

Capítulo 1

Introdução

Existe atualmente, uma tendência mundial na substituição dos polímeros derivados do petróleo pelos chamados biopolímeros, que são polímeros biodegradáveis e/ou biocompatíveis. A preocupação com os rejeitos não degradáveis no meio ambiente vem crescendo a cada dia, por isso a enorme importância de se conhecer, sintetizar e caracterizar os polímeros biodegradáveis.

Em certos países europeus essa substituição dos materiais poliméricos já está sendo legalmente implantada, enquanto aqui no Brasil, projetos de lei relacionados a este assunto estão sendo redigidos. Por exemplo, em abril de 2004 foi lançado um projeto de lei, no Rio Grande do Sul, que *“proíbe o uso de embalagens plásticas a base de polietileno, polipropileno e o PET a base de polipropileno para acondicionamento de gêneros alimentícios, bebidas e cosméticos. A substituição das embalagens plásticas deverá ser feita por plásticos biodegradáveis e os estabelecimentos industriais têm um prazo de 6 anos para se adequarem à lei.”* [1]. Esse projeto de lei concretiza no Brasil essa preocupação com o meio ambiente.

Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos e promissores atualmente são o Polihidroxiбутirato (PHB) e o Polihidroxiбутirato-co-hidroxiуalerato (PHB-HV), da família dos Polihidroxiалcanoatos (PHA). Os PHAs são polímeros naturais sintetizados por uma grande variedade de microorganismos, tendo sua estrutura química composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Os PHAs são classificados de acordo com o número de carbonos que compõe o grupo funcional R. Sua fórmula química é apresentada na figura 1.1 a seguir:

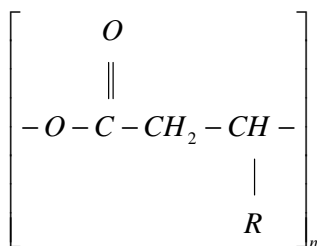


Figura 1.1 – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHA.

O PHAs podem ter cadeias curtas, como o PHB, médias, ou longas apresentando ou não uma ligação dupla entre carbonos (C=C) no radical R como por exemplo no Polihidroxiundecenoato (PHU) ou Poli(-3-hidroxi-5-fenilvalerato) (PHPV). O PHB é um PHA de cadeia curta com CH₃ no radical R, como mostrado na figura 1.2.

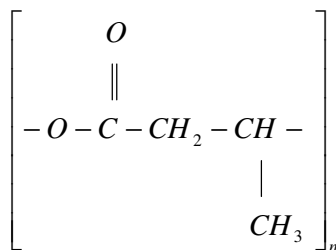


Figura 1.2 – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHB.

Os polímeros biodegradáveis sintetizados em culturas bacterianas não são novidade na literatura. Em 1925, Maurice Lemoigne observou a presença de grânulos refratários no interior de células da bactéria *Bacillus Megaterium*, que eram solúveis em clorofórmio. Mais tarde esse material foi identificado como PHB [2].

O interesse pelo PHB só aumentou após a década de 50, quando foram realizados estudos sobre as propriedades físicas e químicas do PHB, incluindo, ponto de fusão, diferentes métodos e fontes de extração e massa molecular [3,4]. Sua estrutura cristalina foi observada, assim como a morfologia do grânulo [5] e suas propriedades foram determinadas [6].

O reconhecimento industrial logo surgiu, e nos primeiros anos da década de 60 a empresa W. R. Grace Co., nos EUA, iniciou a produção comercial do polímero. A partir dos anos 70-80 a ICI (Imperial Chemical Industry) e sua divisão Zeneca, iniciaram também a produção do PHB e seu copolímero PHB-HV.

No Brasil, no início da década de 90, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), junto com a cooperativa dos produtores de cana de açúcar e álcool do Estado de São Paulo (Copersucar), iniciaram a produção de PHB a partir de uma bactéria encontrada no bagaço da cana de açúcar. Firmou-se cooperação técnica com várias instituições de pesquisa, visando melhorar geneticamente as bactérias produtoras do polímero e aprimorar o produto para fins comerciais.

