

AValiação DA MISCIBILIDADE DE BLENdas DE PHBV E EVA COM ALTOS TEORES DE ACETATO DE VINILA (VA)

Osvaldo F. de Souza Júnior^{1*}, Marcelo A. Chinelatto¹ e Lidiane C. Costa²

*1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP,
osvaldosouza.francisco@gmail.com*

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP

Resumo: Neste trabalho avaliou-se o comportamento térmico e morfológico de blendas PHBV/EVA contendo 65% de acetato de vinila (VA) e blendas PHBV/EVA contendo 90% de VA. As blendas PHBV/EVA foram preparadas nas proporções de 80/20%, 60/40%, 40/60% e 20/80% (m/m%) a partir do estado fundido por reometria de torque. Após misturas, as blendas e os polímeros puros foram caracterizados via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que o teor de VA presente no EVA tem forte influência sobre a miscibilidade das blendas estudadas. Blendas PHBV/EVA65 apresentaram duas temperaturas de transição vítrea (T_g), próximas das T_g dos polímeros puros e morfologia formada por duas fases distintas, indicando que essas blendas são imiscíveis. Entretanto, blendas PHBV/EVA90 exibiram apenas uma única T_g localizada entre as T_g dos polímeros puros e morfologia composta por apenas uma única fase, sugerindo que essas blendas são completamente miscíveis.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), PHBV, poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA.

EVALUATION OF THE MISCIBILITY OF BLENDS OF PHBV AND EVA WITH HIGH VINYL ACETATE (VA)

Abstract: In this work the thermal and morphological behaviors of PHBV/EVA blends containing 65% vinyl acetate (VA) and PHBV / EVA blends containing 90% VA were evaluated. Blends of PHBV/EVA were prepared in the proportions of 80/20%, 60/40%, 40/60% and 20/80% (w/w%) from the molten state by torque rheometry technique. After mixture, blends and neat polymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the VA content influences strongly the miscibility of PHBV/EVA blends. PHBV/EVA65 presented two distinct glassy transitions temperature (T_g) close to T_g of the individual polymers and morphology with two distinct phases. These results showed that PHBV/EVA65 blends are immiscible in any composition. However PHBV/EVA90 blends exhibited only a single T_g positioned between the T_g of the neat polymers and morphology with only a single phase suggesting that PHBV/EVA90 are miscible in any composition.

Keywords: Polymer Blends, (*poly-(hydroxybutyrate-co-valerate)*), PHBV, *poly(ethylene-co-vinyl acetate)*, EVA.

Introdução

A grande quantidade de resíduos produzidos pela sociedade e o descarte inadequado são problemas ambientais crescentes que devem de ser conduzido de forma a alcançar uma sociedade mais sustentável [1]. Os resíduos plásticos são derivados principalmente de materiais de embalagem, tais como sacos de lixo, filmes agrícolas, embalagens e recipientes alimentares, que são bastante resistentes ao ataque microbiano [2].

Durante os últimos anos, polímeros biodegradáveis com potencial de melhorias em suas propriedades físicas e mecânicas têm recebido atenção especial para substituir polímeros obtidos a partir da cadeia produtiva do petróleo [2]. Dentre eles se destaca o copolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV, um poliéster termoplástico semicristalino produzido por fermentação

via bactérias. O PHBV tem sido amplamente estudado em blendas poliméricas cujo objetivo é melhorar suas propriedades físico-mecânicas, processabilidade e custo. Essas blendas podem ser biodegradáveis ou parcialmente biodegradáveis, dependendo se o polímero combinado com o PHBV é ou não biodegradável [3].

O copolímero de etileno-co-acetato de vinila (EVA) é formado por grupos aleatórios de etileno e acetato de vinila e suas propriedades variam amplamente quanto ao teor de acetato de vinila (VA). Blendas de PHBV/EVA mostram que a miscibilidade destas depende do teor de VA [4]. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar a influência do teor de VA na miscibilidade de blendas de PHBV/EVA. Foram selecionados dois tipos de EVA contendo altos teores de V, um deles contendo 65% em massa de VA e o outro com 95% em massa de VA. As blendas foram preparadas a partir do estado fundido em reômetro de torque e a miscibilidade das blendas foi avaliada por DSC e MEV.

