

Síntese e Caracterização do Copolímero P(HB-co-CL) em Diferentes Condições
Catalíticas

Juan Pedro Bretas Roa

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ROA, JUAN PEDRO BRETAS

Síntese e Caracterização do Copolímero
P(HB-co-CL) em Diferentes Condições
Catalíticas |São João Del Rei| 2008

X. 86p., 29,7 cm (DCNAT/UFSJ, M.Sc.,
Química de Materiais, 2008)

Dissertação – Universidade Federal de
São João Del Rei, DCNAT.

- 1- Síntese e Caracterização de Polímeros
- 2- Transesterificação
- 3- P(HB-co-CL)

I – DCNAT/UFSJ

II – Título (série)

*Aos meus Pais,
Jorge e Ângela Roa,
pelo amor, força e apoio incondicional*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge e Ângela, meus irmãos, Daniel e Lara, e a todos meus familiares que mesmo distantes sempre me apoiaram.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Valdir Mano pela dedicada orientação, ensinamentos, discussões, cobranças e conselhos que tornaram esse trabalho possível.

À Prof^ª. Dr^ª. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela receptividade, ensinamentos, discussões e sugestões que muito auxiliaram na elaboração deste trabalho.

À Prof^ª. Dr^ª Patrícia Benedini Martelli, do Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei, pela orientação no estágio de docência, pelas conversas, ensinamentos e incentivo.

Ao Professor José Dias de Souza Filho, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13, que fizeram parte desta dissertação.

À Prof^ª. Dr^ª Hérica de Lima Santos, do Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei, pelas discussões, conversas e ensinamentos durante o estágio de docência.

Aos professores do Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei pelas conversas e ensinamentos.

À Universidade Federal de São João Del Rei e ao Programa de Pós-graduação em Física, Química e Neurociência pelo suporte e oportunidade de realizar este trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais e à Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade de trabalho em conjunto oferecida.

À Luzia, Denílson e demais funcionários do Departamento de Ciências Naturais e da Universidade Federal de São João Del Rei por toda ajuda prestada.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Polímeros, Patrícia Faustino, Ana Paula, Lílian e João Paulo, pelo trabalho em conjunto e pela grande ajuda em toda essa caminhada, dentro e fora do laboratório.

Aos amigos e colegas da pós-graduação e graduação pelas horas de estudo, conversas e amizade.

Ao amigo Eduardo Bonato Felix pelas conversas, discussões e amizade, que contribuíram sobremaneira para o desenvolvimento deste trabalho.

À República Amoribunda (e seus moradores, Leandro, João Paulo, Alexandre e Kaio) que foi a minha casa durante o período deste trabalho.

À Izabela Barros, em especial, pela paciência e carinho ao longo desses anos, mesmo nos momentos em que fui ausente, nos quais soube compreender e apoiar, dando força para que eu pudesse prosseguir.

Ao suporte financeiro concedido pela Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e pela Fundação de Apoio à Universidade Federal de São João Del Rei (FAUF), que tornaram possível a concretização deste projeto.

E a todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Resumo da dissertação apresentada ao corpo docente da Universidade Federal de São João Del Rei, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO P(HB-co-CL) EM DIFERENTES CONDIÇÕES CATALÍTICAS

Juan Pedro Bretas Roa

Fevereiro de 2008

Orientador: Prof. Dr. Valdir Mano

Área de Concentração: Química de Materiais

O presente trabalho mostra a síntese e a caracterização do copolímero poli(3-hidroxibutirato-co- ϵ -caprolactona), P(HB-co-CL), usando ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado, acetilacetato de zircônio (IV) e dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisadores do processo de transesterificação dos homopolímeros PHB e PCL. Os copolímeros foram obtidos em solução a partir de diferentes composições de PHB/PCL (20/80, 50/50, 80/20), sendo caracterizados por GPC, RMN-¹H, IV-FT, TG e DSC. Com o método de síntese empregado foram obtidos copolímeros que apresentaram significativa diminuição nas cadeias poliméricas, com massa molar inferior a 24.000 Daltons. Em todas as composições, os copolímeros são termicamente mais estáveis que o PHB e com menor cristalinidade que os homopolímeros de partida. Os materiais sintetizados são fortes candidatos a serem aproveitados como biomateriais, em matrizes para liberação controlada de fármacos ou mesmo como compatibilizantes de blendas PHB/PCL.

Abstract of dissertation presented to Universidade Federal de São João Del Rei as a partial fulfillment of requirements for the degree of Master of Science.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF P(HB-*co*-CL) COPOLYMER IN
DIFFERENT CATALYTIC CONDITIONS

Juan Pedro Bretas Roa

February, 2008

Advisor: Prof. Dr. Valdir Mano

Concentration field: Chemical Materials

In the present work, the copolymer poly(3-hydroxibutirate-*co*- ϵ -caprolactone), P(HB-*co*-CL), was prepared by transesterification of the homopolymers PHB and PCL, using *p*-toluenessulfonic acid, zirconium (IV) acetylacetonate, and dibutyl tin dilaurate as catalysts in a wide range of composition of PHB/PCL (20/80, 50/50, 80/20). The copolymers were characterized by GPC, FT-IR, ¹H-NMR spectroscopy, and thermal methods (TG and DSC). The copolymers obtained by this method present weight-average molecular weight down to 24.000 Daltons. All the copolymers were thermally more stable than PHB, showing less crystallinity than the initial homopolymers. These materials are good candidates to be used as biomaterials, drug release matrixes or even as PHB/PCL blends compatibilizers.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
I INTRODUÇÃO	1
II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 Sustentabilidade: uma visão contemporânea.....	3
II.2 Polímeros	4
II.3 Polímeros Biodegradáveis	8
II.4 Obtenção de novos materiais.....	10
II.5 Miscibilidade em blendas poliméricas	11
II.6 Compatibilização	15
III PARTE EXPERIMENTAL	18
III.1 Materiais.....	18
III.2 Purificação do PHB	18
III.3 Transesterificação entre PHB e PCL	18
III.4 Caracterizações do copolímero P(HB-co-CL).....	19
III.4.1 Massa molar.....	19
III.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho – IV-FT	19
III.4.3 Ressonância Magnética Nuclear: RMN- ¹ H e RMN- ¹³ C.....	20
III.4.4 Termogravimetria – TG	20
III.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	20
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
IV.1 Considerações sobre a síntese do copolímero P(HB-co-CL).....	21
IV.2 Avaliação da massa molar por GPC	26
IV.3 Análise espectroscópica	26
IV.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho, IV-FT	26
IV.3.1.1 Avaliação da ação dos catalisadores sobre o PHB e o PCL	29
IV.3.1.2 Caracterização por infravermelho dos copolímeros P(HB-co-CL).....	31
IV.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN	36