O PHB, um PHA de cadeia curta, apresenta-se como um poliéster linear saturado, totalmente biodegradável, que se comporta como um termoplástico convencional [7]. Algumas de suas propriedades físico-químicas e mecânicas estão listadas na tabela 1.1 em comparação com as propriedades do copolímero PHB-HV, do Polipropileno (PP) e do Policloreto de vinila (PVC).

Propriedades	PHB	PHB-HV (4-20%)	PP	PVC	Ref.
Temperatura de Fusão (°C) T _m	175	157-102	176		[7]
Cristalinidade (%)	80	69-39	70		[7]
Massa molecular (x10 ⁵)	5	6	2		[7]
Temperatura de Transição Vítrea (°C) T _g	4	2 a -8	-10	84,4	[8]
				81,7	[9]
				54,7	[10]
Densidade (g/cm ³)	1,25	1,2	0,905	1,4	[7]
Tensão de Ruptura (MPa)	40	36-22	38	45	[9]
				51,3	[10]
Alongamento na Ruptura (%)	4		>250	10	[9]
				18,2	[10]
					[11]

Tabela 1.1 – Algumas propriedades físico-químicas do PHB, PHB-HV, PP e PVC.

O PHB é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio. O PHB é um material semicristalino com alta cristalinidade, o que

dificulta seu processamento e o torna extremamente quebradiço, limitando seu uso como plástico comercial.

No processo de cristalização, o PHB forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e subsequentemente na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como sua morfologia. O tamanho dos esferulitos influencia diretamente as propriedades mecânicas do polímero, quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço o material, assim como influenciam também a taxa de degradação do polímero. O número de esferulitos, tamanho e estrutura fina dependem da temperatura de cristalização, grandes estruturas são formadas em temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto uma grande quantidade de pequenos esferulitos é formada em temperaturas mais baixas.

As principais razões que tornam o PHB quebradiço são: [13]

- A cristalização secundária que ocorre durante o armazenamento à temperatura ambiente forma novas lamelas na fase amorfa.

- Ele possui baixa densidade de nucleação, formando grandes esferulitos que provocam rachaduras inter-esferulíticas, deteriorando as propriedades mecânicas.

- O PHB possui temperatura de transição vítrea baixa, e próxima à temperatura ambiente.

Pode-se melhorar as propriedades mecânicas do PHB através da adição de plastificantes, lubrificantes e agentes de nucleação, ou misturando o PHB com outros polímeros. Adicionando agentes de nucleação ao PHB, o número de pequenos esferulitos cresce, diminuindo a cristalização secundária [14], o que torna o PHB menos quebradiço. Com a adição de certos plastificantes, aumenta-se o movimento molecular e conseqüentemente diminui-se a temperatura de transição vítrea.

Além do PHB ser muito quebradiço, ele tem um custo muito alto de produção quando comparado aos polímeros convencionais. Misturar os polímeros biodegradáveis, como o PHB, com polímeros convencionais já conhecidos, apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de materiais com propriedades mecânicas satisfatórias para o comércio, a um custo não muito alto. Deste modo é possível formar misturas poliméricas capazes de substituir polímeros não

degradáveis, diminuindo o impacto ambiental causado por esses materiais, porém preservando as propriedades necessárias para certa utilização industrial.

Quando misturamos dois polímeros, podemos formar um novo material com características intermediárias a de seus componentes, dependendo da quantidade relativa de cada polímero. Essas misturas são classificadas conforme sua miscibilidade e compatibilidade.

Quando, nessas combinações de polímeros, ocorre uma mistura física dos constituintes estruturalmente diferentes, denominamos esta mistura de blenda. Se, em equilíbrio termodinâmico, existir nas blendas uma única fase amorfa, formada por segmentos misturados dos dois polímeros, chamamos a blenda de homogênea e miscível. Caso a parte amorfa da mistura se separe em duas fases distintas, formadas pelos polímeros separadamente, denominamos a blenda de heterogênea e imiscível [15]. Há também uma situação intermediária onde classificamos a blenda de parcialmente miscível.

