

Maria Flávia Vanucci de Moraes

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS POLIMÉRICAS
BIODEGRADÁVEL POLI(HIDROXIBUTIRATO)[PHB] / CO-
POLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO [ECOFLEX®] PARA
APLICAÇÕES EM EMBALAGENS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado da REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Ouro Preto, da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais e da Universidade do Estado de Minas Gerais como parte integrante dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

Orientador: Prof. Robson J. Cássia Franco Afonso

Belo Horizonte, Setembro de 2004.

FOLHA DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL POLI(HIDROXIBUTIRATO) [PHB] / COPOLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO [ECOFLEX®] PARA APLICAÇÕES EM EMBALAGENS.

AUTORA: MARIA FLÁVIA VANUCCI DE MORAES

Essa dissertação foi apresentada em sessão pública dia 9 de setembro de 2004, e avaliada pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Robson José de Cássia Franco Afonso – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréfice
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Cláudio Gouvêa
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Jairo José Drummond Câmara
Universidade do Estado de Minas Gerais

“Incorporar requisitos ambientais ao projeto já é um grande feito. Porém, apenas mudanças contínuas nos paradigmas atuais da economia é que ajudarão manter a vida no planeta.”¹

¹ SANTOS E FERROLI (2002)

DEDICATÓRIA

“À minha Mãe e ao Paulo, com amor.”

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos àqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial agradeço:

Ao Prof. Jairo José Drummond Câmara, por plantar a semente do espírito científico em mim e por acreditar e incentivar os sonhos de seus alunos.

Ao Prof. Robson José de Cássia Franco Afonso, por ter acreditado nessa pesquisa e pela orientação.

Ao Prof. Rodrigo Lambert Oréfice pela acolhida no LEPCOM - Laboratório de Estudos em Polímeros e Compósitos da Universidade Federal de Minas Gerais, por permitir o uso de equipamentos, pela paciência, colaboração, palavras de incentivo e pela disponibilidade ímpar em ajudar. Obrigada sobretudo pelo exemplo.

À Biocycle, pelo fornecimento das matérias primas essenciais desta pesquisa: o PHB e o Ecoflex®.

À Plásticos Müller, pela injeção dos corpos de prova e realização dos ensaios de impacto.

Ao setor de Mineralogia do CETEC, pela metalização dos corpos de prova.

À Carla Pittela, pelo apoio, disponibilidade e colaboração.

Kelly Ramiro e Flávia Donária, pela colaboração nos testes de biodegradação.

Ao Guilherme Barra, pelo apoio e fundamental colaboração.

Aos amigos Mônica, Marcos, Glaucinei e Rober, pelo agradável convívio e pela cumplicidade ao longo dessa jornada.

Ao Vanderlei, responsável pelo Microscópio Eletrônico de Varredura do DEGEO-UFOP, pelas micrografias.

A UEMG- Escola de Design e ao Prof. Marco Aurélio, pelo molde e uso do vacuum forming.

À Plástiforma e ao Paulo Miranda pela colaboração nos testes com vacuum forming.

À Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, pelo pioneirismo da proposta multidisciplinar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES por fomentar esse trabalho através da bolsa de mestrado.

À minha família: base de tudo, pelo aconchego, carinho, apoio, torcida e incentivo durante mais essa etapa. Em especial agradeço à Ivanez, minha mãe querida, companhia adorável e referência em tudo que eu faço... obrigada por tantos ensinamentos, obrigada por lapidar minha educação, meus valores, meu espírito. Ao meu marido Paulo, por sua companhia, bom humor, amizade e amor durante todos esses anos. Aos meus queridos irmãos Guga e Gui, pela amizade fraterna e incondicional. Ao Papai por tudo que me proporcionou e despertou enquanto estive conosco nesse mundo. Ao Evandro pela sua companhia, disponibilidade e boa vontade em ajudar.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas e caracterizadas blendas poliméricas biodegradáveis para aplicação em embalagens a partir dos polímeros Poli(hidroxibutirato) [PHB] e do Co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®]. As propriedades físico-químicas das blendas nas composições de 1, 5, 10, 30 e 50% de Ecoflex em PHB foram estudadas através de ensaios de Tração (ASTM D 638-97), Impacto (ISO 180), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Difração de Raios X, Reometria da massa fundida e análises de micrografias em Microscópio Eletrônico de Varredura. A performance de biodegradação foi avaliada através do ensaio de biodegradabilidade em solo compostado (ASTM D5338-98) e a viabilidade da aplicação desses materiais em embalagens termomoldadas a vácuo foi feita a partir da termoformagem de lâminas termoprensadas em laboratório. A interferência do processo produtivo na resposta mecânica das blendas foi verificada através de ensaios de tração e micrografias com corpos de prova obtidos pelo processo de injeção e termoprensagem.

Os resultados indicaram a imiscibilidade dos componentes da mistura em toda faixa de composição estudada e um aumento da flexibilidade e da resistência a impacto para composições com maiores quantidades de Ecoflex®. As propriedades mecânicas e o tipo específico de padrão morfológico obtidos apresentaram-se diretamente relacionados às condições de processamento e à composição do sistema. Os materiais injetados apresentaram maior resistência mecânica à tração e maior capacidade de deformação em relação aos termoprensados. A presença de Ecoflex® favoreceu a biodegradação para as amostras com composições de 1, 5 e 10%. As lâminas termoprensadas com as blendas desenvolvidas não apresentaram conformação satisfatória quando submetidas à termoformagem à vácuo.

ABSTRACT

This work presents the characterization and development of biodegradable polymeric blends for packaging, made from Poly(hydroxybutirate) [PHB] and an alifatic-aromatic copolyesters [Ecoflex®]. The physical and chemical properties studied of the polymer blends, in the proportions of 1, 5, 10, 30 and 50% of Ecoflex®, were: traction tests (ASTM D 638-97), impact tests (ISO 180), morfologic analysis using scanning electronic microscope at the fracture areas, differential scanning calorimetry (DSC), fourrier transform infrared spectroscopy (FTIR), X rays diffractometry, reometry of melted mass and biodegradability. The polymer blends were submitted to biodegradability tests in composting soil, based on the ASTM D5338-98. It was also performed vacuum-forming of the laminas thermo shaped in the laboratory. The interference of the production process in the mechanical and morphological proprieties of the blends made by injection and thermo compression is also discussed.

The results indicated the imiscibility of the mixture components in all blend compositions studied. It was observed an increasing on flexibility and resistance to impact in the composites with a higher proportion of Ecoflex®. The mechanical properties and the specific morfologic pattern obtained were directly related to the conditions of the process used and the structure of the systems. The materials injected presented higher mechanical resistance to traction and higher deformation capability when compared to thermo compressed. The presence of Ecoflex® favored the biodegradation of the 1, 5 and 10% blends. The thermo compressed laminas produced did not present satisfactory conformation when submitted to vacuum forming.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desempenho do consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil em milhões de toneladas entre os anos de 2001 e 2003.....	3
Figura 2: Consumo nacional per capita (kg) das principais resinas termoplásticas por habitante/ano.....	4
Figura 3: Consumo per capita de plásticos em alguns países.....	4
Figura 4: Segmentação do mercado de plásticos em 2002.....	5
Figura 5: Participação por material em embalagens em 2003.....	7
Figura 6: Quantidade de resinas destinadas ao setor de embalagens em 2002 em relação ao consumo nacional.....	8
Figura 7: Segmentação mercado consumidor de embalagens plásticas no Brasil /2002.....	12
Figura 8: Fotografia de um lixão a céu aberto.	13
Figura 9: Percentual de reciclagem de plásticos pós-consumo em alguns países em 2002.	21
Figura 10: Simbologia utilizada para a identificação e separação de materiais plásticos em processos de reciclagem.	23
Figura 11: Grupos de poliésteres biodegradáveis.	29
Figura 12: Composição química dos polihidroxiácidos PLA e PGA respectivamente...33	
Figura 13: Composição química da Poli(caprolactona)[PCL].....	33
Figura 14: Composição química do Poli(hidroxibutirato) e Poli(hidroxivalerato).....	34
Figura 15: Composição química Poli(hidroxibutirato) (PHB).....	35
Figura 16: Grânulos de polímero biodegradável do tipo (PHB) no interior de bactérias.....	35
Figura 17: Esquema representativo do processo de produção do PHB.....	37
Figura 18: Estrutura química do alifático-aromático copoliéster Ecoflex®.....	39
Figura 19: Esquema ilustrativo de uma blenda imiscível de dois polímeros diferentes..	42
Figura 20: Termo Haake PolyDrive R600/610.....	53
Figura 21: Rotores do misturador e a blenda polimérica PHB/ Ecoflex® homogeneizada.....	54
Figura 22: Preparação e montagem dos materiais no molde.....	55
Figura 23: Material e moldes sob a prensa para a fabricação da lâmina.....	55

Figura 24: Desmoldagem da lâmina fabricada por termoprensagem.....	56
Figura 25: Dimensões dos corpos de prova injetados utilizados no ensaio de tração....	57
Figura 26: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de impacto Izod.....	57
Figura 27: O molde foi posicionado na superfície da lâmina para o recorte dos corpos de prova.....	58
Figura 28: Desmoldagem do corpo de prova.....	59
Figura 29: Gráfico ilustra o comportamento tensão-deformação tipicamente diferentes nos materiais poliméricos.....	61
Figura 30: Máquina universal de testes mecânicos com corpo de prova para ensaio....	63
Figura 31: Ilustração do processo de termoformagem a vácuo.....	65
Figura 32: Fotografia do experimento de biodegradação montado.....	69
Figura 33: Anel regulador de fluxo.....	70
Figura 34: Biorreatores envolvidos em papel alumínio e etiquetados.....	70
Figura 35: Termogramas de DSC dos polímeros biodegradáveis (a) Poli(hidroxibutirato) - PHB, (b) Ecoflex®, (c) PHB + 1% Ecoflex®, (d)PHB + 5% Ecoflex® e (e) PHB + 10% Ecoflex®.....	72
Figura 36: Espectros de FTIR das amostras: (a) PHB e (b) Ecoflex®.....	74
Figura 37: Espectros de FTIR das amostras: (a) PHB e (b) Ecoflex®, (c) PHB + 1% de Ecoflex®, (d) PHB + 5% de Ecoflex® e (e) PHB + 10% de Ecoflex®.....	76
Figura 38: Gráfico com as curvas resultantes dos Ensaio de Difração de Raio X.....	76
Figura 39: Gráfico de Tensão x Deformação dos Polímeros PHB e Ecoflex®.....	77
Figura 40: Gráfico de Tensão x Deformação do PHB e suas blendas contendo diferentes composições de Ecoflex®.....	78
Figura 41: Mecanismo de absorção de impacto de blendas poliméricas de matriz frágil e fase dispersa ductil.....	80
Figura 42: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. (A) do PHB puro, (B) Ecoflex® puro (C) PHB + 1% de Ecoflex®, (D) PHB + 5 % de Ecoflex®, (E) PHB + 10 % de Ecoflex®. Aumento de 200x.....	82
Figura 43: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. (A) do PHB puro, (B) Ecoflex® puro (C) PHB + 1% de Ecoflex®, (D) PHB + 5 % de Ecoflex®, (E) PHB + 10 % de Ecoflex®. Aumento de 1000x.....	83

Figura 44: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. (A) do PHB puro, (B) Ecoflex® puro (C) PHB + 1% de Ecoflex®, (D) PHB + 5 % de Ecoflex®, (E) PHB + 10 % de Ecoflex®. Aumento de 5000x.....	84
Figura 45: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. Morfologia Predominante.....	86
Figura 46: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região central de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 200, 500 e 1000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 200, 500 e 1000x respectivamente...87	87
Figura 47: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 500, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 500, 1000 e 5000x respectivamente. Região de interface das fases.....	89
Figura 48: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 200,1000 e 5000x respectivamente. Microdeformações.	90
Figura 49: Comportamento reológico durante a mistura das blendas poliméricas desenvolvidas.	92
Figura 50: Curvas de biodegradação cumulativas.....	93
Figura 51: Curvas de biodegradação cumulativas (Branco Subtraído).....	93
Figura 52: Fotografia do Biorreator após o final do ensaio de biodegradação.....	94
Figura 53: Gráfico Comparativo de Tensão Deformação do PHB puro Injetado e Prensado (I); do PHB 30% Ecoflex® (II) e do PHB 50% Ecoflex® (III).....	96
Figura 54: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração da blenda polimérica composta por 70% PHB 30% Ecoflex®: (A1, B1 e C1) corpos de prova injetados com	

aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) corpos de prova termoprensados, com aumentos de 200,1000 e 5000x respectivamente.....	99
Figura 55: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração da blenda polimérica composta por 50% PHB 50% Ecoflex®: (A1, B1 e C1) corpos de prova injetados com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) corpos de prova termoprensados, com aumentos de 200,1000 e 5000x respectivamente.....	101
Figura 56: Fotografias da etapa de termomoldagem à vácuo das lâminas produzidas em laboratório com as blendas desenvolvidas.....	102
Figura 57: Fotografia da peça moldada em vacuum forming com blenda de composição 50% PHB 50% Ecoflex®	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Energia necessária para a produção de embalagens similares utilizando diferentes materiais.....	8
Tabela 2: Componentes comuns encontrados na composição gravimétrica dos resíduos sólidos brasileiros em 2001.....	11
Tabela 3: Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos em alguns países....	11
Tabela 4: Tempo médio de degradação de alguns materiais utilizados em embalagens.....	15
Tabela 5: Efluentes emitidos em kg durante a manufatura de 50000 sacolas de supermercado.....	16
Tabela 6: Redução na fonte de algumas embalagens disponíveis no mercado.....	20
Tabela 7: Poder calorífico dos plásticos comparados aos combustíveis convencionais.....	24
Tabela 8: Indústrias fabricantes de polímeros biodegradáveis, nome comercial dos polímeros e os principais componentes de sua estrutura.....	30
Tabela 9: Custos e aplicações de alguns polímeros biodegradáveis disponíveis no comércio.....	30
Tabela 10: PHAs sintetizados por algumas bactérias a partir de diferentes substratos..	34
Tabela 11: Propriedades do PHB e de suas blendas aditivadas.....	44
Tabela 12: Composição das blendas poliméricas desenvolvidas.....	54
Tabela 13: Composição dos corpos de prova injetados para ensaio de tração e impacto.....	58
Tabela 14: Composição dos corpos de prova para ensaio de tração produzidos por recorte em lâminas termoprensadas.....	59
Tabela 15: Características do composto de resíduos sólidos urbanos do município de Belo Horizonte estabilizado pelo CETEC/MG (2004).....	66
Tabela 16: Sumário dos resultados de DSC.....	73
Tabela 17: Principais bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de PHB.....	75
Tabela 18: Principais bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de Ecoflex®.....	75

Tabela 19: Valores de resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação até a ruptura apresentados no ensaio de tração e seus respectivos desvios padrão.....	78
Tabela 20: Resistência ao Impacto.....	80
Tabela 21: Dados dos resultados obtidos nos ensaios de tração dos corpos de provas termoprensados com os injetados.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Centígrados
AAC	Co-poliéster Alifático Aromático
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ABREMPLAST	Associação Brasileira dos Recicladores de Material Plástico
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ba(OH) ₂	Hidróxido de Bário
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CEMPRE	Comissão Empresarial para Reciclagem
CO ₂	Gás Carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPLAST	Comissão de Resinas Termoplásticas da ABIQUIM
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DFE	Design For Environment
DQO	Demanda química de oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EPS	Poliestireno Expandido
FDA	Food and Drug Administration
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FTIR	Espectroscopia na Região do Infra Vermelho
HCL	Ácido Clorídrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INDI	Instituto Nacional de Desenvolvimento Industrial
IPN	Reticulados Poliméricos Interpenetrantes
ISO	Internacional Organization for Standardization
KOH	Hidróxido de Potássio
kW/h	Quilowatts/hora
MJkg	Milijoules/quilograma
N	Normal

N/m	Newton/ metro
PBAT	Poli(butadieno adipato tereftalato)
PBS	Poli(butadieno succinato)
PBSA	Poli(butileno succinato adipato)
PCL	Poli(caprolactona)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PGA	Poli(ácido glicólico)
PGA-co-PLA	Poli(ácido glicólico) copolímero com Poli(ácido láctico)
PHA	Poli(hidroxiálcanoato)
PHAs	Poli(hidroxiálcanoatos)
PHB	Poli(hidroxi butirato)
PHBV	Poli(hidroxi butirato valerato)
PHH	Poli(hidroxiexanoato)
PHV	Poli(hidroxi valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTMAT	Poli(metileno adipato teraftalato)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RX	Raio X
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
SPMP	Sindicato dos Produtores de Materiais Plásticos da França
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
T _m	Temperatura de Fusão
WCED	Ambiental World Commission on Environment and Development
µm	micrômetros

ELEMENTOS PRÉ-TEXTUAIS

Para a organização da apresentação do conteúdo, o presente trabalho foi estruturado em 6 capítulos, descritos a seguir:

O Capítulo 1 compreende uma breve introdução, os objetivos e a descrição da estrutura da pesquisa.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão de literatura, abordando temas considerados relevantes para a adequada compreensão e análise do problema levantado. Nele, procura-se apresentar as principais questões que envolvem os plásticos, as embalagens e os polímeros biodegradáveis. São abordados aspectos sobre os índices de produção e consumo de resinas e embalagens plásticas no Brasil, bem como os papéis dessas embalagens na produção de resíduos sólidos e seus efeitos no meio ambiente. Os dados levantados apontam os benefícios da utilização dos plásticos em embalagens e reforçam a necessidade de pesquisas que busquem alternativas ambientalmente favoráveis para sua aplicação. São abordados também conceitos sobre análise do ciclo de vida do produto e desenvolvimento sustentável e o uso de plásticos biodegradáveis é apontado como uma alternativa importante para o problema ambiental relacionado às embalagens plásticas. São apresentados os principais polímeros biodegradáveis com aplicações industriais e em seguida, são descritas as características do Poli(hidroxibutirato) – PHB, do Ecoflex® e de algumas blendas poliméricas que o utilizam o PHB como matriz. Por fim, são apresentados os principais mecanismos de degradação e os principais métodos de avaliação da biodegradação.

O Capítulo 3 compreende a metodologia adotada e a descrição dos procedimentos utilizados para a produção, caracterização, e biodegradação das blendas poliméricas.

O Capítulo 4 engloba a apresentação e a discussão dos resultados.

O Capítulo 5 é dedicado às considerações finais. Nele, são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

No Capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas.

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1	1
1.1	INTRODUÇÃO	1
2	CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	OS PLÁSTICOS NA ATUALIDADE	3
2.2	AS EMBALAGENS E OS PLÁSTICOS	5
2.3	AS EMBALAGENS PLÁSTICAS E O LIXO	10
2.4	AS EMBALAGENS PLÁSTICAS E O MEIO AMBIENTE	13
2.4.1	<i>DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL</i>	17
2.5	O FUTURO DAS EMBALAGENS PLÁSTICAS	19
2.5.1	<i>REDUÇÃO NA FONTE</i>	20
2.5.2	<i>A RECICLAGEM</i>	21
2.5.3	<i>INCINERAÇÃO</i>	24
2.5.4	<i>POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS</i>	25
2.6	DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO	26
2.7	PRINCIPAIS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	29
2.7.1	<i>DERIVADOS DO AMIDO</i>	31
2.7.2	<i>ACIDOS CARBÔNICOS E HIDROXI-POLIÉSTERES</i>	32
2.7.3	<i>POLI(HIDROXIBUTIRATO) - PHB</i>	35
2.7.4	<i>POLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO (ECOFLEX®)</i>	38
2.8	BLENDAS POLIMÉRICAS	40
2.8.1	<i>BLENDAS POLIMÉRICAS DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) – PHB</i>	43
2.9	A BIODEGRADABILIDADE DOS POLÍMEROS.....	45
2.9.1	<i>MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO</i>	46
2.9.2	<i>COMPOSTO ORGÂNICO E A AÇÃO DE FUNGOS E BACTÉRIAS</i>	49
3	CAPÍTULO – METODOLOGIA	52
3.1	MATERIAIS E MÉTODO	52
3.2	PREPARAÇÃO DAS BLENDS	53
3.3	CONFECÇÃO DAS LÂMINAS.....	55
3.4	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	56
3.4.1	<i>PROCESSO DE INJEÇÃO</i>	57
3.4.2	<i>PROCESSO DE RECORTE</i>	58

3.5	ENSAIOS DE DSC	59
3.6	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA VERMELHO.....	60
3.7	ENSAIOS MECÂNICOS.....	61
3.7.1	<i>ENSAIO DE TRAÇÃO</i>	61
3.7.2	<i>ENSAIO DE IMPACTO MÉTODO IZOD</i>	63
3.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	64
3.9	REOLOGIA	64
3.10	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	64
3.11	CONFORMAÇÃO MECÂNICA - TERMOFORMAGEM.....	65
3.12	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	66
3.13	MONTAGEM DO ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	67
4	CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	72
4.1	DSC.....	72
4.2	FTIR	74
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	76
4.4	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	77
4.5	ENSAIO DE IMPACTO	79
4.6	ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS BLENDS.....	81
4.7	REOLOGIA DA MISTURA.....	91
4.8	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	92
4.9	RELAÇÃO ENTRE O MATERIAL INJETADO E PRENSADO.....	95
4.9.1	<i>ENSAIO DE TRAÇÃO</i>	95
4.9.2	<i>ANÁLISE MORFOLÓGICA</i>	97
4.10	TERMOMOLDAGEM À VÁCUO.....	102
5	CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	103
5.1	CONCLUSÕES.....	103
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108

1 CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, amplamente utilizados nas indústrias de embalagens descartáveis são derivados do petróleo, recurso natural não renovável. São materiais que propiciaram enormes benefícios ao setor ao trazer significativas reduções na perda de produtos alimentícios, diminuição do peso e volume com conseqüente redução no gasto de energia, além de mais segurança e maior eficiência no empilhamento e transporte (MORAES, 2003).

Apesar dos benefícios de sua aplicação, os plásticos não são considerados materiais biodegradáveis devido ao longo tempo que levam para se decompor. Dessa forma, a natureza é incapaz de assimilar suas substâncias em um ciclo equilibrado de produção, uso e descarte, o que provoca conseqüências ambientais comprometedoras para o equilíbrio do planeta (MORAES, 2003). Este fato é agravado especialmente com relação às embalagens, em que o ciclo de vida do produto é curto e ocasiona um rápido e preocupante aumento na geração de resíduos sólidos urbanos, um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade atual. O Brasil assim como os demais países do mundo, está à procura de soluções para essa questão.

Muito tem sido discutido sobre as principais políticas de gestão de resíduos de embalagens, porém, a maior reflexão atual é sobre o desenvolvimento sustentável. A necessidade de viabilizar a continuidade do desenvolvimento, racionalizar o consumo, optar por soluções e produtos sustentáveis em todo o seu ciclo de vida e buscar o equilíbrio entre o homem e a natureza passaram a ser considerações fundamentais no desenvolvimento de produtos, atividade relacionada ao design industrial².

O desenvolvimento de produtos sustentáveis passa pela escolha e aplicação adequada de materiais. Diversos materiais têm sido pesquisados em busca de soluções

² Design Industrial é uma atividade multidisciplinar que tem como meta a concepção e o desenvolvimento de produtos, considerando aspectos funcionais, ergonômicos, tecnológicos, econômicos, sociais, culturais e estéticos, em articulação com os materiais e processos industriais, visando atender às necessidades humanas. Essa visão sistêmica, associada à busca da minimização de impactos sobre o meio ambiente em todas as etapas do ciclo de vida do produto é conhecida como Design for Environment.

ambientalmente favoráveis. Dentro desse contexto e como alternativa aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm alçado posições de destaque. Porém, aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis normalmente requerem melhorias em suas propriedades mecânicas. Com o intuito de melhorar essas propriedades e viabilizar determinadas aplicações, novas blendas poliméricas vêm sendo estudadas.

O objetivo geral deste trabalho foi verificar as propriedades e a viabilidade de aplicação da blenda polimérica Poli(hidroxibutirato)-PHB/Ecoflex® em embalagens termomoldadas a vácuo.

Os objetivos específicos deste trabalho são descritos abaixo:

- Produção das blendas poliméricas em diferentes composições;
- Caracterização das propriedades físicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação;
- Confeção de lâminas para termomoldagem;
- Termomoldagem das lâminas.
- Verificação da viabilidade da aplicação das blendas PHB/Ecoflex® desenvolvidas no processo de termomoldagem a vácuo.

2 CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OS PLÁSTICOS NA ATUALIDADE

Na sociedade contemporânea, os polímeros vêm sendo utilizados em quase todos os setores da economia como alternativa para substituição de outros materiais, pela escassez destes, pelos altos custos de obtenção dos mesmos, ou simplesmente pelas melhores propriedades apresentadas pelos polímeros em relação aos materiais substituídos (ROSA e PANTANO FILHO, 2003).

Levantamentos efetuados pela Comissão de Resinas Termoplásticas da Associação Brasileira da Indústria Química – COPLAST, mostram que em 2002 o consumo aparente³ no Brasil chegou a 3.928.723 toneladas. Um volume 3,12% maior do que o consumido em 2001. Dados mais recentes mostram que apesar da produção de resinas plásticas em 2003 ter aumentado em 5,7 % em relação a 2002, o consumo aparente registrou uma queda de 3,16%. O excedente acabou propiciando um aumento nas exportações de 36,8% em relação ao ano anterior. Dessa forma, o consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil em 2003 fechou em 3,7 milhões de toneladas, consolidando o país como o oitavo produtor mundial de plásticos nesse mesmo ano. Os dados sobre o consumo aparente de resinas plásticas no Brasil entre os anos de 2001 e 2003 podem ser comparados no gráfico da Figura 1 (ABIQUIM, 2002/2003).

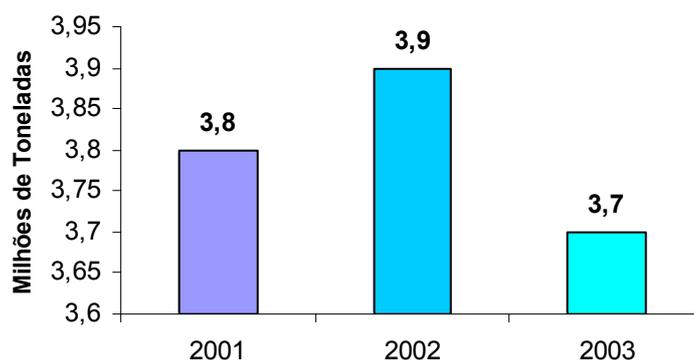


Figura 1: Desempenho do consumo aparente de resinas termoplásticas no Brasil em milhões de toneladas entre os anos de 2001 e 2003.

Fonte: ABIQUIM (2002/2003).

³ O consumo aparente é calculado com base na produção brasileira, somando as importações e subtraindo as exportações.

O consumo nacional per capita de plásticos vinha se mantendo acima dos 22 kg/habitante desde 1999. Contudo, em 2003, com base em uma população de 174,6 milhões de brasileiros, a COPLAST registrou uma queda de 4,4% nesse consumo (Figura 2), que passou de 22,1kg/habitante em 2002 para 21,5 kg/habitante em 2003 (ABIQUIM, 2002/2003).

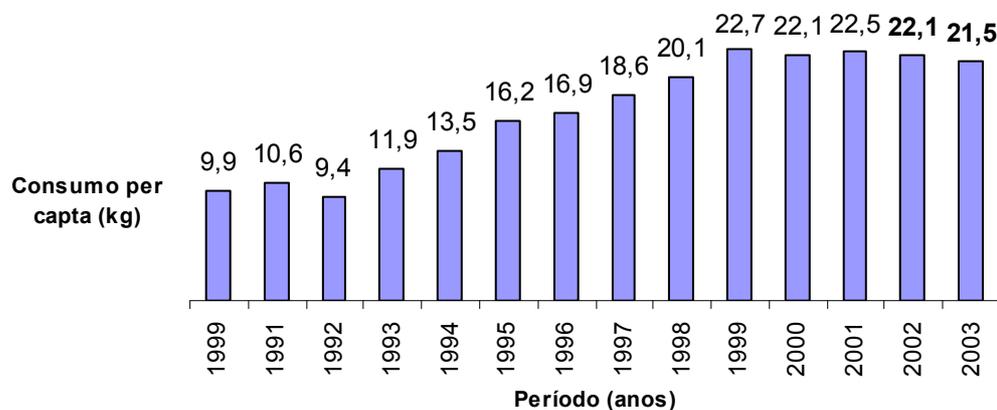


Figura 2: Consumo nacional per capita (kg) das principais resinas termoplásticas por habitante/ano.

Fonte: ABIQUIM (2003).

O consumo per capita de plásticos no Brasil pode ser considerado baixo quando comparados aos índices apresentados por outros países. Em 2000, por exemplo, os Estados Unidos consumiram 118 kg/habitante, o Japão 74 kg/habitante, a França 63 kg/habitante, o México 31 kg/habitante, enquanto que no Brasil se consumiu 22,5 kg/habitante (Figura 3) (ABIQUIM, 2002/2003).

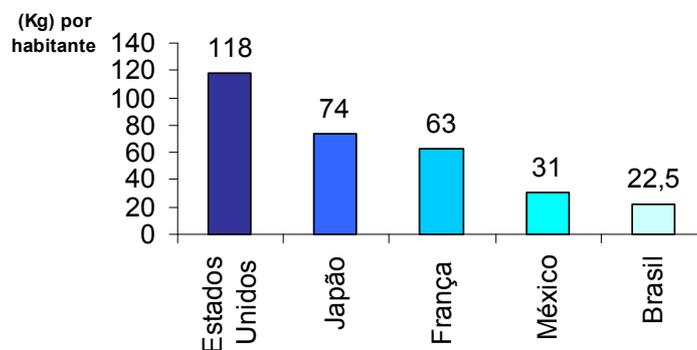


Figura 3: Consumo per capita de plásticos em alguns países.

Fonte: ABIQUIM (2003).

A indústria de transformação de plásticos está inserida na cadeia produtiva do setor petroquímico. A obtenção de insumos é feita junto aos fornecedores de resinas plásticas que, por sua vez, demandam produtos básicos das centrais petroquímicas. A indústria de resinas plásticas fornece produtos para vários segmentos como o automobilístico, de embalagens, eletro-eletrônico, agroindústria, construção civil, entre outros (INDI, 1999). É, portanto, um setor predominantemente produtor de bens intermediários, sendo o segmento de embalagens o mais expressivo (Figura 4) e representam 39,73% de toda a resina termoplástica consumida no Brasil, o que o consolida como um dos mais importantes mercados para plásticos no país (ABIPLAST, 2003).

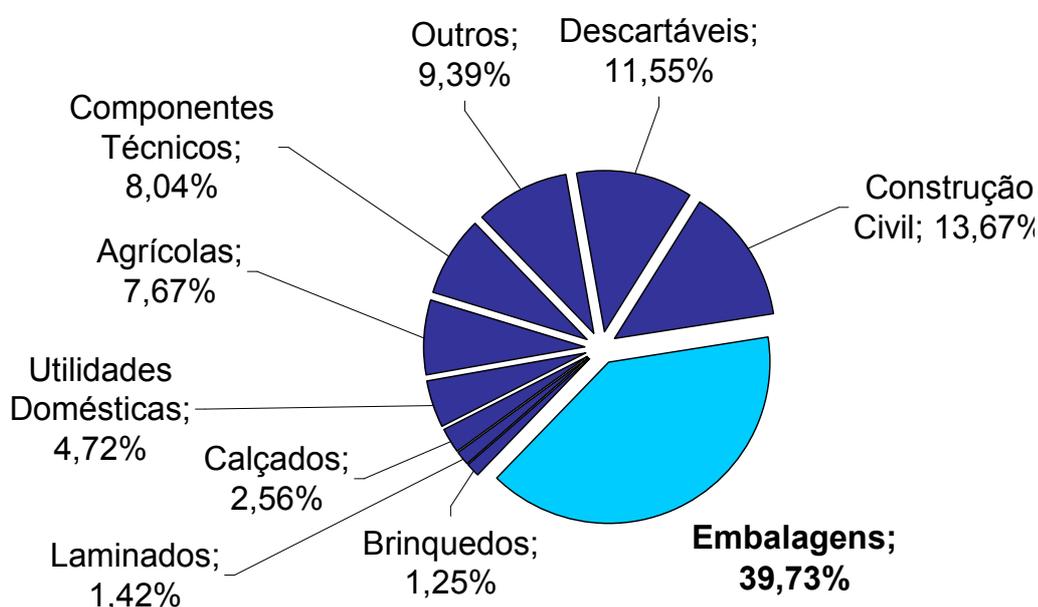


Figura 4: Segmentação do mercado de plásticos em 2002.

Fonte: ABIPLAST (2003).

2.2 AS EMBALAGENS E OS PLÁSTICOS

Componentes essenciais para manter a integridade do produto até que ele chegue às mãos do consumidor, as embalagens se tornaram fundamentais na sociedade moderna. Atualmente, praticamente todos os produtos vendidos são embalados, seja na sua forma final, seja nas fases intermediárias de fabricação, proteção e transporte (MOURA e BANZATO, 1997).

A embalagem se destaca entre as atividades industriais, pelo volume que representa no consumo de diversas matérias-primas e por sinalizar rapidamente qualquer alteração no mercado de consumo (DATAMARK, 2002).

A matéria-prima da indústria de embalagens é tida como um elemento capaz de definir tecnologias e finalidade de uso. As mais conhecidas no mercado atual são formadas pelos vidros, plásticos, metais, madeira, papel e papelão.

Com o objetivo de identificar o perfil do mercado brasileiro de embalagens e situá-lo diante da economia do país, a ABRE- Associação Brasileira de Embalagens encomenda anualmente para a FGV- Fundação Getúlio Vargas um estudo sobre o setor. O mais recente desses estudos se refere ao ano de 2003, ano em que houve uma queda de 6,64% no volume de produção do setor, atribuída à retração econômica ocorrida em 2003 (ABRE, 2004).

O estudo da FGV apurou também que apesar da indústria brasileira de embalagem ter fechado o ano de 2003 em queda no volume de sua produção, obteve um faturamento 16% maior que o obtido em 2002, calculado em R\$23,7 bilhões. Esse aumento de faturamento é atribuído ao aumento do preço das resinas e ao aumento da exportação de embalagens vazias (ABRE, 2004).

A pesquisa conclui ainda que dos R\$ 23,7 bilhões faturados em 2003, o setor de embalagens plásticas lidera a representatividade com 35,1%, o equivalente a R\$ 8,3 bilhões. A segunda maior participação é do papelão com 28,2%, o equivalente a R\$ 6,7 bilhões, seguido das embalagens metálicas com 20,9% ou R\$ 4,9 bilhões, do papel com 6,7% ou R\$ 1,6 bilhão, do vidro com 6,7% ou R\$ 1,6 bilhão e por último a madeira com 2,5% ou R\$ 584 milhões. A participação de cada material na produção total de embalagens no Brasil em 2003 está representada no gráfico da Figura 5.

