerais do amido. Fundação Cargill, jan. 2002. v.1.
- 25 SWINKELS, J. J. M. Sources of starch, its chemistry and physics In: VAN BEYNUM, G. M. A.; ROELS, J. A. **Starch conversion technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985.
- 26 JACOBS, H. DELCOUR, J.A. Hydrothermal of granular starch, with retention of granular structure: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 43. n. 8, p. 2895-2905,1998.

- 27 CURVELO, A. A.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate polymers**, Barking, v.45, p.183-188, 2001.
- 28 THAKORE, I. M. et al. Studies on biodegradability, morphology and thermo mechanical of LDPE/modified starch blends. **European polymer journal**, New York, v.37, p.151-160, 2001.
- 29 BASTIOLI, C. Starch-polymer composites. In: SCOTT, G.; GILEAD, D. **Degradable polymers: principles and applications**. New York: Chapman & Hall, 1995. p.112-137.
- 30 LOURDIN, N. Polymères biodégradables: mise en œuvre et propriétés de l'amidon. **Caoutchoucs et plastiques**, n.780, 1999.
- 31 VILPOUXL, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: FRANCO, C. M. L. et al. **Cultura de Tuberosas amiláceas latino americanas: tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Fundação Cargill, set. 2003, p.499-529. v. 3.
- 32 AVEROUS, L. **Etude de systèmes polymers multiphases: approche des relations matériaux-procédés propriétés**. Reims: Université des Reims, 2002. 46p.
- 33 BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packing materials. In: THE FOOD BIOPACK CONFERENCE, 1., 2000, Copenhagen, **Proceedings...** Copenhagen, 2000. p.2-7.
- 34 ASTM. D638-03: **Standard test method for tensile properties of plastics**. Filadélfia: [s.n.], 2001, vol. 08.01.
- 35 ASTM. D256-05: **Standard test methods for determining the izod pendulum impact for plastics**. Filadélfia: [s.n.], 2001, v. 08.01.
- 36 ASTM. D1238-04c: **Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by plastometer**. Filadélfia: [s.n.], 2001, v. 08.01.
- 37 ASTM. D648-04: **Standard test method for deflection temperature of plastics under in the edgewise position**. Filadélfia: [s.n.], 2001, v. 08.01.

- 38 ASTM. D6003-96: **Standard method for determining weight loss from plastic materials exposed to simulated municipal solid-wast (MSM) aerobic compost environment.** Filadélfia: [s.n.], 1996.
- 39 ASTM. G160-98: **Standart practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial.** Filadélfia: [s.n.], 1998.
- 40 PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas biodegradáveis constituídas de poli(hidroxibutirato) – PHB e poli(ácido láctico) – PLA para a fabricação de filmes. 2006. 158p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2006.
- 41 FALCONE, D.B. Influência da incorporação de poli(ácido láctico) - PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do poli(hidroxibutirato) – PHB. 2004. 172p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- 42 CASARIN, S. A. Desenvolvimento e caracterização de blendas de compostos empregando polímeros biodegradáveis. 2004. 112p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- 43 GAN, Z.; ABE, H.; DOI, Y. **Biomacromolecules.** 2002, v.1, 704p.
- 44 AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. **Starch/Starke**, Weinheim, v. 53, n. 8, p. 368-371, 2001a.
- 45 AVEROUS, L. Etude de systèmes polymers multiphases: approche des relations matériaux-procédés propriétés. **Habilitation à diriger des recherches**, Reims: Université des Reims, Champagne-Ardenne, 2002. 46p.

- 46 KOLLER, I.; OWEN, A. J. Starch filled PHB and PHB/HV copolymer. **Polymer international**, v. 39, n.3, p.175-181, 1996.
- 47 CARASCHI, J. C. LEAO, A. J. Composites of polyhydroxybutyrate with natural fibers: preparation and characterization. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLIMEROS, 6., 2001, Gramado. **Anais...** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. p.1-4.
- 48 KOENIG, M. F.; HUANG, S. J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. **Polymer**, v.36, n. 9 p.1877-1882, 1995.
- 49 IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, Elsevier, n.93, p.147-157, 2008.
- 50 FRANK, H. K. Microbial Pigmentation. In: FORUM DE MICROBIOLOGIA, 8., 1984, USA, **Proceedings...**, 1984. 339p.
- 51 IMAM, S. H. et al. Biodegradation of injection molded starch-poly(3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate) blends in a natural compost environment. **Journal of environmental polymer degradation**, v.6, n.2, 1998.
- 52 LUO, S.; NETRAVALI, A. N. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. **Polymer degradation and stability**, v.80, p.59-66, 2003.
- 53 WANG, Y. W. et al. Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). **Polymer degradation and stability**, v.85, p.815-821, 2004.
- 54 TUDAROCHI, N. et al. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. **Polymer testing**, v.19, p. 785-799, 2000.

ANEXO A

As curvas via DSC contendo os três ciclos para os amidos em pó puros (AM, AMc e AMA), para as blendas extrudadas PHBV/Ecoflex[®] (70/30 e 50/50) e para os sistemas poliméricos extrudados (PHBV/AM (70/30), Ecoflex[®]/AM (70/30), PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30 e 35/35/30), PHBV/Ecoflex[®]/AMc (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30)) encontram-se nas Figuras A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10 e A11, respectivamente.

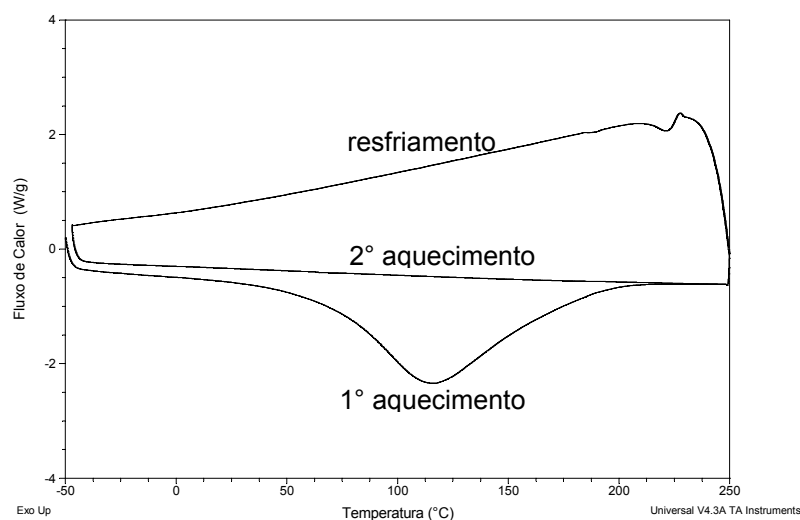


Figura A1 Curva de DSC para o amido de milho.

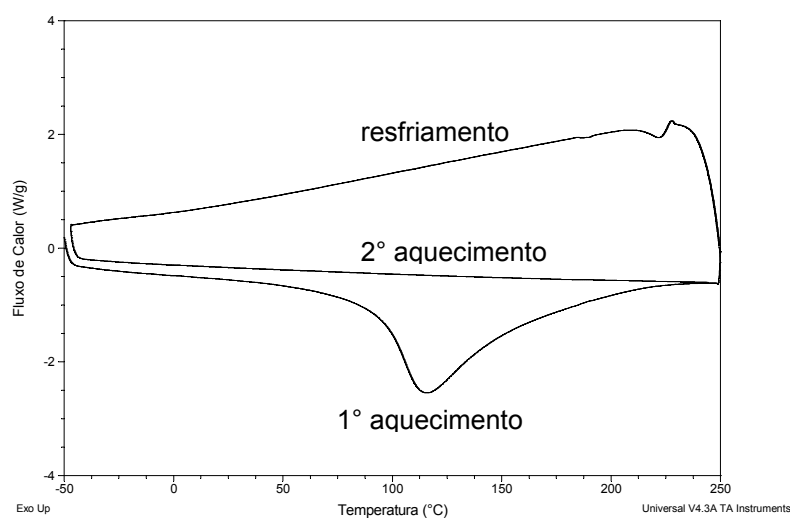


Figura A2 Curva de DSC para o amido de milho ceroso.

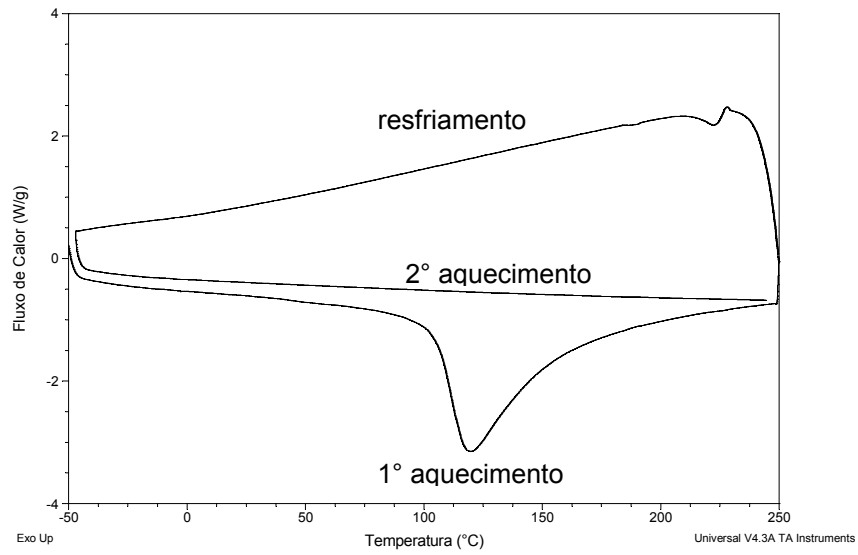


Figura A3 Curva de DSC para o amido de mandioca.

