

## BLENDAS DE PHB E SEUS COPOLÍMEROS: MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

Antonio Carlos Quental, Fabiana Pires de Carvalho, Eduardo dos Santos Tada e Maria Isabel Felisberti\*  
 Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 12/5/09; aceito em 29/7/09; publicado na web em 8/1/10

BLEND OF PHB AND ITS COPOLYMERS: MISCIBILITY AND COMPATIBILITY. Poly(hydroxybutyrate) and its copolymers are linear polyesters behaving as conventional thermoplastic materials. However, they are totally biodegradable and produced by a wide variety of bacteria from renewable sources. Some properties and high production cost are still preventing future applications. In an attempt to improve the properties and to reduce cost blending PHB with others polymeric materials is one of the most efficient method. In this paper, miscibility, compatibility, morphological and mechanical aspects of PHB blends will be reviewed. An extensive revision over twenty last years was realized about works of blends based on PHB and its copolymers.

Keywords: blends; PHB; miscibility.

## INTRODUÇÃO

## Poli(hidroxibutirato) – PHB

O PHB e seus copolímeros são produzidos naturalmente por bactérias a partir de fontes renováveis de energia, e são biodegradados por uma enorme quantidade de bactérias e fungos presentes na natureza.<sup>1,2</sup>

No Brasil, a produção de PHB foi desenvolvida por uma *joint venture* entre a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana-de-açúcar do Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e pelo ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP).<sup>3,4</sup> A produção de PHB, encontrou condições excepcionalmente favoráveis no Brasil devido às características da indústria de açúcar e álcool, bastante desenvolvida durante o programa PROALCOOL. A disposição de açúcar a baixos preços e grandes quantidades, que é utilizado como substrato para o crescimento das bactérias do PHB, é uma das principais características que favorecem a produção desse polímero.

De 1995 a 2000, a primeira produção em planta piloto do PHB no Brasil, utilizando o processo Copersucar-IPT-ICB, foi realizada na usina de açúcar e álcool Usina da Pedra. Os principais objetivos dessa planta piloto foram testar a viabilidade do processo, desenvolvê-lo e realizar uma avaliação econômica do custo de produção de PHB.<sup>4</sup> Em 2000, a produção comercial de PHB se iniciou com a criação da empresa PHB Industrial, em Serrana, próxima à Usina da Pedra.<sup>4</sup> A produção de PHB pela PHB Industrial é a única produção industrial de PHB a partir de cana-de-açúcar e integrada em usina sucroalcooleira. Essa empresa opera desde 2005 com uma planta de capacidade máxima de 60 toneladas de PHB por ano. “Enquanto na Europa, o PHB é produzido a US\$10-20,00/kg, no Brasil esses custos estão entre US\$2,5-5,00/kg (...)”.<sup>3</sup> No entanto, esse preço ainda é muito superior aos preços dos polímeros sintéticos da indústria petroquímica, o que desestimula a ampla comercialização do PHB.

A biodegradabilidade não pode ser o único atrativo no PHB ou em qualquer polímero biodegradável. Para ser aceito em larga escala, estes polímeros têm de possuir os atrativos dos termoplásticos convencionais como: (i) suprir a demanda do mercado, ou seja, ser produzido em grande quantidade; (ii) correta compostagem para preservar a sua biodegradação; (iii) desempenho satisfatório nos requisitos processamento e propriedades; (iv) preços competitivos.

Três fatores principais têm limitado a utilização do PHB em larga escala: seu elevado custo de produção, suas propriedades físicas e mecânicas, tornando o material rígido e frágil por apresentar esferulitos grandes, e devido ao processo de envelhecimento e sua degradação térmica a temperaturas próximas do ponto de fusão.

O PHB por ser um material sintetizado por bactérias possui uma estrutura altamente regular tornando-o altamente cristalino e quebradiço.<sup>1,2</sup> Além disso, sua temperatura de cristalização está muito próxima da temperatura ambiente, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa tornando-o quebradiço. Uma alternativa para diminuir o grau de cristalinidade através da introdução de defeitos ao longo da cadeia polimérica é a produção de copolímeros, substituindo o grupo metila por etila, por exemplo. A alta cristalinidade do PHB também é um obstáculo à sua aplicação na área médica, uma vez que ela diminui a taxa de absorção pelo organismo.<sup>5,6</sup> No entanto, a utilização de agentes nucleantes, plastificantes e outros aditivos tem possibilitado contornar satisfatoriamente algumas das deficiências do PHB.

A degradação térmica do PHB ocorre com o aquecimento desse poliéster a temperaturas próximas a seu ponto de fusão (170-200 °C). Nessas condições ocorre a quebra das ligações ésteres entre as unidades repetitivas e a rápida redução de sua massa molar média. A degradação do PHB em temperaturas entre 170-200 °C produz principalmente oligômeros.<sup>7-9</sup> Uma vez que a degradação térmica resulta na diminuição da massa molar do PHB, todas as propriedades físicas e mecânicas também são alteradas. Por exemplo, a degradação térmica pode resultar em diminuição da temperatura de fusão e no grau de cristalinidade,<sup>10</sup> da viscosidade,<sup>11</sup> além de tornar o PHB mecanicamente frágil.<sup>12</sup> Os efeitos da degradação sobre as propriedades do PHB mostrados nesse item permitem concluir que o processamento desse poliéster em extrusoras ou injetoras deve ocorrer em condições restritas de temperatura (janela de processabilidade reduzida).

Para tornar o PHB um material competitivo é imprescindível otimizar seu processamento utilizando processos usuais de transformação de polímeros a partir do estado plastificado (Temperatura de processamento > T<sub>g</sub> para polímeros amorfos ou Temperatura de processamento > T<sub>m</sub> para polímeros semicristalinos), que por sua vez é muito limitado devido à degradação térmica sofrida pelo PHB. A possibilidade de processá-lo e moldá-lo como um típico termoplástico ampliaria suas aplicações. Embora, o processamento seja apontado por muitos como um grande obstáculo, com os parâmetros adequados é perfeitamente viável processar o PHB sem comprometer suas

\*e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

propriedades. Embora pouco comentada na literatura, a massa molar do PHB é uma das propriedades mais importantes no processamento, uma vez que a viscosidade do PHB no estado fundido também é dependente da massa molar, ou seja, a viscosidade pode vir a limitar a utilização do PHB na mistura com outros polímeros ou mesmo na moldagem por injeção.<sup>2-6</sup>

Sem dúvida nenhuma, a síntese do PHB tem sido uma das áreas de maior interesse nos últimos 20 anos. Um levantamento bibliográfico mostra que trabalhos sobre PHB concentram-se nas áreas de síntese e produção de blendas de PHB.

A produção de blendas de PHB com outros polímeros tem como objetivo melhorar suas propriedades físicas, o processamento, além de diminuir o seu custo. Dentre estas blendas algumas são biodegradáveis e outras são parcialmente biodegradáveis, dependendo se o polímero combinado com o PHB é ou não biodegradável.

As blendas poliméricas com PHB podem ser preparadas em solução ou por mistura mecânica no estado fundido dos componentes. O comportamento de fases (ou miscibilidade entre os componentes) da blenda influencia as estruturas que nelas se formam durante a preparação (morfologia) e as propriedades mecânicas da mistura final. Além disso, dependendo da miscibilidade entre os componentes da blenda, PHB pode apresentar valores de taxa de cristalização e temperatura de fusão inferiores aos valores determinados para o PHB puro.<sup>13,14</sup> A diminuição da taxa de cristalização do PHB em uma mistura pode diminuir os efeitos da cristalização sobre suas propriedades mecânicas (envelhecimento). Por outro lado, a diminuição do ponto de fusão permite que o PHB seja fundido a temperaturas inferiores à temperatura de degradação. Nessas condições, o PHB pode ser processado em temperaturas inferiores, diminuindo a extensão de sua degradação térmica. Outro benefício da preparação de blendas com PHB é o baixo custo que a mistura pode ter em relação ao custo do PHB puro.