IV.4 Análise térmica	45
IV.4.1 Termogravimetria – TG.....	45
IV.4.1.1 Comportamento térmico dos homopolímeros, PHB e PCL.....	45
IV.4.1.2 Comportamento térmico dos copolímeros P(HB-co-CL).....	49
IV.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	56
IV.4.2.1 Análise das curvas de DSC de PHB e PCL.....	56
IV.4.2.2 Análise das curvas de DSC de PHB e PCL tratados nas condições de síntese.....	59
IV.4.2.3 Análise das curvas de DSC dos copolímeros P(HB-co-CL)	61
V CONCLUSÃO	66
VI SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
VII BIBLIOGRAFIA	69
APÊNDICE	77
Termodinâmica de misturas	77
Entropia de misturas binárias.....	77
Energia de misturas binárias.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da dependência de propriedade física em função da massa molar do polímero.....	5
Figura 2: Representação de uma cadeia polimérica linear (a), ramificada (b) e com ligações cruzadas (c).	6
Figura 3: Polímeros, PCL (a) e PHB (b) com seus grupos terminais.	22
Figura 4: Cisão randômica da cadeia do PHB.....	22
Figura 5: Despolimerização <i>unzipping</i> da cadeia de PCL.	23
Figura 6: Mecanismo de transesterificação entre PHB e PCL via catálise ácida.	24
Figura 7: Estruturas propostas para os copolímeros obtidos a partir da reação de transesterificação entre PHB e PCL.	25
Figura 8: Fórmulas estruturais de PCL (a) e PHB (b).....	27
Figura 9: Espectro no infravermelho do PCL e do PHB (a); ampliação do espectro na região entre 1000 e 700 cm^{-1} (b) e entre 3100 e 2800 cm^{-1} (c).	28
Figura 10: Espectros IV-FT do PCL, PHB e homopolímeros recuperados após degradação sob ação dos catalisadores.....	30
Figura 11: Espectros IV-FT do PCL nos sistemas TSA 00, SN 00 e ZR 00.....	31
Figura 12: Espectros de infravermelho dos homopolímeros e dos copolímeros ZR 50, SN 50 e TSA 50, região entre 4000 e 600 cm^{-1}	32
Figura 13: Espectros de IV-FT dos copolímeros obtidos por catálise com: (a) ácido <i>p</i> -toluenossulfônico, (b) dibutildilaurato de estanho (IV) e (c) acetilacetato de zircônio (IV).	33
Figura 14: Espectro de infravermelho dos homopolímeros e dos copolímeros ZR 50, SN 50 e TSA 50, região entre 800 e 700 cm^{-1}	35
Figura 15: Espectros de IV-FT dos copolímeros TSA 50, ZR 50, SN 50 e do PHB, obtidos na forma de filmes.	35
Figura 16: Espectros de RMN- ^{13}C (a) e RMN- ^1H (b) do PHB.....	37
Figura 17: Espectros de RMN- ^{13}C (a) e RMN- ^1H (b) do PCL.	38
Figura 18: Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros P(HB-co-CL) obtidos por catálise com ácido <i>p</i> -toluenossulfônico: TSA 20 (a); TSA 50 (b) e TSA 80 (c).	40
Figura 19: Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros obtidos por catálise com dibutildilaurato de estanho (IV): SN 20 (a) e SN 50 (b).	42
Figura 20: Espectro de RMN- ^1H do sal formado a partir do copolímero SN 80 e piridina	

solubilizado em DMSO-d ₆	43
Figura 21: Espectros de RMN- ¹ H dos copolímeros obtidos por catálise com acetilacetonato de zircônio (IV), ZR 20 (a), ZR 50 (b) e ZR 80 (c).	44
Figura 22: Curvas TG (a) e DTG (b) dos homopolímeros PHB e PCL.....	46
Figura 23: Curvas TG e DTG dos polímeros PHB (a) e PCL (b) após tratamento com ácido <i>p</i> -toluenossulfônico, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetonato de zircônio (IV).	48
Figura 24: Curvas TG (a) e DTG (b) dos copolímeros TSA 20, TSA 50 e TSA 80.	51
Figura 25: Curvas TG (a) e DTG (b) dos copolímeros SN 20, SN 50 e SN 80.	53
Figura 26: Curvas TG (a) e DTG (b) dos copolímeros ZR 20, ZR 50 e ZR 80.	55
Figura 27: Curvas DSC dos polímeros PHB e PCL. Taxa de aquecimento de 20°C.min ⁻¹	57
Figura 28: Curvas DSC dos polímeros PHB (a) e PCL (b) obtidos após a cisão das cadeias.....	60
Figura 29: Curvas DSC, sistemas catalisados por ácido <i>p</i> -toluenossulfônico.....	63
Figura 30: Curvas DSC, sistemas catalisados por dibutildilaurato de estanho (IV).	63
Figura 31: Curvas DSC, sistemas catalisados por acetilacetonato de zircônio (IV).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Denominações dos copolímeros obtidos em cada sistema catalítico.	19
Tabela 2: Absorções características de alcanos na região do infravermelho.	27
Tabela 3: Principais absorções nos espectros IV-FT de PHB e PCL.....	29
Tabela 4: Deslocamentos químicos do PHB obtidos do RMN- ¹ H da Figura 16.b.	37
Tabela 5: Deslocamentos químicos do PCL obtidos do RMN- ¹ H da Figura 17.b.....	38
Tabela 6: Composição em % molar dos copolímeros estudados. Dados obtidos por RMN- ¹ H.....	41
Tabela 7: Dados obtidos das curvas TG e DTG do PHB e do PCL.	47
Tabela 8: Dados obtidos das curvas TG e DTG do PHB e do PCL após cisão das cadeias por diferentes condições catalíticas.....	49
Tabela 9: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos sistemas catalisados com ácido <i>p</i> -toluenossulfônico.	52
Tabela 10: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos sistemas catalisados com dibutildilaurato de estanho (IV).	54
Tabela 11: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos sistemas catalisados com acetilacetato de zircônio (IV).....	56
Tabela 12: Dados obtidos das curvas DSC do PHB e do PCL.	58
Tabela 13: Dados das curvas de DSC do PHB e do PCL submetidos às condições de síntese.....	61
Tabela 14: Dados obtidos das curvas DSC dos copolímeros P(HB- <i>co</i> -CL).	64