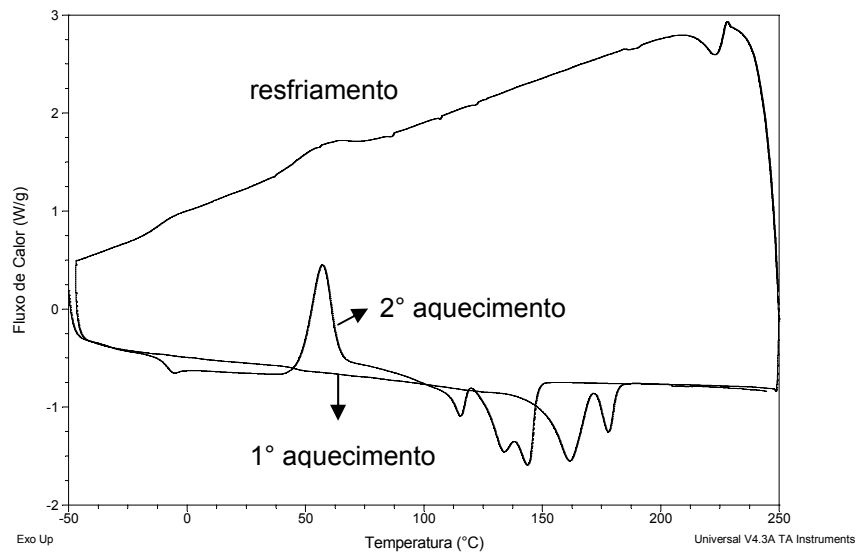


Figura A4 Curva de DSC para a blenda PHBV/Ecoflex[®] (70/30).

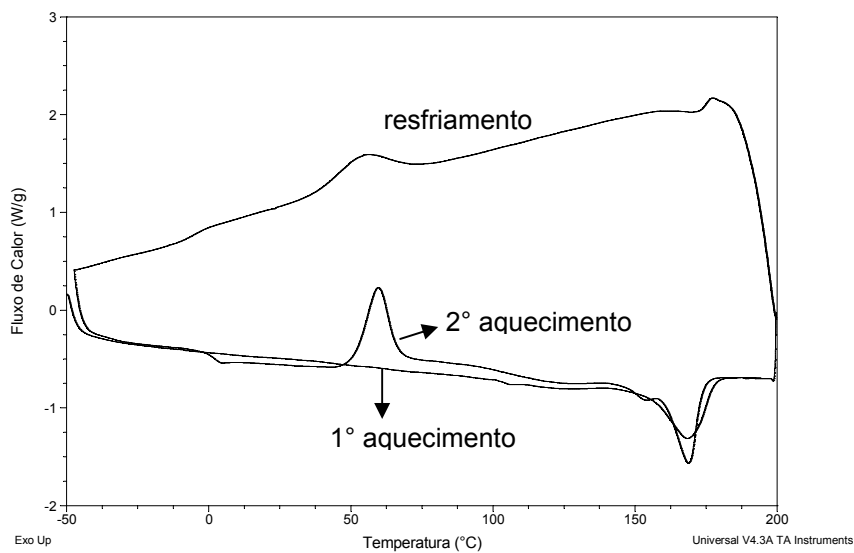


Figura A5 Curva de DSC para a blenda PHBV/Ecoflex[®] (50/50).

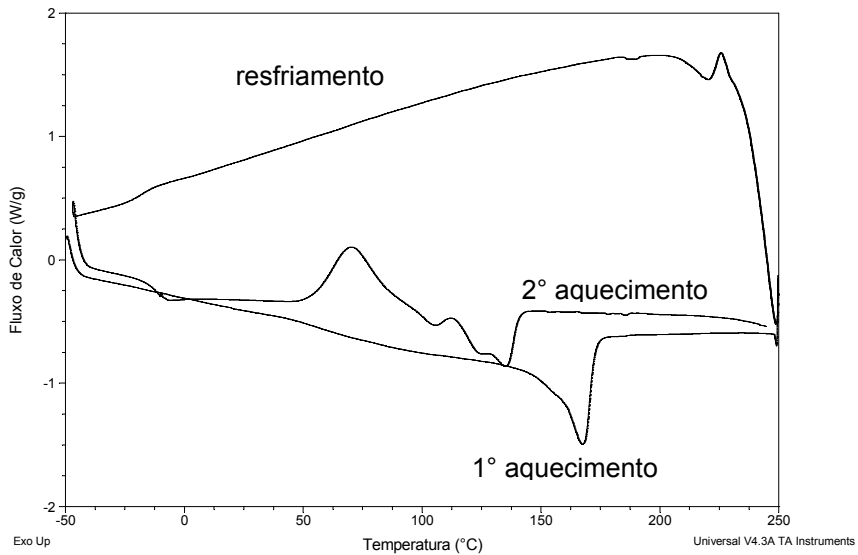


Figura A6 Curva de DSC para o sistema PHBV/AM (70/30).

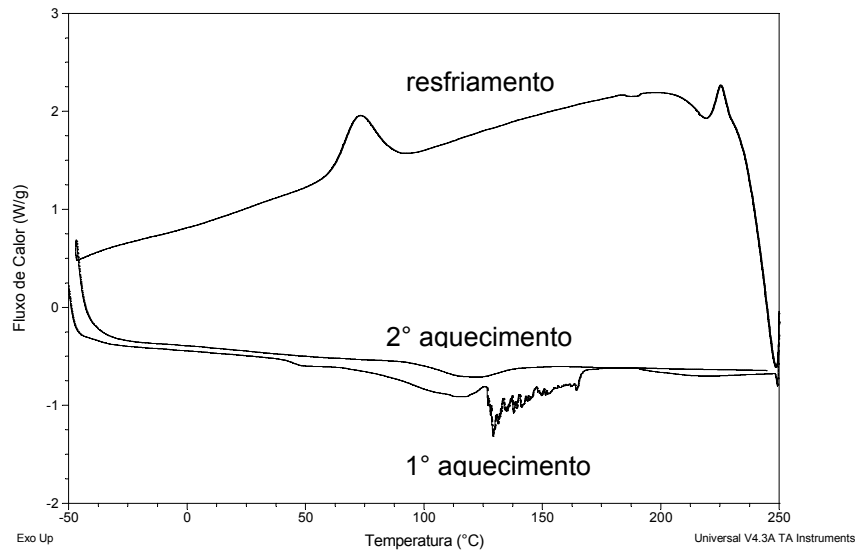


Figura A7 Curva de DSC para o sistema Ecoflex®/AM (70/30).

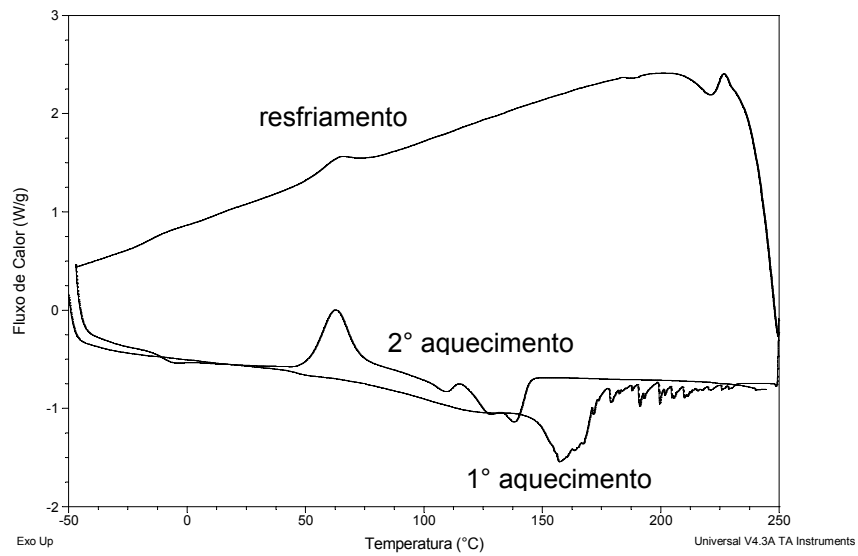


Figura A8 Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex®/AM (49/21/30).