### Miscibilidade e compatibilidade

As blendas poliméricas são preparadas visando a obtenção de materiais com propriedades que não são encontradas em um único polímero. A mistura entre dois ou mais polímeros é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, se comparada à síntese de novos polímeros, cujo custo é mais elevado. Quando se selecionam polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes devem ser considerados, a miscibilidade e a compatibilidade, os quais norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos.<sup>15-18</sup> Assim, é conveniente definir estes dois termos para uma melhor compreensão do que se busca em uma blenda.

Polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se a nível molecular e o processo de mistura deve resultar em uma energia livre de Gibbs negativa, conforme verificado na Equação 1:

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

sendo T a temperatura absoluta, p a pressão e  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  são as variações na energia livre, entropia e entalpia de mistura, respectivamente.

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

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

sendo  $\phi_i$  a fração volumétrica do polímero “i” na mistura.

Se a condição da Equação 2 é satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível. Alguns autores consideram que sendo esta condição satisfeita somente para algumas composições, a blenda é parcialmente miscível.<sup>19</sup>

Portanto, uma blenda miscível apresenta uma única fase, ou seja, trata-se de uma mistura homogênea com características dependentes da composição e fatores externos, tais como a temperatura e pressão. Poucas blendas poliméricas são miscíveis, e a maioria dos polímeros forma misturas heterogêneas, salvo em casos onde ocorrem interações específicas e fortes entre os diferentes componentes, como interações do tipo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, interações iônicas, que reduzem a entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) e, por consequência, a energia livre de mistura, uma vez que a variação na entropia de mistura de macromoléculas é praticamente nula. Em blendas miscíveis, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, geralmente, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda. Em blendas imiscíveis, tem-se um sistema heterogêneo, onde as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes. Algumas propriedades de um dos componentes, em certa extensão, podem ser camufladas pelas propriedades do outro componente.

Quando dois polímeros são misturados, seja qual for o método de mistura, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema imiscível. No entanto, a imiscibilidade é um fator esperado e muitas vezes desejado.<sup>15-18</sup>

O termo compatibilidade recebe várias interpretações na literatura. Alguns autores definem polímeros compatíveis como aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando em uma blenda. Outros, que compatibilidade ocorre quando a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Em geral, a mistura ou blenda é compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade.<sup>15-18</sup> Portanto, o termo compatibilidade é subjetivo, enquanto miscibilidade é objetivo.

Em alguns casos, algumas propriedades de blendas, miscível ou imiscível, podem ser melhores que aquelas dos polímeros puros. Este sinergismo é difícil de prever e ocorrer, sendo muitas vezes observada a adição de um terceiro componente a blendas imiscíveis, conhecido como compatibilizante, que atua na interface melhorando as propriedades das blendas.<sup>15-18</sup>

As blendas poliméricas quando imiscíveis apresentam morfologia complexa, principalmente quando há a introdução de componentes que visam a compatibilização da blenda. O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda. A forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Desta forma, pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases podem introduzir grandes variações nas características físicas de uma blenda. As mudanças na morfologia que ocorrem durante o processamento devem ser muito bem compreendidas, a fim de relacioná-las com as propriedades finais de uma blenda.<sup>19</sup>

### Técnicas experimentais para a avaliação da miscibilidade

Um dos critérios mais aceitos e utilizados para a avaliação da miscibilidade em uma blenda é a detecção de uma única transição vítrea, a temperaturas situando entre as transições vítreas dos componentes que constituem a blenda. A temperatura em que ocorre a transição vítrea, denominada temperatura de transição vítrea ou  $T_g$ ,

é uma característica fundamental dos polímeros, pois ela representa um limite de temperatura, abaixo da qual a energia térmica não é suficiente para que as barreiras rotacionais em torno das ligações sejam superadas e, portanto, as mudanças conformacionais do polímero são inibidas. De acordo com a temperatura, a porção amorfa do polímero pode estar no estado vítreo ou elastomérico.<sup>15,16,20</sup>

Muitas blendas miscíveis exibem  $T_g$  dependente da composição de acordo com a Equação de Fox:<sup>21</sup>

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

sendo  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  as frações em massa e temperaturas de transição vítrea, respectivamente, e sendo os índices 1 e 2 a indicação de cada componente. As blendas cujos componentes são imiscíveis apresentam mais de uma transição vítrea, a temperaturas iguais às  $T_g$  dos componentes puros. Por outro lado, as blendas parcialmente miscíveis apresentam mais de uma transição vítrea, a temperaturas estão deslocadas em relação às  $T_g$  dos componentes puros. A temperatura de transição vítrea de um polímero pode ser detectada através de diversas técnicas, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise dinâmico-mecânica (DMA), a dilatométrica, entre outras. Entre estas, DSC é a mais empregada devido à sua versatilidade e rapidez. Entretanto, a simples análise das transições vítreas pode ser um critério equivocado para a avaliação da miscibilidade e algumas discrepâncias podem acontecer por inúmeras razões. Dependendo do método de preparação da blenda, esta pode ser obtida em estados metaestáveis. Este é o caso frequentemente observado para blendas obtidas a partir de uma solução em solvente de baixa massa molar, na qual a evaporação muito rápida do solvente pode conduzir a um sistema homogêneo, por não haver tempo suficiente para ocorrer a separação de fases. Por outro lado, o solvente pode induzir a separação de fases por solvatar preferencialmente um dos polímeros. É o caso das blendas de poliestireno e poli(vinilmetiléter), reconhecidamente miscíveis, que preparadas a partir de solução em clorofórmio resultam em misturas heterogêneas.<sup>22,23</sup>

No caso de uma blenda imiscível, contendo baixos teores de um componente, ou apresentando uma fase com dimensões reduzidas, a detecção da transição vítrea pode ser comprometida pela sensibilidade inadequada da técnica experimental utilizada. Geralmente, quando um componente da blenda está finamente disperso na matriz do outro componente, a análise dinâmico-mecânica consegue discriminar duas transições vítreas melhor do que a técnica de DSC.<sup>24</sup> Exemplos da aplicação da técnica DMA na análise de transições vítreas em sistemas poliméricos multicomponentes podem ser encontrados na literatura.<sup>25</sup>

Há outras complicações no uso da transição vítrea como critério na avaliação da miscibilidade. Por exemplo, ela é inadequada quando os dois polímeros apresentam  $T_g$  muito próximas, pois somente uma única  $T_g$  será detectada, sendo os polímeros miscíveis ou imiscíveis. Outro problema no uso da transição vítrea como critério para avaliação da miscibilidade ocorre quando os polímeros apresentam elevado grau de cristalinidade e, neste caso, torna-se importante a sensibilidade da técnica.