LISTA DE SÍMBOLOS

AAZ – acetilacetato de zircônio (IV).
ABS – copolímero de acrilonitrila–butadieno–estireno.
C=O – ligação dupla entre carbono e oxigênio.
C–O – ligação simples entre carbono e oxigênio.
Cal – calorias.
CaO – óxido de cálcio.
CDCl₃ – clorofórmio deuterado.
CH₂ – grupo metileno.
CH₃ – grupo metila.
DDE – dibutildilaurato de estanho (IV).
DMA – análise dinâmico – mecânica.
DMF – dimetilformamida.
DMSO–d₆ – dimetilsulfóxido deuterado.
DSC – calorimetria exploratória diferencial.
DTG – termogravimetria derivada.
DTMA – análise termo dinâmico – mecânica.
Endo – endotérmico.
EVA – copolímero de etileno–acetato de vinila.
GPC – cromatografia de permeação em gel.
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
IPN – redes interpenetrantes.
IV–FT – infravermelho com transformada de Fourier.
J – Joule.
K – Kelvin.
LAREMAR – Laboratório de Ressonância Magnética multi–usuário.
m – massa.
min – minutos.
Mp – massa perdida.
NO – não observado.
P(HB–co–CL) – copolímero poli(3-hidroxi-butarato–co–ε–caprolactona).
PCL – poli(ε–caprolactona).
PE – polietileno.

PEO – poli(óxido de etileno).
PET – polietilenotereftalato.
PHA – pol(hidroxiacanoato).
PHB – poli(3-hidroxi butirato).
PHV – poli(hidroxi valerato).
PLA – poli(ácido láctico).
PP – polipropileno.
ppm – partes por milhão.
PPO – poli(óxido de fenileno).
PS – poliestireno.
PVC – poli(cloreto de vinila).
RMN-¹³C – ressonância magnética nuclear de carbono 13.
RMN-¹H – ressonância magnética nuclear de próton.
SBS – copolímero tribloco estireno–butadieno–estireno.
SEBS – copolímero tribloco estireno hidrogenado/butadieno/estireno.
SN 100 – sistema composto por PHB, mantido nas mesmas condições de síntese dos copolímeros usando dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisador.
SN 00 – sistema composto por PCL, mantido nas mesmas condições de síntese dos copolímeros usando dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisador.
SN 20 – copolímero obtido pela transesterificação de 20% de PHB e 80% de PCL em massa usando dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisador.
SN 50 – copolímero obtido pela transesterificação de 50% de PHB e 50% de PCL em massa usando dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisador.
SN 80 – copolímero obtido pela transesterificação de 80% de PHB e 20% de PCL em massa usando dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisador.
Tc – temperatura de cristalização.
Tg – temperatura de transição vítrea.
TG – termogravimetria.
Tf – temperatura de fusão.
TMS – Tetrametilsilano.
TSA – ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado.
TSA 00 – sistema composto por PCL, mantido nas mesmas condições de síntese dos copolímeros usando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.
TSA 100 – sistema composto por PHB, mantido nas mesmas condições de síntese dos

copolímeros usando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.

TSA 20 – copolímero obtido pela transesterificação de 20% de PHB e 80% de PCL em massa usando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.

TSA 50 – copolímero obtido pela transesterificação de 50% de PHB e 50% de PCL em massa usando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.

TSA 80 – copolímero obtido pela transesterificação de 80% de PHB e 20% de PCL em massa usando ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador.

u_{aa} – interação intermolecular entre a substância A e a substância A.

u_{ab} – interação intermolecular entre a substância A e a substância B.

u_{bb} – interação intermolecular entre a substância B e a substância B.

v – volume.

V_m – velocidade máxima de decomposição.

W – composição.

z – número de coordenação.

ZR 20 – copolímero obtido pela transesterificação de 20% de PHB e 80% de PCL em massa usando acetilacetato de Zircônio (IV) como catalisador.

ZR 00 – sistema composto por PCL, mantido nas mesmas condições de síntese dos copolímeros usando acetilacetato de Zircônio (IV) como catalisador.

ZR 100 – sistema composto por PHB, mantido nas mesmas condições de síntese dos copolímeros usando acetilacetato de Zircônio (IV) como catalisador.

ZR 50 – copolímero obtido pela transesterificação de 50% de PHB e 50% de PCL em massa usando acetilacetato de Zircônio (IV) como catalisador.

ZR 80 – copolímero obtido pela transesterificação de 80% de PHB e 20% de PCL em massa usando acetilacetato de Zircônio (IV) como catalisador.

X – cristalinidade.

χ – parâmetro de interação de Flory.

ΔG_m – variação da energia livre de Gibbs da mistura.

ΔH – variação de entalpia.

ΔH_c – variação de entalpia de cristalização.

ΔH_f – variação de entalpia de fusão.

ΔH_m – variação da entalpia da mistura.

$\Delta H^{\circ f}$ – variação de entalpia de fusão teórica obtida para o polímero 100% cristalino.

ΔS_m – variação da entropia da mistura.

k – constante de Boltzman.

I INTRODUÇÃO

Uma classe de polímeros biodegradáveis muito importante é a dos PHAs, poli(hidroxicanoatos), que se destacam pela sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e por constituírem materiais que variam de termoplásticos a elastômeros provenientes de fontes renováveis.

O polímero mais conhecido da família dos PHAs é o poli(3-hidroxiбутирато), PHB, o qual tem atraído muita atenção do setor industrial pela sua degradabilidade em ambientes aquáticos e terrestres, sendo usado como biomaterial em aplicações na medicina (ANTUNES, 2003).

As possibilidades de aplicação do PHB têm sido limitadas devido à temperatura de fusão próxima à de decomposição e pela dureza e fragilidade devido à alta cristalinidade (HOLMES, 1985).

Para contornar essas limitações de aplicação do PHB, três procedimentos principais vêm sendo adotados:

- biossíntese de copolímeros usando PHB e outros PHAs, por exemplo os copolímeros P(HB-co-HV) (HOLMES, 1985; DOI *et al.*, 1986; BLOEMBERGEN *et al.*, 1986) ou 4-hidroxiбутирато (DOI *et al.*, 1990), produzidos pela bactéria *Alcaligenes eutrophus*;
- formação de misturas de PHB com outros polímeros, como em blendas, ou adição de plastificantes de baixa massa molar. Como exemplos temos as misturas com poli(óxido de etileno) (AVELLA e MARTUSCELL, 1988), poli(álcool vinílico) (AZUMA, 1992), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (KIM E WOO, 1998) etc.;
- síntese química de copolímeros. Nesse caso, copolímeros em bloco podem ser usados como compatibilizantes em blendas poliméricas imiscíveis para

melhoria das propriedades mecânicas (REEVE *et al.*, 1993; HEUSCHEN *et al.*, 1990).