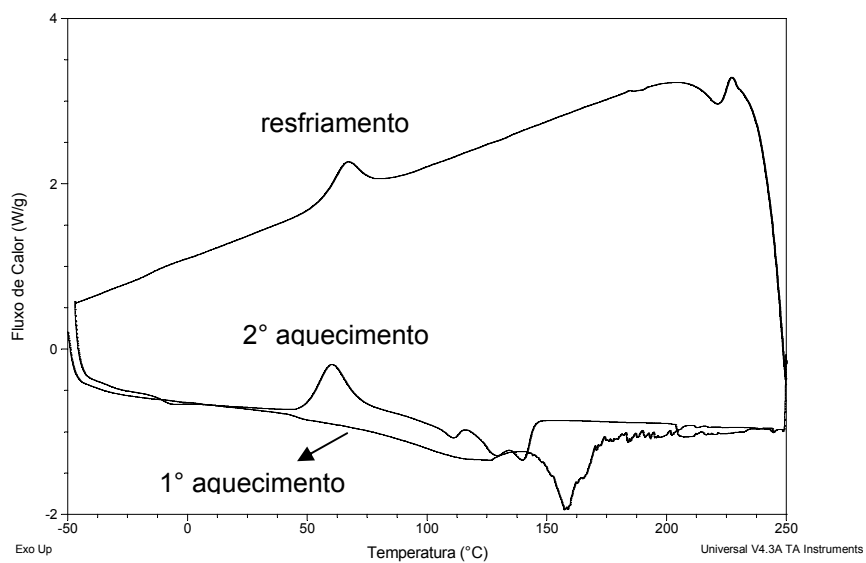


Figura A9 Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex®/AM (35/35/30).

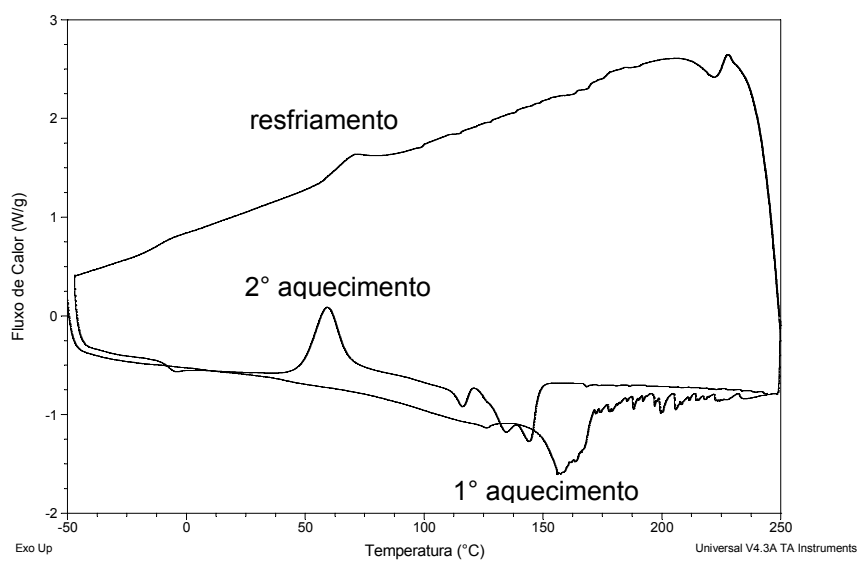


Figura A10 Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex®/AMc (49/21/30).

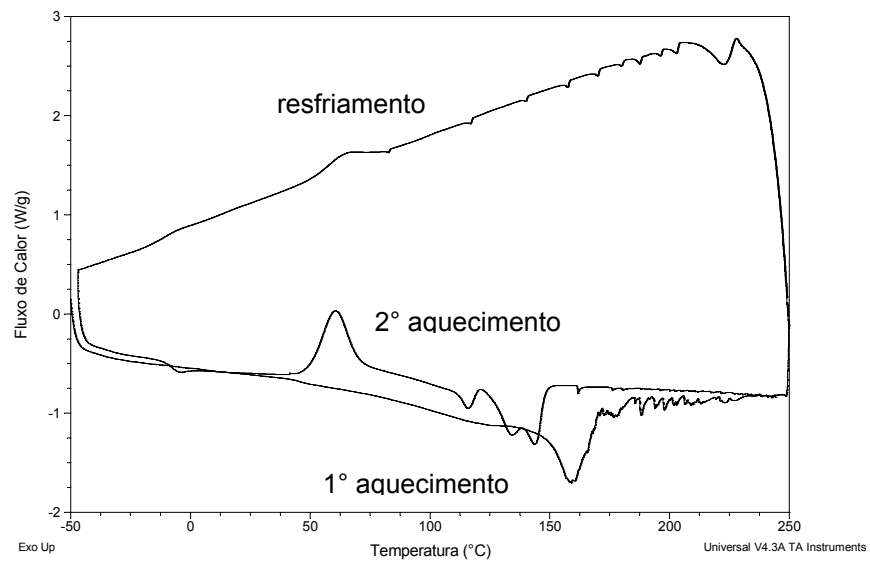


Figura A11 Curva de DSC para o sistema PHBV/Ecoflex®/AMA (49/21/30).

ANEXO B

As curvas de termogravimetria para os sistemas poliméricos extrudados PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30) e PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30) obtidos pelo método alternativo encontram-se nas Figuras B1 e B2, respectivamente.

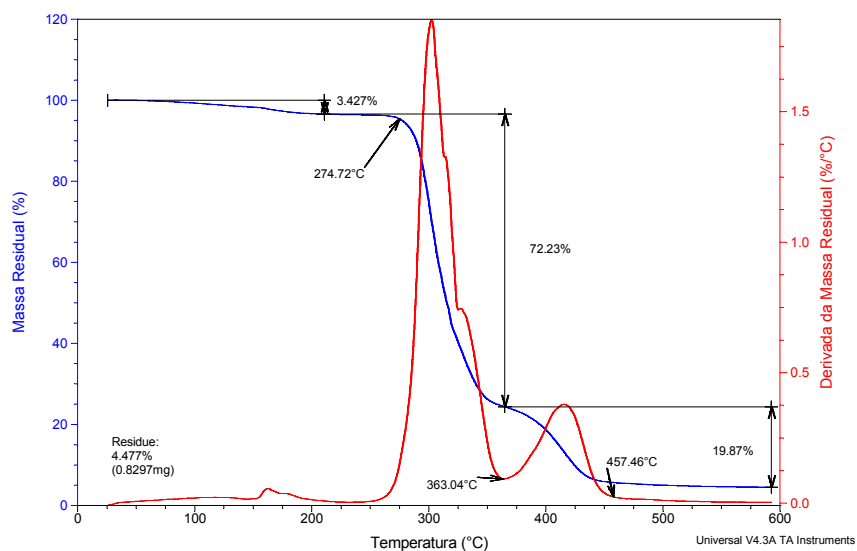


Figura B1 Curva de TG para o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AM (49/21/30).

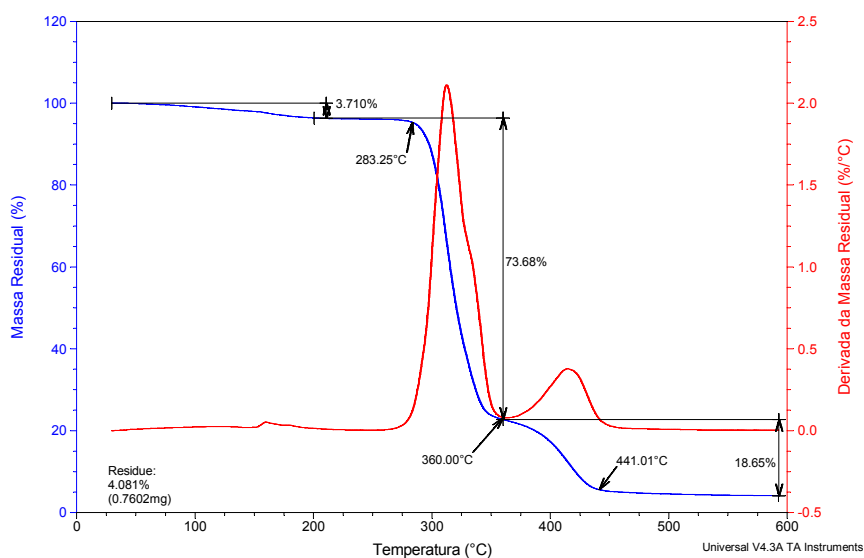


Figura B2 Curva de TG para o sistema PHBV/Ecoflex[®]/AMA (49/21/30).

ANEXO C

Os desvios-padrão para o módulo de elasticidade dos polímeros puros, blendas e sistemas poliméricos em forma de Boxplot, Dotplot e Interval Plot encontram-se neste anexo.