Uma blenda miscível, na qual um dos polímeros é semicristalino, possui duas importantes características além de uma única transição vítrea relacionada à miscibilidade da fase amorfa. Uma delas é que há uma mudança no comportamento de cristalização do polímero semicristalino. A taxa de crescimento dos esferulitos (G) depende da temperatura de cristalização ( $T_c$ ). O valor de G tende a zero à medida que  $T_c$  se aproxima da  $T_g$  ou da temperatura de fusão -  $T_m$  - do polímero semicristalino e apresenta um valor máximo numa temperatura  $T_{máx}$  intermediária à  $T_g$  e  $T_m$ . A diluição do polímero semicristalino por um polímero miscível pode alterar seus valores de

$T_g$  e  $T_m$ , e deslocar a  $T_{máx}$ . O efeito do componente miscível sobre G irá depender de como a diferença em módulo  $|T_c - T_{máx}|$  varia com a composição. Se  $|T_c - T_{máx}|$  aumenta com a concentração do polímero miscível, então G irá diminuir. Por outro lado, se  $|T_c - T_{máx}|$  diminui, então a taxa de crescimento dos esferulitos aumenta com a concentração do polímero miscível.<sup>26</sup> A adição de um polímero amorfo a um semicristalino resultará na redução da cristalinidade total da blenda miscível. Quando a blenda é constituída de dois polímeros semicristalinos, uma mudança na cristalinidade total pode não ser observada. Outra característica que pode demonstrar a miscibilidade de blendas contendo um polímero semicristalino é a depressão da temperatura de fusão. De acordo com a teoria de Flory-Huggins, uma análise apropriada da depressão da temperatura de fusão pode fornecer informações sobre o parâmetro de interação  $\chi$  para o par polímero-polímero. A Equação de Nishi-Wang<sup>27</sup> é uma extensão da Equação de Flory-Huggins para misturas poliméricas:

$$\frac{1}{T_{mb}^o} - \frac{1}{T_m^o} = \frac{RV_2}{\Delta H^o V_1} \chi_{12} \phi_1^2 \quad (4)$$

sendo  $T_{mb}^o$  e  $T_m^o$  as temperaturas de fusão no equilíbrio do polímero semicristalino na blenda e no estado puro, respectivamente;  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes molares das unidades repetitivas dos polímeros amorfos e semicristalinos, respectivamente;  $\phi_1$  é a fração volumétrica do polímero amorfo e R é a constante universal dos gases. Através desta equação o parâmetro de interação  $\chi$  pode ser determinado para blendas poliméricas miscíveis quando as temperaturas de fusão no equilíbrio são conhecidas. A equação de Nishi-Wang prevê um valor de  $\chi_{12}$  independente da composição da blenda. Entretanto, para muitas blendas esta condição não é verificada.<sup>28</sup> As temperaturas de fusão no equilíbrio para a fase cristalina nas blendas,  $T_{mb}^o$ , e para os polímeros semicristalinos no estado puro,  $T_m^o$ , são usualmente obtidas através do método de Hoffman-Weeks.<sup>29</sup> Como qualquer outro método utilizado para caracterizar a miscibilidade entre polímeros, o da depressão da temperatura de fusão precisa ser correlacionado e complementado com outras evidências de miscibilidade, uma vez que para algumas blendas imiscíveis tal depressão da temperatura de fusão também pode refletir mudanças ou efeitos morfológicos, efeitos estes que não são necessariamente indícios de miscibilidade, mas de uma compatibilização, por exemplo. Blendas de poli(óxido de etileno), PEO e elastômeros de epiclorigrina apresentam depressão da temperatura de fusão do PEO e uma única transição vítrea para toda faixa de composição estudada, indicando a miscibilidade desse sistema.<sup>28</sup>

As blendas poliméricas quando imiscíveis, apresentam morfologia complexa, principalmente quando há a introdução de componentes que visam a compatibilização da blenda. Assim como as blendas miscíveis, as imiscíveis são caracterizadas por métodos térmicos como DSC e DMA e, com bastante frequência, por métodos microscópicos como microscopia de luz (OM) e pelas microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e transmissão (TEM). Por sua vez, os dados de microscopia devem ser relacionados com as propriedades mecânicas ou outras propriedades de interesse e a correlação destes dados poderá indicar se as blendas imiscíveis são compatíveis ou não.<sup>19</sup>

## BLENDAS DE PHB COM POLÍMEROS NÃO BIODEGRADÁVEIS

### PHB/poli(epicloridrina) – PECH

Blendas de PHB e elastômeros de epicloridrina foram estudados por diferentes grupos de pesquisa<sup>30-34</sup> sendo as conclusões referentes à miscibilidade contraditórias. Enquanto Martuscelli *et al.*<sup>30,31</sup> observaram apenas uma transição vítrea para as blendas,

Lima e Felisberti<sup>32</sup> observaram duas transições vítreas tanto para blendas com poli(epicloridrina) como com o copolímero equimolar poli(epicloridrina-co-óxido de etileno). Os dois grupos de pesquisa preparam as blendas por *casting* utilizando solventes clorados e a principal diferença entre os polímeros utilizados era a massa molar, no caso, maior para as blendas imiscíveis. Desta forma, conclui-se que a imiscibilidade é causada pela elevada massa molar do elastômero de epicloridrina.

Martuscelli *et al.*<sup>30,31</sup> utilizaram a técnica de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) para mostrar que o elastômero de epicloridrina se encontra em zonas interfibrilares, constituídas pela mistura PHB/elastômero. Lima e Felisberti<sup>32</sup> mostraram que mesmo sendo imiscível a fase elastomérica retardou significativamente a cristalização do PHB.

### PHB/poli(vinil fenol) – PVPh

Blendas de PHB/PVPh preparadas a partir de solução em epicloridrina mostraram-se miscíveis em todas as composições, apresentando uma única transição vítrea que varia de acordo com a composição das blendas.<sup>35-37</sup> Também foi observada a depressão na temperatura de fusão no equilíbrio e no grau de cristalinidade do PHB nas blendas com o aumento na quantidade de PVPh. O espectro de infravermelho das blendas na região de estiramento das carbonilas mostra a existência de um ombro, atribuído a ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila do PHB e hidroxila do PVPh. Ao contrário do observado para blendas PHB/elastômero de epicloridrina, a técnica SAXS mostrou que a fase amorfa se encontra predominantemente entre lamelas.<sup>37</sup>

### P(HB-co-HV)/poli(cloreto de vinila) – PVC

Blendas de P(HB-co-HV)/PVC preparadas por *casting* utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente foram caracterizadas por DSC, DMA e espectroscopia no infravermelho (IV).<sup>38</sup> Os resultados mostraram que a miscibilidade é governada pela quantidade de HV no P(HB-co-HV). Blendas de PVC e P(HB-co-HV) contendo 18% de HV, P(HB-co-18HV), apresentaram uma única transição vítrea a temperaturas intermediárias às T<sub>g</sub> dos componentes puros e dependente da composição, indicando miscibilidade, enquanto blendas de PVC e P(HB-co-HV) contendo 8% de HV apresentaram as transições vítreas dos respectivos polímeros, tanto por DSC, como por DMA. Para a blenda PVC/P(HB-co-18HV) o parâmetro de interação ( $\chi$ ), obtido utilizando o método da depressão do ponto de fusão para blendas, foi de -0,068.<sup>38</sup>

### PHB/poli(acetato de vinila) – PVAc

Blendas de PHB e PVAc já foram obtidas tanto por *casting*, utilizando clorofórmio como solvente<sup>39-41</sup> quanto por mistura mecânica.<sup>42</sup> Em ambos os casos, a blenda PHB/PVAc é miscível em todas as composições, apresentando uma única transição vítrea a temperaturas intermediárias às T<sub>g</sub> dos componentes puros e dependente da composição. Os valores de T<sub>g</sub> determinados para essas blendas concordam muito bem com os valores calculados pelas Equações de Fox<sup>40</sup> e de Gordon-Taylor.<sup>42</sup> Os dados de cristalização não-isotérmica obtidos por DSC indicam que a temperatura de cristalização, T<sub>c</sub>, é dependente da composição e para as blendas contendo quantidades de PVAc superiores a 50% não foram encontradas evidências de cristalização. O parâmetro  $\chi$  encontrado utilizando-se o método de depressão na temperatura de fusão foi de -0,073. A taxa de crescimento dos esferulitos (G) a uma dada temperatura de cristalização diminui com o aumento na quantidade de PVAc, sendo este resultado

atribuído à presença de uma fase homogênea amorfa situada na região interlamelar dos cristais de PHB. A análise por difração de raios-X de alto ângulo revelou que o PVAc não influencia a estrutura cristalina do PHB. Por outro lado, dados de SAXS indicam que há segregação interlamelar das cadeias de PVAc durante a cristalização do PHB.<sup>40-42</sup>