Experimental

Materiais

Neste estudo foi utilizado o copolímero biodegradável poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV, contendo 4% em massa (m/m) de hidroxivalerato, proveniente da PHB Industrial S/A, e identificado como FE-150. Conforme mencionado anteriormente foram empregados dois tipos de copolímero de etileno-co-acetato de vinila (EVA) com altos teores de acetato de vinila (65% e 90% de VA em massa), ambos fornecidos pela Lanxess® do Brasil. As blendas PHBV/EVA foram preparadas a partir do estado fundido em reômetro de torque Haake. Os parâmetros operacionais utilizados foram rotação de 100 rpm, tempo de mistura de 10 minutos e temperatura de 190°C. A composição das blendas preparadas esteve entre 20 e 80% (m/m) de EVA, cujo teor variou de 20 em 20% (m/m). Assim foram preparadas 4 blendas para cada EVA e codificadas como sendo a letra P referente ao PHBV, E65 identifica o EVA65 e E90 o EVA90 e o número de dois algarismos ao final o teor de EVA na blenda. Assim, a nomenclatura P_E65_20 refere-se à blenda PHBV/EVA contendo 20% de EVA65.

Caracterização

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos de DSC foram realizadas em um MDSC modelo Q100 da TA Instruments sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) a uma vazão de 50 mL min⁻¹. Amostras de 7,0±1,0 mg dos polímeros puros e blendas PHBV/EVA foram aquecidas em porta amostras de alumínio selado, de -50°C a 200°C a taxa de 20°C.min⁻¹. As amostras foram mantidas a 200°C por 3 minutos e em seguida resfriadas e novamente aquecidas segundo condições descritas acima. As curvas DSC apresentadas nesse trabalho referem-se aos segundos aquecimentos das amostras.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após a mistura dos polímeros em reômetro de torque a 190°C por 10 minutos a 100 rpm, a câmara foi aberta e pequenas placas foram moldadas por prensagem a partir da massa polimérica ainda fundida. Essas placas foram imersas em nitrogênio líquido (N₂) por aproximadamente dois minutos e em seguida fraturadas. As superfícies de fratura foram analisadas utilizando MEV modelo Inspect S50 da FEI a uma voltagem de 5 KV e detector de elétrons secundários.

Resultados e Discussão

As curvas de reometria de torque obtidas para os polímeros PHBV, EVA65 e blendas PHBV/EVA65 seguem apresentadas na figura 1 (a). Já as curvas referentes ao EVA90 e blendas PHBV/EVA90 são exibidas na figura 1 (b).

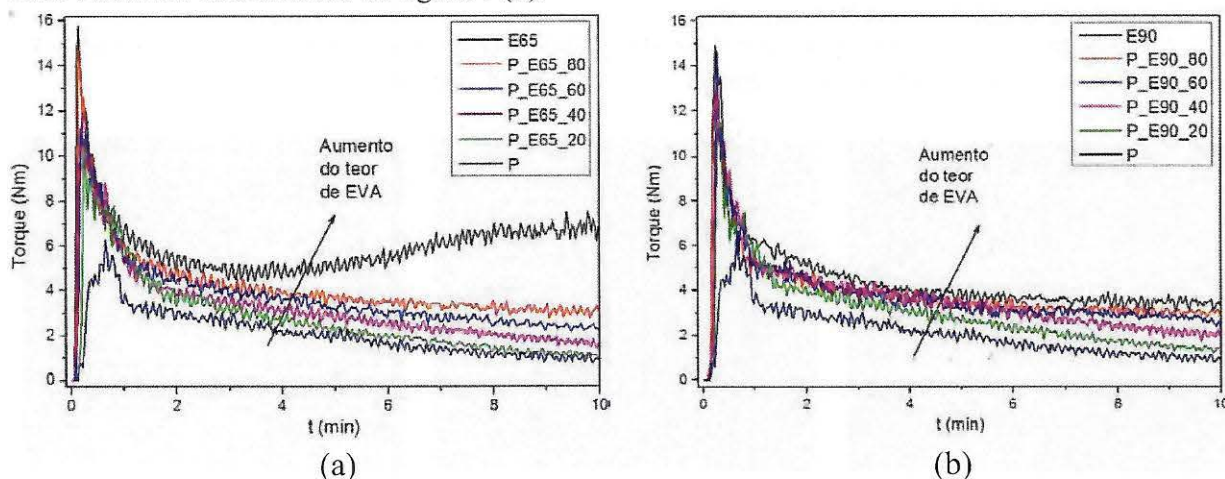


Figura 1- Curvas de torque em função do tempo: (a) blendas PHBV/EVA65; (b) blendas PHBV/EVA90.