Na preparação de blendas e compósitos com o PHB, a poli(ϵ -caprolactona), PCL, tem atraído muito interesse por ser biodegradável, biocompatível, tenaz, flexível e de mais baixo custo que o PHB. Blendas entre PHB e PCL, no entanto, são imiscíveis sugerindo a introdução de um agente compatibilizante para se aumentar a miscibilidade.

Considerando o exposto, este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização do copolímero P(HB-co-CL), a partir de seus homopolímeros, PHB e PCL. Para a síntese, foram utilizados três diferentes catalisadores, ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetato de zircônio (IV), em reações de transesterificação.

O ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado foi usado anteriormente (IMPALLOMENI *et al.*, 2002) como catalisador na síntese do P(HB-co-CL) e, segundo DOBRZYNSKI e colaboradores (2001), catalisadores de estanho são bastante usados para reações de copolimerização, entretanto, compostos de zircônio vêm recebendo grande atenção devido à sua baixa toxicidade e por serem usados como iniciadores na síntese de polímeros biodegradáveis.

A caracterização dos copolímeros se deu por cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia na região do infravermelho (IV-FT), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Sustentabilidade: uma visão contemporânea

Os progressos da humanidade aumentam a qualidade e a duração da vida dos seres humanos. A contrapartida é um padrão de consumo que demanda matérias-primas, o que de certo modo pode comprometer as gerações futuras. Nesse sentido, o compromisso com essas gerações é o princípio denominado *crescimento sustentável* (PHILIPPI *et al.*, 2004). Atualmente, os critérios relacionados com o meio ambiente e a sustentabilidade têm sido particularmente enfocados como condições para que as tecnologias sejam consideradas apropriadas (FREIRE e BERALDO, 2003), assim, espera-se que esta geração e as futuras usem de forma sustentável a capacidade que os seres humanos têm de transformar os materiais.

Segundo dados do IBGE (dados relativos ao saneamento básico de 2000), são coletadas cerca de 230 mil toneladas de resíduos por dia no Brasil. Segundo PHILIPPI e colaboradores (2004), a composição aproximada do lixo domiciliar brasileiro apresenta 2,9% de plásticos e 52,5% de matéria orgânica. Levando-se em consideração a cidade de São Paulo, pode-se verificar que o perfil do lixo domiciliar vem sendo modificado com o passar dos anos. Observa-se uma enorme diminuição da parcela orgânica ao longo do tempo e um aumento significativo na parcela de plásticos. Em 1927, a quantidade de matéria orgânica representava 87,5% do total do lixo doméstico; em 2000 era da ordem de 48,2%, enquanto os percentuais de plásticos como isopor®, PET e plásticos duros e moles que representavam, em 1969, 1,9%, chegou a um total de 16,8% em 2000 (PHILIPPI *et al.*, 2004).

A indústria de polímeros, como uma das mais significativas em nível mundial, vem apresentando grande crescimento desde o século 20. Na última década do século passado, a indústria de plástico para embalagens foi uma das mais produtivas por apresentar conveniência, baixo preço e qualidade estética. Do total da produção de plásticos, 41% foi utilizado nas indústrias de embalagens, sendo, desse total, 47% na indústria de embalagens de alimentos. Esses plásticos são, em geral, poliolefinas, como polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), entre outros, e a principal matéria-prima para a produção de polímeros ainda são os combustíveis fósseis. Após o uso, esses materiais são descartados. Cerca de

40% das embalagens são praticamente eternas, o que vem levantando a questão: “o que fazer com os plásticos após seu uso?”, o que se constitui num problema ambiental de ordem mundial (SINHA RAY E BOUSMINA, 2005). O problema das embalagens é realmente uma preocupação muito grande, pois muitas delas não são consideradas resíduo seco e por isso não têm como destino a reciclagem, sendo descartadas como lixo comum.

Pelo exposto, cresce em importância a necessidade de desenvolver com urgência os polímeros verdes, os quais, segundo SINHA RAY e BOUSMINA (2005), são materiais que não envolvem o uso de componentes tóxicos ou nocivos em sua fabricação e podem ser degradados no meio-ambiente.

II.2 Polímeros

Polímeros são macromoléculas que apresentam em sua estrutura muitas unidades que se repetem, monômeros, que, dependendo de sua estrutura, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, formam diferentes tipos de materiais, com diferentes propriedades e aplicações.

Uma das formas mais comuns de classificação dos polímeros é quanto ao comportamento mecânico, sendo classificados em plásticos (materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização, sendo subdivididos em termoplásticos e termorrígidos), elastômeros (polímeros que podem se deformar no mínimo em duas vezes seu comprimento inicial, retornando rapidamente ao comprimento original quando retirado o esforço) e fibras (termoplásticos orientados).

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento das moléculas, ou seja, da massa molar. Alterações no tamanho das moléculas quando estas são muito pequenas provocam grandes mudanças em suas propriedades físicas, porém este efeito é minimizado em moléculas de massa molar elevada e, no caso dos polímeros, verifica-se que estas mudanças são muito pequenas. A Figura 1 apresenta de forma esquemática a variação de uma propriedade física com o aumento da massa molar (CANEVAROLO Jr., 2006).

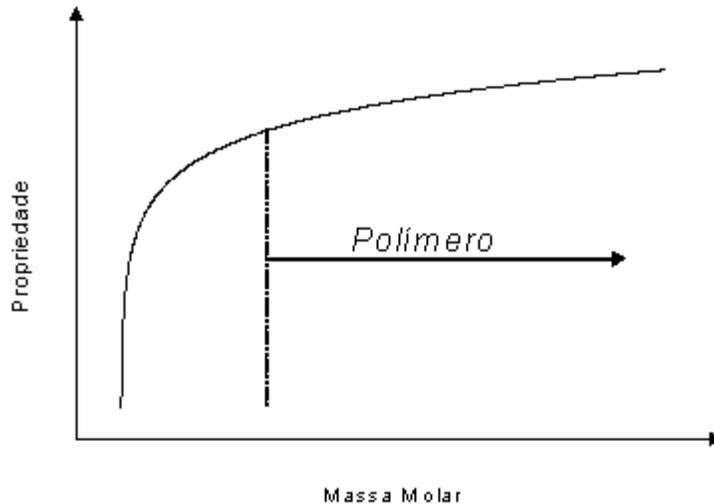


Figura 1: Representação esquemática da dependência de propriedade física em função da massa molar do polímero.