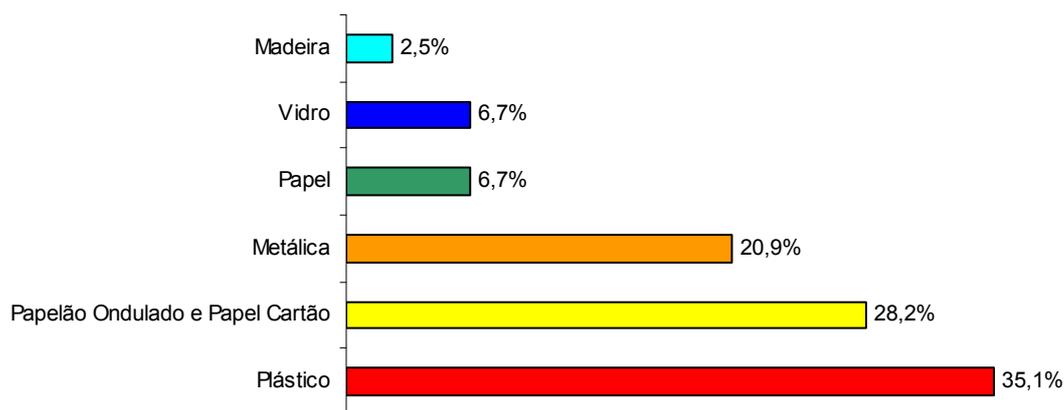


Figura 5: Participação por material em embalagens em 2003.

Fonte: ABRE (2004).

As resinas termoplásticas caracterizam-se portanto, como o material mais utilizado no setor de embalagens. Em estudos periódicos sobre o mercado brasileiro de embalagens, a DATAMARK (2002) levantou que os materiais plásticos mais utilizados em embalagens são o Poli(tereftalato de etileno) [PET], Polipropileno [PP] e o Polietileno [PE]. Com relação ao volume desse consumo, a ABIPLAST (2003) apresentou dados que mostram que 67,1% de todo o Polietileno de Baixa Densidade [PEBD] e 62,4% de Polietileno Linear de Baixa Densidade [PELBD] consumido no Brasil em 2002 foram destinados ao setor de embalagens. Esses valores possuem relevância, uma vez que a sua representatividade atinge mais da metade do mercado consumidor dessas resinas. O mesmo acontece com o PET, que atingiu níveis maiores de consumo, 84,6% de todo PET consumido no Brasil foi destinado ao setor de embalagens em 2002 (Figura 6).

Para SCOTT (1999), a preferência pela aplicação de termoplásticos em embalagens se justifica pelos enormes benefícios que sua utilização proporciona em relação aos outros materiais. Fatores como diminuição do peso e volume, maior resistência a impacto, maior eficiência em armazenamento e transporte, boas propriedades de barreira à água e à micro-organismos, redução na perda de produtos, maiores possibilidades de formas e cores, além de notável economia de energia fazem com que a utilização dos termoplásticos em embalagens se torne atrativa.

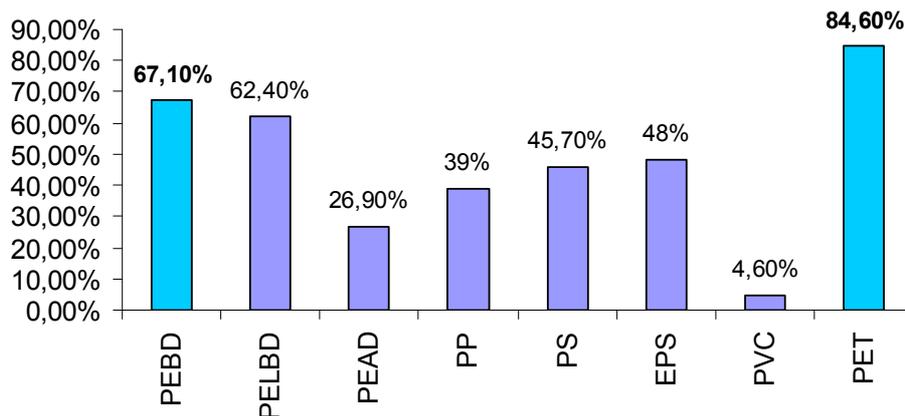


Figura 6: Quantidade de resinas destinadas ao setor de embalagens em 2002 em relação ao consumo nacional.

Fonte: ABIPLAST (2003).

A Tabela 1 permite uma comparação entre a energia necessária para se produzir recipientes de embalagens em diferentes materiais, onde é possível observar que o plástico destaca-se como o material que necessita menos energia para a produção do recipiente.

Tabela 1: Energia necessária para a produção de embalagens similares utilizando diferentes materiais.

MATERIAL	ENERGIA CONSUMIDA POR RECIPIENTE / kW/h
Lata de Alumínio	3.00
Garrafa Retornável de Refrigerante	2.40
Lata de Aço	0.70
Papel Cartão para Leite	0.18
Garrafas de Plástico	0.11

Fonte: SCOTT (1999).

Facilmente adequado à moldagem, uma grande variedade de tipos de embalagens é permitida aos plásticos. Pode-se fabricar caixas, engradados, filmes, sacos e sacolas, frascos, potes, tubos, além de acessórios como tampas e lacres e também embalagens multilaminadas.

Segundo MESTRINER (2002), os plásticos representam uma ampla gama de segmentos dentro da indústria de embalagens e utilizam vários processos e técnicas de produção.

Cada um deles com características próprias, que atribuem diferentes performances às embalagens em que são aplicados.

Em embalagens, os plásticos formam dois grandes grupos: os rígidos, que são frascos e estruturas rígidas e os flexíveis, que são os filmes. Os plásticos rígidos utilizam principalmente o sopro, a injeção e a termomoldagem como processos de moldagem e para cada um desses processos uma tecnologia diferente é exigida. Com relação aos plásticos filmes, o processo utilizado em sua maioria é a extrusão seguida de calandragem. Existe uma ampla gama de filmes plásticos com tratamentos diferenciados que podem ser agrupados em uma única estrutura gerando muitas combinações, que por sua vez, se aplicam a centenas de embalagens diferentes (MESTRINER, 2002).

Sob uma perspectiva histórica, o uso de polímeros em embalagens data da origem do homem sobre a Terra. Polímeros naturais como bambus, cascas de côco, bexigas e chifres de animais eram utilizados como embalagens em seu estado natural, sem qualquer beneficiamento. Mais tarde, a partir da habilidade manual do homem os primeiros recipientes passaram a ser fabricados. Assim, surgiram as tigelas de madeira, bolsas de pele e cestas de fibras naturais, e posteriormente, a fabricação de vasos de argila, queimados ou não (ABRE, 2004). ENDLER (2003) afirma que a embalagem foi evoluindo junto com as necessidades do homem. *“Primeiro surgiu a necessidade de conter, depois de transportar e armazenar. Com o tempo, era necessário proteger e conservar os produtos. Por fim, com a Revolução Industrial e posteriormente Comercial, surgiu a necessidade de se vender”*.

A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX, época que surgiram os primeiros polímeros modificados obtidos a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e de menor preço, graças à uma engenharia molecular cada vez mais complexa. Contudo, os polímeros ganharam destaque no desenvolvimento de novos produtos somente a partir de 1950, em consequência das

duas Grandes Guerras e com a corrida espacial. Nessa época surgiram também os supermercados e inúmeras inovações na produção de embalagens, entre elas as embalagens plásticas (GORNÍ, 2003).

Atualmente, muitos outros atributos estão associados às embalagens. Os aspectos mercadológicos, por exemplo, ganharam destaque em meio às funções básicas das embalagens de conter, proteger e transportar. Para MOURA e BANZATO (1997), *“a embalagem pode ser definida como o elemento que protege o que vende, além de vender o que protege”*.

Nos dias atuais, não se pode imaginar uma embalagem competitiva que não se preocupe com a satisfação do consumidor e, portanto, que não leve em conta aspectos de usabilidade, de tecnologia em conservação, em materiais e processos, em design, praticidade e comunicação com o consumidor. A interface com o consumidor tornou-se num mecanismo de diferenciação e influência na decisão de compra.

Apesar de suas aplicações apresentarem inúmeras vantagens, as embalagens, de um modo geral, são produtos de ciclo de vida muito curto. A grande maioria delas torna-se inútil depois de pouco tempo de uso, de acondicionamento ou de transporte, gerando rapidamente um grande volume de lixo. No caso de embalagens plásticas, o resíduo gerado é de difícil degradação pelo meio ambiente, contribuindo assim para o impactamento ambiental.

2.3 AS EMBALAGENS PLÁSTICAS E O LIXO

Dentre os maiores desafios ambientais da atualidade estão o esgotamento dos recursos não renováveis e o equacionamento da questão do lixo urbano, fatores diretamente ligados ao setor de embalagens. As embalagens são um dos principais agentes geradores de resíduos.

Para o BNDES (1997), o aumento do volume de resíduos sólidos urbanos é decorrente principalmente dos modelos de desenvolvimento adotados, do aumento populacional e do perfil do consumidor brasileiro, que vem adquirindo novos hábitos de consumo, principalmente produtos industrializados.

Segundo MONTEIRO et al. (2001), os componentes mais comuns encontrados na composição gravimétrica dos lixos nas principais cidades do país são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Componentes comuns encontrados na composição gravimétrica dos resíduos sólidos brasileiros em 2001.

COMPONENTES MAIS COMUNS DA COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA		
Matéria Orgânica	Metal Ferroso	Borracha
Papel	Metal Não-ferroso	Couro
Papelão	Alumínio	Pano/Trapos
Plástico Rígido	Vidro Claro	Ossos
Plástico Maleável	Vidro Escuro	Cerâmica
PET	Madeira	Agregado Fino

Fonte: MONTEIRO et al. (2001)

De acordo com MONTEIRO et al. (2001), as características do lixo podem variar em função de aspectos sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos.

A Tabela 3 mostra a composição gravimétrica⁴ dos principais componentes do lixo em alguns países. Através dela, pode-se notar que a participação da matéria orgânica tende a se reduzir nos países mais desenvolvidos ou industrializados. Para MONTEIRO et al. (2001), esse fato ocorre provavelmente em razão da grande incidência de alimentos semipreparados disponíveis no mercado.

Tabela 3: Composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos em alguns países.

COMPOSTO	BRASIL	ALEMANHA	HOLANDA	E.U.A
Mat. Orgânica	65%	61,2%	50,3%	35,6%
Vidro	3%	10,4%	14,5%	8,2%
Metal	4%	3,8%	6,7%	8,7%
Plástico	3%	5,8%	6%	6,5%
Papel	25%	18,8%	22,5%	41%

Fonte: MONTEIRO et al. (2001)

Segundo a ABIPLAST (2003), a indústria de alimentos vem sendo considerada o principal mercado consumidor de embalagens plásticas. O gráfico da Figura 7 apresenta

⁴ A composição gravimétrica traduz o percentual de cada componente em relação ao peso total do lixo.

os principais setores consumidores de embalagens plásticas no Brasil em 2002, entre eles, os segmentos de alimentos, bebidas e fumo que juntos representam 82% de todo o mercado nacional de embalagens plásticas, constituindo-se, portanto, como um dos setores que mais geram lixo plástico no país.

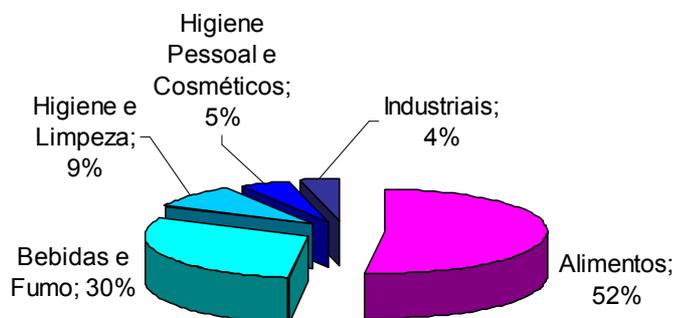


Figura 7: Segmentação mercado consumidor de embalagens plásticas no Brasil /2002.

Fonte: ABIPLAST (2003).

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, feita pelo IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística em 2000, mostrou que o Brasil produz 241.614 toneladas de lixo por dia, correspondendo a aproximadamente 90 milhões de toneladas/ano. Desse montante, setenta e seis por cento (76%) são lançados a céu aberto (Figura 8), dez por cento (10%) em lixões controlados, nove por cento (9%) vão para os aterros sanitários e apenas dois por cento (2%) é reciclado (IBGE, 2000).

Para GARCIA (2000), os valores apresentados pelo IBGE evidenciam a gravidade da situação na medida em que o chorume⁵ formado na decomposição do lixo gera contaminação das águas superficiais (rios, lagos, riachos) e subterrâneas (lençol freáticos), produzem mau cheiro e tornam-se multiplicadores de vetores de doenças (ratos, baratas, moscas, etc.) consolidando problemas ambientais, de odor, de aparência e de saúde pública. Segundo o Banco Nacional do Desenvolvimento Social – BNDES

⁵ O chorume é o líquido gerado no interior de uma grande acumulação de resíduos. Este líquido percolado é produzido a partir do desprendimento da própria umidade contida nos resíduos orgânicos; da água de chuva que se infiltra através da cobertura do aterro sanitário; e da água gerada a partir das reações químicas próprias da atividade bacteriana de decomposição dos resíduos. Este efluente caracteriza-se por possuir elevados valores de DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio).

(1997), este fato é agravado pela incapacidade dos municípios de dar um destino adequado ao lixo produzido.

De acordo com WELLS (1999) apud GARCIA (2000), no Brasil as prioridades são a coleta em 100% dos domicílios e a eliminação da disposição de lixo sem controle, enquanto que nos países desenvolvidos a discussão é sobre se é melhor aproveitar o valor energético ou reciclar mecanicamente os materiais plásticos.



Figura 8: Fotografia de um lixão a céu aberto.

Fonte: Autora

2.4 AS EMBALAGENS PLÁSTICAS E O MEIO AMBIENTE

Mesmo tendo desenvolvido sofisticadas técnicas laboratoriais e industriais de produção de materiais, o homem ainda hoje busca a maioria dos materiais que necessita no ambiente (NAVARRO, 2001).

Segundo o CONAMA - Conselho Nacional para o Meio Ambiente (1986), impacto ambiental, é definido como “*qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota⁶, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais*”. Dessa forma, pode-se considerar que quase a totalidade das atividades

⁶ Biota é o conjunto dos seres animais e vegetais de uma região (FERREIRA, 1999).

desenvolvidas pelo homem gera, ao longo do tempo, algum tipo de impacto negativo sobre o meio ambiente.

O impacto ambiental e o efeito da ação dos materiais de um determinado produto podem ser melhor compreendidos pela avaliação do Ciclo de Vida dos Produtos (NAVARRO, 2001). De acordo com DUARTE (1997), a *Society of Environmental Toxicology and Chemistry* – SETAC, apresenta a seguinte definição para a avaliação do ciclo de vida:

“A avaliação do ciclo de vida é o processo objetivo de avaliar as cargas ambientais associadas com um produto, processo ou atividade através da identificação e quantificação do uso de energia e matéria e de emissões ambientais, o impacto do uso da energia e material e das emissões, e a determinação de oportunidades de melhorias ambientais. A avaliação inclui todo o ciclo de vida do produto, processo ou atividade, envolvendo extração e processamento de matérias-primas; fabricação, transporte, e distribuição; uso/reuso/manutenção; reciclagem; e disposição final”.

Segundo CHEHEBE (1998), a avaliação do ciclo de vida é uma técnica utilizada para avaliar os aspectos ambientais e os impactos que estão associados a um produto, englobando todas as etapas do sistema produtivo, desde a extração da matéria prima (berço) até a disposição final do produto (túmulo).

PAPANECK (1995) considera que *“a avaliação do Ciclo de Vida do Produto é ainda muito recente e pode ser profundamente complicada, exigindo muito estudo, testes e experimentação”.*

Contudo, SCOTT (1999) sugere que, com relação às embalagens, o impacto gerado pode ser superficialmente avaliado por quatro importantes parâmetros ambientais desde a matéria prima. São eles: o consumo de energia, a poluição do ar, a poluição da água e a produção de resíduos.

A matéria prima das embalagens plásticas são as resinas poliméricas, que por sua vez, são oriundas do nafta derivado do petróleo - combustível fóssil, recurso natural não

renovável⁷. Por conseguinte, a sua fabricação contribui para o efeito estufa, ao mesmo tempo utiliza recursos insubstituíveis (PAPANECK, 1995). Sob este aspecto, os plásticos são considerados vilões, contudo, diferentemente do que acontece com os metais, cerâmicas e vidros, os materiais termoplásticos são capazes de produzir energia ao serem incinerados e apresentam tempo de degradação inferior ou similar a alguns materiais largamente utilizados em embalagens, conforme apresenta a Tabela 4 (SCOTT, 1999).

Tabela 4: Tempo médio de degradação de alguns materiais utilizados em embalagens.

MATERIAL	TEMPO MÉDIO DE DEGRADAÇÃO (ANOS)
Vidro	10.000
Latas Alumínio	100
Plásticos	100
Tampas de Garrafas	150
Papel	50

Fonte: VEJA apud NAVARRO (2001)

Com relação ao estágio de fabricação das embalagens, a minimização da ação dos materiais sobre o ambiente passa pela eficiência das técnicas e equipamentos envolvidos na transformação da matéria-prima em produto. Essa eficiência baseia-se principalmente no menor consumo de matéria-prima virgem, menor gasto de energia, menor emissão de resíduos poluentes e na produção de artigos duráveis e resistentes (NAVARRO, 2001).

Através da Tabela 1 (item 2.2) é possível comparar a energia necessária para se produzir um mesmo recipiente de embalagem usando diferentes materiais. Nota-se que a embalagem de plástico gera uma economia de energia de 96,3% em relação a de alumínio, de 94,5% em relação a de vidro e de 84,2% em relação a de aço (SCOTT, 1999).

Quanto ao gasto de energia no transporte de mercadorias, a utilização dos plásticos resulta em menor consumo de energia devido a sua leveza. Por exemplo, um caminhão com carregamento de água mineral em garrafas de vidro transporta 57% de água e 43%

⁷O petróleo é considerado um recurso natural não renovável devido ao longo tempo estimado para sua renovação, que acontece em condições específicas. Essas variáveis são incompatíveis com a realidade de consumo desse material e acabam por caracterizá-lo como um recurso insubstituível.

de vidro em peso. Se forem utilizadas garrafas plásticas passará a transportar 93% de água e 7% de plástico em peso (PLANETA PLÁSTICO, 2003).

Sob o ponto de vista de emissão de efluentes durante a manufatura, SCOTT (1999) defende que as embalagens plásticas encontram-se em vantagem em comparação com as de papéis. Os efluentes emitidos durante a manufatura de 50000 sacolas de supermercado são descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Efluentes emitidos em kg durante a manufatura de 50000 sacolas de supermercado.

MATERIAL EM kg	POLIETILENO	PAPEL
Dióxido de Enxofre	10	28
Óxidos de Nitrogênio	6	11
Hidrocarbonetos	3	2
Monóxido de Carbono	6	2
Poeira	1	3

Fonte: SCOTT (1999)

Com relação à durabilidade das embalagens produzidas em plásticos, a situação é preocupante. Sobretudo porque com o aumento do consumo de produtos industrializados e com o advento das embalagens descartáveis, consumir e descartar passaram a ser duas atividades intimamente ligadas e juntas possuem potencial devastador no que diz respeito ao impacto ambiental. Isso, porque além de aumentar o consumo de matérias primas, energias e emissões, aumenta-se o volume de resíduos sólidos urbanos inertes ao meio ambiente em um curto espaço de tempo.

Estudos recentes em que foram feitas análises do ciclo de vida de embalagens descartáveis e retornáveis apresentaram resultados não muito alentadores para as do segundo tipo, sobretudo porque as embalagens retornáveis consomem mais matéria prima e energia que as recicláveis, pois precisam ser mais resistentes para permitir a reutilização e com isso, acabam tornando-se mais caras para o consumidor e para a indústria. A isso, somam-se os custos financeiros associados ao transporte das embalagens retornáveis para as fábricas, implicando em gastos adicionais de combustível e emissão de poluentes pelos veículos de transporte. Portanto, mesmo durando mais, as embalagens retornáveis necessitam de investimentos maiores para a

sua produção, o que as torna suscetíveis à substituição pelas descartáveis (NAVARRO,2001).

O grande desafio e a real tendência para os próximos anos são, efetivamente, trazer as questões do meio ambiente para o desenvolvimento dos produtos e da embalagem, considerando fatores como a sustentabilidade no processo multidisciplinar de desenvolvimento e análise do ciclo de vida dos produtos (GARCIA, 2000). A inserção de parâmetros ambientais no planejamento de produtos proporciona, como um de seus benefícios a solução antecipada de possíveis danos ao meio ambiente. É uma ação preventiva, ao contrário de soluções paliativas que criam mecanismos para reparar danos já causados.

2.4.1 DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O acelerado crescimento demográfico, tecnológico e industrial do último século provocou considerações por parte da sociedade sobre o impacto deste crescimento na qualidade de vida das pessoas e na preservação ambiental.

Questões como responsabilidade social, desenvolvimento sustentável e consumo consciente passaram a fazer parte do cotidiano das empresas, da sociedade e do governo. A preocupação sobre questões ecológicas e ambientais foi intensificada a partir das décadas de 60 e 70, quando surgiram movimentos ecológicos referentes aos problemas resultantes da poluição causada por grandes indústrias e para a conservação da energia (STRAUGHAN & ROBERTS, 1999). Entretanto, apenas nos anos finais do século XX, a observância dessas questões tornou-se fonte de vantagem competitiva por parte das empresas e foco de atenção para a sociedade como um todo.

Considera-se que o marco formal mais importante para a tomada de consciência e mudança de atitude foi a criação de um documento, o *Ambiental World Commission on Environment and Development- WCED (1987)*, onde definiu-se o conceito de desenvolvimento sustentável como sendo: *“Aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer as possibilidades de futuras gerações atenderem às suas.”*

O conceito de desenvolvimento sustentável apresentado pela WCED em 1987, não postula a preservação da natureza em seu estado natural, mas a melhoria da qualidade de vida mediante o gerenciamento racional das intervenções sobre o meio ambiente, com ou sem transformação da estrutura e das funções dos ecossistemas, distribuindo de forma equitativa e eticamente justificável os custos e benefícios entre as partes envolvidas (FLORES E NASCIMENTO, 1992).

O projeto do produto é o ponto de partida para atender a esta nova realidade (BANDEIRA, 2003). SANTOS (2002) acredita que a inserção de parâmetros ambientais em projetos de produtos possui duas maneiras de ser abordada. Uma em que observam-se as questões ambientais dentro do contexto do projeto, e outra, mais estratégica em que os parâmetros ambientais influenciam a totalidade do planejamento do produto. Para ele, *“quando o design é tratado de forma mais abrangente, assumindo uma posição estratégica, já não basta tratar a questão ecológica como uma especificação do produto. Existe a necessidade de adsorvê-la junto ao conceito de design, fazer com que um se funda ao outro, gerando o que poderíamos realmente considerar design for environment ou design para o meio ambiente”*.

Fatores como eliminação de desperdícios (energia, matéria prima, etc), o uso mínimo e apropriados de materiais, desenvolvimento de projetos robustos com longa vida útil, e a antecipação de fatores relacionados ao descarte, como desmonte, reutilização e reciclagem são itens relacionados ao modelo de desenvolvimento de produtos adotados pelo *design for environment*. A sigla DFE de *Design for Environment* origina-se do sistema DFX (Design for X) em que X representa a característica de um produto que deva ser maximizada, como facilidade de montagem, manutenção, etc. (DUARTE, 1997).

PAPANECK (1995) no entanto, questiona a real necessidade de se isolar uma categoria de design que se preocupe com o ambiente. Para ele, esta é uma tarefa inerente à responsabilidade social do designer.

De acordo com SANTOS (2002), a medida que os parâmetros ambientais foram assumindo maior relevância, passaram a influenciar o mercado de consumo e conseqüentemente a forma de planejar o produto.

Em recente pesquisa sobre o consumidor brasileiro e sobre as percepções a respeito das conseqüências do ato de consumir, o Instituto AKATU – Organização não governamental que visa educar para o consumo consciente, concluiu que apesar do crescente reconhecimento da importância dos problemas relativos ao padrão de consumo por alguns autores específicos da sociedade, ainda não houve, por parte do consumidor, uma compreensão plena das implicações de seus atos de consumo, tanto no que se refere aos seus impactos no meio ambiente, como com relação ao seu poder de induzir e interferir na promoção do desenvolvimento sustentável.

Apesar dos países em desenvolvimento não sofrerem pressão política internamente para a organização de seus sistemas de tratamento de resíduos (reciclagem, incineração, aterro sanitário), o mercado externo acaba por exigir uma adequação das embalagens às legislações dos países industrializados. Devido à grande diversidade de legislações ambientais e à importância que as questões de caráter ambiental têm adquirido nos últimos anos, a ISO (Organização Internacional para Normatização) criou um comitê técnico de normas ambientais, o TC-207, como o objetivo de elaborar a série de normas ISO 14.000 – Gestão Ambiental, possibilitando que o mundo todo se baseie num único denominador comum quando se está avaliando se o processo é ou não danoso ao meio ambiente.

O sistema ISO 14000 oferece uma norma internacional para o Sistema de Gestão Ambiental (SGA), de tal forma que as organizações tenham uma estrutura sistemática para suas atividades ambientais. A série disponibiliza diretrizes para uma organização projetar, desenvolver e implementar o SGA como parte do sistema de controle e informações administrativas, visando melhoria do desempenho ambiental por meio da otimização desses processos e sistemas.

2.5 O FUTURO DAS EMBALAGENS PLÁSTICAS

O uso do plástico tende a crescer na vida diária da população, pois novas aplicações surgem com frequência. A CECAE (2003) afirma que as pesquisas, até pouco tempo atrás, eram no sentido de dar durabilidade, tornar mais estáveis e melhorar as propriedades mecânicas dos plásticos. Porém, com o aumento da preocupação com os problemas ambientais gerados pelo uso crescente dos plásticos, principalmente em

aplicações de rápida descartabilidade, foram crescendo o interesse em pesquisas que pudessem reduzir estes problemas.

NETO e GOMEZ (2001) ressaltam a importância do *design for environment* no projeto de produtos e apontam a redução na fonte, a reciclagem, a incineração e os polímeros biodegradáveis como alternativas viáveis para a viabilização da continuidade do uso dos plásticos em embalagens ao longo do tempo.

2.5.1 REDUÇÃO NA FONTE

A redução na fonte é denominada pela diminuição da quantidade de material utilizada para o acondicionamento dos produtos. Além do apelo ecológico trazido por essa medida, o fator econômico também vem estimulando pesquisas nessa área.

A embalagem projetada para ter um consumo mínimo de material traz benefícios ambientais e econômicos uma vez que a redução do gasto de material implica em menor retirada de matéria prima do meio ambiente e conseqüentemente menor quantidade de resíduo descartado. Outra vantagem associada a essa prática acontece com relação a economia de energia no transporte, pois as embalagens se tornam mais leves, ocupam menos volume e conseqüentemente otimizam o transporte. Todos esses fatores se tornam ainda mais atrativos aos olhos dos fabricantes, uma vez que implicam em reduções de até 50% no custo total por unidade (COLTRO, 1996).

No entanto, a redução de material não pode prejudicar as características básicas solicitadas pelo produto acondicionado. Um filme com barreira a gases, por exemplo, não pode ter suas propriedades de barreira comprometidas pela redução da espessura.

Informações sobre a redução na fonte de algumas embalagens plásticas podem ser vistas na Tabela 6.

Tabela 6: Redução na fonte de algumas embalagens disponíveis no mercado.

EMBALAGEM	PESO – ANO		REDUÇÃO %
Garrafa Plástica 2L	66 (g) / 1983	42 (g) / 1990	36
Pote de Iogurte	12 (g) / 1965	5 (g) / 1990	58
Sacola Plástica	47 µm / 1970	25 µm / 1990	47

Fonte: COLTRO (1996)

Um dos fatores que mais contribuem para a redução na fonte dos materiais aplicados em embalagens tem sido o avanço do desenvolvimento tecnológico alcançado nos últimos anos.

2.5.2 A RECICLAGEM

Para NETO e GÓMEZ (2001), a reciclagem é, sem dúvida, a alternativa que mais tem sido aplicada aos plásticos, embora ainda em escala reduzida, longe de atingir níveis compatíveis àqueles do descarte.

Em um estudo sobre a indústria de reciclagem de plástico no Brasil, a PLASTIVIDA (2002) estima o índice de reciclagem pós consumo em 17,4%. Esse valor foi calculado com base na soma dos índices apresentados nos estados de São Paulo, Rio Grande do Sul, Bahia, Rio de Janeiro e Ceará, locais onde a pesquisa foi realizada entre os anos de 1999 e 2002.

Apesar de relativamente baixo em relação ao volume de resíduos produzidos, o índice de reciclagem pós consumo brasileiro (Figura 9) já superou índices atingidos por países como Estados Unidos (13,5%) e França (15%) (CEMPRE, 2004).



Figura 9: Percentual de reciclagem de plásticos pós-consumo em alguns países em 2002.

Fonte: CEMPRE (2004)

Para a ABREMPLAST - Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos, 60% do total de plásticos reciclados no Brasil provêm de resíduos industriais e 40% do lixo urbano (CEMPRE, 2004).

A reciclagem é definida por ROSA e PANTANO FILHO (2003) como a reutilização dos resíduos plásticos, pré-consumo ou pós-consumo de maneira que, depois de descartados, mediante fusão seguida de moldagem, estes polímeros voltem a se tornar úteis.

Já a ASTM D-5033/90 – guia padrão para desenvolvimento de normas relacionadas à reciclagem e ao uso de plásticos reciclados, define a reciclagem segundo a fonte de material e a tecnologia utilizada no processo.

Para a ASTM, reciclagem primária ou pré-consumo é aquela feita nas próprias indústrias de processamento de polímeros, quando as sobras, as aparas provenientes dos moldes, ou artefatos defeituosos são utilizados como matéria prima. A reciclagem secundária ou pós-consumo envolve o processamento de resíduos plásticos em materiais com características diferentes dos plásticos originais. Geralmente utilizam-se plásticos pós-consumo oriundos de lixões, usinas de compostagem, sistemas de coletas seletivas e sucatas. A reciclagem terciária envolve a produção de produtos químicos e combustíveis a partir de resíduos plásticos, por meio de processos termoquímicos, pirólises, hidrólises ou conversão catalítica. Ela converte os plásticos em matérias-primas virgens, gases e óleos combustíveis. Por fim, a reciclagem quaternária recupera a energia contida nos resíduos plásticos por meio da combustão.

O processo de reciclagem é prejudicado por fatores como a contaminação do material com a matéria orgânica, areia ou óleo e a mistura de polímeros que não são quimicamente compatíveis. Sendo assim, os vários tipos de polímeros precisam ser identificados e separados, através dos símbolos padronizados (Figura 10) que identificam cada material (ABRE, 2003).

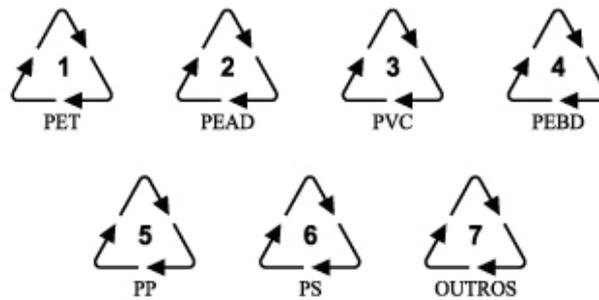


Figura 10: Simbologia utilizada para a identificação e separação de materiais plásticos em processos de reciclagem.

Fonte: ABNT- NBR, 13230.

FORLIN e FARIA (2002) sustentam que o sucesso na reciclagem de materiais de embalagem descartados pós-consumo ou retornáveis está estreitamente relacionado com fatores culturais, políticos e sócio-econômicos da população, com a viabilidade econômica de coleta, limpeza e reprocessamento dos materiais, com a disponibilidade contínua de volumes recicláveis, e com o desenvolvimento de tecnologias e equipamentos.

Entre as vantagens ambientais da reciclagem, pode-se ressaltar a redução na quantidade de material plástico tratado como resíduo sólido urbano, o que reflete em menor massa/volume a ser depositado em aterros e redução no consumo de matéria-prima. Além disso, evitam-se as emissões e os consumos relativos aos processos de extração e beneficiamento das matérias primas e da produção desse material para um novo uso (GARCIA, 2000).

Embora existam dificuldades a serem superadas, COLTRO (1996) considera que a reciclagem é uma das formas mais racionais de se tratar a embalagem descartada posto que, ao invés de resíduo sólido, o material é encarado como fonte de matéria-prima, já disponível em forma pré-elaborada.

Contudo, GARCIA (2000) ressalta que a reciclagem pós-consumo também possui alguns efeitos sobre o meio ambiente, os quais também devem ser avaliados. Dentre eles, pode-se citar: o consumo de água, de energia e de combustíveis para seleção, limpeza e processamento do material até a planta de reciclagem, assim como as emissões para água, ar e do resíduo sólido gerado no processo.

Por tudo isso, ao considerar o processo e a viabilidade da reciclagem no projeto de embalagens é importante observar o uso de materiais compatíveis; eliminar ou, no mínimo, padronizar as cores (pigmentação) dentro de uma mesma classe de produtos; usar tintas, vernizes e pigmentos que sejam mais fáceis de serem retirados e menos poluentes no processo de reciclagem; evitar o uso de aditivos e acessórios que comprometam o processo de reciclagem.

2.5.3 INCINERAÇÃO

Incineração é o processo de combustão controlada dos resíduos, em que estes são queimados e transformados em pequenas quantidades de resíduos inertes, não inertes e gases, com produção ou não de energia.

Segundo SCOTT (1999), do ponto de vista de poder calorífico, os plásticos possuem valores atraentes. A Tabela 7 permite uma comparação entre o potencial calorífico dos plásticos e dos combustíveis convencionais.

Em países com pouco espaço territorial como o Japão, a incineração é um método largamente utilizado para o equacionamento do resíduo sólido urbano. Outra vantagem do processo de incineração é que junto com a geração de energia, ocorre também a destruição de bactérias, vírus e contaminantes patogênicos dos produtos plásticos utilizados (ROSA e PANTANO FILHO, 2003).

Tabela 7: Poder calorífico dos plásticos comparados aos combustíveis convencionais.