As curvas exibem que o PHBV apresenta sempre o menor torque em todo tempo de ensaio, indicando que sua resistência ao fluxo ou viscosidade é menor. Além disso, a curva de torque em função do tempo do PHBV puro diminui continuamente com o tempo, devido à degradação térmica por cisão de cadeia. Na fig 1 (a), com a adição do EVA65 nas blendas os valores de torque aumentaram em relação ao PHBV puro, indicando maior viscosidade do EVA. O EVA65 puro exibe a partir de 3,5 minutos aumento nos valores de torque, sugerindo uma possível degradação por reticulação.

Para as blendas PHBV/EVA90, fig 1 (b) os comportamentos são muito semelhantes às blendas PHBV/EVA65. Com o aumento do teor de EVA os valores de torque atingem valores maiores. Já o EVA90 não apresenta aumento em seus valores de torque não indicando que sua degradação é por cisão de cadeias.

A Figura 2 apresenta as curvas DSC das blendas PHBV/EVA.

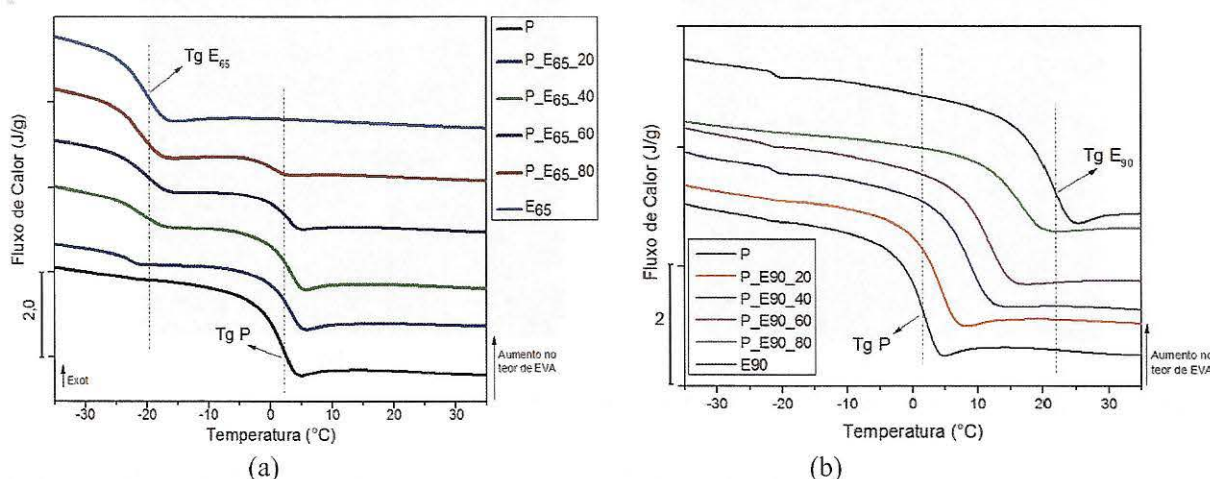


Figura 2 – Curvas de DSC referentes aos segundos aquecimentos: (a) blendas PHBV/EVA65; (b) blendas PHBV/EVA90.

As curvas de DSC das blendas PHBV/EVA65, fig 2 (a), exibem duas transições vítreas (Tg) posicionadas na região de Tg dos polímeros puros, independente de sua composição. Esse comportamento

indica a formação de duas fases distintas nas blendas, o que contribui para classificar as blendas PHBV/EVA65 como imiscíveis em qualquer proporção [4].

As blendas PHBV/EVA90 exibem em suas curvas, fig 2 (b), apenas uma única Tg, posicionada entre a transição vítrea de cada componente da blenda. Esses resultados indicam que as blendas PHBV/EVA90 são miscíveis em toda faixa de composição estudada.

A Figura 3 exibe as micrografias das blendas PHBV/EVA65 nas proporções de 20, 40 e 80% em massa do EVA65, representadas na fig 3 itens (a), (b) e (c) respectivamente.