Composições Poliméricas	Denominação
PHBV/Ecoflex® (70/30)	A
PHBV/Ecoflex® (50/50)	B
PHBV/Ecoflex®/AM (49/21/30)	C
PHBV/Ecoflex®/AM (35/35/30)	D
PHBV/Ecoflex®/AMc (49/21/30)	E
PHBV/Ecoflex®/AM (49/21/30)	F
PHBV/AM (70/30)	G
Ecoflex®/AM (70/30)	H

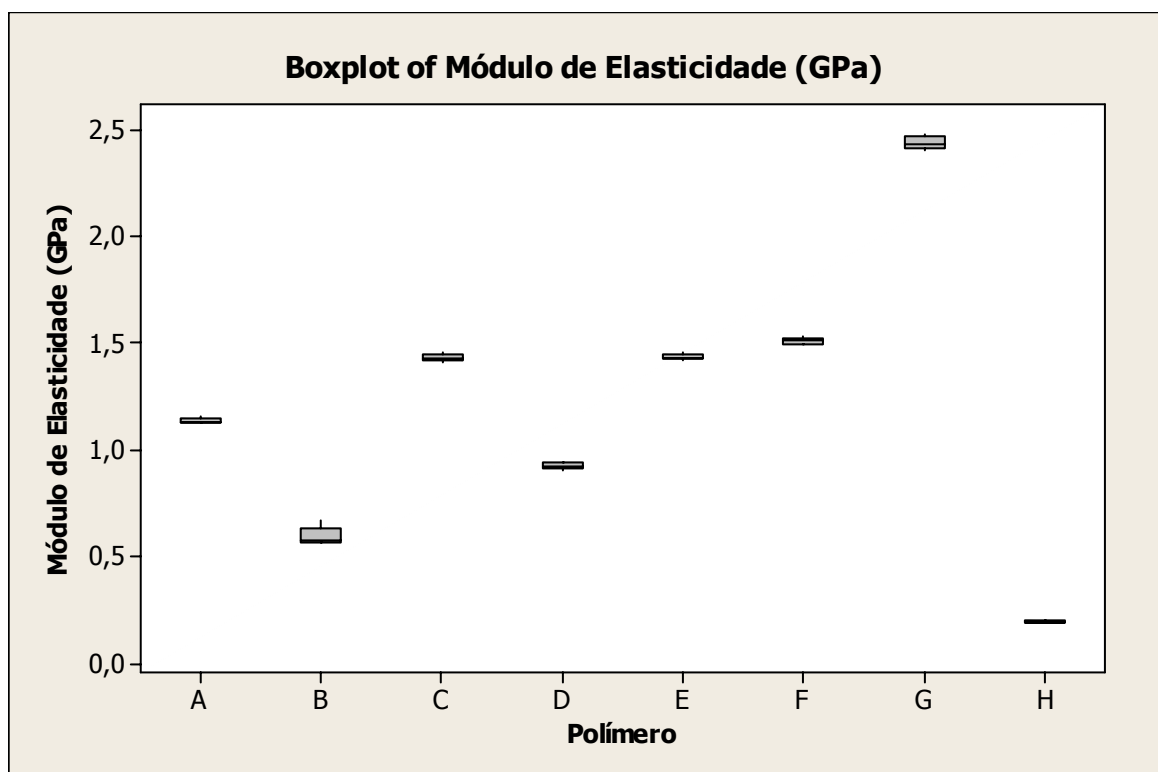


Figura C1 Gráfico do tipo boxplot do módulo de elasticidade das blendas e sistemas poliméricos.

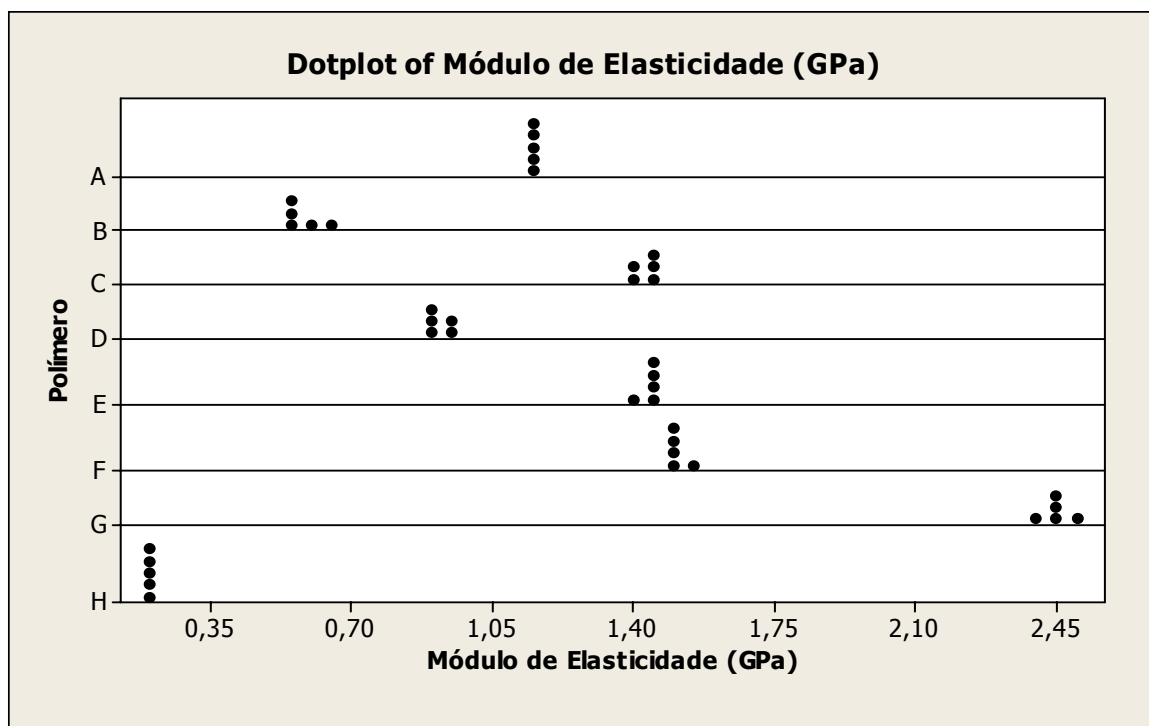


Figura C2 Gráfico do tipo bdotplot do módulo de elasticidade das blendas e sistemas poliméricos.

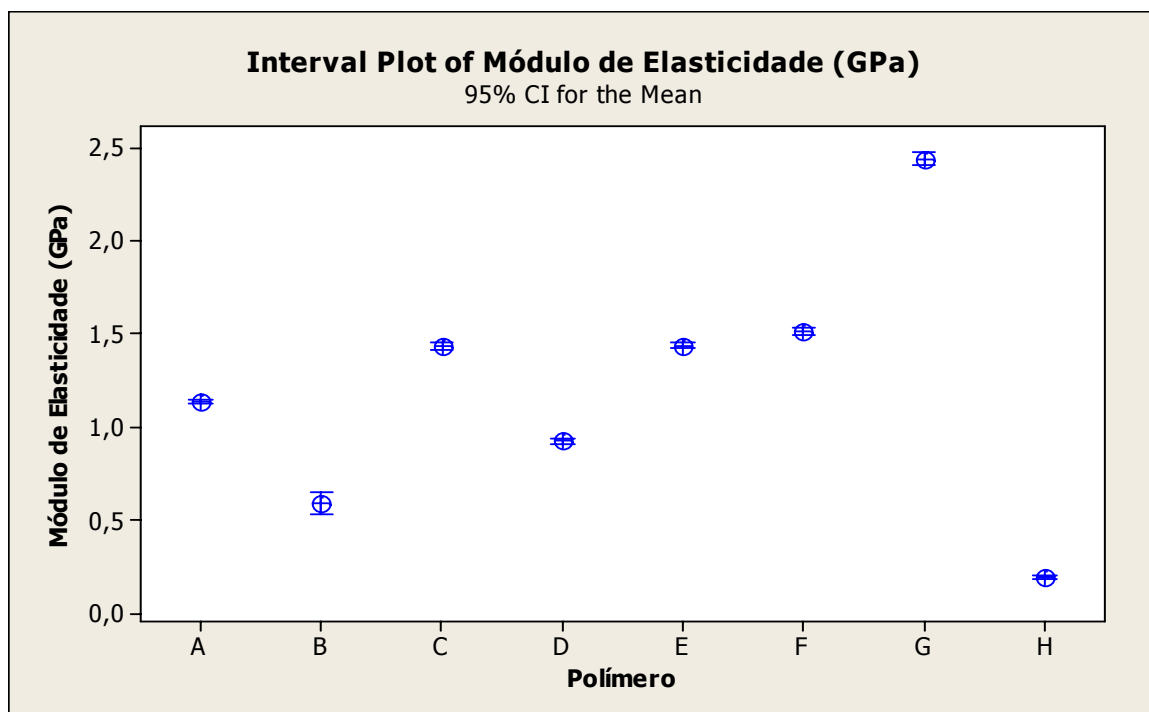


Figura C3 Gráfico do tipo interval plot do módulo de elasticidade das blendas e sistemas poliméricos.

Descriptive Statistics: Módulo de Elasticidade (GPa)

Variable	Polímero	Mean	SE Mean	StDev	Variance
Módulo de Elasticidade	A	1,1360	0,00400	0,00894	0,00008
	B	0,5900	0,0207	0,0464	0,0022
	C	1,4300	0,00707	0,0158	0,00025
	D	0,92200	0,00663	0,01483	0,00022
	E	1,4340	0,00510	0,0114	0,00013
	F	1,5080	0,00663	0,0148	0,00022
	G	2,4380	0,0132	0,0295	0,0009
	H	0,19400	0,00245	0,00548	0,00003

Variable	Polímero	Minimum	Median	Maximum
Módulo de Elasticidade	A	1,1300	1,1300	1,1500
	B	0,5600	0,5700	0,6700
	C	1,4100	1,4300	1,4500
	D	0,90000	0,92000	0,94000
	E	1,4200	1,4300	1,4500
	F	1,4900	1,5100	1,5300
	G	2,4000	2,4300	2,4800
	H	0,19000	0,19000	0,20000

ANEXO D

Os desvios-padrão para a tensão de escoamento em tração dos polímeros puros, blendas e sistemas poliméricos em forma de Boxplot, Dotplot e Interval Plot encontram-se neste anexo.