Para que seja formado um polímero é necessário que pequenas moléculas reajam entre si para formar a cadeia polimérica. Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros, apenas aqueles que são capazes de se ligar com, no mínimo, duas outras moléculas. Quando isso acontece, essas moléculas são chamadas de *monômeros* e apresentam em sua composição ou duplas ligações reativas ou, pelo menos, dois grupos funcionais reativos, apresentando funcionalidade maior ou igual a dois. Os monômeros mais comuns são bifuncionais, como o cloreto de vinila na produção do PVC.

Todos os polímeros têm longas cadeias em sua composição. Quanto às cadeias, estas podem ser lineares, ramificadas ou ainda apresentar ligações cruzadas, as quais são normalmente ligações covalentes entre as cadeias poliméricas (CAMPBELL, 1996), como mostra a Figura 2.

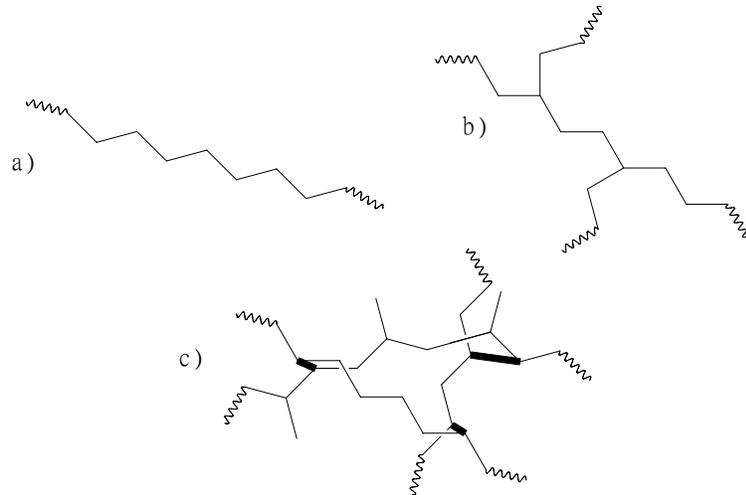


Figura 2: Representação de uma cadeia polimérica linear (a), ramificada (b) e com ligações cruzadas (c).

Segundo CAMPBELL (1996), materiais poliméricos naturais, como a madeira, são usados pelo ser humano desde a pré-história, mas foi no século XIX que houve um grande salto na utilização dos materiais poliméricos naturais, como no caso das borrachas, com o desenvolvimento do processo de vulcanização descoberto nos Estados Unidos por Charles Goodyear, em 1839 (STEVENS, 1999). Foram também desenvolvidas formas modificadas da celulose como a nitrocelulose, o acetato de celulose e a celulose reconstituída, os quais não são considerados polímeros verdadeiramente sintéticos.

O primeiro polímero desenvolvido completamente por rota sintética foi a resina termorrígida fenol-formaldeído denominada Bakelite®. Este é um polímero extremamente importante, com grande relevância comercial desde a década de 1920 até os dias atuais. Sua demanda no mercado é tamanha que, ao final do século XX eram produzidos cerca de 70 milhões de toneladas ao ano em todo mundo (CAMPBELL, 1996).

A utilização de um novo produto depende de seu custo e de suas propriedades. O custo dos polímeros é extremamente dependente do seu processo de polimerização e da disponibilidade do monômero. As matérias-primas para a produção de polímeros são divididas em três grupos (CANEVAROLO Jr., 2006):

- Produtos naturais: cujas macromoléculas são encontradas na natureza e, após algumas modificações, são usadas na produção de polímeros comerciais. Como exemplos temos: celulose, usada na produção de nitrato de celulose e acetato de celulose; borracha natural, poli(*cis*-isopreno), encontrada no látex da seringueira (*Havea brasiliensis*) como emulsão de borracha em água; óleos de soja e mamona, usados na produção de nylon 9 e nylon 11, respectivamente;
- Hulha (carvão mineral): quando submetida a uma destilação seca produz o gás de hulha, amônia, alcatrão da hulha e coque – resíduo. Do gás de hulha pode-se extrair etileno para a formação de polietileno, PE, e metano, que após oxidação forma formaldeído, matéria-prima para diversas resinas. A amônia é usada na produção de uréia e aminas, que são agentes de cura para resinas epóxi. Do alcatrão de hulha se extrai benzeno para a produção de fenol, isocianatos e estireno, usados na síntese de poliuretanos e poliestireno. Do coque se obtém acetileno, que após a reação com CaO e, a seguir com água, produz etileno que pode ser empregado na preparação de PE ou ser convertido em cloreto de vinila, matéria-prima para a síntese do PVC;
- Petróleo: é a fonte natural mais importante. De sua destilação fracionada se retira a Nafta que, após pirólise a 800°C, gera diversas frações gasosas contendo moléculas saturadas e insaturadas. As moléculas insaturadas (etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno, entre outras.) são separadas e aproveitadas para a síntese de polímeros. Praticamente toda a indústria petroquímica dos polímeros é desenvolvida com base nos seguintes monômeros: etileno, propileno e butadieno.

Uma preocupação que ganha importância é o destino dos polímeros após o seu consumo. Atualmente, três são os processos mais empregados: descarte em lixo comum, incineração e reciclagem. Com o descarte, a maioria dos plásticos se mantém inalterado por muito tempo. Sendo um material inerte e de baixa densidade, ocupa parcelas consideráveis dos aterros sanitários, esgotando rapidamente sua capacidade e diminuindo seu tempo de utilização. A incineração de resíduos plásticos produz sempre uma grande quantidade de dióxido de carbono, o que é uma preocupação

mundial, e algumas vezes gases tóxicos, que por sua vez, também contribuem para o aumento dos problemas ambientais. A reciclagem é capaz de minimizar diversos destes problemas, entretanto requer uma considerável carga de trabalho e energia para recolher os resíduos plásticos, separá-los adequadamente, prepará-los para o reprocessamento e processá-los para se obter novamente produtos compatíveis com o mercado. No caso da fabricação de embalagens, o processo de reciclagem é mais dispendioso e também leva à obtenção de produtos de qualidade inferior ao material não-reciclado (SINHA RAY E BOUSMINA, 2005).

Como já mencionado, a indústria de embalagens é bastante significativa, principalmente a de embalagens de alimentos, porém pouco aproveitada pela reciclagem. Assim, a necessidade de buscar materiais que possam suprir essa demanda, causando o menor impacto possível ao meio ambiente, é uma maneira sustentável de sanar este problema, sendo os polímeros biodegradáveis uma boa alternativa para esse fim.