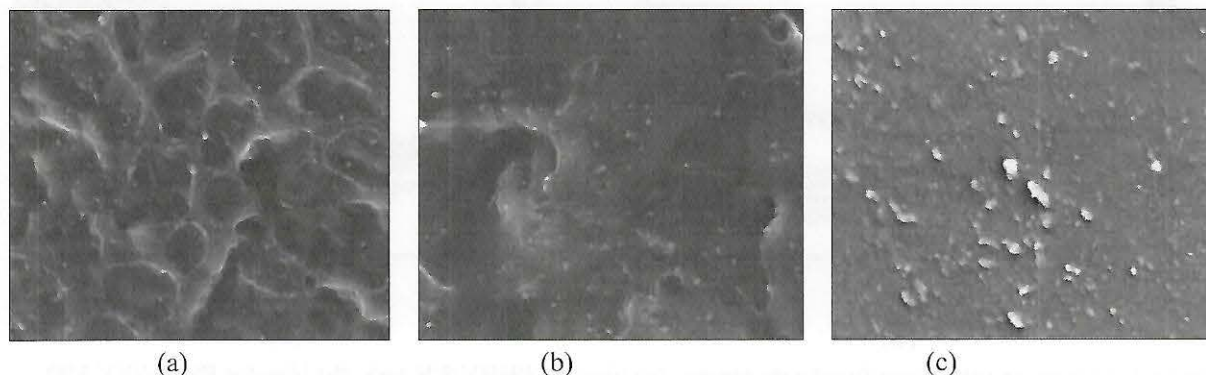


Figura 3 – Micrografias das blendas PHBV/EVA65: (a) P_E65_20; (b) P_E65_40; (c) P_E65_80.

Nas micrografias 3 (a) e (b) é visível a presença de duas fases distintas. Na micrografia 3 (c) sugere que ocorreu a inversão de fases sendo possível identificar pontos esbranquiçados formado pelo PHBV e disperso agora na fase contínua de EVA65 [5]. Com base nas micrografias observa-se a presença de duas fases distintas indicando que as blendas PHBV/EVA65 são imiscíveis em qualquer proporção [5].

A figura 4 mostra as micrografias obtidas para as blendas PHBV/EVA90 nas proporções de 20 e 80% de EVA90, exatamente os opostos em proporção.

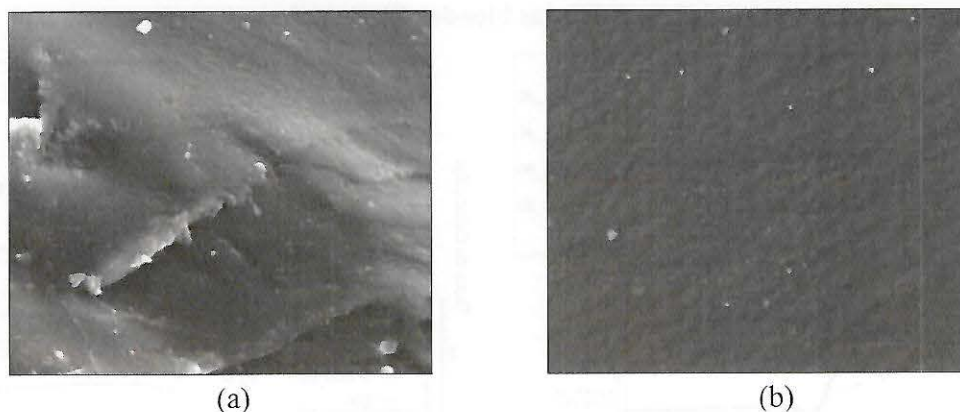


Figura 4 – Micrografias das blendas PHBV/EVA90: (a) P_E90_20; (b) P_E90_80.

Como pode ser observado nas micrografias 4 (a) e 4 (b) não é possível fazer distinção de fases nas blendas, o que permite classificar as blendas PHBV/EVA90 como miscíveis em toda faixa de composição estudada.

Conclusões

O estudo sobre a miscibilidade mostrou que blendas de PHBV com o EVA65 apresentaram duas transições vítreas, cujas temperaturas estão próximas das determinadas para os polímeros puros. A morfologia exibiu nítida separação de fases, características de sistemas imiscíveis.

Por outro lado, blendas PHBV/EVA90 apresentaram uma única Tg, sendo sua variação influenciada pela fração de cada componente. Nas micrografias das superfícies de fratura dessas blendas era nítida a presença de uma única fase, típica de sistemas completamente miscíveis.

Agradecimentos

À PHB Industrial S/A pelo fornecimento do PHBV.

À Lanxess® do Brasil pelo fornecimento do dois tipos de EVA.

Ao PPGCEM da EESC-USP e ao DEMa/UFSCar.

Referências Bibliográficas

1. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre & J.E. Nava-Saucedo *Chemosphere* 2008, 73,429.
2. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed & S. Ahmed *Biotechnol. Adv.* 2008, 26, 246.
3. A. C. Quental; F. P. Carvalho; E. S. Tada; M. I. Felisberti; Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 2, 438-446, 2010.
4. P. Greco; E. Martuscelli; Crystallization and thermal behaviour of poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 30, p. 1475-1483, 1989.
5. F. Gassner; A. J. Owen. On the physical properties of BIOPOL/ethylene-vinyl acetate blends. *Polymer*, Inglaterra v. 33, n. 12, p. 2508-2512, 1992.