COMBUSTÍVEL	VALOR CALORÍFICO PRODUZIDO/ MJkg ⁻¹
Metano	53
Gasolina	46
Óleo	43
Carvão Vegetal	30
Polietileno	~43
Plásticos Misturados	30-40
Resíduos Sólidos Urbanos	~10

Fonte: SCOTT (1999)

Nota-se, portanto que o valor apresentado pelo polietileno é maior do que o valor apresentado pelo carvão mineral e similar ao do óleo.

Como inconveniente, a incineração promove durante a queima do plástico a geração de gases tóxicos. Apesar de atualmente existirem filtros que permitem a minimização da emissão desses gases, a incineração representa uma forma de liberação de CO₂ na atmosfera, fator associado ao aumento na temperatura global da Terra através do fenômeno conhecido por efeito estufa (NETO e GÓMEZ, 2001).

Embora seja ainda difícil prever todos os efeitos, bem como sua extensão decorrente do aumento da temperatura da Terra, é quase um consenso que a sociedade moderna deverá basear-se em sistemas cíclicos e equilibrados que não causem tantas alterações ao meio ambiente (NETO E GÓMEZ, 2001).

2.5.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Em princípio, todos os polímeros podem ser oxidados ou hidrolizados e posteriormente biodegradados. Contudo, podem-se levar centenas de anos para que essa bioassimilação ocorra, por isto, muitas vezes, os plásticos convencionais não são considerados biodegradáveis. Isso acontece porque polímeros de origem petroquímica são, usualmente, resistentes a fungos e bactérias e, portanto não podem ser usados como fonte de carbono para o crescimento dos microorganismos (SCOTT, 1999).

Com o objetivo de substituir os materiais poliméricos convencionais por materiais que sejam mais compatíveis com a filosofia de preservação ambiental e desenvolvimento sustentável, os polímeros biodegradáveis se apresentam como uma alternativa importante, principalmente aqueles que são desenvolvidos a partir de recursos renováveis.

O interesse em polímeros biodegradáveis tem crescido muito nos últimos anos e várias pesquisas envolvendo esse assunto estão sendo desenvolvidas. Segundo ROSA e PANTANO FILHO (2003), a biodegradação é uma solução promissora, uma vez que é menos agressiva ao meio ambiente.

Diante da importância que esse tema representa para a pesquisa, ele será abordado exclusivamente em outro item nesse capítulo.

2.6 DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO

Antes de se iniciar uma abordagem mais aprofundada sobre os polímeros biodegradáveis, é necessário que se faça a correta distinção entre polímeros degradáveis e polímeros biodegradáveis e que se conheça os principais mecanismos de degradação.

O SPMB (2002) considera a degradação uma passagem de um estado de referência a um estado degradado, através de uma modificação estrutural do material caracterizada por uma diminuição de suas propriedades, qualidades e desempenho.

Polímero Degradável segundo a ASTM - D883-99, norma que padroniza as terminologias relativas aos plásticos, *“é um plástico projetado a submeter-se a mudanças significativas em sua estrutura química sob circunstâncias ambientais específicas tendo por resultado perda de algumas propriedades”*.

Plástico Biodegradável, segundo a mesma ASTM - D883-99, *“é um plástico degradável em que a degradação resulta da ação de microorganismos naturais tais como fungos, bactérias e algas”*.

A ASTM D5488-94 determina padrões de terminologias de rotulações ambientais de materiais para embalagens e define biodegradável como sendo *“o material capaz de se decompor em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa através da ação enzimática de microrganismos que podem ser avaliadas de acordo com testes de padronização em um período de tempo específico”*.

Algumas literaturas consideram que um plástico se torna degradável quando possui em sua estrutura ou formulação componentes que acelerem sensivelmente as baixas taxas de degradação observadas na maioria dos polímeros (CECAE, 2003). Porém, esse conceito é bastante polêmico e envolve um questionamento importante, pois alguns desses polímeros são apenas parcialmente degradáveis, fragmentáveis ou simplesmente solúveis. Isso significa que não apresentam decomposição completa, ou seja, sua massa não é totalmente reduzida e por isso, não ocorre a completa degradação (SPMP, 2002).

É interessante que a perda de massa seja quase total para que a degradação se torne efetiva. De acordo com SPMP (2002), entre os polímeros parcialmente degradáveis citados anteriormente, pode-se destacar:

▪ POLÍMEROS NÃO AROMÁTICOS:

Possuem em sua cadeia molecular grupos químicos hidrolisáveis. São então, biofragmentáveis. Porém, apenas aqueles com cadeia molecular curta, são bioassimiláveis pelo meio natural. As dificuldades e o tempo de fragmentação são dependentes da formulação.

▪ POLÍMEROS ADITIVADOS COM POLÍMEROS NATURAIS:

Grânulos de amido têm sido utilizados como carga em borracha e em plásticos petroquímicos com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade desses materiais. Porém, a incorporação de um amido altamente disperso em um polímero, possui eficácia praticamente nula, pois somente uma pequena parte das partículas de amido estarão acessíveis à biodegradação. A maior parte do amido estará contida dentro da massa polimérica.

▪ POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS:

Algumas vezes, são apresentados como tendo a propriedade de desaparecer na água sendo assim, qualificados como biodegradáveis. É, portanto, uma qualificação imprópria, pois a maioria desses produtos não são biodegradáveis, mas simplesmente solúveis. Eles não desaparecem, somente são colocados em solução na água e, mesmo dissolvidos, são pouco ou nada biodegradáveis. Na realidade, a dissolução somente aumenta os teores de DQO - demanda química de oxigênio e DBO - demanda bioquímica de oxigênio, parâmetros essenciais na medição da poluição das águas.

Existem diferentes tipos de degradação de polímeros e os principais são a fotodegradação e a quimiodegradação.

Na fotodegradação (fotólise e fotoxidação) o fator determinante da degradação é a ação da luz e, mais particularmente, dos raios ultravioleta. Segundo RAGHAVAN (1995), isso acontece porque a radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro

eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação dos polímeros.

Para RAGHAVAN (1995), todos os polímeros são sensíveis à luz em graus diferentes, daí a necessidade dos aditivos. Muitos desses aditivos têm sido desenvolvidos e utilizados na preparação de *commodities*⁸.

A degradação química consiste no processo de degradação de um polímero quando uma espécie química reage com o material polimérico, formando radicais livres e eventualmente, causando cisão na cadeia polimérica. As reações químicas conseqüentes desse processo resultam em quebras das ligações e redução da massa molecular do polímero (RAGHAVAN, 1995).

Somente a quimiodegradação (oxidegradação - oxidação), é suscetível de modificar a estrutura física do material e de transformá-la em substâncias assimiláveis pelo meio natural. Na maior parte do tempo, ela consiste em uma oxidação, uma digestão ou uma hidrólise do material. A biodegradação é uma das variedades da quimiodegradação em que os compostos quimicamente ativos (enzimas, na maior parte do tempo) são, nesse caso, produzidos por microrganismos (SPMB, 2002).

Existe também a degradação física, que em alguns casos se torna fator catalisador para as degradações vistas anteriormente. A degradação física é a que ocorre resultante da ação de parâmetros unicamente físicos. Entre eles a deformação, ruptura e modificação da estrutura cristalina sob a ação de pressões mecânicas ou da temperatura. Nesse caso, não ocorre perda de massa (SPMB, 2002).

De forma mais complexa, a degradação pode ser resultado da combinação de parâmetros, como por exemplo, uma degradação química resultante da ação física da luz.

⁸ São considerados *commodities* os polímeros de baixo custo usados industrialmente em larga escala, como por exemplo, o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC). (GORNÍ, 2003).

2.7 PRINCIPAIS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A maior parte dos polímeros biodegradáveis descobertos durante os últimos vinte e cinco anos contém ligações hidrolisáveis de amida, éster, uréia, uretano em suas cadeias poliméricas (NEW FILL, 2002).

Segundo PACIA (2002), as ligações de ésteres são facilmente biodegradáveis e possuem propriedades físicas e químicas muito variadas. Por isto, os polímeros biodegradáveis mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos e os aromáticos (Figura 11).

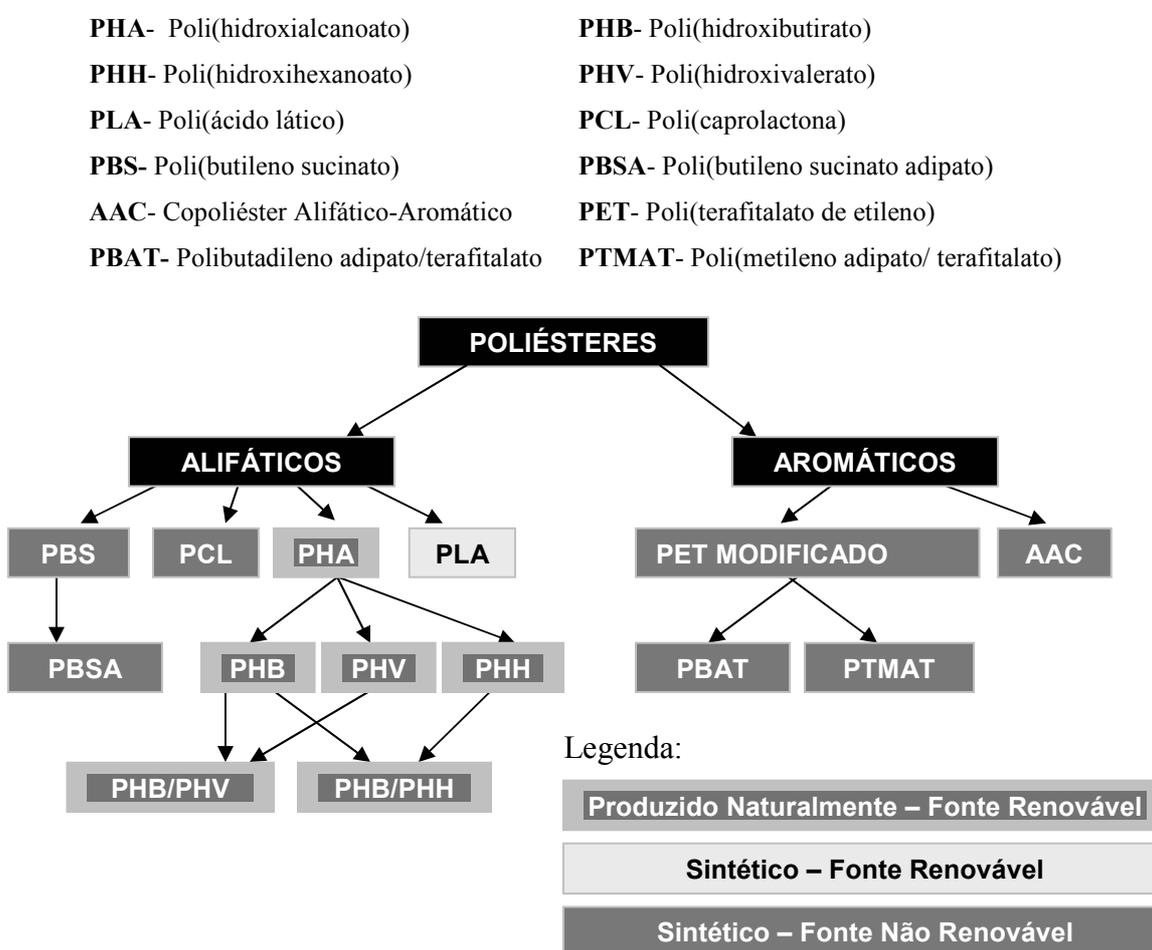


Figura 11: Grupos de poliésteres biodegradáveis.

Fonte: PACIA (2002).

Segundo PACIA (2002), os poliésteres aromáticos possuem excelentes propriedades mecânicas, por outro lado, são também bastante resistentes aos ataques microbianos. A hidrólise é o mecanismo de degradação dominante para esses polímeros.

A síntese dos poliésteres alifáticos resulta da polimerização de monômeros heterocíclicos que se comportam com pelo menos uma ligação de éster em seu ciclo, por policondensação de hidroácidos ou dióis e diácidos. Os poliésteres alifáticos são completamente biodegradáveis em solo e água (NEW-FILL, 2002/ PACIA, 2002).

Os Principais polímeros biodegradáveis comercializados industrialmente nos Estados Unidos, Europa e Japão são descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Indústrias fabricantes de polímeros biodegradáveis, nome comercial dos polímeros e os principais componentes de sua estrutura.

INDÚSTRIA FABRICANTE	NOME COMERCIAL	COMPONENTES CHAVES
Bayer	BAK 1095	Poliéster de Amido
Basf	Ecoflex®	Poliéster baseado em Butanodiol, Ácido Tereftálico e Ácido Adípico.
BioPlastics	Envar	Amido e Policaprolactona
Cargil Dow Polymers	EcoPLA	Ácido Polilático
Chronopol	Hepilon	Polilactideo
Monsanto	Biopol	Plihidroxibutirato/Copolímero com Valerato.
Novamont	Mater Bi	Amido de Milho + Policaprolactona
Union Carbide	TONE P-787	Policaprolactona
Biotech	Bioflex	Blendas de Amido e Policaprolactonas

Fonte: RIGGLE (1998)

Segundo SOUZA (1993), os plásticos biodegradáveis ainda têm uma participação mínima no mercado internacional de artefatos plásticos (cerca de 1%), que é ainda dominado pelos de origem petroquímica. Apesar da vantagem no critério ambiental, os plásticos biodegradáveis são mais caros e, por serem menos flexíveis, têm aplicações mais limitadas que os sintéticos. Os custos e aplicações de alguns polímeros biodegradáveis são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Custos e aplicações de alguns polímeros biodegradáveis disponíveis no comércio.

POLÍMERO	PAÍS DE FABRICAÇÃO	CUSTO/Kg(US\$)
Com base em Amido	EUA, Suécia, Itália	3 a 5
PHB, PHBV	Reino Unido	7
PLA	EUA, Japão e Finlândia	2 a 6
Policaprolactona	EUA	5
Polivinil Alcool	EUA	3 a 5
PHB / PHBV	Brasil	4 a 5

Fonte: SEPÚLVEDA (1998)

A título de comparação aos dados apresentados pela Tabela 9, o BNDES (2002) divulgou que em 2000 o poliestireno (PE), um dos polímeros mais utilizados pelo setor de embalagens, teve a média de seu custo avaliado em US\$0,962 o Kg, ou seja, o PE apresenta um preço aproximadamente 5 vezes mais baixo que o PHB Brasileiro, por exemplo.

Os polímeros biodegradáveis mais estudados para aplicações em embalagens são os derivados de amido e os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos. Os polímeros **derivados do amido** são atrativos devido ao baixo custo, enquanto que o atrativo dos **hidroxi-carbônicos** é fato de poderem ser produzidos naturalmente pelo processo de fermentação que possibilita a produção em larga escala (NETO e GÓMEZ, 2001).

2.7.1 DERIVADOS DO AMIDO

O amido é encontrado sob a forma de grânulos em grãos, raízes e tubérculos. As suas principais fontes são o milho e o trigo. No Brasil, existem algumas pesquisas que utilizam como fonte de amido a mandioca.

São dois os polímeros de glucose que constituem o amido: a amilose (cadeia linear, com ligações α -1-4) e a amilopectina (cadeia ramificada, com ligações α -1-4 e α -1-6). A porcentagem relativa destes polímeros varia, constituindo a amilose entre 15 e 30% do total. Enquanto a amilose é essencialmente linear e compõe a fração amorfa dos grânulos, a amilopectina é altamente ramificada. Os segmentos lineares da amilopectina encontram-se em conformação helicoidal e agregam-se em regiões semi-cristalinas. O grau de cristalinidade dos amidos nativos varia na faixa de 20 a 45% (SOUSA e ANDRADE, 2000).

De acordo com SOUSA e ANDRADE (2000), a transição vítrea do amido puro encontra-se a temperaturas mais elevadas do que a sua temperatura de decomposição, por esse motivo, o seu processamento deve ser realizado em presença de plastificantes. O autor afirma que para se obter uma matriz homogênea essencialmente amorfa, o amido deve ser submetido à ação térmica e mecânica conjuntamente como acontece no processo de extrusão, um dos métodos mais utilizados para a transformação do amido semicristalino em amorfo.

Os filmes de amido podem ser homogêneos, no entanto não apresentam boas propriedades mecânicas e caracterizam-se pela susceptibilidade à umidade. Por essa razão, alguns tipos de polímeros derivados do amido apresentam propriedades como permeabilidade e estabilidade à água muito distante dos materiais plásticos, aproximando-se muito mais das propriedades do papel. Por isto, muitas vezes precisam estar combinados a outros polímeros ou compósitos biodegradáveis (SOUSA e ANDRADE, 2000).

2.7.2 ACIDOS CARBÔNICOS e HIDROXI-POLIÉSTERES

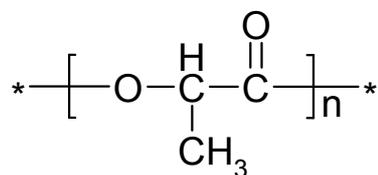
Os principais polímeros biodegradáveis da família dos ácidos carbônicos e hidróxipoliésteres são os polihidróxiácidos, compostos principalmente por poliglicóis e polilactídeos, pelas policaprolactonas e polihidroxiálcanoatos, descritos a seguir.

A) POLIHIDROXIÁCIDOS (POLIGLICÓIS E POLILACTÍDEOS)

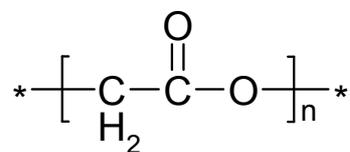
Essa categoria é composta pelos produtos biocompatíveis e bioassimiláveis pelo organismo. São muito utilizados na fabricação de fios cirúrgicos, em produtos para liberação controlada de fármacos, cápsulas de remédios, implantes, regeneração de tecidos, entre outros.

A obtenção do ácido polilático se efetua por esterificação e polimerização de monômeros de ácido lático. O poli(ácido lático) [PLA] e o poli(ácido glicólico) [PGA] junto com seus copolímeros são os polihidróxiácidos mais sensíveis aos ataques microbianos. O PGA e o PGA-co-PLA têm sido utilizados para suturas degradáveis e

absorvíveis. Uma desvantagem do uso comercial do PLA é que seu processo de polimerização não permite aplicações em embalagens (NEW FILL, 2002).



Poli(ácido láctico) / (PLA)



Poli(ácido glicólico)/ PGA

Figura 12: Composição química dos polihidroxiácidos PLA e PGA respectivamente. Fonte: ALGER (1997), MIDDLETON e TIPTON (1998).

B) POLICAPROLACTONAS

Uma das policaprolactonas mais importantes é a ξ -Policaprolactona (PCL), um poliéster alifático que tem chamado atenção devido a sua biodegradabilidade. Trata-se de um termoplástico cristalino sintético, com propriedades físicas similares a do Polietileno (PE), que pode ser fabricado em uma ampla gama de pesos moleculares por meio de polimerização do monômero caprolactona, um éster de lactona. O PCL se torna substancialmente degradável depois de dois meses enterrados no solo e se observa uma degradação quase completa depois de um ano (SEPÚLVEDA, 1998).

O PCL é usado no campo da biomedicina e tem sido muito utilizado como matriz de medicamentos de liberação controlada (NETO e GÓMEZ, 2001).

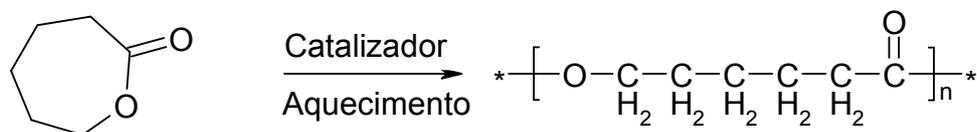


Figura 13: Composição química da Poli(caprolactona)[PCL] Fonte: MIDDLETON e TIPTON (1998).

C) POLIHIDROXIALCANOATOS (PHAs)

Os Polihidroxiálcanoatos (PHAs) são polímeros orgânicos com características físico-químicas muito semelhantes às do Polipropileno [PP] e do Polietileno [PE] (SEPÚLVEDA, 1998). Constituem um grupo bastante diversificado de poliésteres

acumulados por inúmeras bactérias (Tabela 10). Em condições apropriadas de cultivo bacteriano, os poliésteres são acumulados na forma de grânulos intracelulares, os quais podem ser separados e removidos após a lise celular gerando uma resina com propriedades semelhantes às dos plásticos de origem petroquímica, com a vantagem de poderem ser biodegradados no ambiente por microrganismos nele existentes em curto espaço de tempo após o descarte (CAMPOS, 1998).

Tabela 10: PHAs sintetizados por algumas bactérias a partir de diferentes substratos.

BACTÉRIAS	SUBSTRATOS	MONÔMEROS CONSTITUINTES
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	Frutose	3HB
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	Ácido Propiônico	3HB e 3HV
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	1,5-pentanodiol	3HB e 3HP
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	1,4-butanodiol	3HB e 4HB
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	5-clorovarelato	3HB,3HV,5HV
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	4-valerolactona	3HB,3HV e 4HV
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Ácido octanóico	3HHx,3HO e 3HD
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Ácido nonanóico	3HHx,3HHp, 3HO, 3HN,3HD e 3HUD
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Octeno	3HHx,3HHxΔ ₅ ,3HO e 3HOΔ ₇
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Ácido 7-metil-octanóico	7Me3HO E 5Me3HHx
<i>Pseudomonas putida</i>	Ácido 4-hidróxihexanóico	3HB,3HHx e 4HHx
<i>Phodospirillum rubrum</i>	Ácido 4-pentenóico	3HB, 3HV e 3HPΔ ₄
<i>Phodococcus sp.</i>	Frutose	3HB e 3HV
<i>Haloferax mediterranei</i>	Amido	3HB e 3HV
<i>Pseudomonas putida</i>	Glicose	3HHx, 3HO, 3HDD, 3HTD, 3HDDΔ ₅ , 3HTDΔ ₇
<i>Burkholderia sp.</i>	Ácido glicônico	3HB e 3HPΔ ₄

Fonte: NETO e GOMEZ (2001)

Segundo NETO e GÓMEZ (2001), os principais PHAs de aplicações industriais são o Polihidroxibutirato (PHB) e o Polihidroxivarelato (PHV).

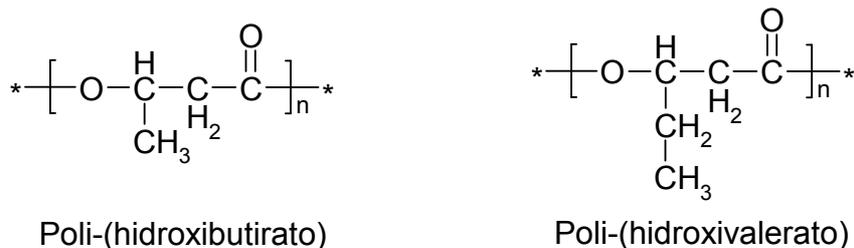


Figura 14: Composição química do Poli(hidroxibutirato) e Poli(hidroxivarelato).

Fonte: ALGER (1997)

2.7.3 POLI(HIDROXIBUTIRATO) - PHB

O Polihidroxitirato pode ser sintetizado quimicamente pela polimerização através da abertura da cadeia β-butirolactona na presença de catalisadores de alumínio ou zinco ou por microorganismos como bactérias por exemplo (ROSA e PANTANO FILHO, 2003).

O Polihidroxitirato utilizado nessa pesquisa é sintetizado por bactérias, mais especificamente por bactérias da espécie *Ralstonia eutropha* e apresenta a seguinte composição orgânica.

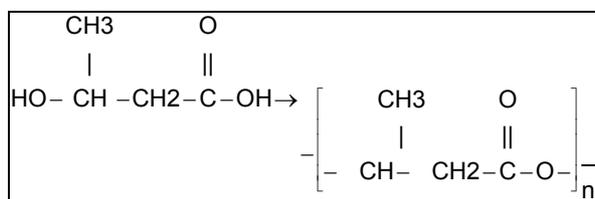


Figura 15: Composição química Poli(hidroxitirato) (PHB).

Fonte: IPT, 2002.

O processo produtivo⁹ do PHB usado nessa pesquisa se inicia com o cultivo de bactérias da espécie *Ralstonia eutropha* em biorreatores empregando açúcares como matéria-prima. Os microrganismos alimentam-se desses açúcares e os transformam em grânulos intracelulares (Figura 16) (VASCONCELOS, 2002).

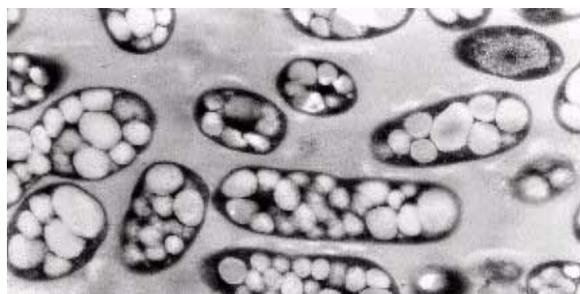


Figura 16: Grânulos de polímero biodegradável do tipo (PHB) no interior de bactérias.
Fonte: Agrupamento de Biotecnologia do IPT, 2002.

⁹ A tecnologia de produção desse PHB foi desenvolvida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT- em parceria com a Universidade de São Paulo – USP- e a Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo – COOPERSUCAR. Ele é hoje produzido pela Biocycle localizada em Usina da Pedra em Serrana – interior do estado de São Paulo

Para as bactérias, esses poliésteres são reservas de energia, semelhante à reserva de gordura nos mamíferos. A etapa seguinte do processo produtivo (Figura 17) é a extração e purificação do PHB acumulado de dentro das bactérias. Com um solvente orgânico (que não provoca danos ao ambiente quando descartado), promove-se a quebra da parede celular dos microrganismos e acontece a natural liberação dos grânulos do polímero. Cálculos de laboratório apontam que para se obter 1 quilo de plástico são necessários 3 quilos de açúcar (VASCONCELOS, 2002).

O PHB é um polímero altamente cristalino, se funde a 170°C, e apresenta temperatura de transição vítrea de 5° C. É considerado um polímero 100% biodegradável e biocompatível, é resistente a água e pode ser processado como termoplástico. (IPT, 2002).

Segundo ROSA e PANTANO FILHO (2003), o PHB pode apresentar três configurações diferentes: isotática, sindiotática e atática, sendo que a configuração isotática é a mais comum, pois as outras duas só são possíveis apenas em sínteses laboratoriais.

Para encontrar a bactéria ideal, foram testadas mais de 50 cepas até chegarem às duas mais adequadas linhagens, no caso as espécies *Burkholderia sacchari* e *Burkholderia cepacia*. Estes dois microrganismos conseguiram o melhor desempenho em função da velocidade de crescimento, eficiência em converter a xilose (frutose e glicose) em PHB e devido sua capacidade de acúmulo do polímero.

Para aumentar a produção de PHB, as bactérias foram e continuam sendo submetidas a técnicas de melhoramento genético (ORTEGA FILHO, 2002 apud VASCONCELOS 2002).

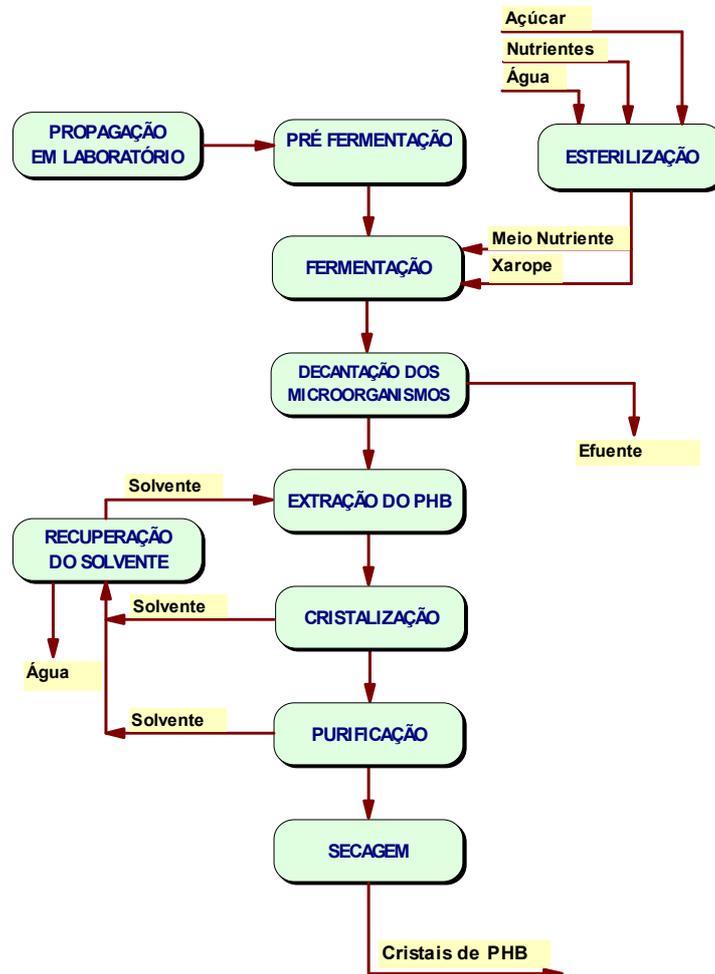


Figura 17: Esquema representativo do processo de produção do PHB.

Fonte: Documento cedido pelo IPT (2002).

O PHB tem boa estabilidade à radiação ultravioleta e barreira à permeabilidade dos gases. Quanto a sua biodegradabilidade, se for depositado em ambientes microbiologicamente ativos (solos, aterros sanitários, lodos ativados, biodigestores e usinas de compostagem), maior será sua facilidade de decomposição e maior será a contribuição para o não impactamento do meio ambiente (BRASIL,1999).

Segundo VASCONCELOS (2002), em fossas sépticas, a perda de massa chega a 90% em 180 dias, enquanto em aterros sanitários a degradação atinge 50% em 280 dias.

Quando se decompõem, elas se transformam em apenas gás carbônico e água, sem liberação de resíduos tóxicos.

O PHB pode ser usado como matéria-prima em aplicações em setores onde características como pureza e biodegradabilidade são necessárias. Além disso, por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médico-farmacêutica, prestando-se à fabricação de próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea (VASCONCELOS, 2002).

A FDA - Food and Drug Administration, órgão que normaliza o setor de alimentos e remédios nos Estados Unidos, já aprovou o uso desse PHB em embalagens alimentícias (ORTEGA FILHO, 2002 apud VASCONCELOS 2002).

Assim como outros polímeros biodegradáveis, o PHB possui como desvantagens o custo de produção ainda muito elevado devido à complexidade do processo produtivo e o fato de apresentarem comportamento mecânico típico de polímeros frágeis.

Segundo (ORTEGA FILHO, 2002 apud VASCONCELOS 2002), para se obter um preço competitivo, o ideal é que a unidade de produção funcione junto a uma usina sucroalcooleira, como é o caso da Biocycle que funciona junto a Usina da Pedra em Serrana, interior do estado de São Paulo. ORTEGA afirma ainda que *“um quilo do polímero sintético custa cerca de US\$ 1, enquanto o do PHB está na casa de US\$ 4 ou US\$ 5, dependendo de sua aplicação”*. Apesar dessa diferença de preço, ele é considerado competitivo, principalmente no mercado externo (Tabela 9, página 31).

2.7.4 POLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO (ECOFLEX®)

Ecoflex® é o nome comercial para o copoliéster alifático aromático produzido pela BASF AG (Alemanha). Em sua natureza química (Figura 18) é um poliéster baseado em butano-1, 4-diol, ácido tereftálico, ácido adípico (BASF, 1990). Sua composição é dada por 22, 2 mol % de ácido tereftálico, 27,8 mol % de ácido adípico e 50 mol% de butanodiol e pequenas quantidades de diácidos e dióis (WITT et al., 2001).

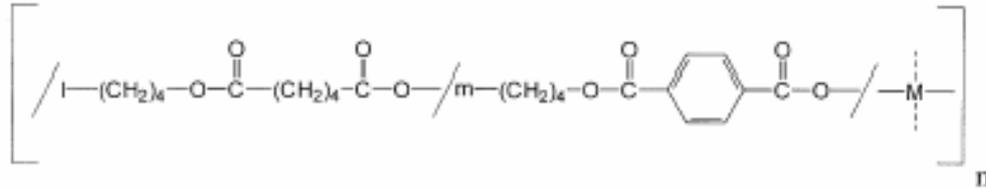


Figura 18: Estrutura química do alifático-aromático copoliéster Ecoflex®.

Fonte: WITT et al. (2001).

De acordo com a BASF (2003), o Ecoflex® permite a fabricação desde filmes para embalar alimentos até artefatos termomoldados, injetados, soprados e extrusados. Possui potencial para ser combinado ao papel como componente multilaminar e ao amido e a outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas. Na fabricação de filmes é indicado o uso do Ecoflex®F, já para servir de como base na formação de blendas, o Ecoflex®S é indicado (BASF, 2003).

É resistente à gordura, a umidade e à variações de temperatura e devido à sua alta resistência a tensão, possibilita boa proteção à quebras e rachaduras em embalagens (BASF, 2003).

De acordo com WITT et al (2001), em investigações utilizando culturas microbiais mistas de outros copoliésteres alifáticos aromáticos, o Ecoflex® pode ser classificado como totalmente biodegradável dentro dos limites dos testes de biodegradação ASTM 6002-96, DIN V 54900, 1998, a,b,c.

Conforme dados fornecidos pela BASF (1990), as características do Ecoflex® são:

Ponto de Fusão: 100-120° C

Ponto de Transição Vítreia: - 30° C

M_n : 25.000 g/mol

M_w : 150.000 g/mol

Densidade: 1.2 -1.5 g/cm³

Insolúvel em água.

Decomposição: começa a se compor em 280° C.

Produtos Perigosos da Decomposição: Monóxido de Carbono e Tetrahydrofurano.

2.8 BLENDA POLIMÉRICAS

Desde o início do século passado o desenvolvimento de materiais poliméricos tem evoluído bastante. Os processos de polimerização foram aperfeiçoados e uma grande quantidade de novos polímeros surgiu. Entretanto, ao invés de desenvolver uma rota sintética para a obtenção de um novo material polimérico, muitas pesquisas têm sido direcionadas ao estudo de misturas físicas de dois ou mais polímeros, ou seja, blendas poliméricas (BARRA et al., 2003).

O objetivo da mistura de polímeros é melhorar algumas propriedades como rigidez, resistência a impacto a baixas temperaturas, estabilidade dimensional a altas temperaturas, resistência à intempéries, resistência a rachaduras provocadas por tensão, resistência a chama, processabilidade e resistência ao envelhecimento. Dessas propriedades, as mais comumente requeridas são a resistência ao impacto, resistência mecânica e resistência ao envelhecimento (MANO, 2000).