Madbouly *et al.*<sup>43</sup> estudaram a cinética de cristalização das blendas de PHB/PVAc utilizando espectroscopia de relaxação dielétrica e DSC, concluindo que a presença de PVAc retarda a cristalização. Os estudos de cinética de cristalização isotérmica por DSC possibilitaram calcular a constante de Avrami (n), que contém informações sobre a nucleação e a geometria do cristalito em crescimento. Para blendas contendo 80, 60 e 40% em massa de PHB foram encontrados os valores de 1,8; 3,3 e 3,12, respectivamente. A diferença nos valores de n indica que o crescimento dos cristais é afetado pela composição das blendas. Valores de n próximos de 2 (80% em massa de PHB) indicam um processo de nucleação térmico seguido por um crescimento bidimensional, enquanto valores de n próximos de 3 indicam um crescimento tridimensional.<sup>43</sup>

Chiu<sup>44</sup> estudou a morfologia de blendas PHB/PVAc e blendas P(HB-co-10HV)/PVAc, que foram preparadas por *casting* utilizando DMF como solvente. As amostras das blendas foram cristalizadas a partir do estado fundido a 70 °C durante 4 dias. Durante o processo de cristalização do PHB ou P(HB-10%HV) nas blendas, o PVAc é segregado pela fase cristalina podendo se alojar nos espaços interlamelar ou interfibrilar dos esferulitos.

Através das análises de SAXS, o autor concluiu que o PVAc é segregado no espaço interlamelar dos esferulitos nas blendas PHB/PVAc com menos de 20% de PVAc. Nas blendas PHB/PVAc com mais de 20% de PVAc coexistem as segregações do tipo interlamelar e interfibrilar do PVAc. Por outro lado, nas blendas P(HB-co-10HV)/PVAc a segregação do PVAc é interfibrilar para qualquer composição da blenda. Portanto, pode-se concluir que a segregação do PVAc em blendas com P(HB-co-10HV) é maior que nas blendas com PHB. Os autores explicaram os diferentes comportamentos de segregação entre as blendas considerando que a segregação do PVAc é controlada pela taxa de crescimento dos esferulitos. A taxa de crescimento dos esferulitos de P(HB-co-10HV) em blendas P(HB-co-10HV)/PVAc é menor que a taxa de crescimento para blendas PHB/PVAc. Portanto, nas blendas P(HB-co-10HV)/PVAc as cadeias de PVAc têm maior chance de difundir para fora da região interlamelar, sendo alojados nos espaços interfibrilar.

### PHB/poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA

Uma vez que o PHB é miscível com o poli(acetato de vinila) PVAc, Yoon *et al.*<sup>45</sup> utilizaram este fato no estudo de blendas de PHB e poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA. Tais blendas foram obtidas em solução de clorofórmio utilizando-se PVAc com diferentes composições: 70% (m/m) (EVA70) e 85% (m/m) (EVA85) de segmentos de acetato de vinila. De acordo com o EVA utilizado observaram-se comportamentos de fases distintos. Blendas com o EVA70 mostraram-se totalmente imiscíveis com o PHB. No entanto, quando se utilizou o EVA85, observou-se a depressão na temperatura de fusão do PHB em função do aumento na quantidade de EVA85 na blenda e o valor parâmetro de interação  $\chi_{12}$  entre o PHB e o EVA85 foi de -0,071. Estudos da cinética de cristalização do PHB por microscopia de luz mostraram que a taxa de crescimento dos esferulitos (G) para a blenda PHB/EVA70 é independente da composição das blendas. Por outro lado, para a blenda contendo o EVA85, G diminui com a diminuição da quantidade de PHB.<sup>45</sup>

### PHB/poli(metacrilato de metila) – PMMA

Lotti *et al.*<sup>46</sup> estudaram blendas de PHB/PMMA produzidas através da mistura mecânica no estado fundido, seguida de um rápido resfria-

mento em água com gelo. Para uma quantidade de até 20% de PHB observou-se uma única transição vítrea a temperaturas dependentes da composição, segundo o previsto pela Equação de Fox. Todas as blendas com concentração de PHB maior que 20% (m/m) apresentam uma fase constituída por PHB cristalino e uma fase constituída pela mistura homogênea de 20% de PHB e 80% de PMMA. Os autores concluíram que 20% de PHB representam o limite de solubilidade deste polímero no PMMA.

Siciliano *et al.*<sup>47</sup> prepararam blendas de PHB/PMMA por *casting* utilizando clorofórmio como solvente. Estas blendas apresentaram o comportamento de separação de fases do tipo UCST (*Temperature Crítica de Solução Superior*). Para as blendas contendo entre 30 a 90% de PHB, a separação de fases ocorre entre as temperaturas de 170 e 185 °C, por outro lado, para as blendas contendo entre 10 e 20% de PHB a separação de fases ocorre entre 155 e 170 °C. Para temperaturas superiores a 185°C, por exemplo, as blendas são miscíveis em todas as composições.

Posteriormente, Cimmino *et al.*<sup>48</sup> estudaram o comportamento de cristalização e a morfologia de blendas PHB/PMMA com concentrações de PMMA variando de 0 a 40%(m/m). O comportamento de fases dessas blendas depende da composição, da temperatura e das condições de cristalização das amostras. Os autores observaram que acima de 185 °C estas blendas são miscíveis em todas as composições e esta miscibilidade é preservada se as amostras forem resfriadas rapidamente abaixo de 0 °C, por exemplo. Durante o resfriamento das blendas a partir do estado fundido homogêneo, há uma competição entre a separação líquido/líquido e a cristalização. Se a separação líquido/líquido ocorrer antes da cristalização, haverá três fases: PHB cristalino e amorfo e PMMA amorfo. Para as blendas, cuja miscibilidade foi preservada devido a um rápido resfriamento, a cristalização do PHB durante o aquecimento (cristalização a frio) a partir do estado amorfo preserva a miscibilidade.

A partir desta ideia de separação de fases, Cimmino *et al.*<sup>49</sup> produziram blendas de PHB/PMMA através de mistura mecânica no estado fundido, a 190 °C em um misturador interno Haake. Após o processamento, as blendas sofreram um rápido resfriamento, resultando em misturas totalmente amorfas. As blendas mostraram-se miscíveis em toda faixa de composições à temperatura ambiente, conforme observado por DSC e DMA. Por DSC observou-se que as blendas não apresentaram eventos tais como a cristalização e a fusão, indicando que o PHB está completamente amorfo, o que foi confirmado por espalhamento de raios-X de alto ângulo.

#### **PHB/poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclo-hexadimetil-ciclo-hexileno) PETG**

A maioria dos poliésteres alifáticos é biodegradável, porém suas propriedades físicas e mecânicas não são adequadas para muitas aplicações. Por outro lado, os poliésteres aromáticos possuem excelentes propriedades mecânicas, mas são parcial ou totalmente não biodegradáveis. Desta forma, aliar as boas propriedades do poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclo-hexadimetil-ciclo-hexileno), PETG com a biodegradabilidade do PHB foi o objetivo do trabalho realizado por Quental *et al.*<sup>50</sup> O PETG é produzido por policondensação, assim como o poli(tereftalato de etileno) (PET). Durante a polimerização, parte do dietileno glicol é substituída pelo 1,4-dimetanol-ciclo-hexano. A introdução do monômero 1,4-dimetanol-ciclo-hexano na estrutura do PET diminui drasticamente a probabilidade deste copolímero cristalizar, tornando-o amorfo. Uma vantagem do PETG em relação ao PET é que para o primeiro os parâmetros de processamento são muito mais flexíveis e amplos do que os do PET, podendo ser processado junto ao PHB evitando a degradação deste. As blendas de PHB/PETG foram produzidas no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca corrotacional e em um misturador interno Haake. Os dados de DSC e

DMA mostram que estas blendas são imiscíveis, uma vez que as blendas apresentam as transições dos dois polímeros. Os dados de DSC indicam que a fase cristalina do PHB não sofre nenhuma alteração devido à mistura com o PETG. Ensaio de biodegradabilidade mostraram que a fase PETG não impede a biodegradação do PHB.<sup>50</sup>