II.3 Polímeros Biodegradáveis

Dentre os vários polímeros biodegradáveis, podemos citar a família dos poli(hidroxicanoatos), PHAs, poliésteres provenientes de fontes renováveis, produzidos por uma ampla variedade de microorganismos como forma de reserva intracelular de carbono e energia (ANTUNES, 2003). Entre os PHAs destaca-se o poli(3-hidroxiobutirato), PHB, que apresenta propriedades similares às do polipropileno (VOGELSANGER Jr. *et al.*, 2004), sendo, porém, mais duro e quebradiço (SINHA RAY e BOUSMINA, 2005).

O interesse no PHB vem gerando vasto desenvolvimento científico pelo seu potencial de aplicação, como em membranas (POLEY *et al.*, 2005), na preparação de copolímeros (IMPALLOMENI *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2005) e de compósitos (SINHA RAY e BOUSMINA, 2005).

O PHB é um poliéster termoplástico de origem microbiana, sintetizado por diversas bactérias (por exemplo, *Alcaligenes eutrophus* e *Rhodospirillum rubrum*) que ocorrem naturalmente no solo. Esse é, em muitos casos, o polímero que mais se aproxima de um eco-material ideal: é obtido de fontes renováveis, é facilmente biodegradado

enzimaticamente (KUMAGAI e DOI, 1992), ou em solos de compostagem, sendo ainda biorreabsorvível e biocompatível (pode ser usado em implantes médicos ou como substrato para crescimento celular) (ANTUNES e FELISBERTI, 2005; HÄBERLEIN *et al.*, 2005). Infelizmente, a exploração comercial desse polímero tem sido dificultada devido a alguns fatores, como:

- a alta cristalinidade: sua temperatura de fusão é da ordem de 177°C e a degradação térmica se inicia a cerca de 200°C, implicando em uma estreita janela de processamento termoplástico;
- sua morfologia de fase cristalina e a cristalização secundária que ocorre após o processamento levam a um material com pobres propriedades mecânicas;
- filmes são obtidos na forma inelástica, quebradiços e opacos;
- a velocidade de biodegradação se dá a uma taxa muito alta para algumas das potenciais aplicações;
- os custos de produção e de processamento muito altos quando comparado a polímeros “commodities” como polietileno ou polipropileno, os quais são obtidos de fontes de carbono fósseis.

Estudos para a formação de oligômeros de PHB para a síntese de copolímeros vêm sendo realizados com sucesso (SPITALSKÝ *et al.*, 2006). Exemplos bem sucedidos utilizando o PHB como constituinte são os copolímeros biodegradáveis multibloco de PHB/PEG (ZHAO *et al.*, 2005).

Outro polímero de interesse é a poli(ϵ -caprolactona), PCL, um membro sintético da família dos poliésteres alifáticos, em especial devido à sua biodegradabilidade (ODA *et al.*, 1995) e biocompatibilidade (BALLISTRERI *et al.*, 2003). Essas características fazem do PCL uma boa opção para o desenvolvimento de materiais com o PHB na forma de blendas ou copolímeros, resultando em materiais de mais baixo custo e ao mesmo tempo mantendo propriedades importantes (ANTUNES, 2003).

O PCL é um polímero semicristalino, tenaz e flexível, possui baixa Tg (entre - 60 e - 70°C) e funde-se a cerca de 60°C, apresentando boas propriedades mecânicas e grande potencial para uso como biomaterial. Sua biocompatibilidade permite aplicações nos campos biomédico e farmacêutico. Por exemplo, sua alta

permeabilidade a drogas tem permitido testes em sistemas de liberação controlada de fármacos. O PCL apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos comuns e pode ser degradado enzimaticamente, sendo que sua degradação *in vivo* é mais lenta que a do PHB (BALLISTRERI *et al.*, 2003).

Diversos estudos sobre as propriedades de blendas PHB/PCL vêm sendo realizados para possibilitar sua aplicação (ROSA *et al.*, 2000; VOGELSANGER *et al.*, 2003; VOGELSANGER *et al.*, 2004; ANTUNES e FELISBERTI, 2005; DUARTE *et al.*, 2006). A obtenção de blendas por mistura no estado fundido se mostrou uma maneira eficiente de processamento, sem que o PHB seja consideravelmente degradado, gerando blendas imiscíveis com uma composição de PCL variando de 5 a 30% em massa (ANTUNES e FELISBERTI, 2005). Segundo LA CARA e colaboradores (2003), blendas de PHB/PCL apresentam boa biodegradabilidade e, devido à biocompatibilidade dos seus componentes, podem também ser aproveitadas na área médica.

II.4 Obtenção de novos materiais

O investimento no desenvolvimento de novos polímeros é alto e demanda muito tempo. Uma alternativa importante é a modificação de polímeros já existentes e conhecidos, podendo-se utilizar para tal as técnicas de copolimerização e blendagem.

A copolimerização é uma técnica bastante conhecida, em que dois ou mais monômeros são polimerizados simultaneamente. Num copolímero, mais de um mero diferente compõe a cadeia polimérica. Segundo CANEVAROLO Jr. (2006), em função da distribuição dos meros na cadeia, os copolímeros são divididos em:

- aleatórios: quando não há uma seqüência definida da disposição dos diferentes meros (copolímero de etileno–acetato de vinila - EVA);
- alternados: os diferentes meros se dispõem de maneira alternada (copolímero de anidrido maleico-estireno);
- bloco: quando há formação de grandes seqüências de um mero que se alterna com grandes seqüências do outro mero (copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno - SBS);
- enxertado (ou grafitizado): quando sobre a cadeia de um homopolímero se liga,

por ligação covalente, outra cadeia polimérica (copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno - ABS).

Catalisadores de estanho são bastante usados para reações de copolimerização, entretanto, compostos de zircônio vêm recebendo grande atenção devido à sua baixa toxicidade e por serem usados como iniciadores na síntese de polímeros biodegradáveis. De acordo com DOBRZYNSKI (2001), o acetilacetonato de zircônio (IV) é cerca de 10 a 20 vezes menos tóxico quando comparado a organoestanhos.

A outra técnica, também bastante utilizada é o desenvolvimento de blendas poliméricas, ou seja, a mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros (UTRACKI, 1989). Uma das principais vantagens da blendagem é a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas, possibilitando a combinação das propriedades dos homopolímeros constituintes, o que demanda menos tempo, tornando seu processo de preparação menos dispendioso. A miscibilidade entre os componentes é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento das blendas poliméricas, por isso é necessário entender os fatores termodinâmicos que favorecem ou não a separação de fases num sistema, o que torna possível verificar se os componentes de uma mistura são miscíveis.

O PHB é miscível com diversos polímeros, incluindo o poli (óxido de etileno), PEO (CHEE *et al.*, 2002), a poli (epicloridrina), PECH (PAGLIA *et al.*, 1993) e o poli(acetato de vinila), PVAc (SHARMA E RAY, 1995).