Quando se trata de mistura de polímeros, a massa pode se apresentar como um sistema homogêneo, unifásico, ou como um sistema heterogêneo, multifásico. A miscibilidade de dois componentes quaisquer é função dos seguintes parâmetros: da sua compatibilidade química, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (forma das partículas, seu tamanho, sua distribuição) e das condições de temperatura e pressão a que são submetidos ao longo de determinados tempos (MANO, 2000/ CALLISTER, 2002).

De acordo com MANO (2000), o termo compatibilidade se refere a natureza química e o termo miscibilidade à dispersão estável. Quando dois polímeros são compatíveis, podem tornar-se interdispersos, formando uma fase homogênea, em que não há indícios grosseiros de segregação de fase. Sua compatibilidade pode ser observada também pelo índice de refração, ou seja, pela transparência ou translucidez da mistura.

A morfologia de uma blenda polimérica depende das propriedades reológicas de seus componentes, das condições de processamento e da compatibilização entre os componentes poliméricos envolvidos (PALMER E DEMARQUETTE, 2003).

De acordo com BARRA (1997), blendas poliméricas podem ser preparadas por três principais técnicas:

a) Mistura por Solução

Esta técnica consiste na mistura dos componentes puros, na fração em peso desejada, em um solvente comum. Depois de um determinado tempo de mistura, com a evaporação do solvente, resulta uma mistura sólida dos componentes poliméricos.

b) Mistura Mecânica

Consiste em misturar os polímeros no estado fundido ou no estado sólido. Para a obtenção de misturas no estado fundido, podem ser utilizados: extrusoras, injetoras, ou calandra. Para as misturas mecânicas no estado sólido são utilizados moinhos de rolo, batedores ou misturadores.

A eficiência do processo de mistura mecânica é determinada pelo equipamento e pelas condições de processamento da blenda, tais como temperatura e tempo de mistura.

c) Reticulados Poliméricos Interpenetrantes (IPN)

A preparação dos reticulados poliméricos interpenetrantes é uma técnica de obtenção de blendas poliméricas, nas quais pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura de ligações cruzadas ou reticuladas. Blendas como essas são desenvolvidas com o objetivo de melhorar o grau de compatibilidade de polímeros previamente misturados por solução ou mecanicamente.

São parâmetros úteis ao estudo de blendas poliméricas a miscibilidade, a dispersão e a adesão das fases presentes.

Blendas miscíveis apresentam apenas uma fase, isto é, os polímeros misturam-se intimamente não havendo qualquer segregação entre os componentes e apresentam uma única temperatura de transição (T_g) intermediária aos valores da T_g dos dois componentes puros. Isto ocorre quando os dois componentes puros apresentam diferentes valores de T_g (BARRA, 1997).

Blendas binárias imiscíveis apresentam uma separação natural entre os componentes, formando assim um sistema heterogêneo de duas fases, uma chamada de matriz que é contínua e envolve a outra fase chamada frequentemente de fase dispersa (CALLISTER, 2002).

A Figura 19 ilustra um sistema binário imiscível, onde é possível observar as duas fases, em que o Polímero A é a matriz e o Polímero B é a fase dispersa.

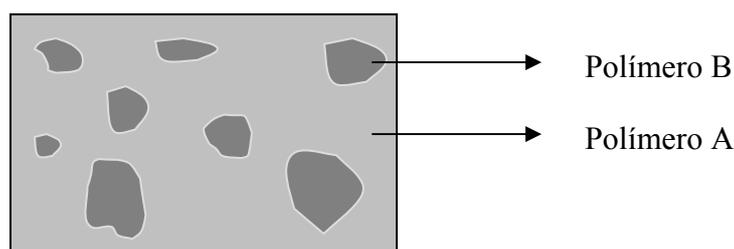


Figura 19: Esquema ilustrativo de uma blenda imiscível de dois polímeros diferentes. Fonte: BARRA (1997).

É importante destacar aqui a diferença entre os conceitos de miscibilidade e compatibilidade. O termo compatibilidade tem sido usado muitas vezes como sinônimo de miscibilidade, o que pode não ser correto. O termo compatibilidade é mais abrangente que a miscibilidade. Enquanto que a miscibilidade representa estados de mistura onde ocorre a mistura homogênea entre os polímeros, a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Uma blenda polimérica imiscível pode ser compatível (BARRA,1997).

Em uma blenda imiscível incompatível, a região interfacial entre as duas fases presentes, frequentemente apresenta problemas, tais como a alta tensão e a fraca adesão interfacial entre os componentes. A alta tensão interfacial dificulta o grau de dispersão da mistura e conseqüentemente contribui com a falta de estabilidade para a separação de fases durante o processamento da blenda. A pobre adesão interfacial contribui, em parte, para a diminuição das propriedades mecânicas da blenda. Isto ocorre, pois quando um sistema multifase for solicitado mecanicamente, a transferência de tensões de uma fase para a outra ocorrerá na interface. Se as interações nessa região forem fracas, haverá uma concentração de tensões que levará o sistema a um processo de falha prematura

(NEWMAN, 1978). Para BARRA (1997), uma das soluções para resolver estes problemas é adicionar uma terceira substância (agente compatibilizante) que aumente as interações e a dispersão das fases presentes, principalmente na região entre as interfaces.

2.8.1 BLENDA POLIMÉRICAS DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) – PHB

O Poli(hidroxiutirato)- (PHB) tem atraído atenção por ser um termoplástico produzido naturalmente por bactérias a partir de recursos renováveis e por apresentar boas propriedades de biodegradação e biocompatibilidade (YOSHIEA et al., 2004). Contudo, devido sua alta cristalinidade, é um polímero rígido, quebradiço, o que acaba por limitar seu campo de aplicações (HOLMES, 1998). Outro fator limitador de aplicações do PHB é uma certa instabilidade apresentada na fusão, que o torna facilmente degradável quando exposto a temperaturas elevadas por tempos prolongados (YOSHIEA et al., 2004 / HOLMES, 1998).

Com a intenção de ampliar o campo de aplicações desse polímero, novas blendas poliméricas têm sido estudadas. Os principais estudos associam o PHB ao Poli(hidroxi valerato)-(PHV) na formação do (poli(hidroxi butiro valerato) - (PHBV), às Poli(caprolactonas) - (PCL), ao Poli(ácido láctico) - (PLA), ao Poli(ácido glicólico)-(PGA) e ao amido.

ROSA et al. (2001) estudaram a biodegradação, a miscibilidade e as propriedades mecânicas do PHBV e das blendas de PHB com amido. Foi observado que o PHBV (polihidroxi butiro valerato) possui resistência à tensão de tração na ruptura 24% maior que o PHB puro e que a adição de amido ao PHB reduziu os valores da tensão de tração na ruptura em 69%. O baixo desempenho nas propriedades mecânicas das blendas com o amido foram atribuídas à pouca miscibilidade entre os componentes. Quanto a biodegradação, o PHB puro apresentou os maiores índices, seguidos das proporções com 25% e 50% de amido respectivamente. A menor taxa de biodegradação foi apresentada pelo PHBV.

Alguns estudos têm avaliado também a formação de blendas poliméricas utilizando plastificantes com o objetivo de aumentar flexibilidade do PHB. De acordo com PACIA (2002), os plastificantes mais utilizados são:

- Glicerol;
- Sorbitol;
- Propileno glicol;
- Etileno glicol;
- Polietileno glicol;
- Trietil citrato; e
- Triacetina.

A maioria desses plastificantes são orgânicos e propícios à degradação no meio ambiente. Entretanto, o etileno glicol é conhecido por ser altamente poluente em contato com o meio ambiente. A exposição direta desse material no composto é temida porque trata-se de um material capaz de causar danos a pele e aos olhos de seres humanos, podendo ser letal caso ocorra injeção de 100 mL. Para peixes, a concentração letal encontrada é de 100mg/L (PACIA, 2002).

EL-HADI et al.(2002) estudou a aditivação do PHB com plastificantes biodegradáveis. Foram utilizados glicerol, tributirim, triacetim, acetiltriethylcitrate e acetiltributylcitrate. O autor utilizou também glicerolmonoesterate, gliceroltriesterate e ácido 12-hydroxyesterate, 12-hydroxyesteradride como lubrificantes e sacarinas como agentes de nucleação. Os resultados alcançados podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades do PHB e de suas blendas aditivadas.

MATERIAIS	CRISTALINIDADE	σ (MPa)	ξ (%)	IMPACTO	E (MPa)
PHB	60%	35	10	3 KJ/mm ²	1700
PHB +15% aditivos	49%	26	150	18 KJ/mm ²	743
PHB +20% aditivos	46%	24	230	20 KJ/mm ²	499
PHB +22% aditivos	44%	24	340	22 KJ/mm ²	459
PHB +24% aditivos	42%	25	450	26 KJ/mm ²	432
PHB +26% aditivos	40%	22	660	43 KJ/mm ²	250

Fonte: EL-HADI et al.(2002).

A presença dos aditivos utilizados por EL-HADI et al.(2002) diminuiu a cristalinidade das blendas, aumentou a capacidade de deformação, tornou o material mais flexível e mais resistente a impactos quando comparado ao PHB puro.

2.9 A BIODEGRADABILIDADE DOS POLÍMEROS

Como visto anteriormente, a degradação microbiológica ou biodegradação é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias e fungos, em ambientes aeróbios ou anaeróbios. Para o CECAE (2003), quando esses microorganismos entram em contato com os polímeros biodegradáveis secretam enzimas que quebram o material em segmentos cada vez menores, ou seja, reduzem o peso molecular numérico médio e, portanto, realizam a degradação. De acordo com (HUANG, 1985), a biodegradação ocorre de maneira seletiva, com as regiões amorfas sendo degradadas primeiro que as regiões cristalinas.

O mecanismo de degradação dos polímeros biodegradáveis envolve basicamente duas etapas principais: a degradação primária, constituída por catalise enzimática, oxidação e força física; e a degradação secundária, exercida pelo ataque enzimático dos microorganismos (CECAE, 2003).

Na biodegradação, além dos elementos vivos, é necessário levar em consideração o biótopo do conjunto (orgânico, mineral e climático) necessário para que a biodegradação ocorra. Biótopo é o meio complexo onde ocorrem as reações. Nele, devem ser considerados todos os parâmetros físicos como temperatura, pressão, ação mecânica dos ventos, chuva e neve, alagamentos, ação da luz; a composição química da água, do ar e do solo, além de parâmetros biológicos como a ação dos animais, vegetais e microorganismos. Todos os parâmetros são interdependentes. Por exemplo, os microorganismos não podem estar ativos a não ser em condições físicas, químicas e biológicas particulares. Desse modo, para que a biodegradação ocorra é necessário que esse polímero esteja em contato com um ambiente favorável ao ataque microbiano, ou seja, um ambiente microbiologicamente ativo (SPMP,2002).

A biodegradação não é, portanto, resultado de uma simples ação de microorganismos, porque as condições nas quais os microorganismos atuam estão relacionadas com todas as características do meio.

O CECAE (2003) afirma que a biodegradabilidade é profundamente afetada pela composição química do polímero, por sua morfologia, pelas condições do meio, pela

presença de aditivos na sua formulação e outros fatores favoráveis e desfavoráveis à decomposição.

A reação de catálise enzimática ocorre em meio aquoso e o caráter hidrofílico-hidrofóbico afeta grandemente a biodegradabilidade. Os plásticos com estruturas somente hidrofílicas ou hidrofóbicas são menos biodegradáveis do que plásticos que possuem ambas estruturas em sua cadeia molecular (HUANG, 1985).

Existem alguns testes laboratoriais que são feitos para avaliar essa capacidade de biodegradação, os principais são descritos a seguir.

2.9.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO

Uma adequada utilização de um polímero biodegradável prevê que ele deve degradar no meio em que terá o seu destino final, após o descarte, e não necessariamente degradar em qualquer outro meio. Desta forma, um bom método para se avaliar a biodegradabilidade de um polímero deve levar em consideração sua destinação final, ou seja, o ambiente a que esse será destinado após o descarte (RAGHAVAN, 1995).

Vários métodos de medição e avaliação da biodegradação de polímeros têm sido utilizados para avaliar a mudança estrutural do material. A ASTM, através do comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente, tem proposto vários métodos¹⁰ de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros. Esses métodos são separados em três grandes grupos, de acordo com o tipo de avaliação da biodegradação que se pretende utilizar.

O primeiro grupo de normas avalia a deterioração das propriedades físicas em diferentes condições ambientais como compostagem simulada (ASTM D-5509, ASTM D-5512), aterro simulado (ASTM D-5525), atividade microbiológica aeróbia (ASTM D-5247) e flutuação em água do mar (ASTM D-5437).

¹⁰ Nos diferentes meios propostos para análise da biodegradabilidade de polímeros, a biodegradação pode ocorrer com maior ou menor agressividade. Alguns estudos têm estabelecido a seguinte hierarquia das taxas de degradação: degradação anaeróbia em efluentes de esgoto > degradação aeróbia em efluentes de esgoto > degradação em sedimentos de estuário >> degradação em água do mar (SCOTT, 1995).

O segundo grupo avalia a liberação de CO₂ (Teste de Sturm) em ambientes aeróbios como efluentes de esgoto (ASTM D-5209), em lodo ativado (ASTM D-5271) e em compostagem controlada (ASTM D5338).

O terceiro grupo diz respeito a avaliação da evolução de CH₄/CO₂ em ambientes anaeróbios tais como efluentes de esgoto (ASTM D-5210), biodegradação anaeróbia (ASTM D-5511) e aterro acelerado (ASTM D-5526).

Alguns dos testes mais utilizados serão descritos abaixo.

A) ASTM D-5209-92: Método Padrão para Determinação da Biodegradação Aeróbia de Materiais Plásticos na Presença de Efluentes de Esgoto.

É um método desenvolvido para medir a biodegradabilidade de plásticos hidrossolúveis e insolúveis no ambiente aquático. É um teste baseado na medição do CO₂ produzido durante a biodegradação dos materiais plásticos testados. A porcentagem de biodegradação é calculada a partir do CO₂ produzido pelo plástico da amostra comparado ao montante teórico total (branco). É preciso manter aeração contínua para garantir oxigênio suficiente no biorreator todo o tempo. A medida de dióxido de carbono envolvido durante a degradação fornece informações diretas sobre a bioconversão dos carbonos das cadeias poliméricas em produtos metabólicos finais.

B) ASTM D5210-92: Método Padrão para Determinação da Biodegradação Anaeróbia na Presença de Efluentes de Esgoto.

A degradação anaeróbia é feita na ausência de oxigênio. Uma população diversificada de microrganismos é necessária para completar a degradação do polímero nessas condições. Em um primeiro estágio, uma bactéria acidogênica converte substâncias orgânicas em componentes com menores pesos moleculares como os álcoois e pequenas cadeias de ácidos graxos. Subseqüentemente, a bactéria acetogênica adicionalmente degrada estas substâncias em acetona, dióxido de carbono e hidrogênio.

Na última fase, metano e dióxido de carbono são os produtos finais da degradação anaeróbia.

Esse teste determina a porcentagem e a velocidade da biodegradação anaeróbia de materiais poliméricos sintéticos expostos a um digestor anaeróbio com efluente de esgoto oriundo de uma usina de tratamento de esgoto municipal. Ele mede a biodegradação através da quantidade de biogás liberado durante a biodigestão do polímero pelos microrganismos. A porcentagem de biodegradação e a velocidade do biogás produzido pelas amostras testadas são comparadas com a produção teórica.

C) ASTM D5511-94: Método Padrão para Determinação da Biodegradação na Presença de Materiais Sólidos Grandes sob Digestão Anaeróbia.

Este método foi desenvolvido para avaliar a biodegradação de materiais plásticos na Presença de Materiais Sólidos Grandes sob Digestão Anaeróbia. Este método determina a biodegradabilidade inerente aos plásticos em digestores de resíduos sólidos ou aterros sanitários sob condições ótimas. Nesse caso, é medido o volume total do biogás produzido por unidade de peso da amostra. A quantidade de carbono contida no material testado e a porcentagem de biodegradação podem ser calculados como a porcentagem de carbono sólido na amostra que foi convertido em carbono gasoso na forma de CH₄ e CO₂.

D) ASTM D5338-98: Método Padrão para Determinação da Biodegradação Aeróbia sob Condições de Compostagem Controlada.

É um método que determina as proporções e velocidades da biodegradação aeróbia de materiais plásticos expostos a ambientes de compostagem controlada simulados em laboratório. Este teste permite monitorar a biodegradação através da porcentagem de carbono da amostra convertido em dióxido de carbono.

Nesse teste, as amostras são expostas a um inóculo derivado de um composto de resíduos sólidos municipais (húmus). A compostagem aeróbia acontece em ambientes onde a aeração e umidade são monitorados e controlados.

Para que materiais plásticos biodegradáveis possam ser aceitos em usinas de compostagem, tanto a biodegradabilidade quanto a desintegração são importantes. Desintegração é a quebra física do material plástico em fragmentos como produto da compostagem. De acordo com a ASTM, um material compostável pode ser definido

como um material que tenha as cadeias poliméricas quebradas sob a ação de microrganismos (bactérias, fungos e algas) e que obtenha total mineralização, ou seja, que ocorra conversão do material em CO₂, H₂O, compostos inorgânicos e biomassa sob condições aeróbias e que a velocidade de mineralização seja alta e compatível com o processo.

Os materiais analisados devem possuir uma velocidade de degradação equivalente a da celulose (com tolerância máxima de 5%) para serem considerados dentro dos padrões de compostagem desse método.

Para estar dentro dos padrões impostos pela norma, o material polimérico puro deve ter 60% de sua massa mineralizada em seis meses, quanto às blendas, 90% de sua massa precisa estar mineralizada no mesmo período (ASTM D5338-93).

2.9.2 COMPOSTO ORGÂNICO E A AÇÃO DE FUNGOS E BACTÉRIAS

Conforme visto anteriormente, entre os meios propostos como inoculante para avaliação da biodegradação de polímeros encontra-se o composto orgânico. O composto orgânico (humus) é o produto final de um processo de compostagem utilizado como uma forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos. Segundo ROSA e PANTANO FILHO (2003), o processo de decomposição da matéria orgânica por agentes microbianos naturalmente presentes pode ocorrer por meio de fermentação controlada em condições aeróbias nas chamadas unidades ou usinas de compostagem.

A decomposição desses resíduos orgânicos é mais ou menos rápida em função das características desses resíduos. Legumes por exemplo, se decompõe mais rapidamente, enquanto serragem e materiais secos apresentam decomposição mais lenta. Esse processo de decomposição é fortemente influenciado por fatores ambientais, tais como a umidade, a temperatura, o pH, o tamanho das partículas, entre outros (TINOCO, 1996).

O composto orgânico é enquadrado no Decreto Lei número 86.955 de 18/02/1982, como fertilizante orgânico, e deve apresentar parâmetros físicos e químicos conforme os seguintes dados: pH > 6; umidade <40%; matéria orgânica >40%, nitrogênio total >1%

e relação carbono/nitrogênio=18/1. O custo do composto orgânico está baseado na quantidade de matéria orgânica existente no mesmo.

Para se compreender as etapas de biodegradação dos polímeros no composto orgânico, é necessário também entender a microbiologia do solo utilizado, assim como as várias fases de crescimento e declínio da colônia microbiana.

Os fungos são microrganismos heterotróficos e suas ações resultam de processos necessariamente aeróbios, liberando gás carbônico na atmosfera e devolvendo ao solo compostos nitrogenados e outros materiais. Os fungos produzem enzimas como lipases, invertases, lactases, proteinases, amilases etc., que hidrolisam o substrato tornando-o assimilável através de mecanismos de transporte ativo e passivo. Alguns desses substratos são capazes de induzir a formação de enzimas degradativas, responsáveis pela hidrólise substâncias orgânicas, como quitina, osso, couro e inclusive os plásticos (TRABULSI, 1991).

Certas condições ambientais são essenciais para otimizar o crescimento e a ação degradativa dos fungos. Segundo ROSA e PANTANO FILHO (2003), elementos essenciais para essas condições incluem temperatura e umidade adequadas, além da presença de material nutriente.

Segundo TRABULSI (1991), a temperatura de crescimento abrange uma larga faixa, variando conforme algumas espécies. Quanto à umidade, os fungos como todos os seres vivos, necessitam de água para seu desenvolvimento. Alguns deles são também halofílicos, crescendo em ambiente com elevada concentração de sal.

A maioria dos fungos tolera amplas variações de pH, sendo que o pH mais favorável ao seu desenvolvimento está entre 5, 6 e 7. Os fungos filamentosos podem crescer na faixa de pH entre 1,5 e 11 mas as leveduras não toleram pH alcalino. Muitas vezes, a pigmentação dos fungos está relacionada com o pH do substrato. Os meios com pH entre 5 e 6, com elevadas concentrações de açúcar, alta pressão osmótica, tais como geléias, favorecem o desenvolvimento dos fungos nas porções em contato com o ar (TRABULSI, 1991).

TRABULSI (1991) aponta que muitas espécies fúngicas exigem luz para seu desenvolvimento, outras são por ela inibidos e outras ainda mostram-se indiferentes a ela. Para o autor, em geral, a luz solar direta é elemento fungicida devido à radiação ultravioleta.

Em geral, o crescimento dos fungos é mais lento que o das bactérias e suas culturas precisam, em média, de 7 a 15 dias ou mais de incubação (TRABULSI, 1991).

JUNQUEIRA (1991) apud ROSA e PANTANO FILHO (2003) aponta que no caso das bactérias os processos biodegradativos podem ser tanto aeróbios quanto anaeróbios. Assim como acontece com os fungos, a ação degradativa das bactérias é devida principalmente à produção de enzimas, responsáveis pela quebra das cadeias poliméricas para a obtenção de nutrientes. Devido a grande versatilidade metabólica que apresentam, as bactérias podem ocorrer em todos os tipos de *habitats*, podendo sobreviver em ambientes que não sustentam outras formas de vida.

3 CAPÍTULO – METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODO

Flexibilidade, tenacidade e ductilidade são propriedades importantes na fabricação das lâminas finas e filmes plásticos, muito utilizados em embalagens termomoldadas a vácuo (CALLISTER, 2002). No entanto, essas características não estão associadas ao PHB, um polímero naturalmente rígido e quebradiço.

Com a intenção de aumentar a flexibilidade, a tenacidade e a ductilidade do PHB para ampliar seu campo de aplicação e possibilitar a fabricação de lâminas finas para uso em embalagens termomoldadas a vácuo, um polímero biodegradável altamente macio e dúctil – o Ecoflex® foi associado ao PHB na formação de blendas poliméricas.

De acordo com GRASSI et al. (2001), a presença de um polímero tenaz como uma segunda fase em uma matriz polimérica rígida pode modificar significativamente o seu comportamento tensão-deformação.

Para verificar as propriedades das blendas poliméricas de PHB/Ecoflex® desenvolvidas, foram feitos ensaios mecânicos, análises térmicas, físico-químicas e morfológicas. Foram realizados ensaios de Tração, Resistência ao Impacto, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectrometria na Região do Infravermelho (FTIR), Difração de Raios X, Reometria da Massa Fundida e micrografia na zona de fratura em Microscópio Eletrônico de Varredura. A biodegradação das blendas foi avaliada através do ensaio de biodegradabilidade em solo compostado. Para verificar a viabilidade da aplicação das blendas desenvolvidas em embalagens termomoldadas a vácuo, as lâminas produzidas em laboratório foram submetidas à máquina de termoformagem a vácuo para a produção de embalagens experimentais.

Com o objetivo de verificar a interferência do processo produtivo nas propriedades das amostras, foram feitos ensaios de tração e micrografias com corpos de prova obtidos pelo processo de injeção e termoprensagem.

Os seguintes polímeros foram utilizados:

a) Poli(hidroxibutirato) PHB

Foi utilizado o poli(hidroxibutirato) (PHB) da safra 02/03, Lote 45, com massa molecular 250.000 g/mol, 0,2% em massa de nitrogênio, 0,66% em massa de cinza, fornecido pela Biocycle. As amostras foram fornecidas em forma de pó.

b) Ecoflex®

Utilizou-se o Ecoflex®S fornecido pela BASF/Biocycle em formas de *pellets*.

3.2 PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS

As blendas foram elaboradas a partir da adição de diferentes porcentagens em massa de Ecoflex® ao PHB de acordo com a Tabela 12. Para a homogeneização foi utilizado um misturador termo-elétrico da marca Termo Haake PolyDrive R600/610 apresentado na Figura 20.



Figura 20: Termo Haake PolyDrive R600/610.

Tabela 12: Composição das blendas poliméricas desenvolvidas

AMOSTRAS	PHB (% EM MASSA)	ECOFLEX® (% EM MASSA)
Amostra 1	99	1
Amostra 2	95	5
Amostra 3	90	10
Amostra 4	70	30
Amostra 5	50	50

Durante a preparação de algumas misturas por um período superior a 10 minutos a uma temperatura de 170° C, rotação dos rotores a 35 rpm e pressão de 3 bars, foi observada a degradação do material caracterizada pela liberação de gás e formação de bolhas. Ao considerar que o material seria exposto ao calor durante mais duas outras etapas – a de prensagem e a de termoformagem - o tempo de mistura do material na máquina foi determinado em 3 minutos, visando reduzir o risco de degradação durante as outras etapas do trabalho.

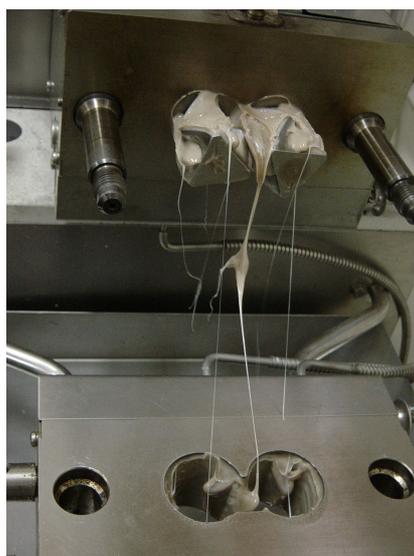


Figura 21: Rotores do misturador e a blanda polimérica PHB/ Ecoflex® homogeneizada.

As blendas foram formadas em pequenas quantidades, uma vez que o limite de produção do misturador é de 60g por mistura. A Figura 21 ilustra os rotores de cisalhamento na câmara do misturador onde ocorre a homogeneização das blendas. A retirada do material de dentro do local de mistura foi feita através de espátulas.

3.3 CONFECÇÃO DAS LÂMINAS

As lâminas foram confeccionadas pelo processo de termoprensagem. Para isso, foi utilizada uma prensa hidráulica manual com aquecimento da marca SAGEC, com controle do aquecimento através de pirômetros e pressão máxima de 15 Toneladas. As peças foram fabricadas utilizando um molde em 3 peças de aço inoxidável de 200 mm x 200 mm com 1,2 mm de espessura, sendo uma delas vazada ao meio.

O procedimento de obtenção das lâminas por este método consistiu primeiramente na colocação de um papel alumínio (utilizado como desmoldante) entre as peças do molde. Em seguida, o material a ser prensado foi colocado no centro do molde como ilustra a Figura 22. A terceira peça do molde foi colocada sobre o material coberto com alumínio (formando um sanduíche) e o conjunto foi levado à prensa previamente aquecida a 170°C (Figura 23).



Figura 22: Preparação e montagem do material no molde.



Figura 23: Material e moldes sob a prensa para fabricação da lâmina.

Através de termostatos e sob uma pressão de 10 Toneladas, a temperatura da prensa foi mantida em 170° durante todo o procedimento de confecção das lâminas. O tempo médio de exposição do material a essas condições foi de 3 minutos. Após esse período, o molde foi retirado da prensa e colocado sob uma pedra de granito para se resfriar. Após 5 minutos a lâmina foi retirada do molde (Figura 24).



Figura 24: Desmoldagem da lâmina fabricada por termoprensagem.

Esse procedimento impediu um aproveitamento pleno de todas as lâminas confeccionadas, uma vez que muitas delas apresentaram bolhas e imperfeições e por estes motivos foram desprezadas. Os materiais desprezados não foram reprocessados devido à possibilidade de se degradarem durante o reaproveitamento, o que interferiria diretamente nos resultados dos ensaios.

Para a produção de placas através da termoprensagem do Ecoflex® puro, a temperatura utilizada foi de 100° C (temperatura de fusão de desse material) e a pressão aplicada foi de 10 Ton. durante um período de três minutos.

3.4 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram confeccionados com medidas (Figura 25) em conformidade com a norma ASTM-D 638-97, método que regulamenta ensaios de tração para polímeros. Já os corpos de prova utilizados no ensaio de impacto Izod foram confeccionados com medidas (Figura 26) em conformidade com a norma ISO 180, que regulamenta ensaios desse tipo.

Dois métodos diferentes foram utilizados na fabricação dos corpos de prova, o processo de injeção (para todas as composições) e o recorte em lâmina termomoldada (para as composições com PHB puro e para as blendas de PHB com 30% e 50% de Ecoflex®).

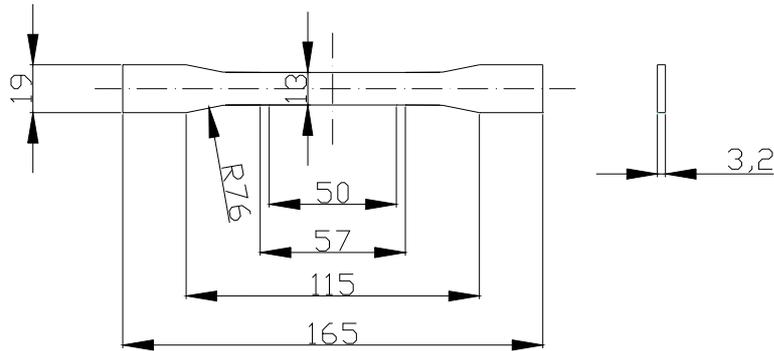


Figura 25: Dimensões dos corpos de prova injetados utilizados no ensaio de tração.

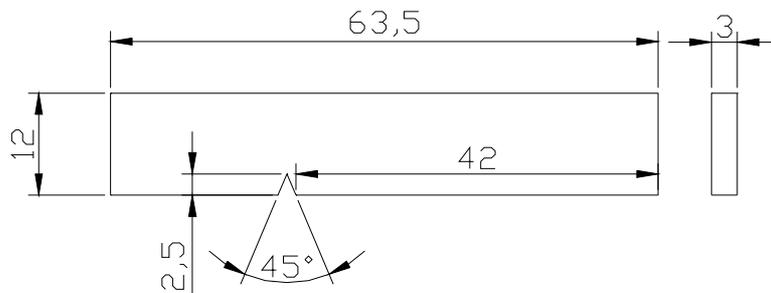


Figura 26: Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de impacto Izod.

3.4.1 PROCESSO DE INJEÇÃO

Os corpos de prova obtidos pelo processo de injeção foram produzidos através uma máquina injetora da marca Battenfeld, modelo HB 200/45 HH em composições de Poli(hidroxitirato) e Ecoflex® de acordo com a Tabela 13. Foram utilizadas as seguintes condições de processamento: velocidade da rosca para injeção de 250 rpm; curso de dosagem de 76 mm; pressão de recalque 45 bar; molde com temperatura de 70° C; tempo de resfriamento de 40 segundos; tempo de pré-extrusão de 70 segundos; e temperaturas: Z1= 140, Z2= 140, Z3= 132 para as blendas com até 10% de Ecoflex®, e temperaturas: Z1= 129 Z2= 130 Z3= 135 para as blendas formadas com 30 e 50% de Ecoflex®.

Tabela 13: Composição dos corpos de prova injetados para ensaio de tração e impacto.

POLI(HIDROXIBUTIRATO)	ECOFLEX®
100%	-
99%	1%
95%	5%
90%	10%
70%	30%
50%	50%
-	100%

3.4.2 PROCESSO DE RECORTE

Para o recorte dos corpos de prova nas lâminas produzidas conforme Item 3.3, utilizou-se um molde de aço de extremidades afiadas específicos para essa aplicação. O molde foi posicionado na superfície da lâmina e um sobre o outro (Figura 27) foram levados a prensa hidráulica da marca SAGEC. Com uma pressão de 1 Ton. na temperatura ambiente o molde foi prensado sobre a lâmina para que fosse feito o corte. Após esse procedimento, o corpo de prova foi extraído de dentro do molde conforme ilustra a Figura 28. Por esse processo, foram obtidos corpos de provas para os materiais descritos na Tabela 14.



Figura 27: O molde foi posicionado na superfície da lâmina para o recorte dos corpos de prova



Figura 28: Desmoldagem do corpo de prova.

Tabela 14: Composição dos corpos de prova para ensaio de tração produzidos por recorte em lâminas termoprensadas.

POLI(HIDROXIBUTIRATO)	ECOFLEX®
100%	-
70%	30%
50%	50%

3.5 ENSAIOS DE DSC

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), em um determinado material, são a medida quantitativa das mudanças de entalpia em função da temperatura e do tempo e são muito usadas para investigar as propriedades térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos.

Quando uma transição térmica ocorre na amostra, energia térmica é transferida tanto para a amostra quanto para a referência com o objetivo de mantê-las a mesma temperatura. Como esta energia transferida é exatamente equivalente a quantidade de energia absorvida ou liberada na transição, o balanceamento fornece uma medida direta da energia envolvida no processo. Dessa forma, o sistema fornece uma curva na qual é registrado, geralmente, o fluxo de calor para a amostra em função da temperatura, no intervalo programado. Na curva obtida pode-se determinar importantes parâmetros qualitativos e quantitativos de transições de fases, tais como ponto de fusão, temperatura de transição vítrea, cristalização, estudo da cinética de polimerização, de decomposição e de cura.

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais analisados nesse trabalho foram realizadas com um equipamento Shimadzu DSC-50, sob uma atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10°/minuto. Com amostragem de 5 mg de material cortado da região mais distante do ponto de injeção.

3.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA VERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros (SPERLING, 1992).

A radiação denominada infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A interação da fração infravermelha da radiação eletromagnética com um polímero resulta na absorção de certos comprimentos de onda correspondentes a energia de transição entre estes vários estados vibracionais-rotacionais dos grupos de átomos presentes na amostra. Certos grupos funcionais produzem bandas de absorção características, a despeito da composição do polímero (RAGHAVAN, 1995).

Segundo SPERLING (1992), o espectro de infravermelho é obtido pela passagem de radiação através da amostra de interesse observando os comprimentos de ondas e as bandas de absorção. Essas bandas são causadas pela absorção de radiações eletromagnéticas e sua conversão é dada em movimentos moleculares específicos.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância ou absorbância. A transmitância é definida como a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é definida pelo logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância. A análise desses espectros permite, então, a identificação dos grupos funcionais presentes no material analisado.

Neste trabalho, foram obtidos os espectros na região do infravermelho utilizando um espectrômetro FTIR – PERKIM-ELMER, Paragon 1000, de resolução 4 cm⁻¹. A análise foi realizada no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, média de 16 varreduras para todas as composições das blendas poliméricas, bem como para o PHB puro e o Ecoflex® puro.