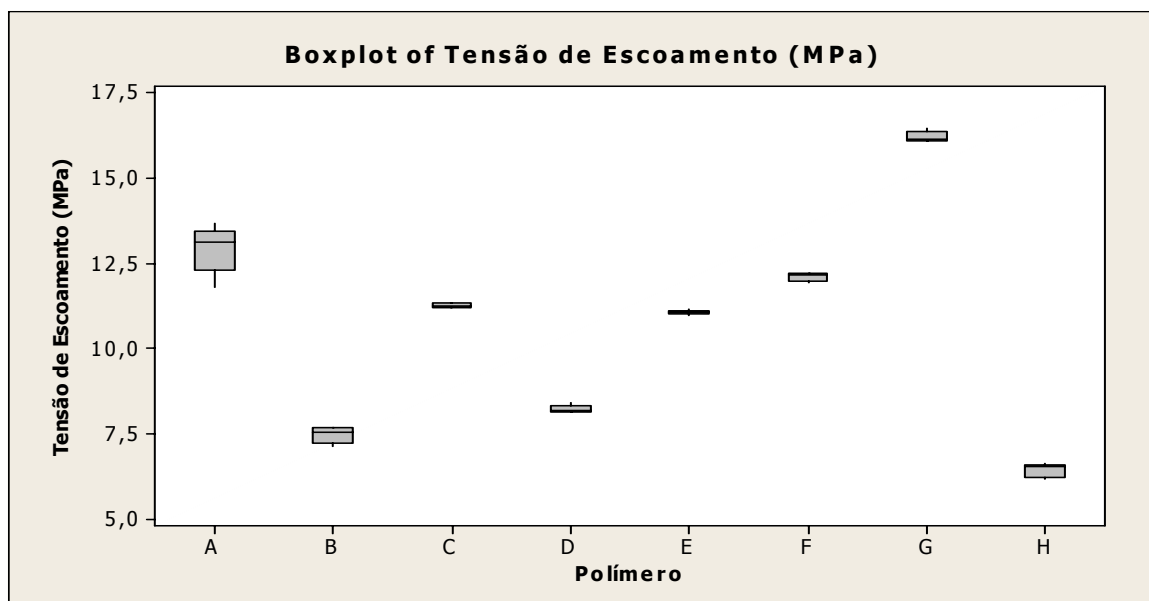


Figura D1 Gráfico do tipo boxplot da tensão de escoamento das blendas e sistemas poliméricos.

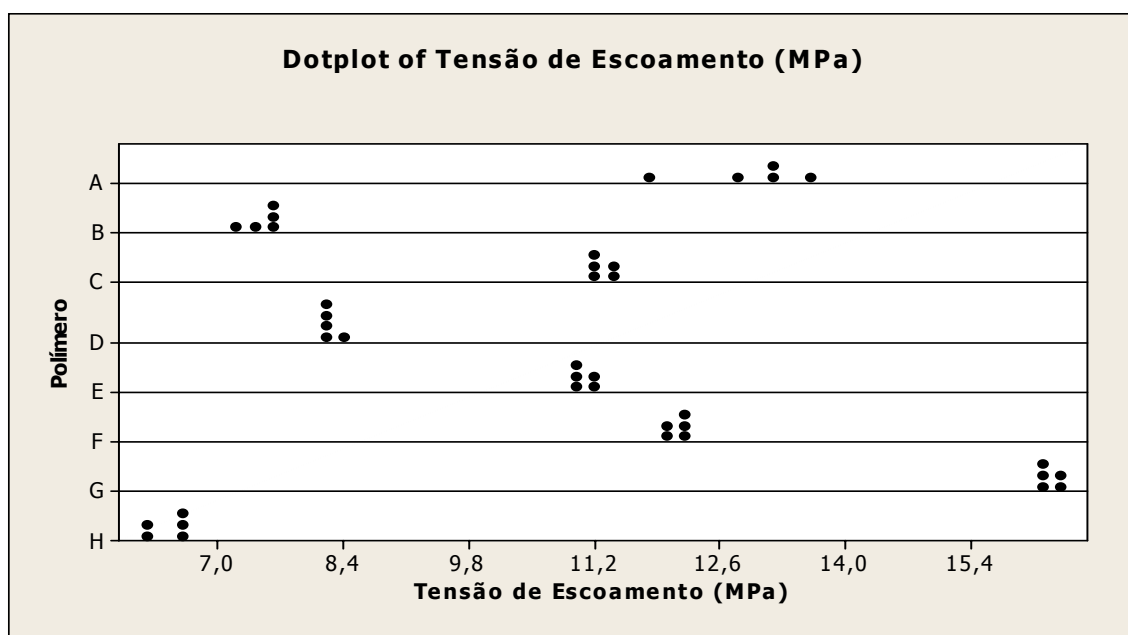


Figura D2 Gráfico do tipo dotplot da tensão de escoamento das blendas e sistemas poliméricos.

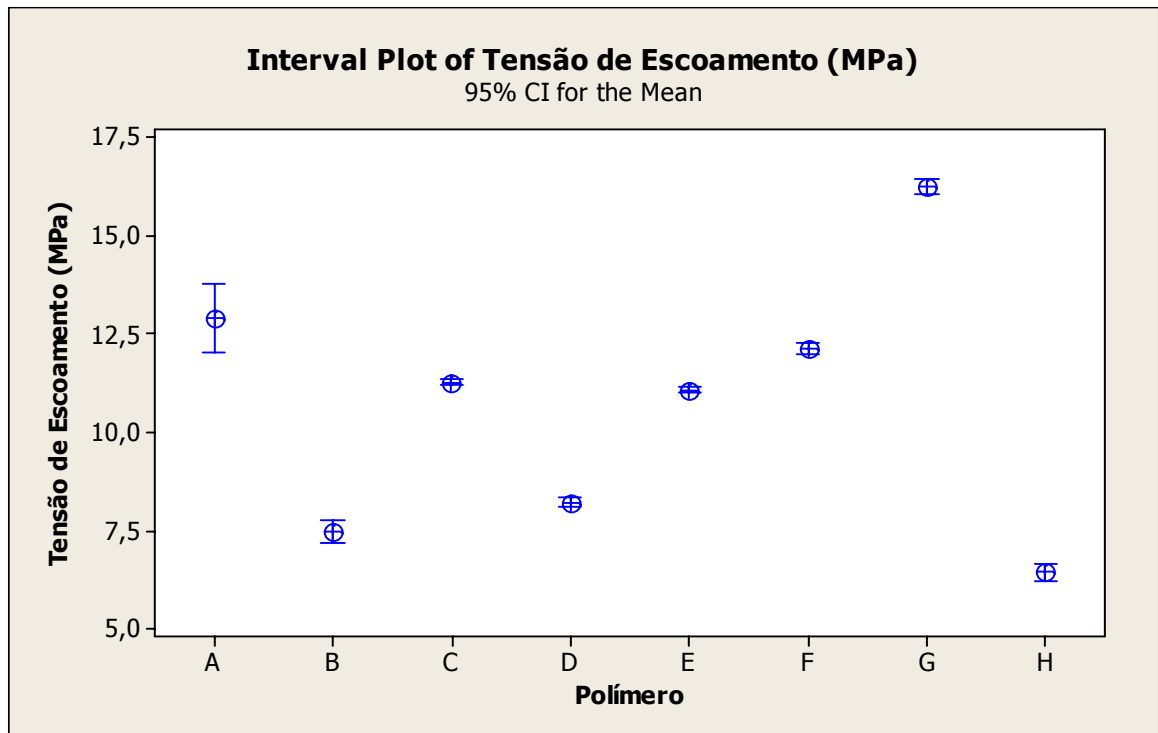


Figura D3 Gráfico do tipo interval plot da tensão de escoamento das blendas e sistemas poliméricos.

Descriptive Statistics: Tensão de Escoamento (MPa)

Variable	Polímero	Mean	SE Mean	StDev	Variance	Minimum
Tensão de Escoamento (MP)	A	12,920	0,314	0,702	0,493	11,800
	B	7,466	0,106	0,236	0,056	7,110
	C	11,274	0,0269	0,0602	0,0036	11,190
	D	8,2120	0,0468	0,1047	0,0110	8,1400
	E	11,076	0,0277	0,0619	0,0038	10,990
	F	12,106	0,0515	0,115	0,0133	11,920
	G	16,234	0,0695	0,155	0,0241	16,100
	H	6,4220	0,0860	0,1923	0,0370	6,1900

Variable	Polímero	Median	Maximum
Tensão de Escoamento (MP)	A	13,130	13,670
	B	7,550	7,680
	C	11,260	11,350
	D	8,1700	8,3900
	E	11,070	11,160
	F	12,150	12,220
	G	16,170	16,470
	H	6,5300	6,6100

ANEXO E

Os desvios-padrão para a tensão de ruptura em tração dos polímeros puros, blendas e sistemas poliméricos em forma de Boxplot, Dotplot e Interval Plot encontram-se neste anexo.