O PHB forma blendas miscíveis com PVAc [16], CAB [17], PECH [18,19], PVDF [20] e PMMA [21]. E forma blendas imiscíveis com PBA [22], EPR [16], PCHMA [21] e PVA [23].

Blendas miscíveis de PHB/PVAc e PHB-HV/PVAc foram formadas com adição de diferentes plastificantes e agentes de nucleação, e estudadas por A. El-Hadi e colaboradores [13]. A incorporação desses aditivos resultou em blendas com menor cristalinidade.

Soonja Choe e colaboradores [24] formou blendas de PHB-18HV/PVC que se mostraram miscíveis, enquanto blendas PHB-16HV/PVC, ou seja, com diferentes quantidades do grupo hidroxivalerato, foram imiscíveis.

A dependência entre a miscibilidade das blendas e o método de preparação das mesmas foi observada por Lianlai Zhang [25]. Blendas de PHB/poly(d,l-lactide), com diferentes concentrações, preparadas à temperatura ambiente apresentaram duas temperaturas de transição vítrea (T_g) relacionadas aos componentes puros, indicando imiscibilidade. Porém blendas preparadas a altas temperaturas apresentaram uma única T_g , ou seja, alta miscibilidade.

Blendas de PHB/Poly(vinyl butiral)-vinyl alcohol (PVB-VA) se apresentaram imiscíveis em qualquer composição relativa dos componentes [26]. Entretanto, blendas com concentrações de 25-33% de VA no PVB, apresentaram

uma ligeira diferença nas T_g , sugerindo que a blenda formada é parcialmente miscível.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas de PHB com PVC (Policloreto de Vinila), a fim de conseguir uma mistura com boas características mecânicas, que possam ser comercializáveis.

No trabalho desenvolvido, blendas de PHB e PVC foram formadas com diferentes concentrações relativas e caracterizadas quanto a sua composição química, energia superficial e morfologia. Para completar este trabalho, suas propriedades mecânicas também foram investigadas, assim como sua miscibilidade.

As blendas foram preparadas pela técnica de evaporação do solvente (*solution casting*) utilizando dicloroetano como solvente. A descrição do processo de fabricação das blendas é apresentada na seção 1 do capítulo 2.

No capítulo 2 apresentamos ainda os métodos utilizados para a caracterização das blendas. As blendas foram caracterizadas quanto à composição química da superfície utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS). As medidas foram realizadas em uma câmara de alto vácuo equipada com um canhão de raios-X e um analisador de elétrons com resolução de aproximadamente 1eV na linha $3d_{5/2}$ da Ag, que está descrita na seção 2.2. Na seção 2.3 descrevemos o equipamento utilizado para a determinação do ângulo de contato das blendas. Para essa medida, utilizamos um goniômetro equipado com uma câmara CCD; as imagens foram analisadas através de um software específico. Para a caracterização morfológica e mecânica da superfície utilizamos um microscópio de força atômica (AFM) equipado com um controlador Nanoscope IIIa, que é descrito na seção 2.4. As medidas foram realizadas no modo de contato intermitente para a caracterização morfológica e medidas no modo de contato foram obtidas, para a identificação das diferentes fases das blendas através das imagens de força lateral. Apresentamos também, nesta seção, medidas de nanoindentação por microscopia de força atômica, que foram utilizadas na determinação da dureza das blendas. Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram realizadas através de um calorímetro TA modelo DSC 2010 e com auxílio do software TA Advantage Speciality Lib., que é apresentado na seção 5 do capítulo 2.

Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos no capítulo 3. Na seção 3.1 apresentamos os resultados obtidos com a análise do XPS, caracterizando a composição química da superfície. Esses resultados são comparados aos resultados das medidas de ângulo de contato na seção 3.2. As caracterizações morfológica e mecânica obtidas com o AFM são apresentadas na seção 3.3. Na seção 3.4 são apresentados os resultados obtidos com o DSC.

As conclusões e perspectivas futuras deste trabalho são apresentadas no capítulo 4.