3.7 ENSAIOS MECÂNICOS

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada. Algumas propriedades mecânicas importantes são a resistência, a dureza, a ductilidade e a rigidez (CALLISTER, 2002).

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de experimentos de laboratório, cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração de sua aplicação bem como as condições ambientais. A carga pode ser de tração, compressiva, ou de cisalhamento, e a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou então flutuar continuamente (CALLISTER, 2002).

3.7.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

A máquina de ensaio de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada (com uma célula de carga) e os alongamentos resultantes (usando um extensômetro).

São encontrados três tipos de comportamento tensão-deformação para materiais poliméricos, conforme apresenta o gráfico da Figura 29.

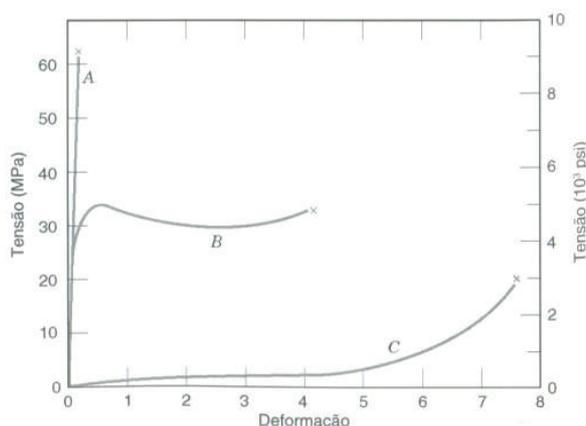


Figura 29: Gráfico ilustra o comportamento tensão-deformação tipicamente diferentes nos materiais poliméricos.

Fonte: CALLISTER (2002)

A curva A ilustra o comportamento tensão-deformação de um polímero frágil, mostrando que este sofre fratura quando se deforma elasticamente. O comportamento apresentado pelo material da curva B aponta inicialmente uma deformação elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica. O comportamento apresentado pela curva C é totalmente elástico, grandes deformações recuperáveis são produzidas, mesmo sob pequenos níveis de tensão. Essa elasticidade é típica dos elastômeros (CALLISTER,2002).

Os ensaios de tração efetuados neste trabalho foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638-97- Método Padrão para Determinação das Propriedades de Tensão de Plásticos.

ASTM D 638-97 é um teste desenvolvido para produzir informações sobre as propriedades de tensão dos plásticos sob norma de corpos de prova prensados ou injetados, testados sob condições definidas de pré-tratamento, temperatura, umidade e velocidade de teste da máquina utilizada. Os dados produzidos nos testes podem ser utilizados no controle e nas especificações qualitativas e trabalhos de pesquisa e desenvolvimento.

As propriedades de tensão podem variar devido à forma de preparação dos corpos de prova, a velocidade de realização do ensaio e ao ambiente no qual o teste é realizado. Conseqüentemente, quando se deseja comparar resultados, tais fatores devem ser cuidadosamente controlados (ASTM D 638-97).

Os ensaios de tração realizados nessa pesquisa foram feitos em uma Máquina Universal para Testes Mecânicos da marca EMIC Modelo DL-3000 (Figura 30), em temperatura ambiente, com velocidade de garra 50mm/segundo e distância entre as garras de 115 mm com corpos de provas injetados em composições de acordo com a Tabela 13 e em corpos de prova termoprensados em composições de acordo com a Tabela 14.



Figura 30: Máquina universal de testes mecânicos com corpo de prova para ensaio.

3.7.2 ENSAIO DE IMPACTO MÉTODO IZOD

O método de ensaio de impacto IZOD consiste na aplicação de um golpe no corpo de prova por um peso em oscilação. A máquina correspondente é o martelo pendular. O pêndulo é levado a uma certa posição, onde adquire uma energia inicial. Ao cair, ele encontra no seu percurso o corpo de prova, que se rompe. A sua trajetória continua até certa altura, que corresponde à energia final. A diferença entre as energias inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material no impacto. O choque ou impacto representa um esforço de natureza dinâmica, porque a carga é aplicada repentina e bruscamente e é muito usado para medir a tendência de um material se comportar de maneira frágil.

O teste de resistência ao impacto método IZOD visa medir a energia necessária para romper um corpo de prova injetado e entalhado sob condições padronizadas. Tal energia é calculada em joule por metro (J/m).

Os ensaios de impacto Izod para o PHB e para as blendas de PHB/ Ecoflex® foram realizados de acordo com norma ISO 180, em uma máquina de impacto da Microteste, modelo 5106-B à temperatura ambiente. Os corpos de prova utilizados no ensaio

(Figura 26) foram produzidos por injeção e entalhados em conformidade com a norma adotada.

3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é utilizada, dentre outras coisas, para se verificar o grau de cristalinidade ou ordenamento das cadeias poliméricas. Os espectros obtidos neste trabalho foram realizados num espectrômetro de difração de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 com tubo de cobalto e filtro de ferro a taxa de 2 graus por minuto.

3.9 REOLOGIA

As blendas foram elaboradas a partir da adição de diferentes porcentagens em massa de Ecoflex® (em pellets) ao PHB (em pó). Algumas informações associadas ao comportamento reológico das blendas foram obtidos através do reômetro termo-elétrico da marca Termo Haake PolyDrive R600/610 e sob uma temperatura de 170° C, rotação dos rotores a 35 rpm e pressão de 3 bars. O comportamento reológico de 60g da mistura PHB/ Ecoflex® foi observado durante 3 minutos para cada uma das composições desenvolvidas.

3.10 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A análise morfológica de polímeros é muito importante para verificar o comportamento físico (miscibilidade), químico (compatibilidade) e estrutural do material. A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica muito utilizada para observar mudanças morfológicas de blendas poliméricas (CIMMINO, 1984).

Através do Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol JSM - modelo 1510 – 15kV foram feitas micrografias das superfícies de fratura das amostras fraturadas em ensaio de tração. Uma fina camada de ouro foi depositada sobre as amostras, utilizando-se um metalizador JEOL FINE COAT, modelo JFC-1100.

3.11 CONFORMAÇÃO MECÂNICA - TERMOFORMAGEM

A fabricação de materiais poliméricos termoplásticos ocorre normalmente a temperaturas elevadas e, na maioria das vezes, com aplicação de tensão (CALLISTER, 2002).

Segundo CALLISTER (2002), a moldagem é o método mais adotado para conformação dos polímeros termoplásticos utilizados em embalagens. Entre as técnicas mais utilizadas estão as moldagens por compressão, por injeção, por extrusão e sopro. A escolha da melhor técnica a ser utilizada depende das propriedades do polímero utilizado, bem como do tamanho, forma e finalidade do item a ser moldado.

A conformação a vácuo é indicada em diversas aplicações, inclusive nas que exijam peças pequenas e complexas, com acabamento liso dos dois lados e rigoroso controle de espessura. Se, além disso, for necessária alta escala de produção, o critério econômico também indica esse tipo de termoformação. A prensagem com vácuo possui a vantagem de exigir investimento muito menor em moldes e equipamentos em relação a outros processos como injeção e sopro, por exemplo.

O processo de termoformagem a vácuo para materiais poliméricos (Figura 31) consiste na exposição de placas ou filmes confeccionados de material polimérico ao calor, no centro da máquina termoformadora. Depois de amolecida pelo calor, a placa é levada de encontro ao molde ao mesmo tempo em que o vácuo é acionado. A peça é resfriada instantaneamente, desmoldada em seguida e possui acabamento liso nas duas faces. A espessura da peça fabricada por esse processo depende da espessura da placa ou filme utilizado inicialmente.

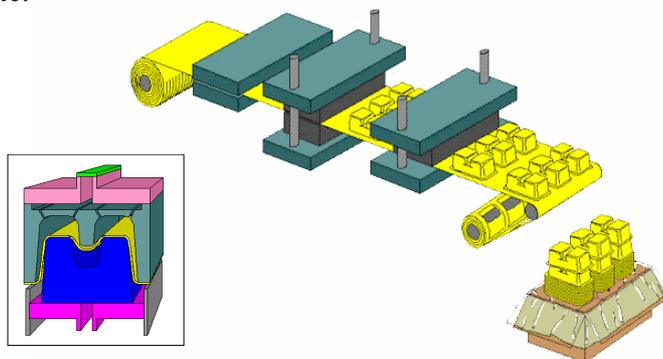


Figura 31: Ilustração do processo de termoformagem a vácuo.

Para a termoformagem das placas confeccionadas nessa pesquisa, foi usada uma termoformadora da marca Plastiforma Modelo 2 com zonas de aquecimentos independentes a uma temperatura média de 155° C.

3.12 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

Com o objetivo de estudar a interferência da adição do Ecoflex® na biodegradabilidade da blenda polimérica desenvolvida, foi realizado um ensaio de biodegradação baseado na ASTM D5338-98 - Método Padrão para Determinação da Biodegradação Aeróbia sob Condições de Compostagem. A substância usada como inóculo para esse tipo de ensaio deve ser um composto orgânico derivado de resíduos sólidos municipais.

Conforme citado anteriormente (Item 2.10.1), a ASTM D5338-98 é um método que avalia as proporções e velocidades da biodegradação aeróbia de materiais plásticos expostos a ambientes de compostagem controlada simulados em laboratório. A compostagem aeróbica acontece em ambientes onde a temperatura, a aeração e a umidade são controladas. Este teste permite monitorar a biodegradação através da porcentagem de carbono da amostra convertido em dióxido de carbono.

O composto orgânico estabilizado utilizado nesse ensaio foi fornecido pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC/MG e possui composição e características de acordo com a Tabela 15.

Tabela 15: Características do composto de resíduos sólidos urbanos do município de Belo Horizonte estabilizado pelo CETEC/MG (2004).

DETERMINAÇÃO / UNIDADE	AMOSTRA N ^o 50303/4024	MÉTODO DE ENSAIO
Cádmio total / mg/Kg (*)	<1,00	EPA 3051 / APHA 3120 B
Carbono total / % (*)	25,3	Método Oficial – MA
Chumbo total / mg/Kg (*)	1,64	EPA 3051 / APHA 3120 B
Cobre total / mg/Kg (*)	<0,40	EPA 3051 / APHA 3120 B
Cromo total / mg/Kg (*)	13,7	EPA 3051 / APHA 3120 B
Fósforo total / % P ₂ O ₅ (*)	0,12	APHA 4500-P C
Mercúrio total / mg/Kg (*)	0,30	APHA 3112 B
Níquel total / mg/Kg (*)	4,72	EPA 3051 / APHA 3120 B
Nitrogênio total Kjeldahl / % (*)	1,19	APHA 4500-N _{org} B/APHA 4500-NH ₃ C
pH (CaCl ₂)	6,62	Método Oficial – MA
Potássio total / % K ₂ O (*)	0,34	EPA 3051 / APHA 3120 B
Sólidos voláteis totais, 550°C / % (*)	45,6	Método Oficial – MA
Umidade / %	47,7	Método Oficial – MA
Zinco total / mg/Kg (*)	30,0	EPA 3051 / APHA 3120 B

3.13 MONTAGEM DO ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

De acordo com a norma ASTM D5338-98, o teste consiste em:

- Seleção do material plástico a ter a sua biodegradabilidade avaliada.
- Obtenção de um composto orgânico derivado de resíduos sólidos municipais.
- Exposição das substâncias de teste junto ao composto orgânico num ambiente de compostagem aeróbia simulado.
- Medição do dióxido de carbono envolvido em função do tempo.
- Avaliação das proporções de biodegradabilidade.
- A percentagem de biodegradabilidade é obtida pela determinação da percentagem de carbono das substâncias testadas convertida em CO₂ durante a duração do teste. Esta percentagem de biodegradabilidade deve ser avaliada subtraindo a quantidade de CO₂ produzida pela substância teste do CO₂ liberado pelo composto (branco).

Para viabilizar a realização deste ensaio, algumas adaptações foram feitas a partir do que exige a ASTM D5338-98. Os materiais utilizados no teste estão relacionados a seguir:

A) Preparação do sistema:

1	Banho
1	Balança de precisão
1	Pressurizador de ar
1	Medidor de pH
1	Controlador de temperatura
10	Anéis de regulação de fluxo
10	Rolhas de 48 mm de diâmetro superior
20	Rolhas de 28 mm de diâmetro superior
9	Erlemeyer de 2000 mL.
20	Kitazatos de 250 mL.
20 m	Mangueiras flexíveis

B) Materiais para teste:

2.700 g	Composto orgânico
50 g	PHB 100%
50 g	PHB + 1% Ecoflex®
50 g	PHB + 5% Ecoflex®
50 g	PHB + 10% Ecoflex®
50 g	PHB + 30% Ecoflex®
50 g	PHB + 50% Ecoflex®
50 g	Celulose
	H ₂ O Destilada

C) Reagentes:

500 mL	KOH 40%
	Ba(OH) ₂ 0.100
	HCl

D) Procedimento:

Inicialmente, os materiais poliméricos para teste de biodegradação foram moídos em um moinho de facas e de martelos, com motor de 4 CV da marca Massei Fergusson e peneirados em peneira de 10 mesh.

Os biorreatores foram preparados utilizando-se Erlenmeyers de 2000 mL tampados com rolhas de borracha com dois furos cada uma, na qual foram introduzidos tubos de vidro para a entrada e saída de fluxo de gás na amostra.

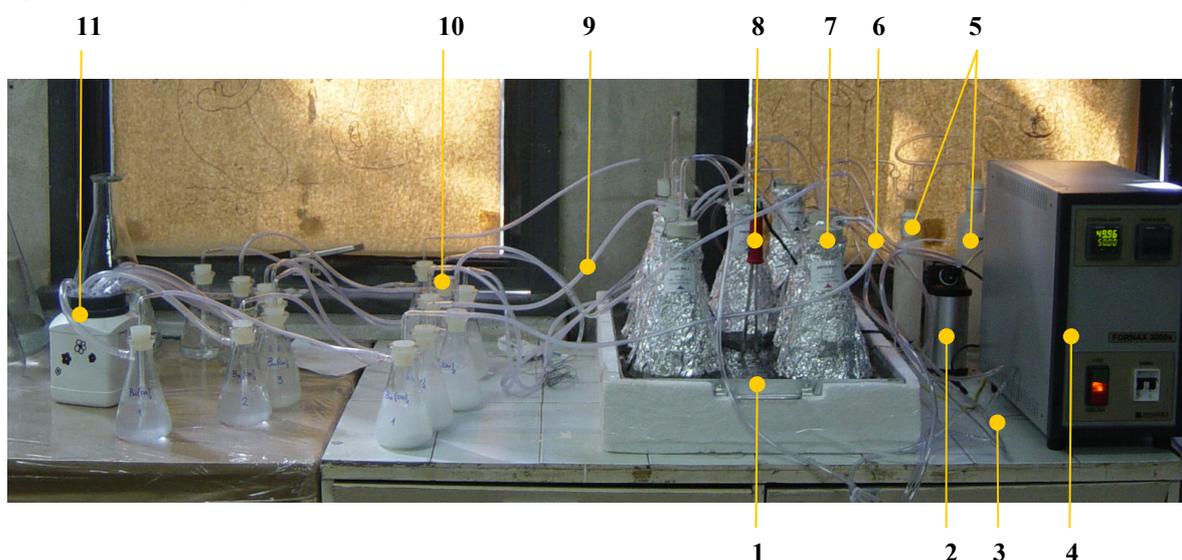
Montou-se nove biorreatores, sete deles contendo 50 g do material de análise moído, 300 g do composto orgânico estabilizado e 50% do volume formado por esses dois itens em H₂O destilada. Os outros dois bioreatores foram montados com o branco e o controle positivo, respectivamente. O biorreator montado para servir de amostra controle (branco) continha apenas o composto orgânico estabilizado e 50% do volume ocupado por ele em H₂O destilada, já o biorreator para o controle positivo foi montado com 50 g de celulose mais 300g do composto e 50% do volume desses dois itens em H₂O destilada.

A amostra controle ou branco possui a finalidade de avaliar o comportamento do composto no que diz respeito à liberação de CO_2 dos produtos orgânicos existentes nele. Já a celulose atua como um controle positivo, uma vez que seus elevados níveis de biodegradação tornam-se referência na comparação entre as taxas de biodegradação apresentadas pelos plásticos analisados.

As amostras foram etiquetadas, pesadas e tiveram pH medido antes de serem anexadas ao sistema.

Para o Banho Maria, utilizou-se uma bandeja de alumínio com isolamento em isopor. Para o aquecimento da água foi utilizado um ebulidor e o controle da temperatura foi feito através de um controlador de temperatura da marca Analógica Modelo 3000e, regulado para obter variação máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$. Para a injeção de ar nos biorreatores utilizou-se um compressor de ar para aquários.

Os materiais e equipamentos utilizados podem ser vistos na fotografia do experimento apresentada na Figura 32.



Legenda: 1) Banho: Bandeja de Alumínio com isolamento em isopor, contendo H_2O ; 2) Compressor de ar; 3) “T” distribuidor de fluxo; 4) Controlador de temperatura; 5) Borbulhadores contendo KOH 40%; 6) Anéis reguladores de fluxo; 7) Biorreatores Erlemeyer de 2000 mL; 8) Ebulidor; 9) Mangueiras; 10) Kitazatos de 250 mL contendo $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 11) Recipiente Final contendo H_2O .

Figura 32: Fotografia do experimento de biodegradação montado.

O início do procedimento se deu com a aeração dos frascos através de um compressor. O fluxo de ar foi regulado através do controle de passagem de ar nas mangueiras de alimentação de cada biorreator separadamente. Esta regulagem foi feita utilizando um anel preso em torno do diâmetro da mangueira (Figura 33) de forma que ao pressionar ou afrouxar esse anel, a pressão sobre determinada área fosse aumentada ou diminuída de modo que o fluxo se distribuisse igualmente para todas as amostras num intervalo entre 1 e 2 bolhas por segundo.

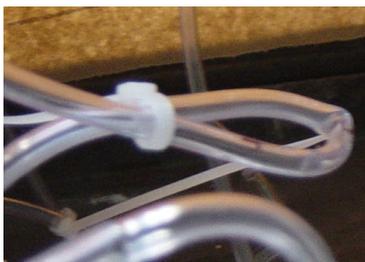


Figura 33: Anel regulador de fluxo.

Para impedimento de entrada de CO₂ atmosférico no experimento, foram instalados dois recipientes contendo soluções de KOH 40% logo após a saída do compressor, no início do sistema. A alta reatividade da solução de KOH 40% com o CO₂ atmosférico pela reação - $\text{CO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHCO}_3$ – garantiram a ausência de CO₂ no ar de entrada dos reatores.

Após serem etiquetados, os frascos foram envolvidos em papel alumínio com objetivo de impedir a influência da luz no desenvolvimento dos microorganismos, como descreve a norma ASTM D 5338-92. Esse procedimento pode ser visto na Figura 34.



Figura 34: Biorreatores envolvidos em papel alumínio e etiquetados.

De acordo com as especificações da norma, inicialmente, a temperatura do banho contendo os reatores foi ajustada para 35°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) durante um período de 24 horas.

Subseqüencialmente, a temperatura foi aumentada e mantida em 58°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) durante quatro dias. Após esse período, a temperatura foi reduzida para 50°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e foi mantida assim durante 28 dias. Terminados os 28 dias, a temperatura foi reduzida para 35°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e mantida assim durante os 30 dias restantes do experimento. Essas mudanças de temperatura se justificam pelas condições de aclimação, crescimento e multiplicação dos microorganismos presentes no composto orgânico na simulação do processo de compostagem.

Para medir a concentração de CO₂ liberado em cada amostra, foram adicionados em série, na saída de cada reator, dois kitazatos de 250 mL, cada um deles contendo 200 mL de soluções de Ba(OH)₂ com concentrações conhecidas.

Para o cálculo da quantidade de CO₂ liberada por cada amostra, as soluções de Ba(OH)₂ foram tituladas com soluções de HCl 0,1 N padronizado. Este procedimento foi realizado diariamente, num intervalo máximo de 24 horas. Durante o processo de titulação, o sistema continuava funcionando normalmente e todo cuidado foi tomado para que o frasco não ficasse aberto por um tempo prolongado e para que as soluções de Ba(OH)₂ não ficassem expostas ao ar.

A cada troca, os kitazatos eram lavados e seus reagentes - Ba(OH)₂ titulados antes de serem substituídos.

O fluxo de ar das entradas e das saídas dos frascos foram checados diariamente e ajustados através dos anéis sempre que necessário, para manter a regularidade de 1 a 2 bolhas por segundo. Algumas vezes, esses fluxos foram interrompidos devido ao entupimento nos tubos dos frascos contendo Ba(OH)₂, ocasionados pela precipitação do carbonato de bário. Nesses casos, para desentupimento dos tubos, foram utilizadas hastes flexíveis com algodão nas extremidades.

Para garantir as condições das propriedades de degradação, os reatores foram agitados semanalmente para prover ataques uniformes nas espécies dos testes.

4 CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 DSC

Os termogramas obtidos a partir da análise exploratória de varredura para as amostras de Ecoflex®, PHB e suas respectivas blends estão apresentados na Figura 35. O Ecoflex® (Fig. 35(a)) apresenta uma região de transição cristalina com baixa entalpia de fusão, como pode ser observado na Tabela 16 na faixa de 100 a 130°C. O termograma de DSC do PHB (Fig. 35(a)) é bem característico aos polímeros semicristalinos apresentando uma temperatura de fusão cristalina (T_m), pico endotérmico. Não foi possível identificar a região de transição vítrea do PHB, mesmo para baixas temperaturas. A determinação da temperatura de transição vítrea por análise exploratória de varredura para materiais poliméricos que apresentam alta porcentagem de cristalinidade é uma tarefa bastante difícil.

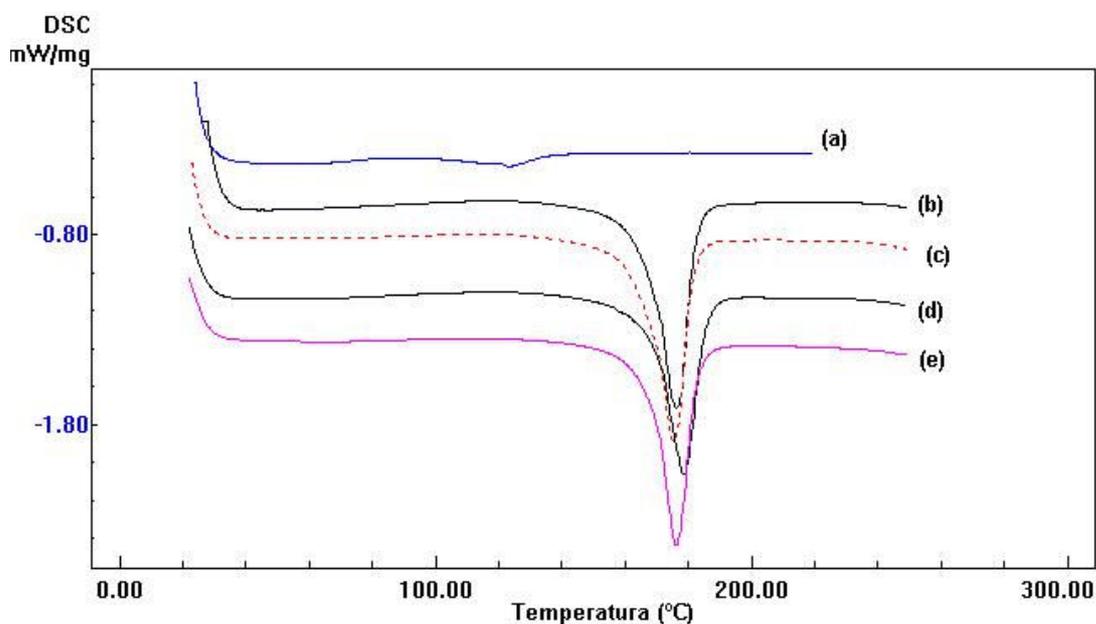


Figura 35: Termogramas de DSC dos polímeros biodegradáveis (a) Poli(hidroxibutirato) - PHB, (b) Ecoflex®, (c) PHB + 1% Ecoflex®, (d) PHB + 5% Ecoflex® e (e) PHB + 10% Ecoflex®.

Tabela 16: Sumário dos resultados de DSC

MATERIAL	ENTALPIA DE FUSÃO (kJ/kg)	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)
PHB	-83,8	177
PHB + 1% de Ecoflex®	-78,9	176
PHB + 5% de Ecoflex®	-70,2	179
PHB + 10% de Ecoflex®	-71	176
PHB + 30% de Ecoflex®	-56,64	176,75
PHB + 50% de Ecoflex®	-38,60	173,97
Ecoflex®	-	122

Pode-se verificar que há uma tendência de redução da entalpia de fusão das blendas com o aumento do conteúdo de Ecoflex®, isto ocorre, porque a quantidade de material cristalizável (no caso deste trabalho o material cristalizável é o PHB) presente na blenda é reduzida.

CALLISTER (2002) considera que os efeitos do grau de cristalinidade em um polímero influenciam consideravelmente suas respostas mecânicas. Quando se aumenta a cristalinidade de um polímero, tem-se geralmente também um aumento da sua resistência, porém o material tende a se tornar mais frágil.

A técnica de DSC é bastante usada para avaliar a miscibilidade de blendas em função da T_g . A presença de um único valor de T_g em blendas constituídas por polímeros amorfos caracteriza-se como miscível. Em sistemas, nos quais envolvem polímeros semicristalinos com alta porcentagem de cristalinidade, a determinação da T_g pode não ser perceptível. Para estas blendas a variação de T_g e T_m dos componentes puros pode indicar a ocorrência de miscibilidade (OLABISI et al. 1988). O sistema é imiscível quando não ocorre variação dos valores de T_g e T_m dos componentes puros nas blendas a diferentes composições. Nota-se, a partir da Figura 35 e da Tabela 16, que não ocorre variação nos valores de T_m das blendas e do PHB puro, indicando que as blendas binárias de PHB e Ecoflex® são imiscíveis.

4.2 FTIR

A análise de infravermelho foi utilizada neste trabalho para verificar a estrutura do PHB, Ecoflex® e o grau de misibilidade das blendas. A Figura 36 apresenta os espectros sobrepostos dos componentes puros PHB e Ecoflex®.

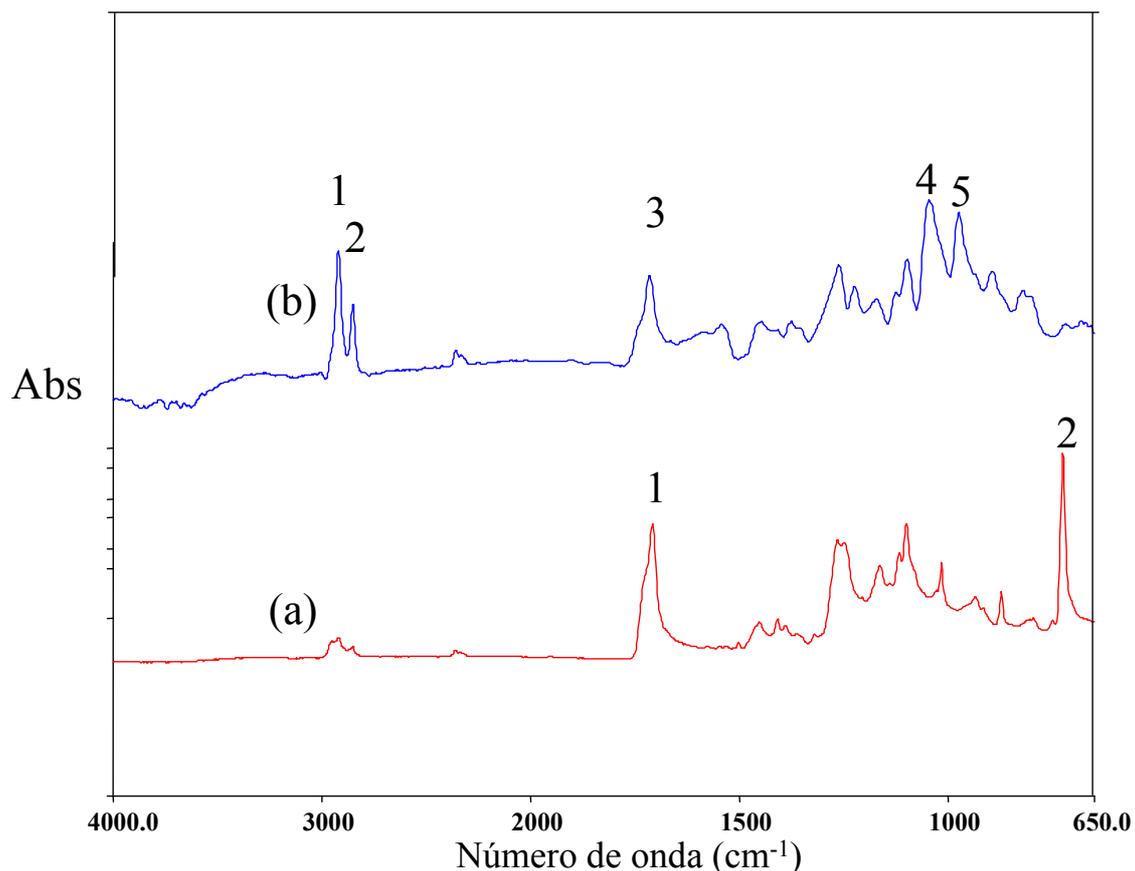


Figura 36: Espectros de FTIR das amostras: (a) PHB e (b) Ecoflex®.

O espectro correspondente ao PHB mostra bandas de absorções bem intensas e características de poliésteres devido ao estiramento da carbonila, deformação axial do grupo acetato C-C(=O)-O e deformação axial assimétrica do grupo O-C-C, nas frequências de 1710 cm⁻¹, 1190 e 1080 cm⁻¹, respectivamente. Enquanto que o Ecoflex® apresenta duas deformações bem fortes, uma devido ao estiramento da carbonila em 1710 cm⁻¹ e outra na frequência de 740 cm⁻¹ referente à deformação angular fora do plano de =C=H do anel aromático. As principais bandas de absorção referente ao PHB e ao Ecoflex® estão apresentadas nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Principais bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de PHB.

Nº DA BANDA NO ESPECTRO	INTENSIDADE DA BANDA	NÚMERO DE ONDA CM ⁻¹	GRUPOS DE ABSORÇÃO	TIPO DE DEFORMAÇÃO
1 e 2	Forte, forte	3025, 2925	CH ₃ - C,-C-H	Deformações axiais
3	Forte	1710	C=O	Vibração por Estiramento
4	Forte	1190	C-C(=O)-O	Deformação Axial
5	Forte	1080	O-C-C	Deformação Axial Assimétrica

Tabela 18: Principais bandas de absorção na região do infravermelho da amostra de Ecoflex®.

Nº DA BANDA NO ESPECTRO	INTENSIDADE DA BANDA	NÚMERO DE ONDA CM ⁻¹	GRUPOS DE ABSORÇÃO	TIPO DE DEFORMAÇÃO
1	Forte	1710	C=O	Vibração por Estiramento
2	Forte	740	=C-H	Deformação Angular fora do plano do anel aromático

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada por infravermelho, através da observação do deslocamento de bandas características, devido a existência de interações específicas tais como ligações de hidrogênio. Estudo com blendas de poli(ϵ - caprolactona) [PCL] e poli(cloreto de vinila) [PVC] feitos por COLEMAN et al, verificou através de dados obtidos por FTIR que há ocorrência de interações envolvendo o grupo carbonila do PCL com cloro do PVC (SILVERTEIN,1991).

A Figura 37 apresenta os espectros sobrepostos dos componentes puros PHB e Ecoflex®, e suas respectivas blendas. Pode-se observar que não houve deslocamento de bandas, isto é, não foi possível constatar se existem interações entre os componentes poliméricos. Estes resultados confirmam, assim como nos resultados de DSC, que as blendas binárias obtidas neste trabalho são imiscíveis.

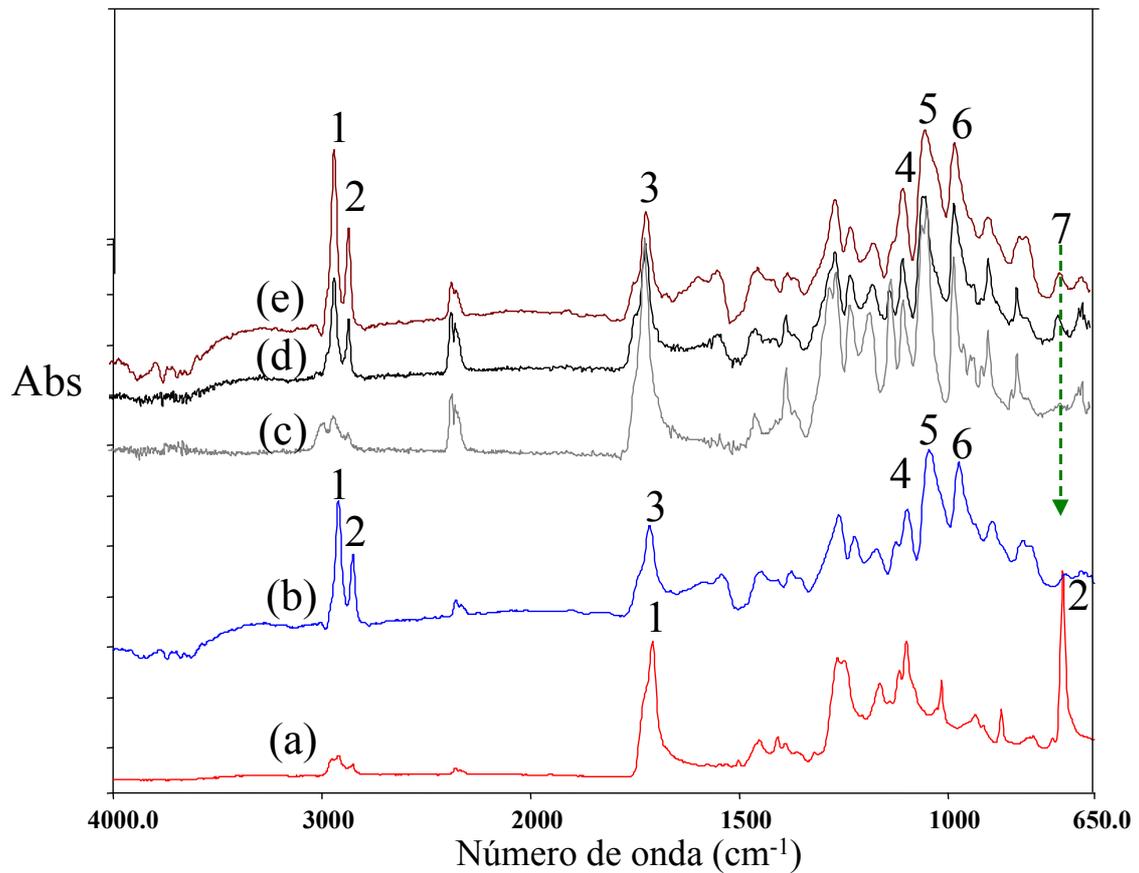


Figura 37: Espectros de FTIR das amostras: (a) PHB e (b) Ecoflex®, (c) PHB + 1% de Ecoflex®, (d) PHB + 5% de Ecoflex® e (e) PHB + 10% de Ecoflex®.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X

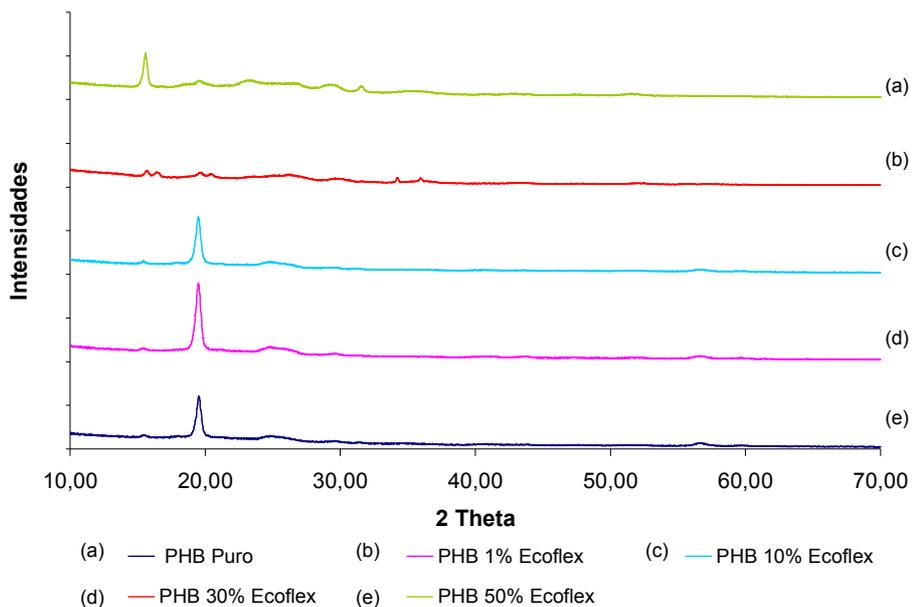


Figura 38: Gráfico com as curvas resultantes dos Ensaio de Difração de Raio X.