#### **PHB/poli(*cis*-1,4-isopreno) – PIP**

Partindo da ideia que o PVAc é miscível com o PHB, enxertou-se cerca de 18% de PVAc no poli(*cis*-1,4-isopreno), uma borracha natural. Blendas de PHB/PIP e PHB/PIP-g-PVAc foram preparadas por *casting* utilizando o clorofórmio como solvente. As blendas de PHB/PIP mostraram-se imiscíveis e as propriedades mecânicas indicaram que tais blendas são incompatíveis. Já as blendas de PHB/PIP-g-PVAc mostraram indícios de existência de interações entre o PHB e o grupo acetato de vinila, com uma pequena diminuição na temperatura de fusão do PHB. Além disso, a análise morfológica de tais blendas indicou que a mistura com o PIP-g-PVAc causa uma significativa redução nos tamanhos dos domínios quando comparado ao PIP. Os ensaios de tração mostraram que as blendas PHB/PIP-g-PVAc apresentam maiores valores de tenacidade e deformação na ruptura do que os valores para o PHB puro e para as blendas PHB/PIP de mesma composição.<sup>51</sup>

#### **PHB/poli(propileno-g-anidrido maleico) – PP-g-AM**

O PHB e o polipropileno (PP) possuem algumas propriedades semelhantes, diferenciando-se principalmente no alongamento na ruptura, a qual assume valores 100 vezes maior para o polipropileno. Blendas de PHB/PP têm sido relatadas na literatura como sendo imiscíveis e incompatíveis.<sup>17</sup> Um método para conferir adesão entre as fases e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas é através da adição de um compatibilizante ou através de uma reação *in situ*.<sup>17</sup> Polímeros funcionalizados com grupos reativos, como o anidrido maleico, têm sido utilizados como muito eficaz na compatibilização com as poliamidas. O anidrido maleico pode vir a reagir com os grupos hidroxilas terminais de um poliéster, como o poli(butileno tereftalato), PBT<sup>52</sup> e PHB. Blendas de PHB/PP-g-AM foram obtidas em um misturador interno em diferentes faixas de composições. As blendas foram analisadas por DSC, DMA e por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FE SEM). Os resultados obtidos mostraram que o sistema é imiscível, apresentando fase dispersa em uma matriz de PHB. No entanto, foi observada uma boa adesão entre a fase dispersa de PP-g-AM e a matriz, indicando que o sistema foi compatibilizado.<sup>53</sup>

#### **PHB/poli(etileno-co-propileno) – EPR**

Martuscelli *et al.*<sup>54,55</sup> estudaram blendas de PHB e borracha de poli(etileno-co-propileno) funcionalizada com anidrido maleico (EPR-g-MA) e com maleato de dibutila (EPR-g-DBM). Estas blendas apresentaram melhores propriedades mecânicas em relação ao PHB, principalmente para as blendas contendo o EPR-g-MA. Os autores sugeriram a reação do grupo anidrido com o grupo éster do PHB formando um copolímero de PHB e EPR. Tal copolímero agiria como um compatibilizante melhorando a adesão entre as fases, como observado por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Em consequência desta adesão houve melhoras no alongamento na ruptura e na resistência ao impacto e uma diminuição na resistência à tração e no módulo.

#### **P(HB-co-HV)/terpolímero (etileno-co-propileno-co-dieno-g-anidrido maleico) – EPDM-g-AM**

Blendas de P(HB-co-HV)/EPDM-g-AM foram obtidas através

de mistura mecânica no estado fundido em um misturador interno. Os dados de DSC indicam que a presença do EPDM-*g*-MA retarda significativamente a cristalização do P(HB-*co*-HV). Nos ensaios de solubilidade seletiva, realizados em cloreto de metileno, foi possível verificar a presença de três fases distintas em todas as blendas de P(HB-*co*-HV)/EPDM-*g*-MA: uma fase inferior composta pelo P(HB-*co*-HV) dissolvido em cloreto de metileno uma fase intermediária turva sugerindo ser uma emulsão do copolímero formando durante a mistura mecânica de P(HB-*co*-HV)-*g*-EPDM, e uma fase superior insolúvel composta pelo EPDM-*g*-MA intumescido. Por outro lado, para as blendas de P(HB-*co*-HV) com o EPDM foram observadas somente duas fases nesse sistema, reforçando a hipótese de reação entre o EPDM-*g*-MA e o P(HB-*co*-HV).<sup>56</sup>

#### **PHB/terpolímero acrilonitrila-*g*-(etileno-*co*-propileno-*co*-diene)-*g*-estireno – AES**

O AES é um elastômero composto por uma mistura complexa de SAN livre, EPDM livre e copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN.<sup>57</sup> Estudos sobre blendas de SAN com vários tipos de poliéster<sup>58,59</sup> demonstram que essas blendas podem ser miscíveis ou parcialmente miscíveis, então se espera que o PHB e a fase SAN do AES apresente uma janela de miscibilidade, permitindo assim o ancoramento da fase EPDM na matriz de PHB. Blendas de PHB/AES<sup>60</sup> foram preparadas pela mistura mecânica em um misturador interno e em uma extrusora dupla rosca. Apesar da estreita janela de processamento, a mistura mecânica no estado fundido do PHB com AES foi realizada sem significativa degradação do PHB. A análise térmica dessas blendas mostrou que esse sistema é imiscível em toda faixa de composição, apresentando quatro fases distintas: EPDM, SAN, PHB cristalino e amorfo, sendo a fase EPDM dispersa na matriz vítrea. Os dados de resistência ao impacto mostraram uma boa tenacificação com a adição de 30% de AES, com resultados similares àqueles do poliestireno de alto impacto (HIPS).

#### **P(HB-*co*-HV)/polietileno de baixa densidade – PEBD**

Blendas de P(HB-*co*-HV) e PEBD foram preparadas pela mistura mecânica em uma extrusora monorosca.<sup>61</sup> A adição de PEBD reduziu o valor da resistência à tração e módulo de Young das blendas comparado com o PHB puro, indicando que o sistema é incompatível. A análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrou uma pobre interação interfacial e baixa adesão entre os polímeros. A adição de 30% de PEBD melhorou a taxa de biodegradação do P(HB-*co*-HV) e os autores atribuíram essa melhora devido, principalmente, à morfologia.

#### **PHB/poli(etileno glicol) – PEG**

Blendas de PHB/PEG foram preparadas por *casting* utilizando clorofórmio como solvente.<sup>62</sup> As propriedades mecânicas mostraram que a resistência à tração para as blendas, comparada com o PHB puro, apresentaram significativa redução pela adição do PEG, provavelmente, devido à redução da força das ligações secundárias intermoleculares entre as cadeias de PHB. Os resultados da degradação enzimática mostraram que a natureza hidrofílica do PEG aumenta a biodegradação do PHB, sendo a taxa de degradação enzimática maior para blendas que contêm maior quantidade de PEG.

#### **PHB/poli(vinilbutiral-*co*-álcool vinílico) – P(VB-*co*-VA)**

Chen *et al.*<sup>63</sup> sintetizaram copolímeros P(VB-*co*-VA) com concentrações de unidades álcool vinílico (VA) variando entre 16,5 e 55%

(m/m). Com cada um dos copolímeros foram preparadas blendas com 50% de PHB através de mistura mecânica. As blendas PHB/P(VB-*co*-VA) são parcialmente miscíveis quando a concentração de VA no copolímero varia entre 25 e 36% (m/m). Os copolímeros P(VB-*co*-VA) foram sintetizados pela acetilação das unidades álcool vinílico (VA) do poli(álcool vinílico) (PVA) com butiraldeído. Provavelmente, essa conversão de unidades VA em unidades VB causa a “diluição” das unidades VA no copolímero, o que diminui a tendência das cadeias do copolímero de se auto-associarem por ligações de hidrogênio entre as unidades VA.<sup>64</sup> Isso favoreceria as interações entre os grupos OH do copolímero e a carbonila do PHB, o que promove a miscibilidade entre os componentes. Esse efeito de “diluição” já foi observado em blendas com poli(estireno-*co*-vinilfenol) e poli(acetóxiestireno).<sup>65</sup> Isso favorece as interações PHB/copolímero e a miscibilidade entre os componentes.