II.5 Miscibilidade em blendas poliméricas

Segundo a definição adotada por STEVENS (1999), blendas poliméricas são quaisquer misturas de dois ou mais diferentes polímeros ou copolímeros que não estão interagindo por ligação covalente. A mistura de polímeros tem como objetivo minimizar as limitações dos polímeros puros, como por exemplo a fragilidade do poliestireno (PS), a baixa flexibilidade do poli(cloreto de vinila) (PVC) ou a baixa processabilidade do poli(óxido de fenileno) (PPO). Para sua preparação, as blendas são obtidas por três métodos principais: mistura mecânica, dissolução em co-solvente (*casting*) e polimerização *in situ* (STEVENS, 1999).

Entre as propriedades que podem ser modificadas através da obtenção de blendas estão a processabilidade, as propriedades mecânicas e térmicas, a estabilidade nas condições de processamento e utilização etc. (SILVA, 1995). As principais interações intermoleculares que se observam entre os componentes das blendas são: ligações de hidrogênio, interações envolvendo elétrons π , interações iônicas e dipolares, interações em complexos de transferência de carga e interações intramoleculares repulsivas (COWIE, 1986; DANILIUC *et al.*, 1992; POMPOSO *et al.*, 1993; BUTZBACH e WENDORFF, 1991). Essas interações são importantes para explicar porque algumas blendas são miscíveis e outras não. Apesar do grande número de blendas disponíveis no mercado, na grande maioria dos casos os pares poliméricos constituintes são imiscíveis.

Blendas miscíveis se caracterizam por apresentar uma única fase no estado amorfo e, em consequência, apenas uma temperatura de transição vítrea, T_g , intermediária às T_g 's dos polímeros constituintes. As blendas imiscíveis, ao contrário, são aquelas com mais de uma fase, que guardam características dos componentes puros e, em caso de imiscibilidade completa, mostram as transições características de cada componente. Podem ainda ser identificados sistemas poliméricos multicomponentes que apresentam alguma interação e são denominados "parcialmente miscíveis".

A miscibilidade termodinâmica entre polímeros é determinada por um balanço das contribuições entálpicas e entrópicas à energia livre de mistura. Enquanto para pequenas moléculas a entropia é suficientemente alta para permitir miscibilidade, para as longas cadeias poliméricas a entropia é quase zero, fazendo com que a entalpia seja decisiva na determinação da miscibilidade (BONNER e HOPE, 1993). A variação na energia livre de mistura (ΔG_m) é dada pela Equação 1;

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Eq. 1}),$$

em que H_m e S_m são a entalpia e a entropia de mistura do sistema, respectivamente, e T a temperatura absoluta. Para uma mistura espontânea, e miscibilidade completa, ΔG_m deve ser negativa:

$$\Delta H - T\Delta S < zero .$$

Isto implica que a miscibilidade espontânea ocorre apenas quando a mistura é exotérmica ($\Delta H < 0$), enquanto a miscibilidade em misturas endotérmicas só é possível a altas temperaturas (BONNER e HOPE, 1993). Misturas exotérmicas, originando blendas miscíveis, são obtidas quando ocorrem interações específicas entre os polímeros e alguns exemplos incluem: poli(fluoreto de vinilideno) e poli(metacrilato de metila) – interações por ligação de hidrogênio; poliestireno/ácido sulfônico e poli(acrilato de etila) – interações iônicas; poli(cloreto de vinila) e poli(metacrilato de metila) – interações dipolo-dipolo etc (COWIE, 1986).

A entropia sempre favorece a mistura, porém as interações energéticas entre as espécies podem ser favoráveis ou não, ocasionando a separação de fases no sistema (RUBINSTEIN e COLBY, 2003). Assim as interações entre os polímeros podem favorecer a formação de blendas miscíveis, desde que esta seja exotérmica ou atérmica. Dados sobre as interações energéticas de um sistema binário estão descritas no Apêndice I. Um parâmetro importante que mede a interação dos componentes de uma blenda é o parâmetro de interação de Flory, χ , definido conforme a Equação 2:

$$\chi \equiv \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{BB} - u_{AA})}{kT} \quad (\text{Eq. 2}),$$

em que u_{AA} , u_{AB} e u_{BB} representam a energia de mistura em termos dos três pares relacionados de interações energéticas entre os sítios adjacentes ocupados pelas espécies A e B de uma mistura binária, Z é o número de coordenação de cada sítio, k e T são a constante de Boltzman e a temperatura absoluta, respectivamente. O parâmetro de interação de Flory, χ , é adimensional e mede a diferença das forças de interação entre os componentes da mistura, comparando-as com as mesmas espécies no estado puro (RUBINSTEIN e COLBY, 2003). Esse parâmetro pode ser determinado por diversas técnicas como cromatografia gasosa inversa, espalhamento de raios-X (CANEVAROLO Jr., 2004) e depressão do ponto de fusão (AVELLA e MARTUSCELLI, 1988).

Dependendo do sinal do parâmetro de interação de Flory, é possível prever sobre a miscibilidade de blendas. Se a atração entre as espécies é maior que entre os componentes separadamente, $\chi < 0$, misturas de apenas uma fase são favorecidas em todas as composições. Frequentemente, ocorre a repulsão entre as espécies dentro de um sistema, e o parâmetro de interação de Flory é positivo, favorecendo assim a separação de fases (RUBINSTEIN e COLBY, 2003).

A miscibilidade entre os componentes de uma blenda pode ser avaliada por uma série de técnicas, como: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA), microscopias ótica e eletrônica de varredura (MEV) (CANEVAROLO Jr., 2004), medidas de relaxação dielétrica, métodos dilatométricos, espalhamento de nêutrons, IV, RMN, ensaios mecânicos (SILVA, 1995) ou mesmo por espectroscopia de aniquilação de pósitrons (RIBEIRO e SILVA *et al.*, 2003). Para os polímeros semicristalinos, a miscibilidade pode ainda ser avaliada pela depressão do ponto de fusão (AVELLA e MARTUSCELLI, 1988). Nenhuma dessas técnicas é conclusiva isoladamente, por isso são frequentemente utilizadas em conjunto.