Os difratogramas de Raios X (Figura 38), apontam a diminuição dos picos referentes a cristalinidade a medida em que a quantidade de Ecoflex® foi aumentada nas blendas. Isso quer dizer que a medida em que se aumenta a quantidade de Ecoflex® na amostra a cristalinidade da blenda é diminuída. Observa-se a presença de outro arranjo cristalino na amostra contendo 50% de Ecoflex®, com pico em theta 15,6°.

4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

As curvas de tensão vs deformação do Ecoflex e do PHB obtidas a partir dos ensaios de tração estão apresentadas na Figura 39. Nota-se que o PHB apresenta um comportamento característico de um material frágil, ou seja, este material sofre fratura enquanto se deforma elasticamente. O Ecoflex® por sua vez, se comporta como um polímero dúctil e flexível.

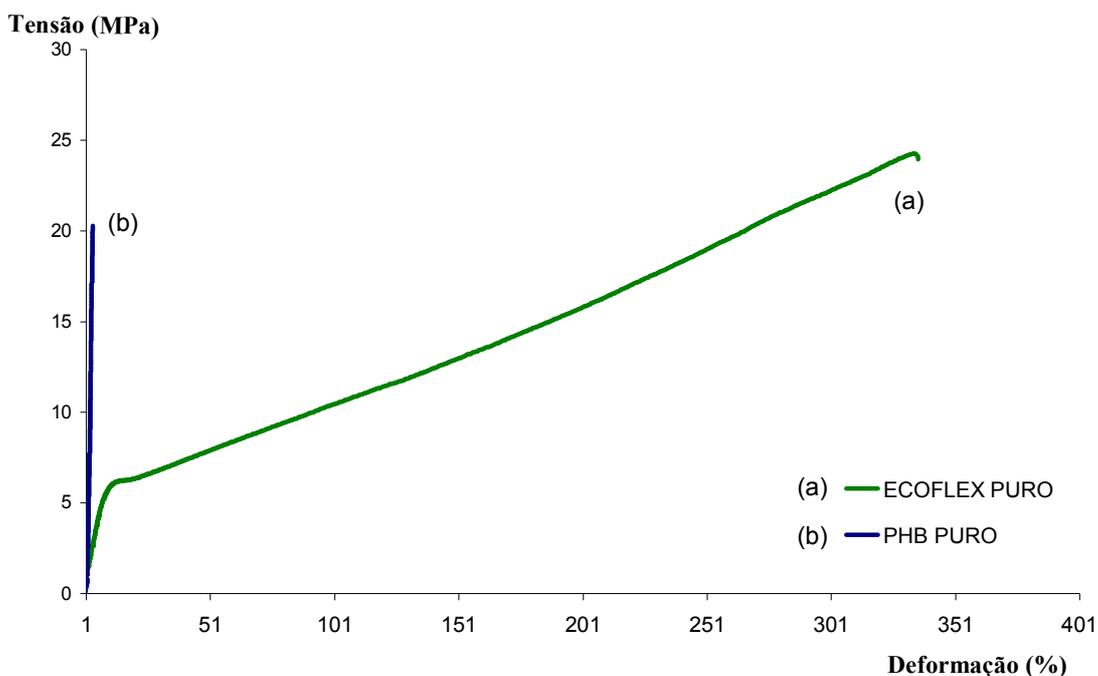


Figura 39: Gráfico de Tensão x Deformação dos Polímeros PHB e Ecoflex®.

A Figura 40 apresenta as curvas de tensão deformação para as blendas de: PHB com 1% de Ecoflex®, PHB com 5% de Ecoflex®, PHB com 10% de Ecoflex® e 30% de Ecoflex®. Nota-se que com baixas concentrações de Ecoflex®, a blenda mantém um comportamento de material frágil similar à fase matriz (PHB), fase de maior concentração volumétrica. No entanto, para concentrações superiores a 30% de

Ecoflex® observa-se que a blenda apresenta um comportamento de material dúctil, possuindo uma deformação plástica antes da ruptura.

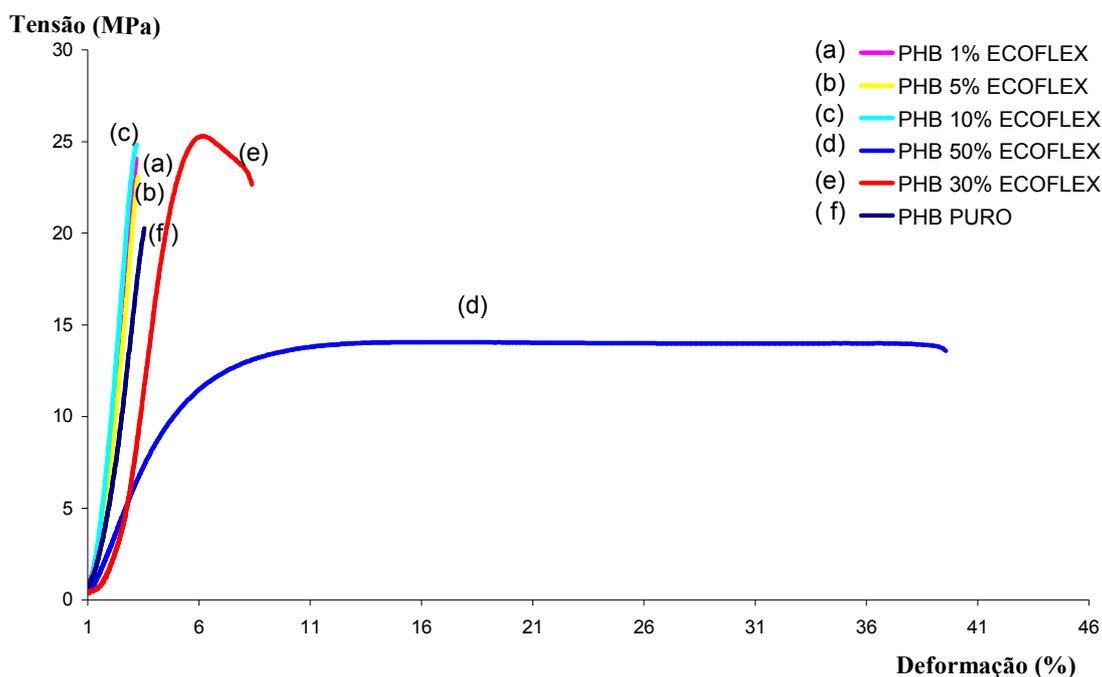


Figura 40: Gráfico de Tensão x Deformação do PHB e suas blendas contendo diferentes composições de Ecoflex®.

A Tabela 19 mostra os valores comparativos das propriedades mecânicas medidas no ensaio de tração para os polímeros puros e suas blendas.

Tabela 19: Valores de resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação até a ruptura apresentados no ensaio de tração e seus respectivos desvios padrão.

MATERIAL	σ na força máxima (MPa)		ξ (%)		E (MPa)	
PHB puro	20,15	+2,45	3,18	+0,29	1193,55	+193,4
99% PHB 1% Ecoflex®	23,56	+1,97	3,08	+0,18	1530,00	+192,5
95% PHB 5% Ecoflex®	22,77	+1,85	3,06	+0,42	1431,00	+85,94
90% PHB 10% Ecoflex®	24,30	+1,44	3,23	+0,31	1546,04	+136,5
70% PHB 30% Ecoflex®	26,27	+2,87	8,00	+3,79	964,9	+209,1
50% PHB 50% Ecoflex®	16,06	+2,20	19,18	+9,42	432,6	+124,0
Ecoflex® puro	23,84	+1,57	344,70	+27,89	60,41	+5,25

Os resultados do teste de tração das blendas mostraram que à medida em que é acrescentado o Ecoflex®, ocorre um aumento na tensão e uma diminuição na deformação na ruptura para as blendas na faixa de concentração entre 1 e 10% Ecoflex®. Também pode-se observar para essas concentrações, que não há um aumento significativo nos valores das propriedades de tração. Entretanto, nota-se ainda para esta faixa de concentração, que há um aumento substancial gradativo do módulo de elasticidade das blendas. Esses dados indicam que a adição de Ecoflex® na matriz de PHB pode estar gerando tensões residuais, devido ao aumento da concentração de tensão na região interfacial, fazendo com que a blenda tenha um aumento na rigidez.

As blendas formadas por 70%PHB e 30% Ecoflex® apresentaram melhores resultados de tensão na ruptura, módulo de elasticidade (maior flexibilidade) e deformação na ruptura. Indicando que esta é a razão ideal entre os dois componentes presentes na mistura.

A blenda de composição 50%PHB-50% Ecoflex® apresenta uma curva característica de polímeros dúcteis. Para essa composição, é possível notar uma queda na resistência à tração e um aumento significativo na deformação em relação às outras blendas. Este fato indica que pode estar ocorrendo uma inversão de fases, isto é não existe mais uma fase contínua (matriz) elevando a concentração de tensão na região interfacial, o que pode estar contribuindo para a diminuição de tensão na ruptura.

4.5 ENSAIO DE IMPACTO

As resistências ao impacto dos materiais poliméricos testados estão apresentadas na Tabela 20. Assim como ocorrido no ensaio de tração, o aumento das concentrações de Ecoflex® na amostra acarretou uma queda progressiva na resistência ao impacto para as composições com até 10%. As composições com 30 e 50% de Ecoflex® tiveram sua resistência ao impacto aumentada em relação ao PHB puro.

Tabela 20: Resistência ao Impacto

MATERIAL	RESISTÊNCIA A IMPACTO
PHB puro	16 J/mm ²
99%PHB + 1% Ecoflex®	15 J/mm ²
95% PHB + 5% Ecoflex®	13 J/mm ²
90% PHB + 10% Ecoflex®	12 J/mm ²
70% PHB + 30% Ecoflex®	170 J/mm ²
50%PHB + 50% Ecoflex®	315 J/mm ²

GRASSI et al. (2001) estudou blendas poliméricas formadas por polímeros frágeis com matriz dúcteis como fase dispersa e concluiu que o mecanismo de microfissuramento é considerado o principal responsável pela absorção e dissipação de energia de impacto em blendas poliméricas com essa característica.

A Figura 41 mostra esquematicamente o que acontece quando uma das blendas poliméricas formadas por matriz frágil e fase dispersa dúctil é submetida a uma energia de impacto.

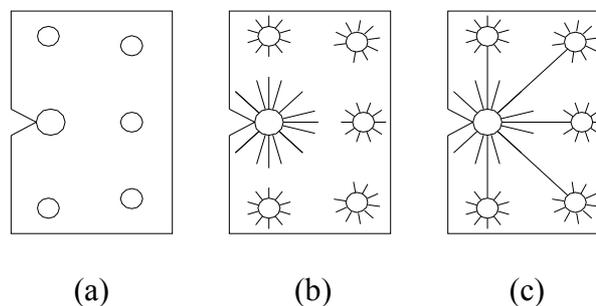


Figura 41: Mecanismo de absorção de impacto de blendas poliméricas de matriz frágil e fase dispersa ductil. Fonte: GRASSI et al. (2001).

Quando uma blenda polimérica com essa característica é submetida a uma energia de impacto, parte dessa energia é dissipada pela partícula dispersa sob a forma de calor, pela vibração térmica de seus átomos e pelos movimentos de relaxação de segmentos da macromolécula. A energia restante é dissipada na formação de diversas microfissuras na interface da matriz polimérica com as fases dispersas. Essas microfissuras irão propagar-se até encontrar uma nova partícula na qual a energia irá novamente ser dissipada sob a forma de calor e novas microfissuras poderão ser nucleadas, num

processo de redistribuição da energia de impacto (DONALD (1982)/DAGLI (1995) apud GRASSI et al.,2001).

4.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS BLENIDAS

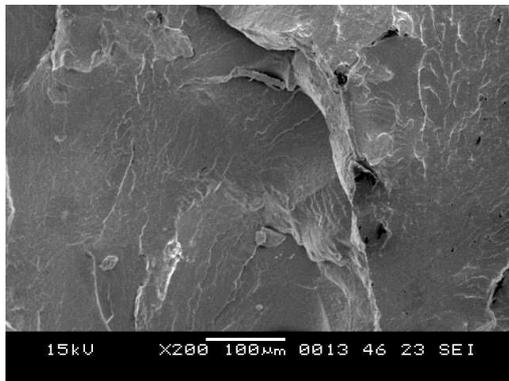
Durante a realização das micrografias, foi observado que os materiais com 1, 5 e 10% de Ecoflex® apresentaram a mesma morfologia em toda extensão da superfície de fratura, indicando que essas misturas foram bem homogeneizadas. Entretanto, o mesmo não aconteceu para as blendas com 30 e 50% de Ecoflex®, que apresentaram mais de uma morfologia ao longo da extensão da superfície de fratura. Isto ocorreu, provavelmente, porque a mistura foi realizada na rosca da injetora e depois feita a confecção dos corpos de prova. Portanto, esse procedimento pode ser não muito recomendado, uma vez que a rosca da injetora não é um equipamento apropriado para se preparar blendas poliméricas.

Para facilitar a compreensão, serão apresentadas primeiramente as morfologias referentes às amostras que mantiveram uma certa coerência ao longo da superfície de fratura, ou seja, as amostras com PHB puro, Ecoflex® puro, e as blendas de PHB com 1, 5 e 10% de Ecoflex®. Depois, serão apresentadas as diferentes morfologias encontradas ao longo da superfície de fratura das blendas com 30 e 50% de Ecoflex®.

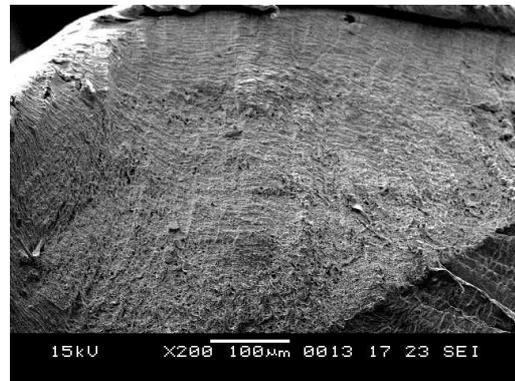
As micrografias das superfícies fraturadas no ensaio de tração das amostras dos polímeros puros e das blendas de PHB com 1, 5 e 10% de Ecoflex® estão apresentadas nas Figuras 42, 43 e 44.

A Figura 42 (A), (B), (C), (D) e (E) apresenta as micrografias dessas amostras em aumentos de 200x. Observa-se que o PHB puro, assim como as blendas com 1, 5 e 10% de Ecoflex® apresentam superfície de fraturas lisas, típicas de materiais frágeis, coerentes com o comportamento observado no ensaio de tração (fratura frágil). O Ecoflex® puro por sua vez apresentou uma superfície de fratura em relevo, característica de um material dúctil e pode ser melhor observada com maiores aumentos (1000 e 5000x) apresentados nas Figuras 43 (B) e 44(B), respectivamente. Nessas ampliações é possível verificar o caráter fibrilar da superfície de fratura, que evidencia a deformação ocorrida nesse material.

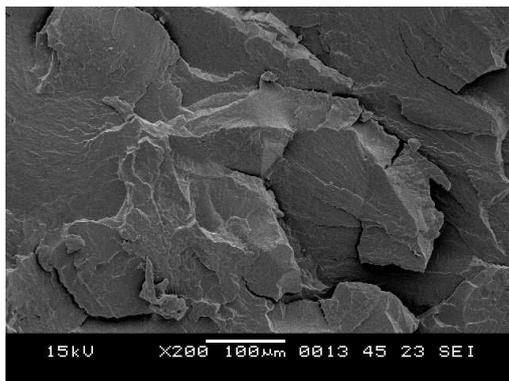
Através das ampliações de 1000 e 5000x é possível observar também, que de uma forma geral, a medida em que é aumentada a quantidade de Ecoflex® na blendas aumenta-se a presença de cavitações e de domínios esféricos dispersos na matriz polimérica, indicando uma provável separação de fases.



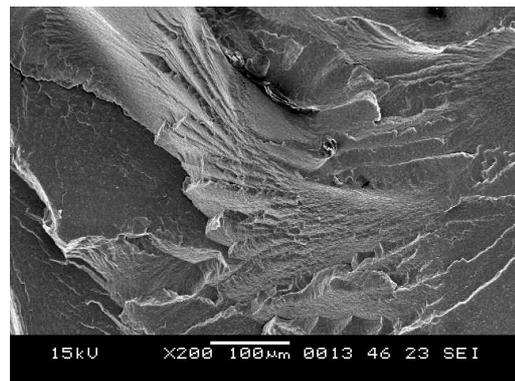
(A)



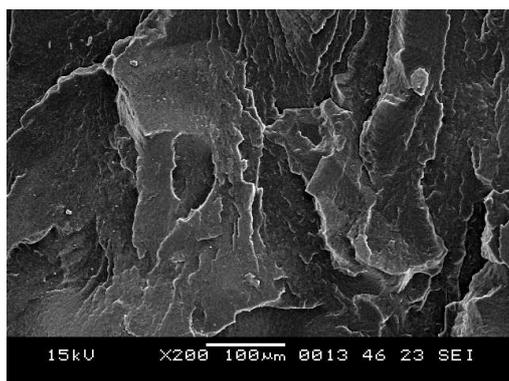
(B)



(C)

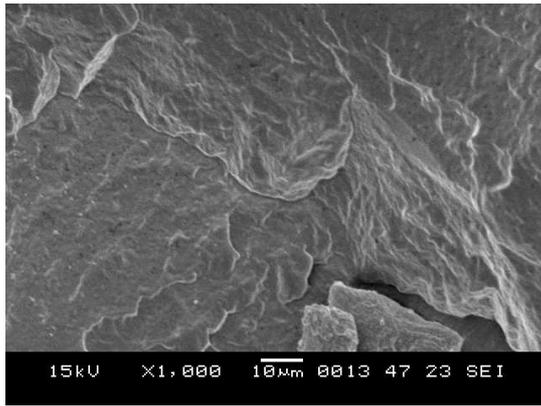


(D)

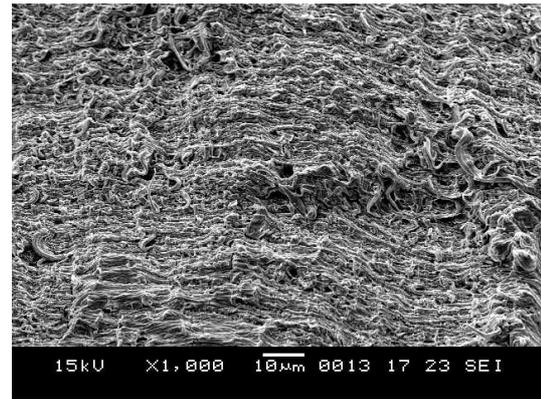


(E)

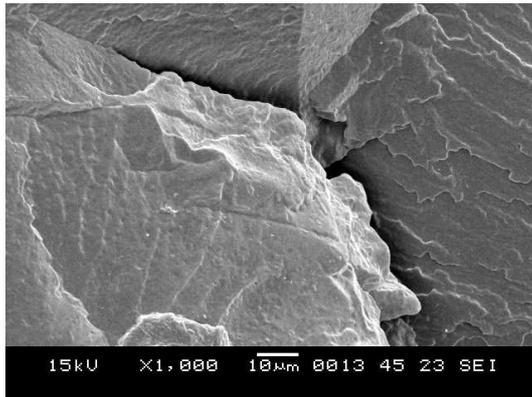
Figura 42: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. (A) do PHB puro, (B) Ecoflex® puro (C) PHB + 1% de Ecoflex®, (D) PHB + 5 % de Ecoflex®, (E) PHB + 10 % de Ecoflex®. Aumento de 200x.



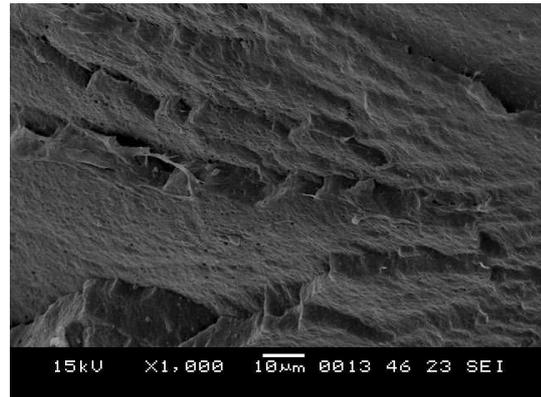
(A)



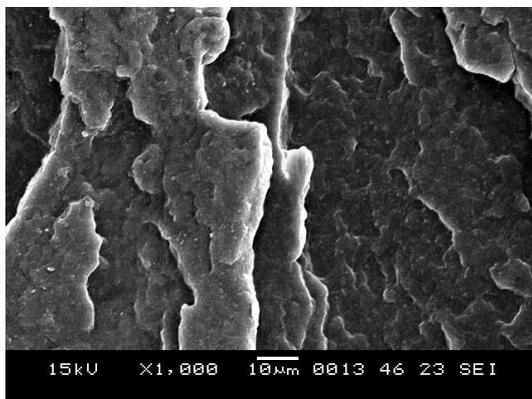
(B)



(C)

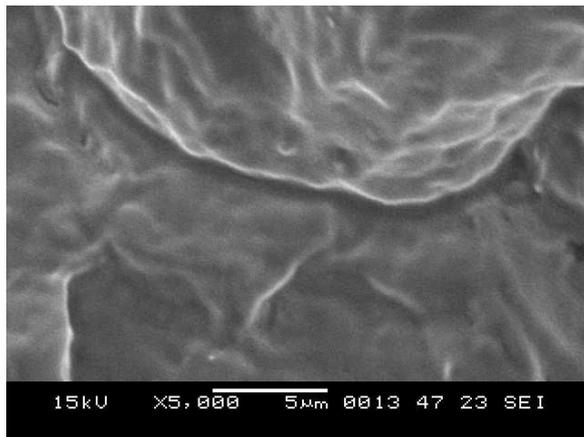


(D)

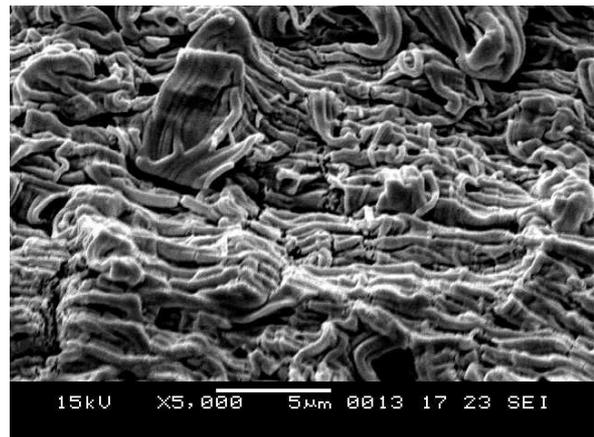


(E)

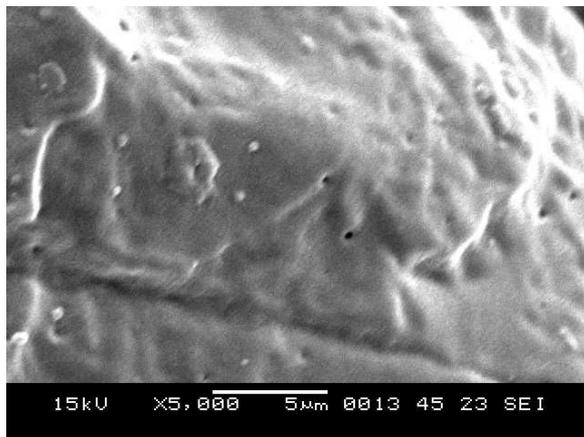
Figura 43: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. (A) do PHB puro, (B) Ecoflex® puro (C) PHB + 1% de Ecoflex®, (D) PHB + 5 % de Ecoflex®, (E) PHB + 10 % de Ecoflex®. Aumento de 1000x.



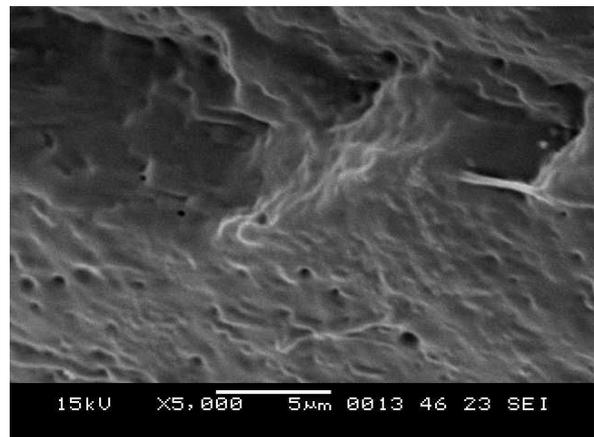
(A)



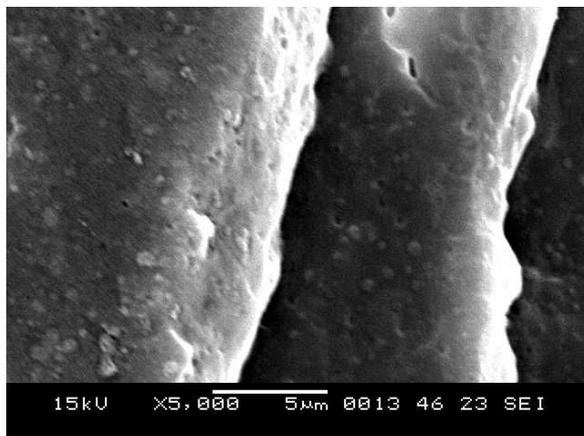
(B)



(C)



(D)

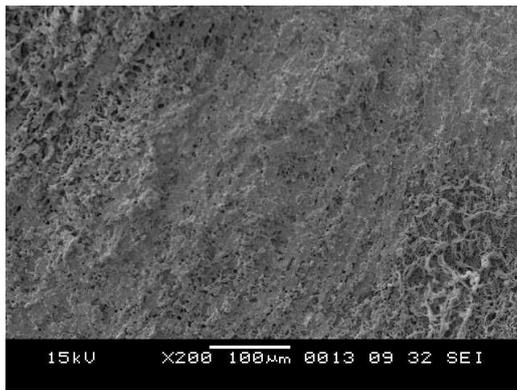


(E)

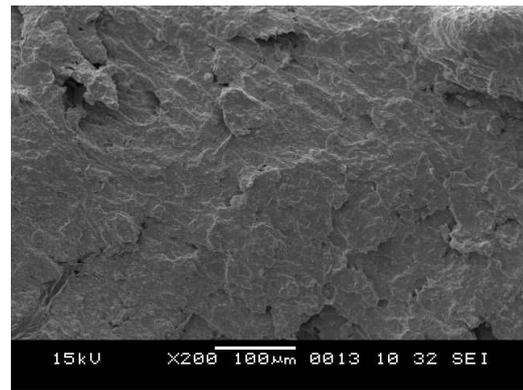
Figura 44: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. (A) do PHB puro, (B) Ecoflex® puro (C) PHB + 1% de Ecoflex®, (D) PHB + 5 % de Ecoflex®, (E) PHB + 10 % de Ecoflex®. Aumento de 5000x.

As Figuras 45, 46, 47 e 48 apresentam micrografias das diferentes morfologias encontradas ao longo da superfície de fratura dos corpos de prova das blendas de PHB com 30 e 50% de Ecoflex®. Além de fraturas em relevo, foram observadas basicamente três morfologias diferentes em cada uma das amostras analisadas. A maior parte da superfície das amostras é composta pela mistura das fases dispersas com presença de cavitações e domínios esféricos (Figura 45). Outras partes são compostas por regiões em que predominam mais um material em relação ao outro. As regiões mais lisas correspondem ao PHB, enquanto que as mais fibriladas correspondem ao Ecoflex®. Foram feitas micrografias nas regiões de interface entre uma fase segregada e outra, com o objetivo de avaliar a relação de adesão das fases (Figuras 46 e 47). Esta separação de fase observada no MEV confirma a hipótese levantada pela análise de FTIR e DSC de que as blendas obtidas nessa pesquisa são imiscíveis.

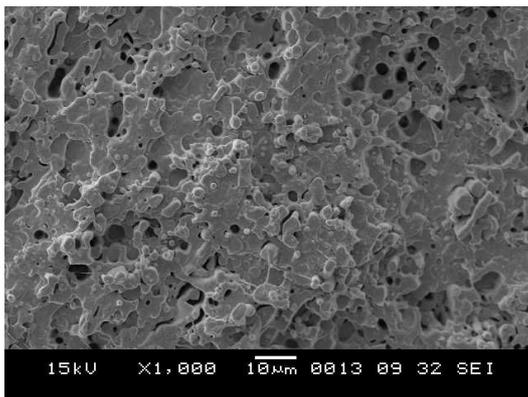
A Figura 45 mostra micrografias da morfologia predominante nas blendas. As imagens A1, B1 e C1 correspondem à blenda composta por PHB+30% Ecoflex® com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. Da mesma forma, as imagens (B1), (B2) e (B3) correspondem a blenda composta por PHB+50% Ecoflex® com aumentos de 200, 1000 e 5000x, respectivamente. Nota-se através das micrografias referentes à blenda de PHB+30% as cavitações e os domínios esféricos são mais evidentes, indicando ainda a presença da matriz polimérica de PHB com a fase segregada dispersa de Ecoflex®. Já nas micrografias da blenda com 50% de Ecoflex® observa-se a diminuição no tamanho dos domínios esféricos dispersos, bem como a formação de uma fina camada sobre eles, que pode ser explicada pela hipótese de não haver mais uma matriz no sistema. Esse fato pode indicar a probabilidade das fases possuírem fracas tensões interfaciais.



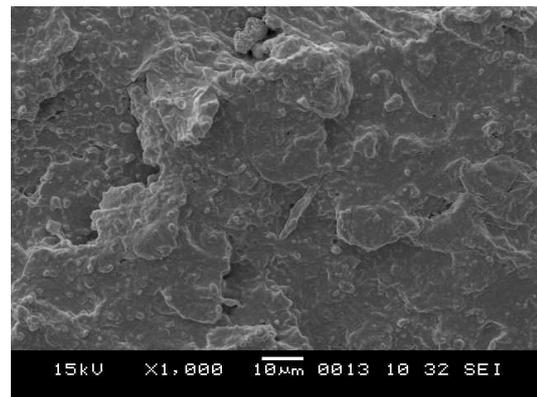
(A1)



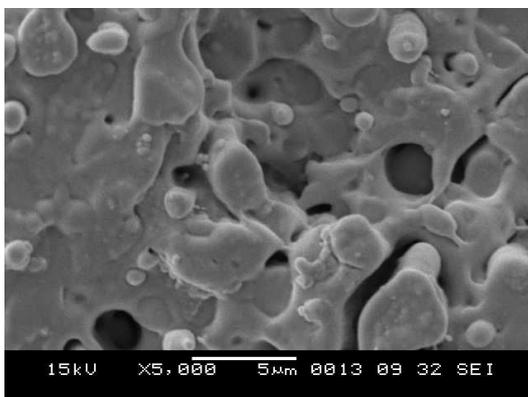
(A2)



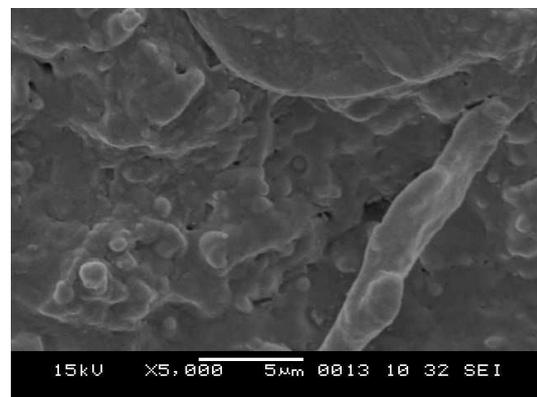
(B1)



(B2)



(C1)

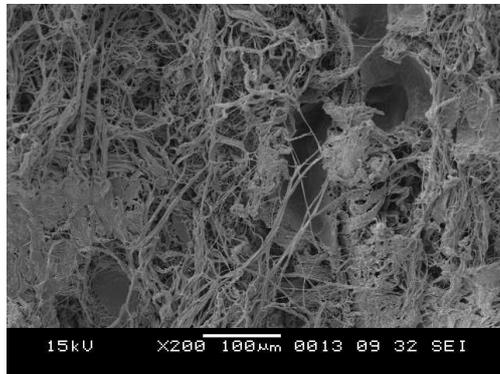


(C2)

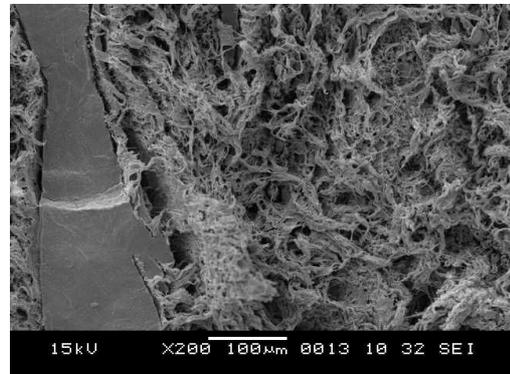
Figura 45: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. Morfologia Predominante.