### **BLENDAS DE PHB COM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

#### **PHB/poli(óxido de etileno) – PEO**

Talvez os primeiros estudos envolvendo a mistura do PHB com um polímero biodegradável sejam os conduzidos no sistema PHB/PEO. Estas blendas são miscíveis no estado fundido e no estado sólido amorfo, observando-se uma dependência da  $T_g$  com a composição das blendas. Quanto à fusão se observam dois picos: um a 175 °C referente ao PHB e outro a 60 °C referente ao PEO. O processo de cristalização destes dois polímeros a partir de uma mistura homogênea é complexo, principalmente quando a cristalização isotérmica do PHB é conduzida acima da temperatura de fusão do PEO. Há uma pronunciada depressão da temperatura de fusão do PHB na presença do PEO. Os dados de cristalização isotérmica mostram que o PEO age como um diluente reduzindo o crescimento linear dos esferulitos. Um parâmetro de interação negativo, igual a  $-0,075$  foi obtido pela Equação de Nishi-Wang. Segundo os autores, este valor está próximo de zero e não representa prova suficiente de que o processo de mistura foi necessariamente exotérmico. Testes de biodegradabilidade para as blendas de PHB/PEO indicaram que elas são totalmente biodegradáveis.<sup>66-70</sup>

Apesar de vários estudos<sup>66-71</sup> indicarem que o PEO é miscível com o PHB, apenas PEO com baixa massa molar ( $2,0 \times 10^4$  g mol<sup>-1</sup>) tem sido utilizado. Zhao *et al.*<sup>72</sup> estudaram blendas de PHB com PEO de alta massa molar ( $2,0 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>) e verificaram que a massa molar do PEO é um importante fator que influencia na miscibilidade dessas blendas. As blendas de PHB/PEO foram preparadas pelo método *casting* utilizando clorofórmio como solvente. Os dados de análise térmica mostraram que a miscibilidade da blenda PHB/PEO depende da composição da mesma, ou seja, quando a quantidade de PEO na blenda não é maior do que 30% em massa, o sistema é miscível.

Para blendas compostas por dois polímeros cristalinos a morfologia é mais complexa que aquela apresentada para blendas compostas por um polímero amorfo e outro cristalino, devido à interconexão entre os processos de cristalização. Para blenda de PHB/PEO os estados cristalino/cristalino e cristalino/amorfo podem ser facilmente identificados devido à ampla diferença do ponto de fusão entre os dois componentes. Martuscelli *et al.*<sup>67</sup> verificaram que para blendas de PHB/PEO a temperaturas superiores à temperatura de fusão do PEO, a taxa de crescimento dos esferulitos de PHB diminuiu com o aumento da quantidade de PEO e também observaram a existência de PEO entre as lamelas de PHB, indicando que a segregação é do tipo interlamelar. You *et al.*<sup>72</sup> observaram uma complexa morfologia das blendas de PHB/PEO no estado cristalino/cristalino, onde ocorre simultaneamente uma competição entre a cristalização e segregação de ambos os polímeros. A morfologia das blendas é fortemente afetada pela composição da blenda, sendo o componente majoritário o responsável pela formação dos esferulitos.

### PHB/poli(ácido láctico) – PLA

Blendas PHB/poli(ácido láctico) já foram preparadas tanto com poli(ácido láctico) atático (P[(R,S)-LA]ou PLA) quanto com poliácido láctico isotático (P[(S)-LA]ou PLLA). As blendas de PHB/PLA produzidas em solução utilizando o clorofórmio como solvente mostraram-se imiscíveis em toda a faixa de composição estudada, apresentando duas transições vítreas. As temperaturas de cristalização e de fusão do PHB mostraram-se independentes da composição das blendas. Comparadas com o PHB puro as blendas apresentaram uma melhora nas propriedades mecânicas.<sup>73</sup> Estudos conduzidos com misturas preparadas mecanicamente no estado fundido indicam que para PLA de baixa massa molar as blendas PHB/PLA são miscíveis. Neste caso, há uma interpenetração dos esferulitos de PHB e de PLA durante a cristalização.<sup>73,74</sup>

Recentemente, estudo realizado com blendas de PHB/PLLA preparadas por *casting* utilizando clorofórmio como solvente mostrou que estas são imiscíveis na faixa entre 45 e 65% em massa de PHB.<sup>75</sup> Ferreira *et al.*<sup>76</sup> também observaram que blendas de P(HB-*co*-HV)/PLLA preparadas por método *casting* são imiscíveis.

Ohkoshi *et al.*<sup>77</sup> e Koyama e Doi<sup>78</sup> estudaram a miscibilidade das blendas de PHB com PLLA com diferentes massas molares. Os dados de DSC revelaram que as propriedades das blendas de P[(R)-3HB]/PLLA são dependentes da massa molar do PLLA, sendo que as blendas contendo PLLA com massa molar acima de 20.000 g mol<sup>-1</sup> se mostraram imiscíveis em toda faixa de composição.

Ohkoshi *et al.*<sup>77</sup> também estudaram blendas de PLLA com PHB atático (ataPHB) de diferentes massas molares. Os dados de DSC mostraram que blendas com ataPHB de baixa massa molar (9400 g mol<sup>-1</sup>) apresentaram uma única transição vítrea na faixa de composição até 50% em massa de ataPHB. No entanto, blendas com ataPHB de maior massa molar (140.000 g mol<sup>-1</sup>) apresentaram duas transições vítreas, indicando a imiscibilidade desse sistema. A taxa de crescimento dos esferulitos de PLLA foi acelerada pela adição de ataPHB de baixa massa molar, sugerindo que a adição de ataPHB facilita a cristalização do PLLA. A espessura lamelar dos cristais de PLLA diminuiu ligeiramente com o aumento de ataPHB de baixa massa molar, sugerindo que o ataPHB está incorporado na região interlamelar do PLLA.

Recentemente, blendas de poli(L-ácido láctico), PLLA, e P(HB-*co*-HV) foram utilizados com material biorreabsorvível na recuperação de fraturas ósseas.<sup>79</sup>

### PHB/poli(caprolactona) – PCL

As blendas de PHB/PCL são de grande interesse devido a sua inerente biocompatibilidade e biodegradabilidade. Grassner e Owen<sup>80</sup> prepararam blendas de PHB e PCL por moldagem por compressão e observaram que essas blendas são imiscíveis e incompatíveis, uma vez que as blendas não apresentaram propriedades melhores que os materiais puros. Entretanto, estas blendas se tornam compatíveis após a adição do copolímero (PHB-*co*-PCL).<sup>81</sup>

Antunes e Felisberti<sup>82</sup> prepararam blenda de PHB e PCL através da mistura mecânica em um misturador interno e observaram que as blendas são imiscíveis e não apresentam nenhuma indicação de interação para toda faixa de composição estudada. Vogelsanger *et al.*<sup>83</sup> também observaram que blendas de PHB/PCL preparadas por método *casting* são imiscíveis.