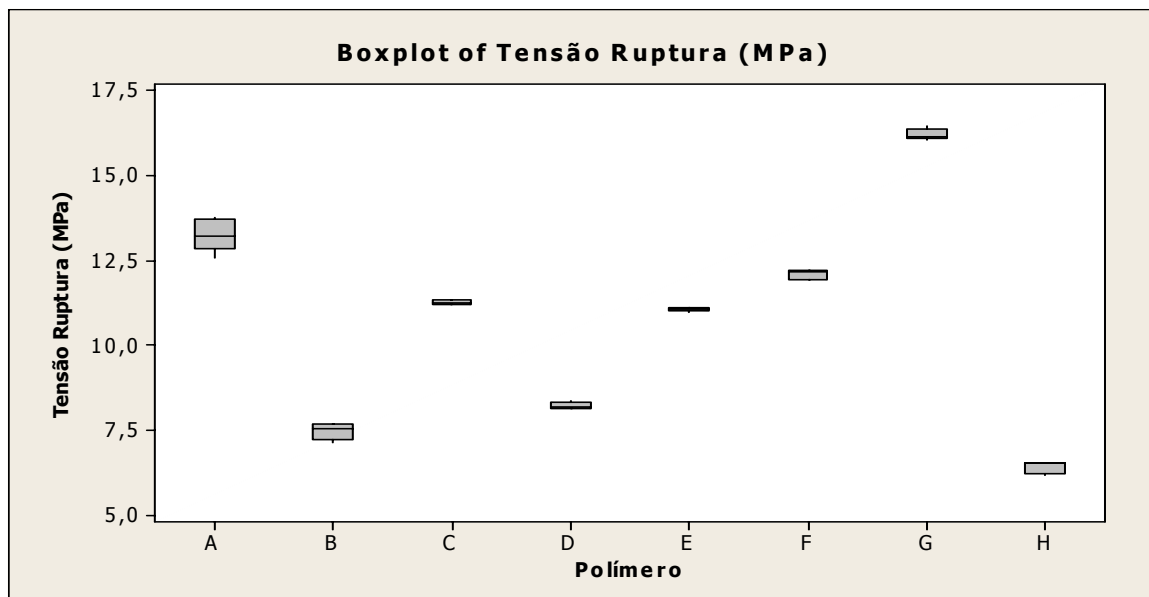


Figura E1 Gráfico do tipo boxplot da tensão de ruptura das blendas e sistemas poliméricos.

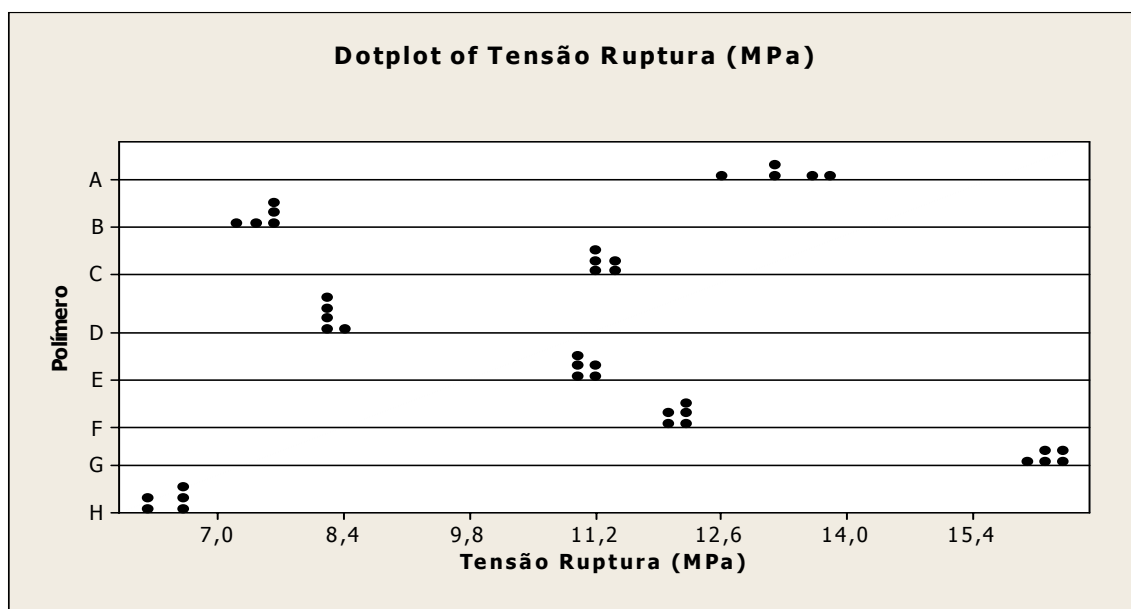


Figura E2 Gráfico do tipo dotplot da tensão de ruptura das blendas e sistemas poliméricos.

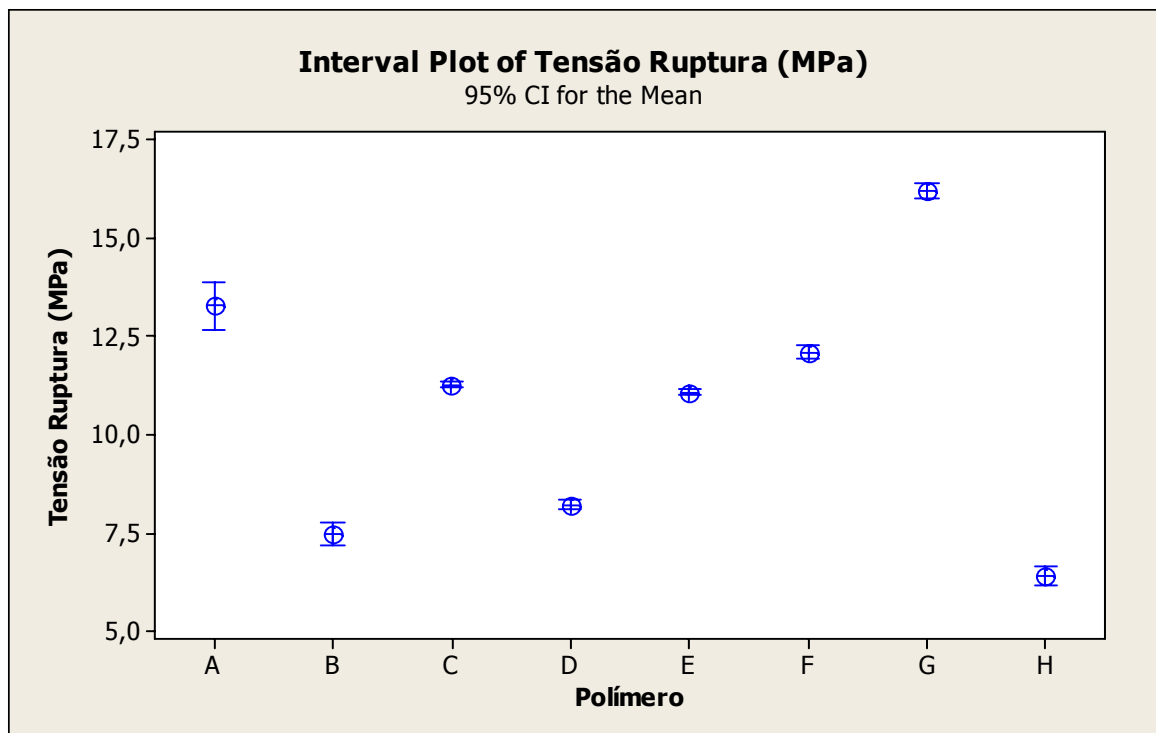


Figura E3 Gráfico do tipo interval plot da tensão de ruptura das blendas e sistemas poliméricos.

Descriptive Statistics: Tensão Ruptura (MPa)

Variable	Polímero	Mean	SE Mean	StDev	Variance	Minimum
Tensão Ruptura (MPa)	A	13,270	0,214	0,479	0,230	12,580
	B	7,464	0,105	0,235	0,055	7,110
	C	11,264	0,0262	0,0586	0,0034	11,190
	D	8,2080	0,0454	0,1016	0,0103	8,1400
	E	11,066	0,0242	0,0541	0,0029	10,990
	F	12,082	0,0595	0,133	0,0177	11,920
	G	16,218	0,0713	0,159	0,0254	16,080
	H	6,4000	0,0820	0,1833	0,0336	6,1800

Variable	Polímero	Median	Maximum
Tensão Ruptura (MPa)	A	13,220	13,790
	B	7,540	7,680
	C	11,260	11,340
	D	8,1600	8,3800
	E	11,070	11,130
	F	12,150	12,220
	G	16,130	16,460
	H	6,5200	6,5400

ANEXO F

Os desvios-padrão para a deformação no ponto de escoamento dos polímeros puros, blendas e sistemas poliméricos em forma de Boxplot, Dotplot e Intgerval Plot encontram-se neste anexo.