Observou-se a ocorrência de maior concentração de aglomerados de Ecoflex® na parte central da superfície de fratura das blendas com concentrações acima de 30% de Ecoflex®. Isto é um indicativo de que a mistura não foi eficiente. As micrografias apresentadas na Figura 46 mostram essa região, em que é possível identificar as

fibrilações causadas pela deformação do Ecoflex® resultante da força de tração e a separação das fases dos componentes da mistura. Nota-se a presença de grandes cavitações, causadas pelo estiramento das cadeias.



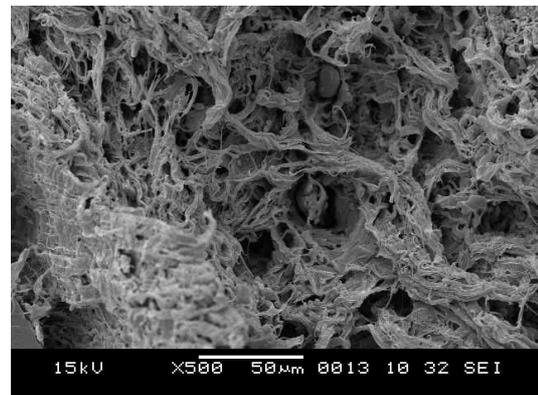
(A1)



(A2)



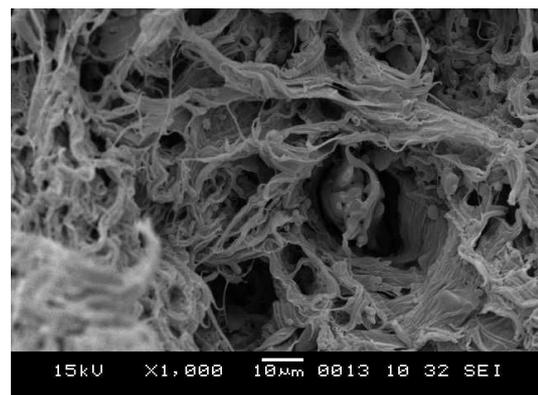
(B1)



(B2)



(C1)



(C2)

Figura 46: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região central de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 200, 500 e 1000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 200, 500 e 1000x respectivamente.

A região de interface entre as fases pode ser vista nas micrografias da Figura 47. A amostra com 30% de Ecoflex® (A1, B1 e C1) apresentou separação evidente de fases em que a presença de domínios esféricos deu lugar perfis alongados pela deformação em direção à força de tração aplicada. Essa ocorrência pode estar relacionada com o formato esférico da partícula (próximo do ideal) e ao tamanho crítico atingido, suficiente para aumentar resistência da blenda promovendo uma maior transferência de tensão da matriz para o polímero de maior tenacidade (Ecoflex®) promovendo a deformação observada na micrografia. Esse tipo de deformação sugere uma baixa tensão interfacial entre os componentes da blenda e uma boa adesão entre as fases do sistema. As cavitações existentes provavelmente estão relacionadas com o arrancamento da fase dispersa deformada da matriz, que pode ser melhor observada na imagem C1.

Nas micrografias referentes à blenda de PHB com 50% de Ecoflex® (A2, B2, C2) nota-se claramente uma faixa escura e lisa no meio do sistema. Essa faixa é referente ao PHB e provavelmente indica um ponto de fragilidade da amostra sugerindo que ali seja um local de maior concentração de tensão. De acordo com BARRA (1997), quanto maior a concentração de tensão na região interfacial, maior a probabilidade de criação e propagação de uma trinca, que ocasiona menor resistência a tração.

Ainda com relação a composição 50%PHB/50%Ecoflex®, é possível observar também a presença da fase dispersa deformada em virtude da força de tração, porém observa-se menos porosidade na matriz.

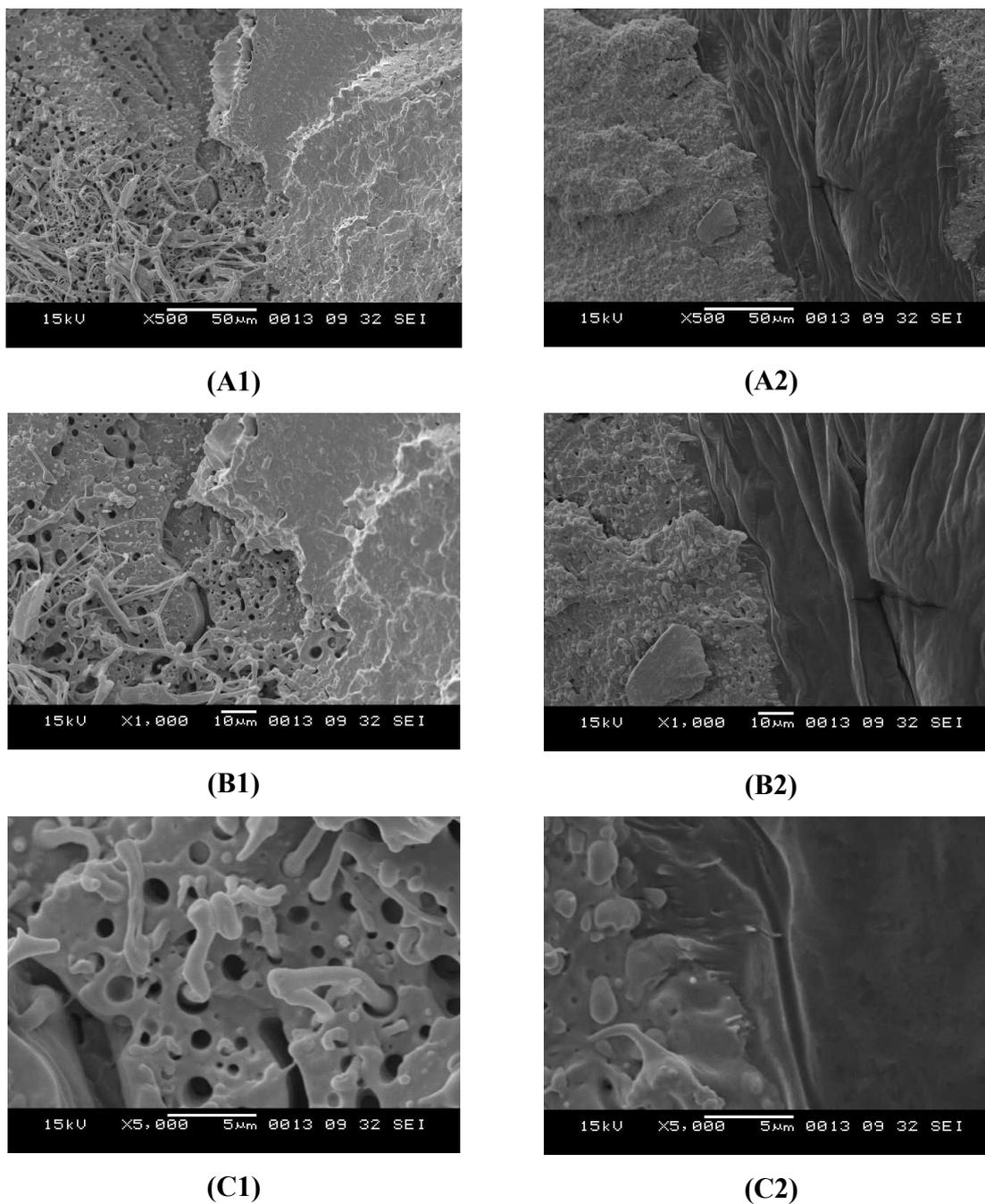
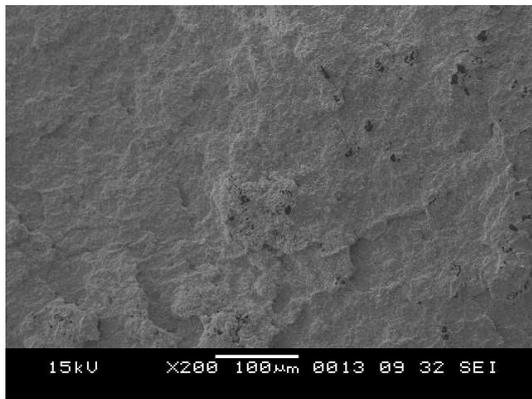


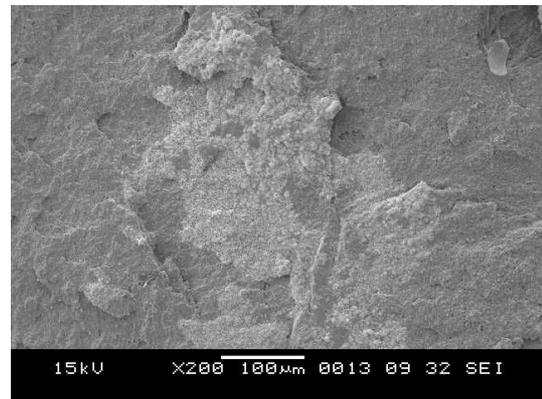
Figura 47: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 500, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 500, 1000 e 5000x respectivamente. Região de interface das fases.

Uma outra morfologia encontrada para as blendas de PHB com 30 e 50% de Ecoflex® é apresentada na Figura 48. Observa-se uma fratura aparentemente em relevo, típica de um material dúctil. A região esbranquiçada nas amostras indicam locais onde

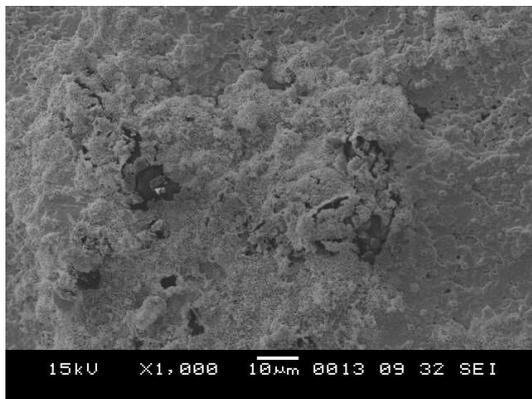
aconteceram microdeformações da fase dispersa. Essas deformações podem ser melhor observadas através das imagens C1 e C2 que apresentam aumento de 5000x.



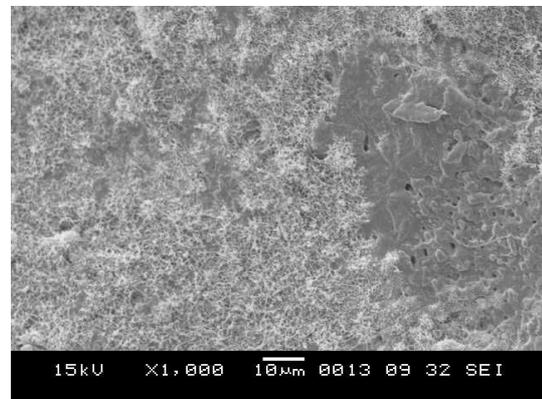
(A1)



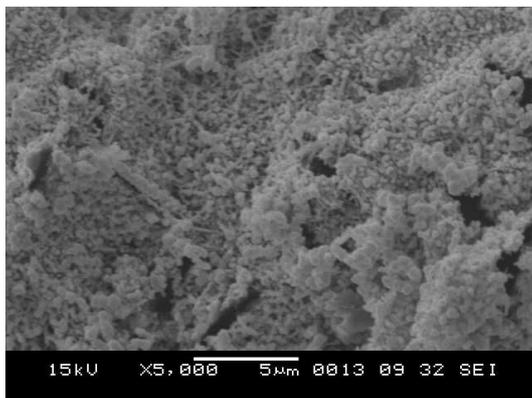
(A2)



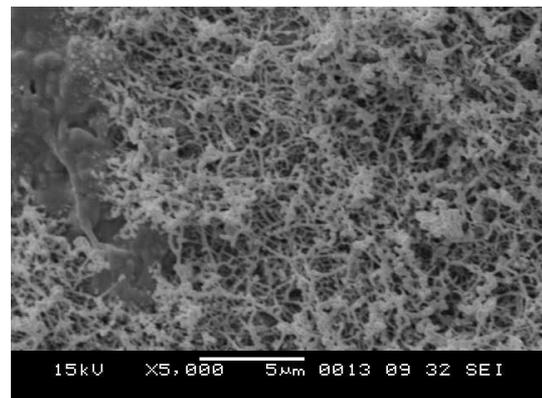
(B1)



(B2)



(C1)



(C2)

Figura 48: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração: (A1, B1 e C1) PHB 30% Ecoflex® com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) PHB + 50 % de Ecoflex®, com aumentos de 200,1000 e 5000x respectivamente. Microdeformações.

De uma forma geral, é possível observar através das micrografias que o aumento da concentração de Ecoflex® muda muito a morfologia da mistura. Para pequenas concentrações (inferiores a 10%), não é possível obter uma melhora significativa das propriedades do material, pois o tamanho da fase dispersa (Ecoflex®) não deve estar atingindo um tamanho ótimo, no qual ocorra de maneira eficiente, a transferência de tensão da matriz para a fase dispersa. Nota-se também a presença de vazios existentes entre fases, o que aumenta bastante a concentração de tensões locais, as quais podem acarretar em uma falha prematura da blenda analisada.

O tipo específico de padrão morfológico obtido em um dado sistema polimérico está diretamente relacionado às condições de processamento, composição e propriedades reológicas do sistema (GUIMARÃES et al., 2002). Segundo BARRA (2003), dependendo dos componentes poliméricos, a mistura pode se apresentar de forma não homogênea, com domínios grandes, sendo então classificada como uma blenda imiscível. Blendas com esta característica apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa. Estudos têm sido direcionados para avaliar a forma, tamanho e distribuição dos domínios da fase dispersa, relacionando-os com as propriedades macroscópicas do material resultante. A adição de pequenas quantidades de um terceiro componente à blenda imiscível, pode alterar a energia interfacial e a dispersão entre as fases, atuando como um agente compatibilizante.

De acordo com KESKKULA et al. (1986) apud GRASSI et al. (2001), o diâmetro médio dos domínios esféricos dispersos tem influência significativa na resposta mecânica da amostra. Partículas pequenas (tamanho menor que 1µm) são menos eficientes na tenacificação do que partículas maiores (2-5 µm).

4.7 REOLOGIA DA MISTURA

O comportamento reológico de 60g da mistura PHB/ Ecoflex® foi observado durante 3 minutos para cada uma das composições desenvolvidas (Figura 49).

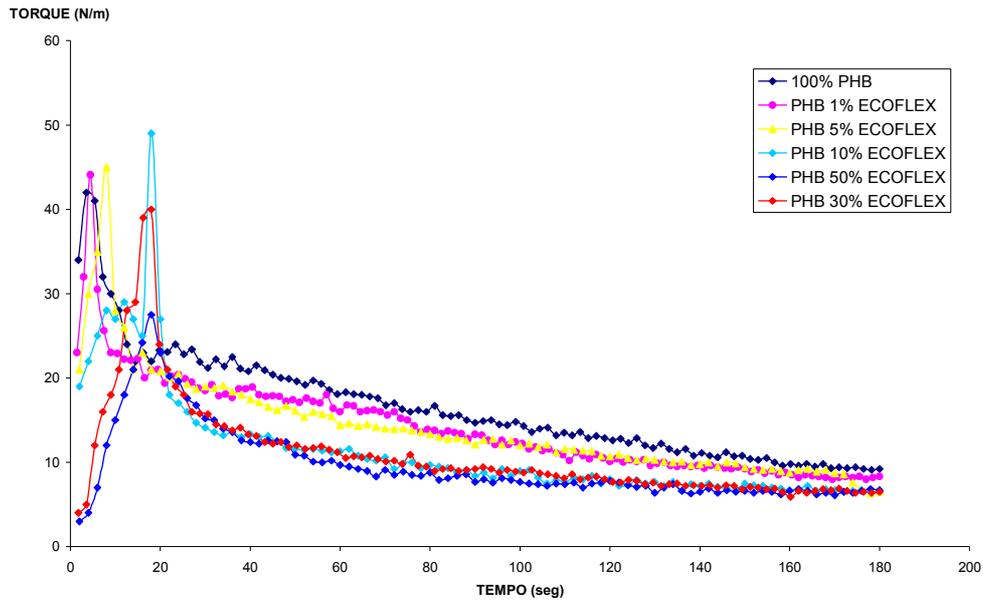


Figura 49: Comportamento reológico durante a mistura das blendas poliméricas desenvolvidas.

Em temperaturas elevadas (entre 150°C e 170°C), o aumento da concentração de Ecoflex® nas blendas promoveu uma diminuição do torque necessário para manter a rotação da mistura em 35 rpm, ou seja, a adição de Ecoflex® facilitou o deslizamento entre as cadeias poliméricas, possibilitando maior mobilidade das cadeias e aumentando a fluidez, o que indica que a adição de Ecoflex® plastifica o PHB a altas temperaturas melhorando a trabalhabilidade do material.

4.8 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

As curvas apresentadas na Figura 50 correspondem ao ensaio realizado com as amostras contendo PHB 100%, PHB +1% Ecoflex®, PHB +5% Ecoflex®, PHB +10% Ecoflex®, PHB +30% Ecoflex®, PHB +50% Ecoflex®, 100% Celulose e 100% e Amostra Controle (Branco) e representam a produção de CO₂ produzido em função do tempo por cada amostra.

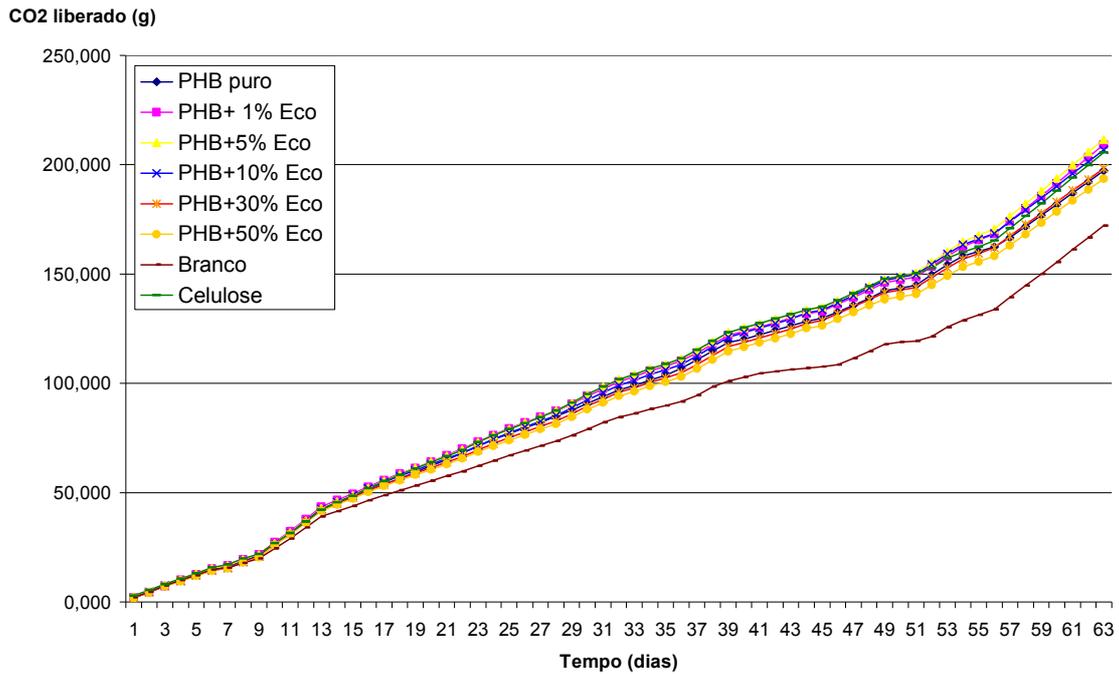


Figura 50: Curvas de biodegradação cumulativas

A medida de dióxido de carbono envolvido durante a degradação fornece informações diretas sobre a bioconversão dos carbonos das cadeias poliméricas em produtos metabólicos finais. As curvas apresentadas pela Figura 51 correspondem a produção de CO_2 de cada material analisado já excluindo a massa de CO_2 liberada pelo composto.

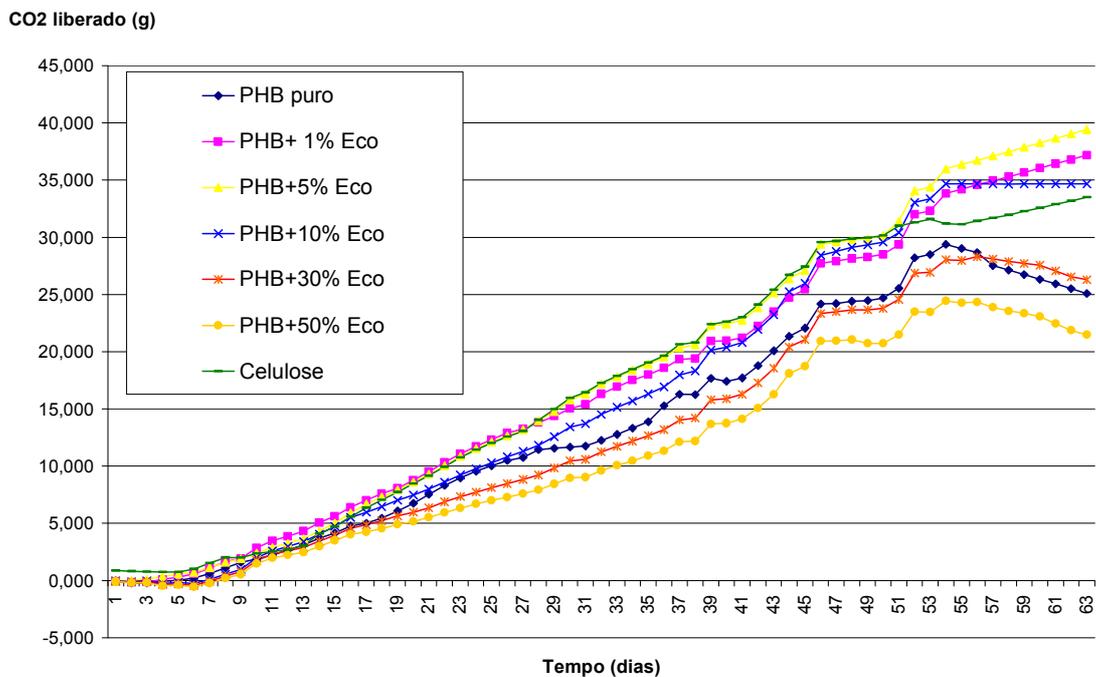


Figura 51: Curvas de biodegradação cumulativas (Branco Subtraído)

Os resultados da evolução da liberação de CO₂ produzido pelas amostras analisadas mostram que a presença de Ecoflex® favoreceu a biodegradação para as composições com 1, 5 e 10% de Ecoflex®, superando inclusive a biodegradação apresentada pela celulose usada como controle positivo. A maior liberação de CO₂ ocorreu para a blenda polimérica com 5% de Ecoflex® que liberou aproximadamente 40 g de CO₂ durante o período avaliado. O PHB puro e as blendas com 30 e 50% de Ecoflex® apresentaram os menores índices de biodegradação e liberaram menos CO₂ que a celulose. O material que apresentou menor biodegradabilidade foi a blenda de PHB com 50% de Ecoflex®.

A maior biodegradabilidade apresentada pelas blendas com 1, 5 e 10% de Ecoflex® pode estar associada a presença de Ecoflex® quebrando a compactação e a linearidade das cadeias do PHB gerando uma região mais suscetível ao ataque dos microrganismos. Contudo, blendas com quantidades maiores de Ecoflex® (30 e 50%) apresentaram níveis de biodegradação menores que as composições anteriormente citadas. Esse resultado sugere que a quantidade de Ecoflex® interfere de maneira positiva apenas até determinado limite. Acima desse limite, sua presença interfere negativamente na biodegradação da blenda quando comparado ao desempenho normalmente atingido pelo PHB puro.

Na Figura 52 pode-se perceber que durante o ensaio ocorreu a formação de um lodo com grande quantidade de fermentação, evidenciando a ação biodegradativa dos microrganismos, ou seja, a produção de CO₂.



Figura 52: Fotografia do Biorreator após o final do ensaio de biodegradação.

4.9 RELAÇÃO ENTRE O MATERIAL INJETADO E PRENSADO

4.9.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os gráficos dos resultados obtidos nos ensaios de tração dos corpos de provas termoprensados e injetados estão apresentados na Figura 53 e na Tabela 21. Observa-se, a partir da Figura 53, uma diferença significativa de comportamento entre os materiais prensados e injetados, principalmente com relação às blendas com 30 e 50% de Ecoflex®. Nessas composições, observa-se que a resistência a tração e a deformação das amostras injetadas são maiores que as prensadas. Essa diferença pode estar relacionada com a maior orientação das cadeias poliméricas proporcionado pelo processo de injeção e uma maior desordem no arranjo molecular nos materiais termoprensados. O maior alinhamento das cadeias poliméricas no processo de injeção ocorre porque a taxa de cisalhamento no processo de injeção ($10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$) é superior do que no processo de moldagem por compressão (1 a 10 s^{-1}). A Tabela 21 demonstra em números essas diferenças de comportamento.

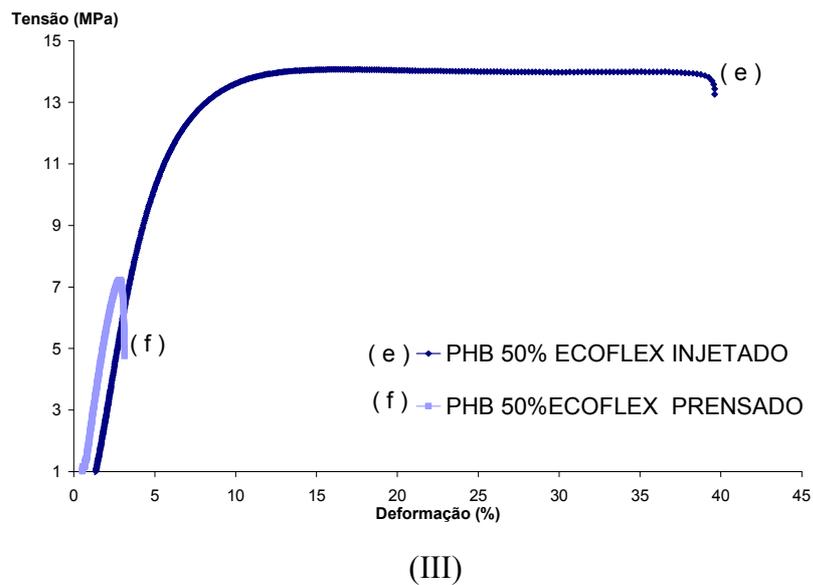
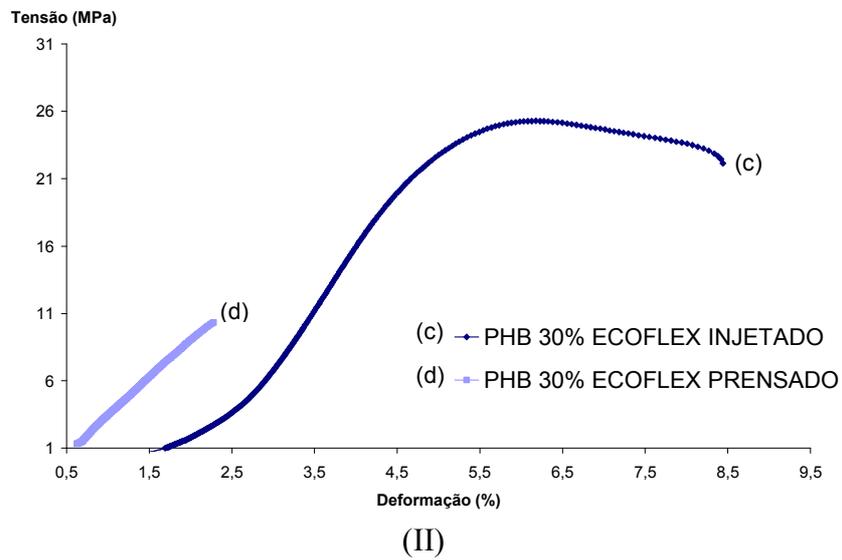
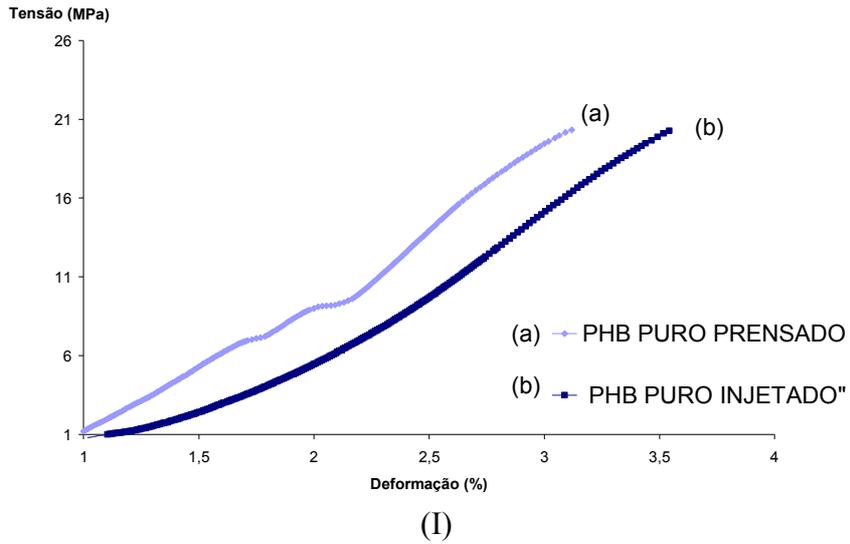


Figura 53: Gráfico Comparativo de Tensão Deformação do PHB puro Injetado e Prensado (I); do PHB 30% Ecoflex® (II) e do PHB 50% Ecoflex® (III).

Tabela 21: Dados dos resultados obtidos nos ensaios de tração dos corpos de provas termoprensados com os injetados.

MATERIAL	δ força máxima (MPa)		ξ (%)		E (MPa)	
PHB puro Injetado	20,15	+2,45	3,18	+0,29	1193,00	+193,40
PHB puro Prensado	19,87	+3,96	3,67	+0,41	1145,00	+231,40
PHB 30% Injetado	26,27	+2,87	8,00	+3,79	964,90	+209,10
PHB 30% Prensado	12,04	+2,79	2,72	+0,71	540,40	+135,50
PHB 50% Injetado	16,06	+2,20	19,80	+9,42	432,60	+124,00
PHB 50% Prensado	7,06	+0,86	3,37	+0,44	335,10	+61,78

Apesar de apresentarem módulos de elasticidade menores, os corpos de prova termoprensados aparentavam-se mais quebradiços (menos flexíveis) ao tato que os injetados.

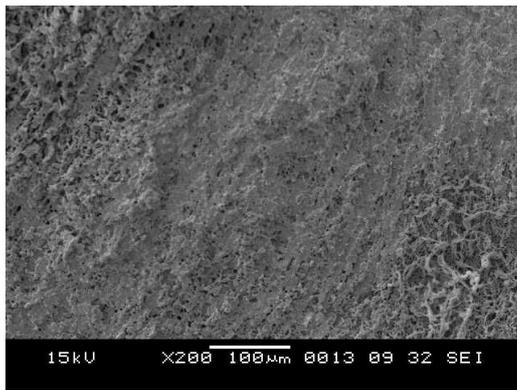
4.9.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Assim como a resposta mecânica das blendas termoprensadas apresentaram-se diferentes das injetadas, as micrografias das superfícies fraturadas no ensaio de tração para os materiais termoprensados também apresentaram diferenças morfológicas evidentes em relação às observadas nos materiais injetados. Essa diferença pode ser vista na Figura 54 para as blendas de PHB com 30% de Ecoflex® e na figura 55 para as blendas com 50% de Ecoflex®.

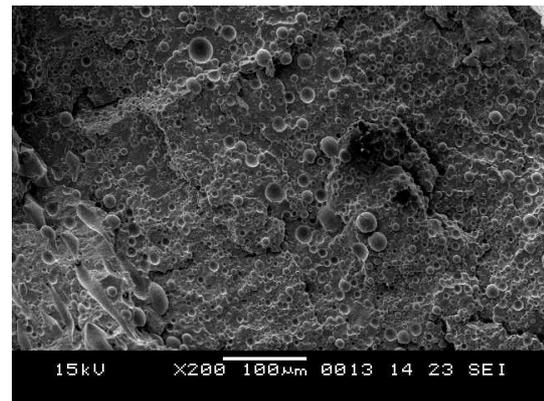
Diferentemente do que ocorreu na superfície dos corpos de provas injetados (que apresentaram mais de uma morfologia ao longo da fratura), os corpos de prova termoprensados apresentaram uma superfície de fratura mais homogênea ao longo de sua extensão. Essa homogeneidade pode estar associada ao fato de que a blenda termoprensada foi preparada no misturador Termo Haake (Figura 20), onde os materiais componentes são misturados em estado fundido em elevadas temperaturas durante 3 minutos. Já com os corpos de prova injetados, a mistura mecânica entre os componentes da blenda ocorreu durante o percurso dos materiais na rosca da própria injetora e por isso, a homogeneização não foi satisfatória.

É possível observar a ocorrência da divisão de fases entre a matriz e a fase dispersa tanto para o material prensado, quanto para o injetado, o que indica que a imiscibilidade entre os componentes independe do processo utilizado.

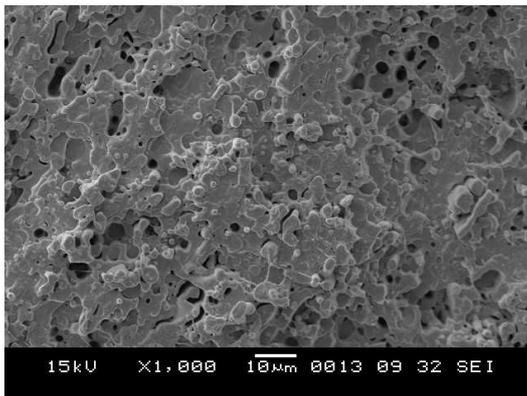
Nota-se para as blendas compostas por 70%PHB e 30%Ecoflex®, que as partículas dispersas possuem formato esférico, entretanto o material injetado apresenta domínios esféricos menores, enquanto que o prensado apresenta domínios maiores e muitos deles arrancados. As propriedades mecânicas das blendas estão diretamente associadas ao formato e tamanho das partículas. Desta maneira, os menores domínios esféricos das blendas injetadas podem ter atingido um tamanho crítico suficiente para aumentar a transferência de tensão da matriz para as partículas de PHB, conferindo maior tensão na ruptura e ductilidade em relação ao PHB puro. Nota-se também, para os materiais termoprensados e injetados que a região interfacial ainda é fraca, uma vez que existe um vazio bem perceptível entre as fases.