### PHB/poli(dioxanona) – PDS

A poli(dioxanona), assim como o PHB, é um polímero biodegradável e biocompatível, de grande utilização em suturas que podem ser

absorvidas pelo organismo. Blendas de PHB/PDS contendo 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de PDS foram obtidas através da mistura mecânica no estado fundido em um misturador interno. As blendas foram estudadas através de DSC e DMA e observou-se que este sistema é imiscível para toda a faixa de composição estudada. No entanto, foi observada uma considerável interação entre os dois polímeros, devido à diminuição na temperatura de fusão do PDS e um retardamento na temperatura de cristalização. A análise morfológica conduzida por microscopia eletrônica de varredura indica que em blendas com até 40% de PDS o PHB é a matriz e o PDS a fase dispersa, enquanto que em blendas com 50% de PDS há indicativos do início da inversão de fases.<sup>84</sup> Ensaios de biocompatibilidade mostraram que estas blendas apresentam potencial como biomateriais.

### Blendas de PHB e ésteres de celulose

Há vários trabalhos na literatura sobre blendas de PHB e derivados de celulose como acetato de celulose, propionato de celulose (CAP) e butirato de celulose (CAB).<sup>85-93</sup> Estudos conduzidos em tais blendas através de DMA e DSC indicam que tanto o PHB como seus copolímeros (PHB-*co*-HV) formam blendas miscíveis com os derivados de celulose.<sup>85-93</sup> Para teores acima de 50% em massa de PHB observa-se uma queda na temperatura de fusão, com o aumento na quantidade de celulose, indicando a miscibilidade do sistema. Por outro lado, para teores de PHB inferiores a 50% em massa, a cristalização do PHB é impedida, sendo obtidas blendas amorfas. Este impedimento na cristalização do PHB para as blendas de PHB/CAB resulta em propriedades mecânicas diferenciadas, como um aumento significativo no alongamento na ruptura, uma diminuição na resistência à ruptura e no módulo. Porém, observa-se um comportamento inverso destas propriedades quando o PHB começa a cristalizar, o que ocorre para as blendas contendo quantidades superiores a 50% de PHB.<sup>93</sup> Os derivados de celulose causam uma diminuição significativa na temperatura de fusão e na taxa de cristalização do PHB. Para as blendas de PHB e CAB nas composições contendo entre 25 e 40% de PHB a T<sub>g</sub> é relativamente menor que a T<sub>g</sub> do CAB. Estudos de SAXS conduzidos para o sistema PHB/CAB indicam que o período longo e a espessura interlamelar amorfa aumentam quando a quantidade de CAB aumenta, indicando que há uma fase homogênea formada pelo CAB e pelo PHB na região interlamelar da fase cristalina do PHB.<sup>90</sup>

### PHB/amido

Nos últimos anos, blendas de PHB e amido têm sido extensivamente estudadas.<sup>94-99</sup> Mei *et al.*<sup>94</sup> prepararam blendas de PHB e amido por mistura mecânica e observaram que o sistema é imiscível e todas as blendas apresentaram menores valores de módulo de Young e resistência à tração comparadas ao PHB puro. Reis *et al.*<sup>95</sup> estudaram o comportamento térmico, a morfologia e as propriedades mecânicas de blendas com P(HB-*co*-HV) (18mol% de HV) e amido de milho, que foram preparadas por *casting* utilizando clorofórmio como solvente. Os autores observaram que os valores de resistência à tração das blendas P(HB-*co*-HV)/amido são menores que o valor para o P(HB-*co*-HV) puro. Além disso, a resistência à tração nas blendas diminui com o aumento da concentração de amido. Por outro lado, Godbole *et al.*<sup>97</sup> estudaram o comportamento mecânico de blendas de PHB com amido solúvel de batata e blendas de PHB com amido termoplástico. Todas essas blendas foram obtidas por *casting* utilizando clorofórmio como solvente. Os autores observaram que o valor de resistência à tração da blenda com 30%(m/m) de amido termoplástico foi maior que os valores de resistência das blendas PHB/amido e do PHB puro.

## CONCLUSÕES

As tentativas de melhorar as propriedades do PHB têm trilhado o caminho de sua biossíntese e o da produção de blendas.

Na escolha do segundo polímero que irá formar a blenda com o PHB deve-se levar em conta se a biodegradabilidade total ou parcial é desejada. Também se deve levar em conta vários fatores, como as condições de processamento considerando a limitada janela de processamento termomecânico do PHB, a miscibilidade, a melhora nas propriedades mecânicas e, por fim, a aplicação final da blenda.

Polímeros com diferentes propriedades físicas, químicas, de biodegradabilidade e biocompatibilidade vêm sendo utilizados na produção de blendas com PHB. Entre estes se destacam elastômeros e termoplásticos reativos ou não, amorfos ou semicristalinos.

É importante destacar que a maioria dos trabalhos publicados se refere a blendas preparadas por *casting*. Na última década vêm surgindo relatos de sucesso no preparo de blendas de PHB por mistura mecânica no estado fundido, com o mínimo prejuízo das propriedades do PHB. Isto certamente é um avanço importante e que mostra que o entendimento das propriedades dos polímeros, da termodinâmica e reologia de misturas é vital para a escolha do par PHB/polímero 2.