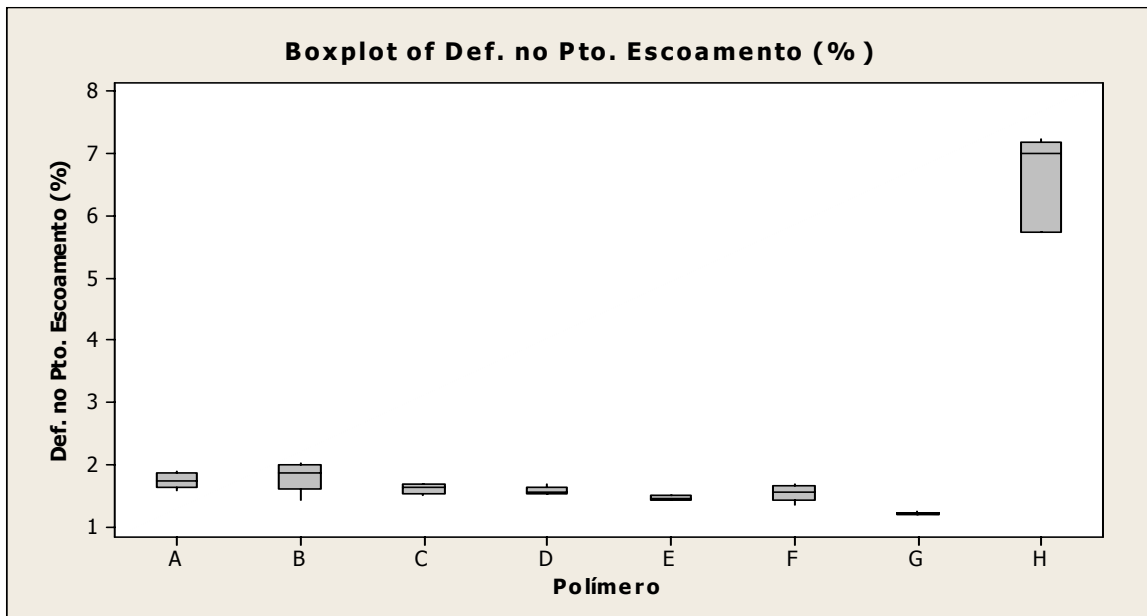


Figura F1 Gráfico do tipo boxplot da deformação no escoamento das blendas e sistemas poliméricos.

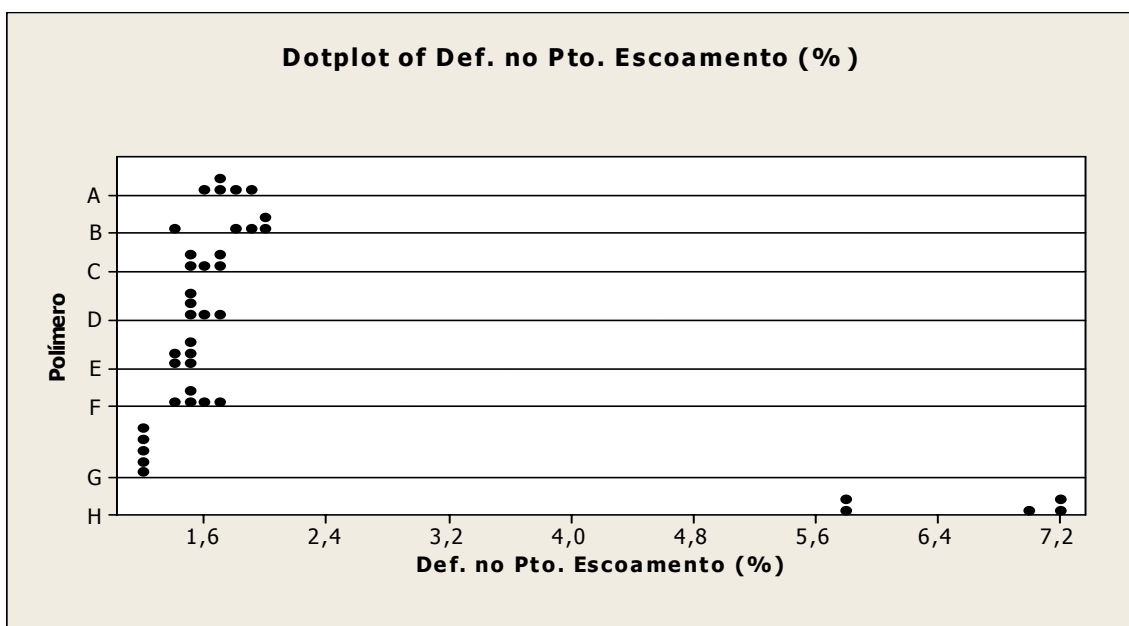


Figura F2 Gráfico do tipo dotplot da deformação no escoamento das blendas e sistemas poliméricos.

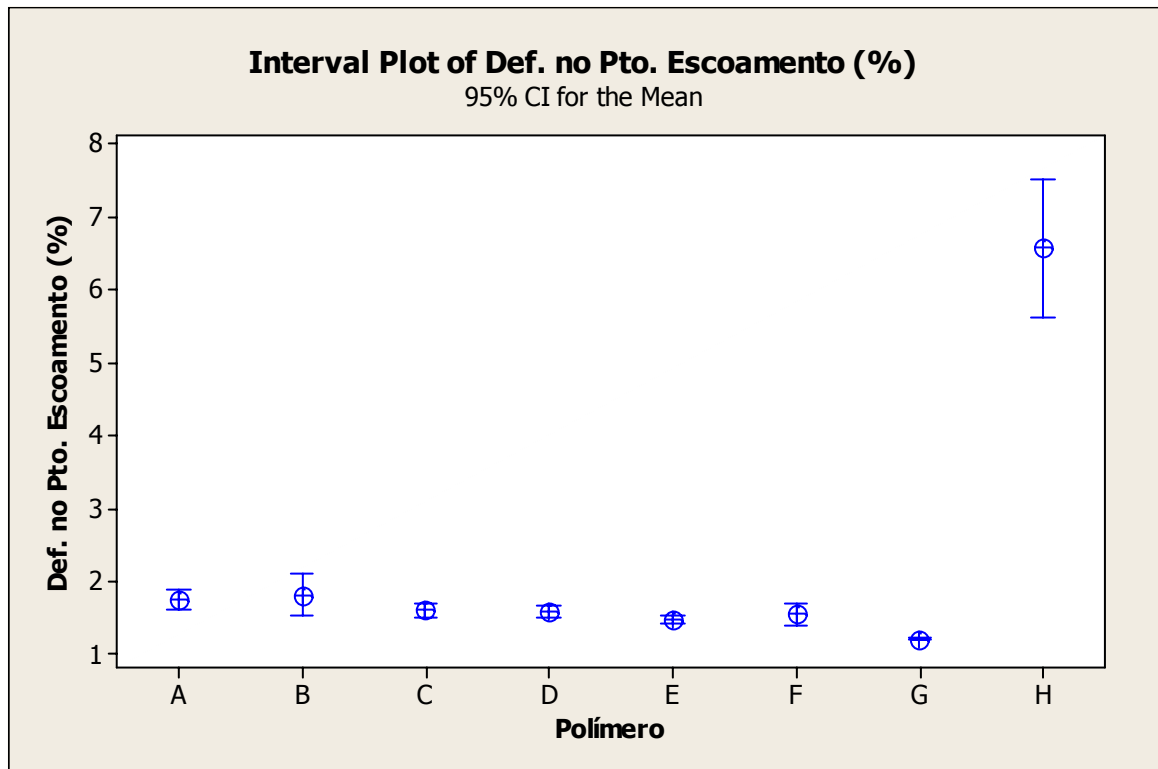


Figura F3 Gráfico do tipo interval plot da deformação no escoamento das blendas e sistemas poliméricos.

Descriptive Statistics: Def. no Pto. Escoamento (%)

Variable	Polímero	Mean	SE Mean	StDev	Variance	Minimum
Def. no Pto. Escoamento	A	1,7420	0,0529	0,1182	0,0140	1,5800
	B	1,810	0,102	0,228	0,052	1,430
	C	1,5980	0,0360	0,0804	0,0065	1,4900
	D	1,5740	0,0273	0,0611	0,0037	1,5300
	E	1,4640	0,0175	0,0391	0,0015	1,4200
	F	1,5400	0,0568	0,1271	0,0162	1,3500
	G	1,2080	0,00663	0,0148	0,00022	1,1900
	H	6,578	0,340	0,761	0,579	5,750

Variable	Polímero	Median	Maximum
Def. no Pto. Escoamento	A	1,7300	1,8800
	B	1,850	2,010
	C	1,6200	1,6700
	D	1,5400	1,6700
	E	1,4500	1,5100
	F	1,5400	1,6700
	G	1,2100	1,2300
	H	7,000	7,240

ANEXO G

Os desvios-padrão para a deformação na ruptura dos polímeros puros, blendas e sistemas poliméricos em forma de Boxplot, Dotplot e Intgerval Plot encontram-se neste anexo.