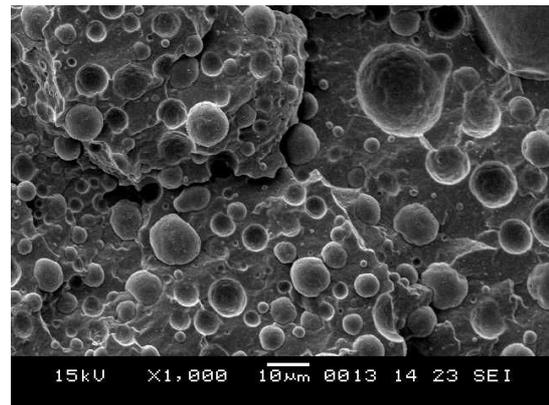
(A1)



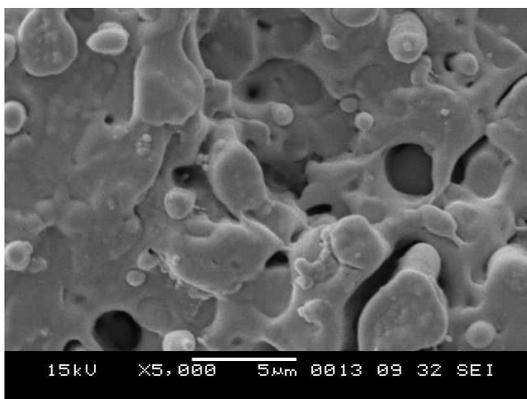
(A2)



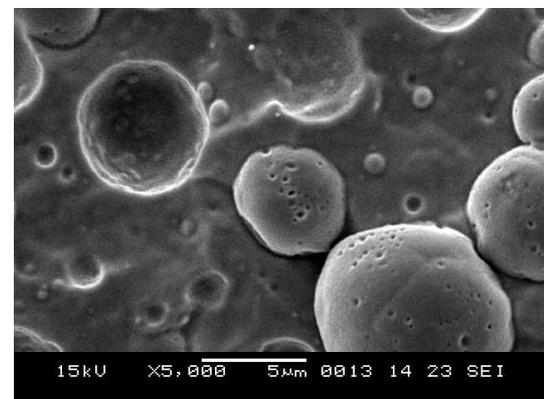
(B1)



(B2)



(C1)



(C2)

Figura 54: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração de blenda polimérica composta por 70% PHB 30% Ecoflex®: (A1, B1 e C1) corpos de prova injetados com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) corpos de prova termoprensados, com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente.

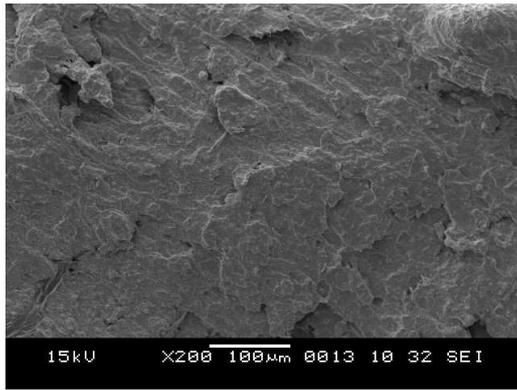
As micrografias das blendas compostas por 50%PHB/ 50% Ecoflex® (Figura 55), apresentam situações bem distintas. A inversão de fases é mais clara para o material

prensado, em que a inexistência de uma fase matriz é muito evidente, entretanto a inexistência de fase matriz também ocorre para a amostra injetada.

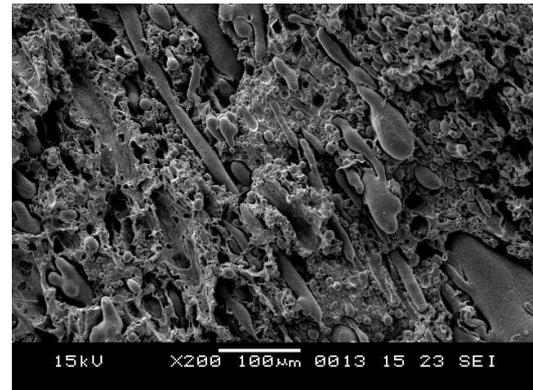
Nota-se, nas amostras prensadas as duas fases bem distintas, em que uma delas encontra-se deformada (Ecoflex®) e a outra alongada em forma de bastão (PHB). Já nos materiais injetados, observa-se a diminuição do tamanho dos domínios esféricos dispersos, bem como a formação de uma fina camada sobre eles, que pode ser explicada pela hipótese de não haver mais uma matriz no sistema.

Os vazios existentes entre as fases são mais perceptíveis e indicam fortes tensões interfaciais entre os componentes para os materiais prensados dificultando a adesão. Já a fina camada sobre os domínios esféricos nos materiais injetados, sugerem menores tensões interfaciais, que por sua vez são capazes de propiciar boa compatibilização do sistema.

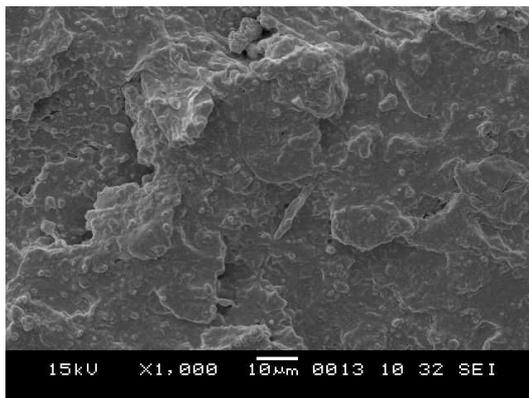
A análise das micrografias das blendas de 30% e 50% mostraram a influência do processamento das blendas na distribuição, tamanho e formato das fases. Os materiais termoprensados apresentam domínios maiores de Ecoflex® do que as amostras injetadas. Os resultados de ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura sugerem que esses domínios maiores de Ecoflex® podem estar dificultando a eficiência de transferência de tensão entre as fases presentes na blenda, diminuindo assim a resistência e ductilidade.



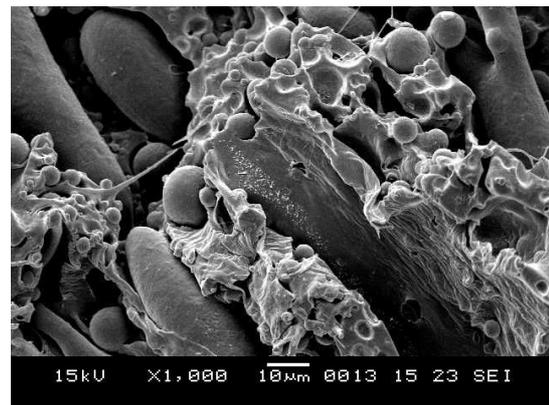
(A1)



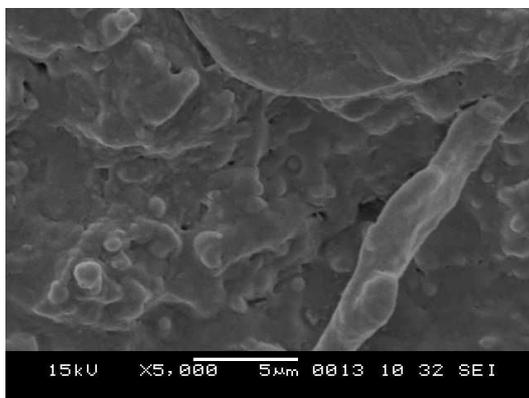
(A2)



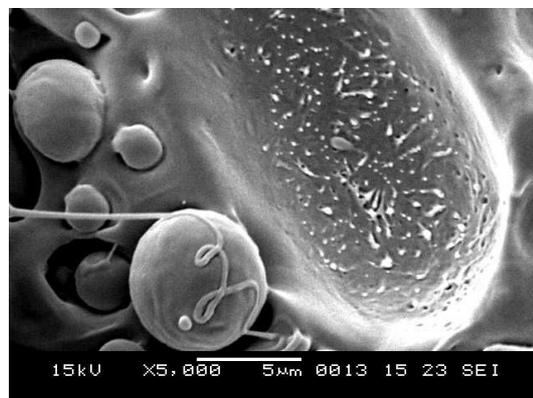
(B1)



(B2)



(C1)



(C2)

Figura 55: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura na região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração da blenda polimérica composta por 50% PHB 50% Ecoflex®: (A1, B1 e C1) corpos de prova injetados com aumentos de 200, 1000 e 5000x respectivamente. (A2, B2 e C2) corpos de prova termoprensados, com aumentos de 200,1000 e 5000x respectivamente.

4.10 TERMOMOLDAGEM À VÁCUO

As lâminas produzidas em laboratório com as blendas desenvolvidas não apresentaram conformação satisfatória quando submetidas à termoformagem à vácuo. A grande maioria delas se rompeu durante o processamento impedindo a conformação final (Figura 56). Apenas com algumas das placas produzidas com a blenda 50%PHB 50%Ecoflex® foi possível realizar a conformação, ainda assim, nota-se falhas e irregularidades na superfície da peça (Figura 57).



Figura 56: Fotografias da etapa de termomoldagem à vácuo das lâminas produzidas em laboratório com as blendas desenvolvidas.



Figura 57: Fotografia da peça moldada em vacuum forming com blenda de composição 50% PHB 50% Ecoflex® .

5 CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho procurou mostrar os benefícios da utilização dos plásticos em embalagens e a amplitude do impacto ambiental gerado por eles através do volume de plásticos consumidos e descartados sob a forma de resíduos sólidos urbanos, reforçando assim, a necessidade do desenvolvimento de pesquisas que busquem alternativas ambientalmente favoráveis para essa questão, dentre elas, a substituição dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis em embalagens.

Polímeros biodegradáveis e compostáveis, ao contrário dos derivados do petróleo, se degradam sob a ação de microorganismos. Por isso, podem ser descartados junto a matéria orgânica proporcionando um ciclo equilibrado de uso e descarte sem que haja prejuízo para o meio ambiente. Contudo, os elevados preços desses materiais, bem como o comportamento mecânico frágil apresentado por muitos deles, tornam-se elementos dificultadores na viabilização dessa substituição em escala.

Muitas pesquisas tem sido desenvolvidas com objetivo de melhorar as propriedades mecânicas bem como o processo de obtenção desses polímeros, otimizando as propriedades e diminuindo os custos de fabricação. O desenvolvimento de blendas poliméricas consiste em um meio de se atingir esses objetivos uma vez que, a mistura mecânica de polímeros é capaz de modificar propriedades e dependendo dos componentes, de abaixar o custo do material.

Dentro desse contexto socio-econômico ambiental, o objetivo dessa pesquisa foi desenvolver e caracterizar blendas poliméricas biodegradáveis para aplicação em embalagens a partir dos polímeros Poli(hidroxibutirato) [PHB] e do Co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®].

Diante dos resultados dos ensaios realizados para a caracterização das blendas desenvolvidas e após a realização da termoformagem à vácuo das lâminas produzidas com as blendas conclui-se que:

- 1- O comportamento característico de material frágil foi observado para o PHB puro nos ensaios de tração, impacto e nas análises morfológicas.
- 2- O comportamento característico de um material dúctil e tenaz foi observado para o Ecoflex®S, nos ensaios de tração e nas micrografias.
- 3- A modificação estrutural das blendas poliméricas em relação aos materiais puros e a imiscibilidade entre os componentes foi evidenciada pela análise de infravermelho, DSC e pelas análises morfológicas.
- 4- Através dos ensaios de Difração de RX e DSC, observou-se que a cristalinidade das blendas diminuiu a medida em que aumentou-se a concentração de Ecoflex®.
- 5- O ensaio de DSC revelou a diminuição da entalpia de fusão das blendas em relação ao PHB puro.
- 6- Durante o processamento das blendas poliméricas no misturador, na máquina injetora e na prensa termoelétrica foi observada certa instabilidade na fusão para as blendas, que as torna facilmente degradáveis quando expostas a temperaturas elevadas e também quando expostas em temperaturas consideradas apropriadas durante tempos prolongados. Nesses casos, nota-se a presença de bolhas, liberação de odor e o escurecimento da blenda, o que caracteriza a degradação.
- 7- No processamento de formação das blendas no misturador, o aumento da concentração de Ecoflex® no sistema promoveu maior deslizamento e maior mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando assim a fluidez do material, o que indica que a adição de Ecoflex® melhora a trabalhabilidade do material.
- 8- As blendas binárias de PHB/Ecoflex® apresentaram uma melhora significativa na resistência ao impacto Izod para as composições acima de 30% de Ecoflex® e uma diminuição progressiva para as blendas com concentrações de até 10% de Ecoflex® em relação ao PHB puro.

- 9- A adição de Ecoflex® provocou aumento da resistência à tração e diminuição da capacidade de deformação nas blendas com até 10% de Ecoflex®, que apresentaram curvas típicas de materiais frágeis. Já para as concentrações superiores a 30% de Ecoflex® observou-se a presença de deformação plástica, típicas de polímeros dúcteis.
- 10- As blendas formadas por 70%PHB e 30%Ecoflex® apresentaram melhores resultados de tensão na ruptura, módulo de elasticidade (maior flexibilidade) e deformação na ruptura. Indicando que esta é a razão ideal entre os dois componentes presentes na mistura.
- 11- As blendas compostas por 50%PHB e 50%Ecoflex® apresentaram uma queda significativa na resistência à tração e um aumento significativo na capacidade de deformação em relação às outras blendas, fatos que o caracteriza como um material com potencial para ser termomoldado à vácuo.
- 12- Através das análises morfológicas observou-se a que formação das blendas por mistura mecânica na injetora não apresentou homogeneidade morfológica, indicando que o processo de mistura realizado dessa forma (na injetora) não é adequado para preparação de blendas poliméricas.
- 13- A morfologia das blendas de PHB/ Ecoflex® estudadas, apresentaram separação evidente de fases (imiscibilidade entre os componentes) e mostrou-se fortemente dependente da quantidade de cada elemento no sistema. A redução do tamanho dos domínios esféricos e o estreitamento da faixa de distribuição desses domínios a medida em que o Ecoflex® foi adicionado refletiram nas melhores propriedades mecânicas observadas para os materiais injetados. Contudo, a possível adição de um terceiro elemento compatibilizador no sistema pode aumentar ainda mais a adesão entre a matriz e os domínios, fazendo com que as respostas mecânicas se tornem ainda melhores.
- 14- Os resultados de resistência à tração e ao impacto Izod concordam com as análises morfológicas das blendas poliméricas estudadas, isto é, a distribuição e

tamanho dos domínios dispersos e a tensão interfacial entre matriz/domínios influenciam fortemente a resistência à tração e ao impacto destes materiais.

- 15- Os materiais injetados apresentaram maior resistência mecânica à tração e maior capacidade de deformação em relação aos termoprensados. Isto indica que as propriedades mecânicas e o tipo específico de padrão morfológico obtido em um dado sistema polimérico está diretamente relacionado às condições de processamento e à composição do sistema.
- 16- Os resultados da evolução da liberação de CO₂ produzido durante os ensaios de biodegradabilidade mostram que a presença de Ecoflex® favoreceu a biodegradação para as amostras com composições de 1, 5 e 10%, superando inclusive o índice de biodegradação apresentado pela celulose e pelo PHB puro. Já as blendas com 30 e 50% de Ecoflex® apresentaram as menores taxas de biodegradação quando comparados com os apresentados pela celulose e similares ao do PHB puro.
- 17- A análise das micrografias das blendas de 30% e 50% mostrou a influência do processamento das blendas na distribuição, no tamanho e formato das fases. Os materiais termoprensados apresentam domínios maiores de Ecoflex® do que as amostras injetadas. Os resultados de ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura sugerem que esses domínios maiores de Ecoflex® podem estar dificultando a eficiência de transferência de tensão entre as fases presentes na blenda, diminuindo assim a resistência e ductilidade da blenda.
- 18- Nas micrografias das blendas compostas por 50%PHB/ 50%Ecoflex®, a inversão de fases é mais clara para o material prensado, em que a inexistência de uma fase matriz é muito evidente, entretanto a inexistência de fase matriz também ocorre para a amostra injetada.
- 19- As lâminas termoprensadas com as blendas estudadas não apresentaram conformação satisfatória quando submetidas à termoformagem à vácuo. A grande maioria delas se rompeu durante o processamento impedindo a conformação final. Apenas a lâmina termoprensada com a blenda de composição

50%PHB/50%Ecoflex® pôde ser termomoldada por esse processo, ainda assim, apresentou muitas falhas e irregularidades na superfície. Esses resultados apontam a inviabilidade da aplicação das blendas poliméricas PHB/ Ecoflex® em embalagens termomoldadas à vácuo através de lâminas termoprensadas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Foram muitas as dificuldades encontradas neste trabalho para o processamento das blendas poliméricas no misturador, na máquina injetora e na prensa termoelétrica. Foi observada certa instabilidade na fusão do PHB e das suas blendas com Ecoflex® quando expostas a temperaturas elevadas e/ou por tempos prolongados. Foram observadas a presença de bolhas, liberação de odor e o escurecimento do material, que caracterizam a degradação térmica do polihidroxibutirato. Diante destas dificuldades e dos resultados obtidos na pesquisa são sugeridos as seguintes questões para trabalhos futuros:

- 1- Analisar a viabilidade da termoformação à vácuo de blendas poliméricas de PHB/ Ecoflex® a partir de lâminas desenvolvidas através do processo de extrusão seguido de calandragem.
- 2- Estudar a viabilidade da aplicação da blenda polimérica PHB/Ecoflex® em embalagens injetadas e sopradas.
- 3- Analisar os efeitos da adição de plastificantes nas propriedades mecânicas e biodegradativas das blendas poliméricas PHB/Ecoflex®.
- 4- Analisar os efeitos da adição de elementos compatibilizadores na resistência a impacto, biodegradação e morfologias das blendas poliméricas PHB/Ecoflex® .
- 5- Analisar o comportamento mecânico e biodegradativo de blendas poliméricas desenvolvidas a partir da adição de elastômeros ao PHB.
- 6- Analisar os efeitos das condições de processamento das blendas PHB/ Ecoflex®, tal como a rotação da rosca, temperatura e perfil de cisalhamento empregados, tempo de exposição ao calor e suas relações com a degradação prematura e as propriedades mecânicas destes materiais.
- 7- Desenvolver materiais poliméricos multilaminares com o PHB e o Ecoflex®.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NORMAS TÉCNICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR-13230, **Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D638-03 **Standard test method for tensile properties of plastics.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D883-99. **Standard terminology relating to plastics.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D5033-90. **Standard guide for development of astm standards relating to recycling and use of recycled plastics.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D5209-92. **Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D5210-92(2000) **Standard test method for determining the anaerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D5338-98. **Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D5488/-94. **Standard terminology of environmental labeling of packaging materials and packages.**

American Society for Testing and Materials. ASTM-D5511-02. **Standard test method for determining anaerobic biodegradation of plastic materials under high-solids anaerobic-digestion conditions.**

International Organization of Standardization. ISO-180. **Plastics: determination of izod impact strength.**

LIVROS

ALGER, M. **Polymer science dictionary.** Chapman & Hall, London, 1997. 628p.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais, uma introdução.** Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.

CHEHEBE, J. R. B. **Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000.** Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., 1998. 120 p.

HUANG, S. J. **Biodegradable polymers**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 2, 1985. p. 221-243.

JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO J. **Biologia Celular e Molecular**. 5ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1991. 260p. apud ROSA, P.F. e PANTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Itatiba: Moara, 2003. 112p.

MOURA, R. A., BANZATO, J.M.. **Embalagem, utilização e containerização**. 2 ed. São Paulo: IMAM, 1997.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 197p.

MESTRINER, F. **Design de embalagem**. São Paulo: Prentice Hall, 2002. 176p.

NAVARRO, R.F. **Materiais e ambiente**. João Pessoa: Universitária/UFPB, 2001. 180p.

NETO, C.L.B., GOMEZ, J.G.C. **Produção de poliésteres bacterianos** In: LIMA, U. et al. **Biotecnologia industrial – processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. Volume 3. p. 219

NEWMAN, S. **Rubber modification of plastics**. In: Paul, D.R. & Newman, S. **Polymer blend**. New York: Academic, 1978. v. 2, 63 - 89.

OLABISI, O. L; ROBESON, L. M. & SHAW, M.T. **Polymer-polymer miscibility**. London, Academic. Press, New York, 1979.

PAPANECK, V. **Arquitetura e design – ecologia e ética**. Lisboa: Edições 70, 1995. 275p

RAGHAVAN, D. **Characterization of biodegradable plastics**. *Polymers Plastics Technology Engineer*, London, p. 41-63, 1995.

ROSA, P.F. e PANTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Itatiba: Moara, 2003. 112p

SCOTT, G. **Polymers and the environment**. Birmingham: RSC Paperbacks, 1999. 132p.

SILVERTEIN, R.M. **Spectrometric identification of organic compounds**. Fifth Edition. New York: John Wiley & Sons, INC. 1991. 177p

SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**. Bethlehem: Wiley Interscience Publication, 1992. 593p.

TRABULSI, L.R. & TOLEDO, M.R.F. **Microbiologia**. São Paulo: Atheneu, 1991. 386p.

ARTIGOS

BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. **Blendas de poliamida 6/elastômero**. Polímeros Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 2, p. 94-101, 2003.

CIMMINO, S.; D'ORAZIO, L.; GRECO, R.; MAGLIO, G.; MALINCONICO, M.; MANCARELLA, C.; MARTUSCELLI, E.; PALUMBO, R.; RAGOSTA G. Morphological-Properties relationship in binary Polyamide 6/Rubber Blends: Influence of the addition of a functionalized Rubber. Polym. Eng. Sci., 24, 48-56 (1984).
et al. **Morphology properties relationships in binary polyamide 6/rubber blends. Influence of addition of functionalized rubber**. In: Polymer Engineering and Sci. v. 24 (1) : 48 - 56, 1984.

COLEMAN, M. M.; ZARAIN, I; **Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. poly (ξ - caprolactone) - poly (vinyl chloride) system**. Journal of Polymer Science: Polymer physics edition v. 17, 834, mar/2003. p. 850 a 1979.

COLTRO, L. **Embalagem e ecologia: uma convivência saudável**. Revista Engarrafador Moderno, mai/ jun 1996. p. 18 a 26.

DAGLI, G.; ARGON, A.S. & CHEN, R.E. – Polymer, 36, p.2173 (1995) et al.(1995) apud GRASSI, V. G.; FORTE, M.M. ;PIZZOL, M.F.D. GRASSI, V. G.; FORTE, M.M. ;PIZZOL, M.F.D. **Aspectos morfológicos e relação estrutura- propriedades de poliestireno de alto impacto** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 2001.

DONALD, A.M. & KRAMER, E.J. (1982) Journal of Appl. Polym. Sci., 27, p.3729(1982) apud GRASSI, V. G.; FORTE, M.M. ;PIZZOL, M.F.D. **Aspectos morfológicos e relação estrutura- propriedades de poliestireno de alto impacto** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, p. 158-168, 2001.

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUBE, E.; MÜLLER, G.; HENNING, S. **Correlation between degree of cristalinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3 hydroxylcanoate)PHAs and their blends**. Elsevier Polymer Testing 21, 2002. p 665-674.

FORLIN, F. J., FARIA, J.A.F. **Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 1. 2002. p. 1-10.

GARCIA, E. **Desenvolvimento de embalagem e meio ambiente**- In: brasil pack trans 2005: Embalagem , distribuição e consumo. Campinas: CETEA/ITAL, 2000. p. 81- 99.

GRASSI, V. G.; FORTE, M.M.; PIZZOL, M.F.D. **Aspectos morfológicos e relação estrutura- propriedades de poliestireno de alto impacto** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, 2001. p. 158-168

GUIMARÃES, M.J.O.C.; ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F.M.B. **Polietileno de alta desnsidade tenacificado com elastômero metalocênico : 1. propriedades mecânicas e características morfológicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia,col 12,p76-84, 2002.

HOLMES P. A. **Developments in crystalline polymers**. Bassett DC, Vol. 2. Elsevier Applied Science, London, 1988. vol. II, pp. 1–65.

KESKKULA, H.; SCHAWARS, M. & PAUL, D.R. Polymer, 27, p211 (1986) apud GRASSI, V. G.; FORTE, M.M.; PIZZOL, M.F.D. **Aspectos morfológicos e relação estrutura- propriedades de poliestireno de alto impacto** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 3, 2001. p. 158-168.

MIDDLETON, J. C. & TIPTON, A.J. **Syntetic biodegradable polymers as medical devices**. Medical Plastics and Biomaterials Magazine, 1998. 13p.

MORAES, M.F.V. **A redução de resíduos sólidos no meio ambiente pelo estudo da aplicação do polihidroxibutirato (PHB) em embalagens moldadas pelo processo de termoformação a vácuo**. V Congresso de Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais. Florianópolis. 2003. 1p.

PACIA, Plastics and Chemicals Industries Association. **Biodegradable plastics – developments and environmental impacts**. Environment Austrália. Austrália, 2002. 66 p.

PALMER, G. & DEMARQUETTE N. R. **Comparação entre duas teorias para a determinação da tensão interfacial pelo método de fibra quebrante**. Polímeros v.13 n.1 São Carlos jan./ mar. 2003 Scielo Brasil.

RIGGLE, D. **Moving towards consensus on degradable plastics**. Polymorphous polymers. Industry Overview. BioCycle, Journal of Composting e Organics Recycling, March, 1998. 7p.

ROSA, D. S. et al. **Avaliação da biodegradação de poli-β (Hidroxibutirato), poli-β (Hidroxibutirato- co-valerato), poli-ε-(caprolectona) em solo compostado**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol 12, nº 4, 2002. p. 311-317.

ROSA, D. S.; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. **Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol 11, nº 2, 2002. p. 82-88.

SANTOS, F.A.N.V.; FERROLI, P.C.M. **Ecodesign, uma questão de especificação do produto ou uma mudança de conceito?** Anais P&D Design 2002. Rio de Janeiro, 2002.

SEPÚLVEDA, T. L. V. **Los plasticos en la actualidad su efecto en el entorno**. México, Março 1998. Vol.XXIV nº 139. p. 55-61.

SOUZA, J. P., LOPES, J. C. **Cresce interesse por degradáveis**. Revista Plástico Moderno. Março, 1993. p. 15-17

SOUSA, R., ANDRADE, C. **Misturas e compósitos biodegradáveis à base de amido**. Simpósio Matéria 2000. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ. Out. 2000.

STRAUGHAN, R.D., & ROBERTS, J.A. **Environmental segmentation alternatives: a look at green consumer behavior in the new millennium.** Journal of Consumer Marketing, 1999. p.558-575.

WELLS, C. **Enviromental contrasts** – Brasil. In: LEVY, G. (ED) Packaging, Policy & environment. Gaithersburg, Maryland: Apen Publishers. 1999.p. 369-391. apud GARCIA, E. **Desenvolvimento de embalagem e meio ambiente-** In: brasil pack trans 2005 sobre embalagem , distribuição e consumo - 2000, (WELLS, 1999). Campinas: CETEA/ITAL, 2000. p. 81- 99.

WITT, U; Einig, T.; Yamamoto, M.; Kleeberg, I.; Deckwer W.D.; Müller. **Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluatin of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates.** Chemosphere 44, Pergamon, 2001. p. 289-299.

YOSHIEA, N; SAITOB,M; INOUEB Y. **Effect of chemical compositional distribution on solid-state structures and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)** Polymer 45 (2004), Elsevier. Polymer Magazine, 2004. p. 1903–1911.

DISSERTAÇÕES

BANDEIRA, A.P.V. **Aplicação do ecodesign em empresa mineira e a percepção dos funcionários: um estudo de caso.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia de Produção da UFMG, 2003. 136 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Produção).

DUARTE, M.D. **Caracterização da rotulagem ambiental de produtos.** Santa Catarina, 1997.48 p. Florianópolis: Departamento de Engenharia de Produção da UFSC. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Produção).

BARRA, G. M. O. **Preparação e caracterização de blendas poliamida 6/elastômeros de epdm.** Florianópolis. Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, 1997. 67 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais)

REFERÊNCIAS LEGISLATIVAS

CONAMA, Conselho Nacional para o Meio Ambiente. **Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986.** Publicado no DOU de 17/2/86.

MANUAIS E BOLETINS TÉCNICOS

ABQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. **Relatório anual 2003.** São Paulo, 2003. 37p.

BASF, AG. **Ficha de informação de segurança de produto químico ecoflex® f bx 7011**. Basf, 2002. 3 p.

BASF, AG. **Ecoflex®: biodegradable plastic**. Basf Plastics- Applications, Range, Properties, Preprocessing, 2003. 24 p.

BNDES, Banco Nacional do Desenvolvimento Social. **Infraestrutura resíduos sólidos urbanos**. Informativo nº 12, Julho/97.

BNDES, Banco Nacional para o Desenvolvimento Social. **Aspectos gerais do poliestireno**. Setor Petroquímico, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, 2002. p. 123-136.

CETEC, MG. **Caracterização do composto de resíduos sólidos urbanos do município de belo horizonte**. CETEC/MG Belo Horizonte. Jan/2004. 1p.

FLORES, M.X.; NASCIMENTO, J.C. **Desenvolvimento sustentável e competitividade na agricultura brasileira**. Brasília: EMBRAPA, 1992. 30p.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2000. Quantidade diária de lixo coletado, por unidade de destino final do lixo coletado, segundo as grandes regiões, unidades da federação, regiões metropolitanas e municípios das capitais – 2000**.

INDI, Instituto de Desenvolvimento Industrial de Minas Gerais. **A indústria mineira de transformação de plásticos**. Belo Horizonte, 1999. 47p.

IPT, **Propriedades do PHB da cana de açúcar**. Documento de Propriedade do IPT sedido por PRADELLA, J.G. São Paulo, 2002. 10p.

MONTEIRO, J.H.P. et al. **Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos**. SEDU, Secretaria Especial de Desenvolvimento Urbano da Presidência da República. Rio de Janeiro: IBAM, 2001. 193p.

PLASTIVIDA **A indústria de reciclagem de plástico no Brasil. Análise Regional**. Plastivida, 2002. 17p.

TINOCO, J. **Manual de compostagem**. Belo Horizonte: UNICEF, 1996. 56p.

WCED, **World Commission for the Environment and Development. Our Common Future**. London, Oxford University Press, UK. 1987. p8

DOCUMENTOS DISPONÍVEIS EM MEIO ELETRÔNICO

ABRE **Um pouco sobre embalagem/ Histórico**. Disponível em: http://www.abre.org.br/index_cch.htm. Acesso em: abr 2004.

ABRE, Associação Brasileira de Embalagem. **Indústria de embalagem registra queda em 2003**. Abre News nº 48, ano VIII, Janeiro/Fevereiro, 2004. Disponível em: <http://www.abre.org.br/jornal/news48/cafe.htm>. Acesso em: abr/ 2004.

ABRE, **Reciclagem no Brasil**. Disponível em: <http://www.abre.org.br/marecicla.htm>
Acesso em: abr/2004.

BRASIL, Agência. **Plástico biodegradável produzido em São Paulo será testado na Alemanha**. Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente, Brasília, 1999. Disponível em: http://www.radiobras.gov.br/ct/1999/materia_220199_3.htm . Acesso em jan/ 2003.

CAMPOS, M. **Biotecnologia: o plástico que vem da cana**. USP, Universidade de São Paulo. Informativo eletrônico de -10 a 16 de agosto de 1998. Disponível em: <http://www.usp.br/jorusp/arquivo/1998/jusp440/caderno/pesquisa.html>. Acesso em: jul. 2002.

CECAE (2003) **Biodegradável: conceito químico genérico / ênfase aos plásticos** Disponível em: <http://www.cecae.usp.br/aprotec/respostas/RESP68.htm>. Acesso em: mar/2003.

CEMPRE **Plástico rígido - o mercado para reciclagem**. Disponível em: http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas_plastico_rigido.php. Acesso em: mai/2004.

DATAMARK. **Dados de embalagens - materiais por peso (2002)**. Disponível em: http://www.datamark.com.br/newdatamark/ASP/FS/FS_PK_P.ASP. Acesso em: mai/2004.

ENDLER, D. E. **A História e a embalagem**. Top de Embalagem 2003. Disponível em: <http://www.topdeembalagem.com.br/>. Acesso em: mai/2004.

(FERREIRA, A.B.H. Dicionário aurélio Eletrônico Séc. XXI. Versão 3.0. Ed Nova Fronteira/ Lexicom 1999).

GORNI, A. **A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo**. Disponível em: <http://www.gorni.eng.br>. Acesso em: set/2003.

INSTITUTO AKATU. **Os jovens e o consumo sustentável**. Mar/2002. Disponível em: <http://www.akatu.net/> Acesso em: mar/2003.

NEW FILL. **L'implant du futur**. Disponível em: <http://www.newfill.com/Page/Espagnol/page20.htm>. Acesso em: abr/2003.

ORTEGA FILHO, S. apud VASCONCELOS (2000). **Plástico de açúcar**. FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Novos Materiais: Revista Ed. 80 - 10/2002. Disponível em http://www.revistapesquisa.fapesp.br/show.php?id=revistas1.fapesp1..20021001.20021080..SEC7_4. Acesso em: fev/2003.

PLANETA PLÁSTICO. **Principais impactos ambientais decorrentes do manuseio e transformação de plásticos**. In: Plástico e o meio ambiente. Disponível em: http://www.planetaplastico.com.br/litera/plasticos_meio_ambiente. Acesso em: ago/2004.

SPMP- Sindicato dos Produtores de Materiais Plásticos da França. **Les Plastiques Biodegradables: Pour quoi faire?** Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/bibliote/biodegr.htm>. Acesso em: mai/2004.

VASCONCELOS, Y. **Plástico de açúcar**. FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. *Novos Materiais: Revista* Ed. 80 - 10/2002. Disponível em http://www.revistapesquisa.fapesp.br/show.php?id=revistas1fapesp1..20021001.20021080..SEC7_4. Acesso em: fev/2003

VEJA, revista. www.veja.com.br apud NAVARRO, R.F. **Materiais e ambiente**. João Pessoa: Universitária/UFPB, 2001.180p