## REFERÊNCIAS

- Ha, C. S.; Cho, W. J.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 759.
- Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. J.; *Mater. Sci.* **2000**, *35*, 523.
- Squio, C. R.; Aragão, G. M. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 615.
- Velho, L.; Velho, P.; *Resumos da Technology Transfer Society Conference*, Atlanta, Georgia, USA, 2006.
- Sharma, R.; Ray, A. R. V.; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *C35*, 327.
- Verhoogt, H.; Ramsay, B. A.; Favis, B. D.; *Polymer* **1994**, *35*, 5155.
- Grassie, N.; Murray, E. J.; Holmes, P. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **1984**, *6*, 47.
- Grassie, N.; Murray, E. J.; Holmes, P. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **1984**, *6*, 95.
- Grassie, N.; Murray, E. J.; Holmes, P. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **1984**, *6*, 127.
- Erceg, M.; Kovačić, T.; Klarić, I.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *90*, 313.
- El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Muller, G.; Riemschneider, M.; *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 363.
- Hoffmann, A.; Kreuzberger, S.; Hinrichsen, G.; *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 355.
- Hay, J. N.; Sharma, L.; *Polymer* **2000**, *41*, 5749.
- Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, 1953, p. 568-576.
- Paul, D. R.; Barlow J. W.; Keskkula, H. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., eds.; J. Wiley & Sons: New York, 1988, vol. 12.
- Utracki, L. A.; *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, Inc: New York, 1990.
- Krause, S. Em *Polymer-Polymer Compatibility in Polymer Blends*; Paul, D. R.; Newman, S., eds., Academic Press, Inc: London, 1978, vol. 1.
- Barlow, J. W.; Paul, D. R.; *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 525.
- Favis, B. D. Em *Polymer Blends in Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing*; Paul, D. R.; Bucknall, C. B., eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000, vol. 1.
- Gedde, U. W.; *Polymer Physics*, Chapman & Hall: London, 1995.
- Fox, T. G.; *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
- Bank, M.; Leffingwell, J.; Thies, C.; *Macromolecules* **1971**, *4*, 43.
- Bank, M.; Leffingwell, J.; Thies, C.; *J. Polym. Sci., Part A-2* **1972**, *10*, 1097.
- Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T.; *Polymer/Polymer Miscibility*, Academic Press: New York, 1979.
- Cassu, S. V.; Felisberti, M. I.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 255.
- Long, Y.; Shanks, R. A.; Stachurski, Z. H.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 651.
- Nishi, T.; Wang, T. T.; *Macromolecules* **1975**, *8*, 909.
- Silva, M. A.; De Paoli, M. A.; Felisberti, M. I.; *Polymer* **1998**, *39*, 2551.
- Hoffman, J. D.; Weeks, J. J.; *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **1962**, *66*, 13.
- Paglia, E. D.; Beltrame, P. L.; Canetti, M.; Seves, A.; Mercandalli, B.; Martuscelli, E.; *Polymer* **1993**, *34*, 996.
- Sadocco, P.; Canetti, M.; Seves, A.; Martuscelli, E.; *Polymer* **1993**, *34*, 3368.
- Felisberti, M. I.; de Lima, J. A.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 602.
- Shafee, E. E.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 413.
- Finelli, L.; Sarti, B.; Scandola, M.; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1997**, *34*, 13.
- Iriondo, P.; Iruin, J. J.; Fernandez-Berridi, M. J.; *Polymer* **1995**, *36*, 3235.
- Iriondo, P.; Iruin, J. J.; Fernandez-Berridi, M. J.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 5605.
- Xing, P.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z.; Avella, M.; Martuscelli, E.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 2726.
- Choe, S.; Cha, Y. J.; Lee, H. S.; Yoon, J. S.; Choi, H. J.; *Polymer* **1995**, *36*, 4977.
- Shafee, E. E.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 451.
- Hay, J. N.; Sharma, L.; *Polymer* **2000**, *41*, 5749.
- Greco, P.; Martuscelli, E.; *Polymer* **1989**, *30*, 1445.
- An, Y.; Dong, L.; Xing, P.; Zhuang, Y.; Zhishen, M.; Feng, Z.; *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1449.
- Madbouly, S. A.; Mansour, A. A.; Abdou, N. Y.; *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3933.
- Chiu, H.-J.; *Polymer* **2005**, *46*, 3906.
- Yoon, J. S.; Oh, S. H.; Kim, M. N.; *Polymer* **1998**, *39*, 2479.
- Lotti, N.; Pizzoli, M.; Ceccorulli, G.; Scandola, M.; *Polymer* **1993**, *34*, 4935.
- Siciliano, A.; Seves, A.; De Marco, T.; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 8065.
- Cimmino, S.; Iodice, P.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; *Thermochim. Acta* **1998**, *321*, 89.
- Cimmino, S.; Iodice, P.; Silvestre, C.; Karasz, F. E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 746.
- Felisberti, M. I.; Quental, A. C.; de Carvalho, F. P.; Rezende, M. L.; Rosa, D. S.; *J. Polym. Environ.*, submetido.
- Yoon, J. S.; Lee, W. S.; Jin, H. J.; Chin, I. J.; Kim, M. N.; Go, J. H.; *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 781.
- Greco, R.; Ragosta, G.; Cecere, A.; Scarinziand, G.; Tagliatalata, A.; *Polymer* **1990**, *31*, 1239.
- Quental, A. C.; de Carvalho, F. P.; Oliveira, A. R.; Gonçalves, M. C.; Felisberti, M. I.; *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Belo Horizonte, Brasil, 2003.
- Abbate, M.; Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Scarinzi, G.; *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 1119.
- Greco, P.; Martuscelli, E.; *Polymer* **1989**, *30*, 1475.
- de Carvalho, F. P.; Quental, A. C.; Felisberti, M. I.; *Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, Natal, Brasil, 2002.
- Felisberti, M. I.; Turchet, R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2006**, *16*, 159.
- Hanafy, G. M.; Madbouly, A. S.; Ougizawa, T.; Inoue, T.; *Polymer* **2005**, *46*, 705.
- Svoboda, P.; Keyslarová, L.; Sába, P.; Rybníkář, F.; Chiba, T.; Inoue, T.; *Polymer* **1999**, *40*, 1459.
- Felisberti, M. I.; de Carvalho, F. P.; Quental, A. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 880.
- Rosa, D.S.; Guedes, C. G. F.; Oliveira, C. M.; Felisberti, M. I.; *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*, 230.



62. Parra, D. F.; Fusaro, J.; Gaboardi, F.; Rosa, D. S.; *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1954.
63. Chen, W.; David, D. J.; MacKnight, W. J.; Karasz, F. E.; *Polymer* **2004**, *42*, 8407.
64. He, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1021.
65. Kuo, S. W.; *J. Polym. Res.* **2008**, *15*, 459.
66. Kumagai, Y.; Doi, Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, *35*, 87.
67. Avella, M.; Martuscelli, E.; *Polymer* **1988**, *29*, 1731.
68. Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; *Polymer* **1993**, *34*, 3234.
69. Avella, M.; Martuscelli, E.; Greco, P.; *Polymer* **1991**, *32*, 1647.
70. Park, S. H.; Lim, S. T.; Shin, T. K.; Choi, H. J.; Jhon, M. S.; *Polymer* **2001**, *42*, 5737.
71. Yang, H.; Ze-Sheng, L.; Qian, H. J.; Yang, Y. B.; Zhang, X. B.; Sun, C. C.; *Polymer* **2004**, *45*, 453.
72. You, J-W.; Chiu, H-J.; Don, T-M.; *Polymer* **2003**, *44*, 4355.
73. Zhang, L.; Xiong, C.; Deng, X.; *Polymer* **1996**, *37*, 235.
74. Blümm, E.; Owen, A. J.; *Polymer* **1995**, *36*, 4077.
75. Vogel, C.; Wessel, E.; Siesler, H. W.; *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 523.
76. Ferreira, B. M. P.; Zavaglia, C. A. C.; Duek, E. A. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2898.
77. Ohkoshi, I.; Abe, H.; Doi, Y.; *Polymer* **2000**, *41*, 5985.
78. Koyama, N.; Doi, Y.; *Polymer* **1997**, *38*, 1589.
79. Ferreira, B. M. P.; Steffen, A. M.; Cardoso, T. P.; Arberto-Ricon, M. C.; Duek, E. A. R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, *18*, 312.
80. Grassner, F.; Owen, A. J.; *Polymer* **1994**, *35*, 2233.
81. Kim, B. O.; Woo, S. I.; *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 707.
82. Antunes, M. C. M.; Felisberti, M. I.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 134.
83. Vogelsanger, N.; Formolo, M. C.; Pezzin, A. P. T.; Schneider, A. L. S.; Furlan, S. A.; Bernardo, H. P.; Pezzin, S. H.; Pires, A. T. N.; Duek, E. A. R.; *Material Research* **2003**, *6*, 359.
84. Dias, M.; Antunes, M. C. M.; Felisberti, M. I.; *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* **2008**, *19*, 3535.
85. Ceccorulli, G.; Pizzoli, M.; Scandola, M.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 6722.
86. Scandola, M.; Ceccorulli, G.; Pizzoli, M.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 6441.
87. Pizzoli, M.; Scandola, M.; Ceccorulli, G.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 4755.
88. Buchanan, C. M.; Gedon, S. C.; White, A. W.; Wood, M. D.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 7373.
89. Maekawa, M.; Pearce, R.; Marchessault, R. H.; Manley, R. S. J.; *Polymer* **1999**, *40*, 1501.
90. Shafee, E. E.; Saad, G. R.; Fahmy, S. M.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 2091.
91. Yamaguchi, M.; Arakawa, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 3447.
92. Park, J. W.; Tanaka, T.; Doi, Y.; Iwata, T.; *Macrom. Biosci.* **2005**, *5*, 840.
93. Wang, T.; Cheng, G.; Ma, S.; Cai, Z.; Zhang, L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2116.
94. Mei, L. H. I.; Bartoli, J. R.; Baltieri, R. C.; *Macromol. Symp.* **2003**, *197*, 77.
95. Reis, K. C.; Pereira, J.; Smith, A. C.; Carvalho, C. W. P.; Wellner, N.; Yakimets, I.; *J. Food Eng.* **2008**, *89*, 361.
96. Iman, S. H.; Gordon, S. H.; Shogren, R. L.; Weisleder, R. V.; Greene, R. V.; *J. Environ. Polym. Degrad.* **1998**, *6*, 91.
97. Godbole, S.; Gote, S.; Latkar, M.; Chakrabarti, T.; *Bios. Techn.* **2003**, *86*, 33.
98. Rosa, D. D.; Rodrigues, T. C.; Guedez, C. D. F.; Calil, M. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3539.
99. Zhang, L. L.; Deng, X. M.; Zhao, S. J.; Huang, Z. T.; *Polym. Intern.* **1997**, *44*, 104.