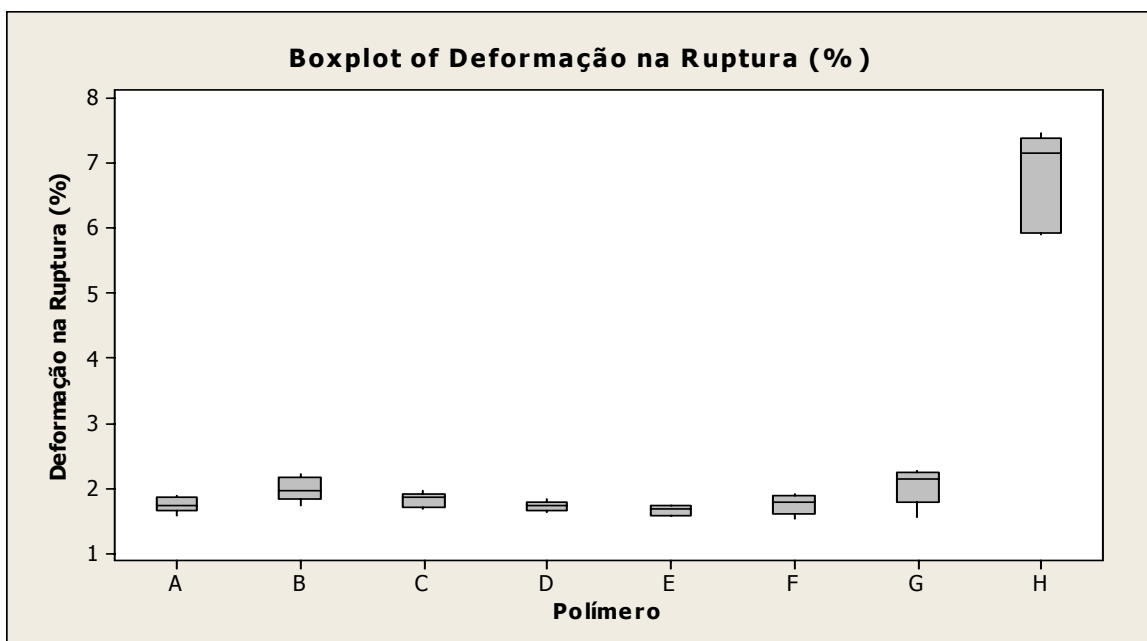


Figura G1 Gráfico do tipo boxplot da deformação na ruptura das blendas e sistemas poliméricos.

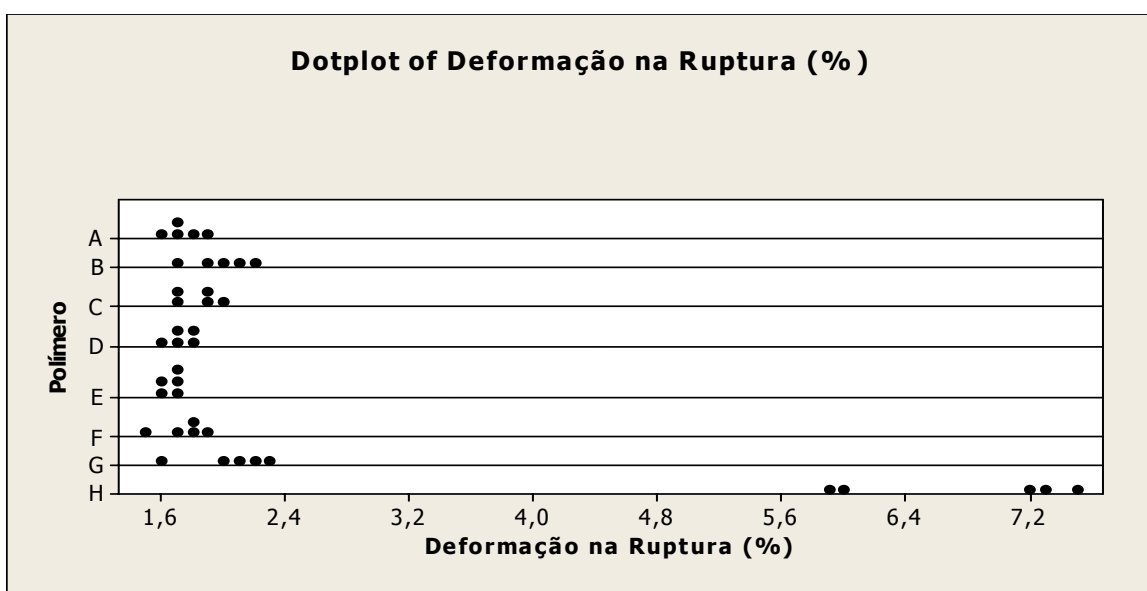


Figura G2 Gráfico do tipo dotplot da deformação na ruptura das blendas e sistemas poliméricos.

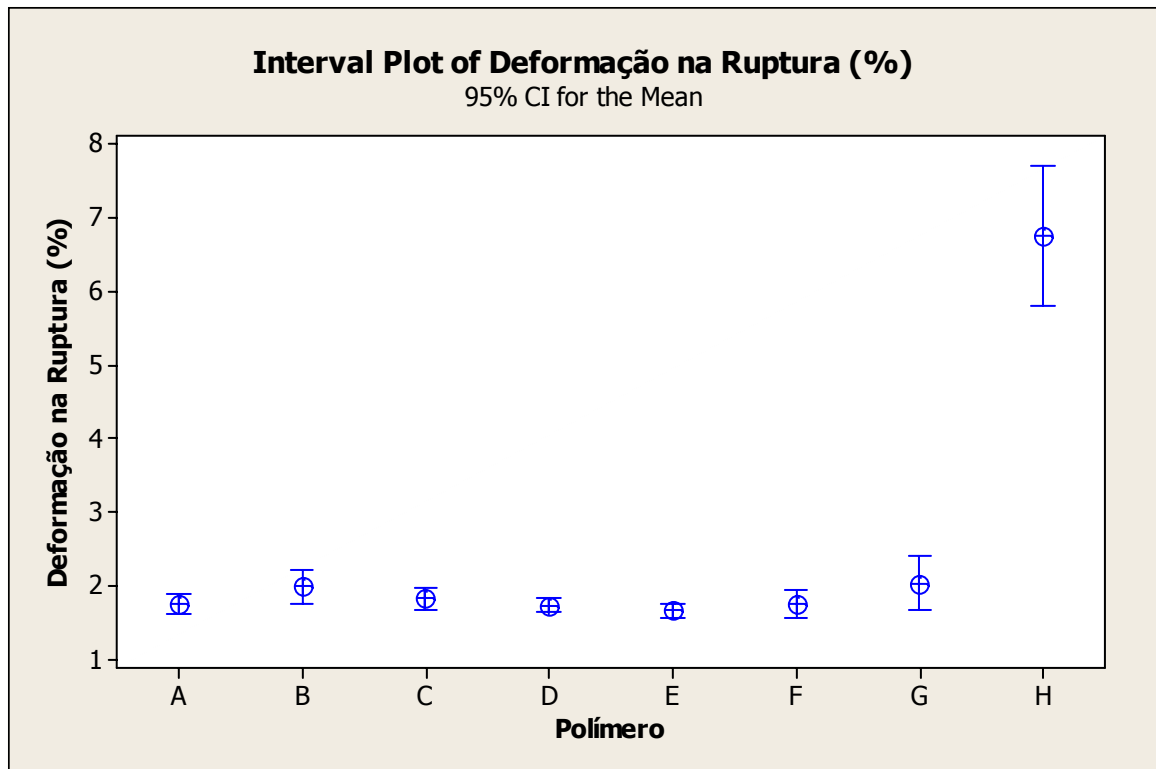


Figura G3 Gráfico do tipo interval plot da deformação na ruptura das blendas e sistemas poliméricos.

Descriptive Statistics: Deformação na Ruptura (%)

Variable	Polímero	Mean	SE Mean	StDev	Variance	Minimum
Deformação na Ruptura (%)	A	1,7480	0,0536	0,1199	0,0144	1,5800
	B	1,9880	0,0839	0,1875	0,0352	1,7300
	C	1,8180	0,0544	0,1215	0,0148	1,6700
	D	1,7260	0,0331	0,0740	0,0055	1,6300
	E	1,6580	0,0314	0,0701	0,0049	1,5800
	F	1,7400	0,0688	0,1538	0,0237	1,5200
	G	2,034	0,129	0,289	0,083	1,550
	H	6,764	0,344	0,769	0,592	5,910

Variable	Polímero	Median	Maximum
Deformação na Ruptura (%)	A	1,7400	1,8900
	B	1,9600	2,2200
	C	1,8600	1,9700
	D	1,7300	1,8300
	E	1,6800	1,7400
	F	1,7700	1,9100
	G	2,140	2,270
	H	7,170	7,480