A técnica de DSC é muito popular e bastante utilizada na determinação de miscibilidade por permitir a caracterização das transições térmicas em materiais poliméricos. Por DSC é possível determinar a transição vítrea (T_g), a temperatura e a entalpia de fusão (T_f e ΔH_f), a temperatura e a entalpia de cristalização (T_c e ΔH_c) etc. A miscibilidade das blendas pode ser facilmente verificada pela análise da T_g da mistura em comparação com as T_g 's dos componentes puros. Como citado anteriormente, blendas miscíveis apresentam uma única T_g intermediária às dos componentes puros. Já nas blendas completamente imiscíveis são observadas as duas T_g 's dos componentes individuais. A ocorrência de diversos graus de mistura torna-se evidente pelo alargamento da faixa de temperatura em que ocorre a T_g (AKCELRUD, 2007). A análise dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA) é uma das técnicas mais poderosas na avaliação da miscibilidade em blendas poliméricas. As propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais são definidas a partir do comportamento do material frente à deformação ou à aplicação de uma tensão oscilatória de pequena amplitude. Por essa técnica é possível determinar os processos de relaxação e suas temperaturas (T_g , T_f etc.), determinar tempos de cura e ponto de

gel, estudar a cinética de reações, realizar ensaios de fadiga etc. Uma das vantagens do DMA é ser cerca de 100 vezes mais sensível que o DSC na determinação de transições de fase (SILVA, 1995).

As blendas imiscíveis formam a grande maioria dos sistemas, como é o caso das blendas PHB/PCL (CHEE *et al*, 2002; ANTUNES e FELISBERTI, 2005) e PHB/PLA (ZANG L. *et al.*, 1996). Entre as blendas imiscíveis há um subgrupo cujas propriedades e morfologia são ainda controladas por compatibilização. O termo *compatibilidade* indica que o material apresenta um apreciável valor comercial (UTRACKI, 1989). Blendas imiscíveis e incompatíveis possuem propriedades mecânicas insatisfatórias e, geralmente, precisam ser compatibilizadas pela adição de agentes compatibilizantes.

II.6 Compatibilização

Na compatibilização ocorre um abaixamento da tensão interfacial, resultando em adesão entre as fases e melhora nas propriedades (UTRACKI, 1989). As blendas compatíveis são misturas poliméricas atrativas do ponto de vista comercial por possuírem melhores propriedades físicas que os constituintes individuais, podendo, inclusive, apresentar mais de uma fase (UTRACKI, 1989).

A variação da morfologia com as condições de processamento e a separação de fases devido ao envelhecimento são duas características das blendas que inibem a sua penetração no mercado. O setor industrial procura materiais que suportem variabilidade de processamento, de manuseio e de estocagem. Uma solução é utilizar blendas miscíveis que, no entanto, além de raras, geralmente requerem modificadores de impacto. O caminho mais utilizado para a obtenção de blendas estáveis e reprodutíveis tem sido a estabilização das fases de blendas imiscíveis por meio de compatibilização. Com a compatibilização há um aumento na adesão entre as fases e, conseqüentemente, uma melhora nas propriedades mecânicas. Segundo UTRACKI (1989), os métodos de compatibilização podem ser divididos em três categorias:

- compatibilização mecânica: a intenção é desenvolver morfologia em estado de não-equilíbrio que seja relativamente estável e reprodutível;
- compatibilização física: é o método mais conhecido e inclui a modificação da estrutura polimérica para aumentar a miscibilidade e a adição de agentes

compatibilizantes para aumentar a adesão entre as fases;

- compatibilização química: neste caso, é essencial que ocorra uma reação química como na formação de uma rede polimérica interpenetrante (IPN) ou semi-interpenetrante (semi-IPN), na reticulação e no processamento reativo. As compatibilizações por meio de IPN's e de processamento reativo têm se tornado uma importante ramificação da ciência dos polímeros.

Historicamente, o método mais popular de compatibilização tem sido a adição de um terceiro componente polimérico aos dois polímeros imiscíveis. Em muitos casos, esse compatibilizante é um copolímero em bloco ou enxertado. Como o que se procura é a miscibilidade, não é necessário que o copolímero tenha segmentos da cadeia idênticos aos dos polímeros principais, no entanto essa abordagem tem sido freqüentemente utilizada. O copolímero compatibilizante deve ser composto por segmentos que apresentem interações específicas com os polímeros constituintes da blenda (UTRACKI, 1998). SRINIVASAN e GUPTA (1994) relataram o efeito compatibilizante do copolímero tribloco estireno hidrogenado/butadieno/estireno (SEBS) em blendas polipropileno/policarbonato.

Como forma de aumentar a empregabilidade do PHB diminuindo seu custo de produção, a formação de blendas é uma alternativa interessante e, dependendo dos constituintes, um caminho viável para a produção de novos materiais. A blenda PHB/PCL é imiscível (LA CARA *et al.*, 2003; VOGELSANGER *et al.*, 2003; ANTUNES e FELISBERTI, 2005), por isso, a utilização de um agente compatibilizante é uma boa estratégia para melhorar suas propriedades. O copolímero P(HB-co-CL) é um material que, além de manter diversas características dos homopolímeros, aumenta a miscibilidade da blenda PHB/PCL (KIM e WOO, 1998). Essa blenda, devido à sua boa degradabilidade, é um material com grande potencial de aplicação em embalagens e, graças à biocompatibilidade de seus componentes, também pode ser usada na área biomédica (LA CARA *et al.*, 2003).

IMPALLOMENI e colaboradores (2002) sintetizaram com sucesso o copolímero poli(3-hidroxibutirato-co- ϵ -caprolactona), P(HB-co-CL), por transesterificação via catálise ácida, usando o ácido *p*-toluenossulfônico, produzindo um material com possibilidade de emprego na indústria biomédica e que pode também, dependendo do

tamanho das cadeias do copolímero, ser usado como compatibilizante. No trabalho de KIM e WOO (1998) foram obtidas blendas PHB/PCL parcialmente miscíveis usando copolímeros de PHB/PCL como compatibilizante.

III PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Materiais

Os homopolímeros utilizados foram PHB, Mw 274.000 Daltons, fornecido pela PHB Industrial (São Paulo-Brasil), e o PCL, Mn de 80.000 Daltons, adquirido junto à Sigma-Aldrich (St. Louis, MO-USA). Os solventes dicloroetano, tolueno, clorofórmio, éter de petróleo e etanol (todos de grau analítico), fornecidos pela Synth (Diadema-Brasil), e os catalisadores ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado, fornecido pela Cromoline (Diadema – Brasil), dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetato de zircônio (IV), fornecidos pela Sigma-Aldrich (St. Louis, MO-USA), foram utilizados sem prévia purificação.

III.2 Purificação do PHB

O homopolímero foi dissolvido em clorofórmio na concentração de 5% (m/v), mantido sob refluxo durante 45 min, filtrado e precipitado em éter de petróleo na proporção 1:5 (v/v) sob agitação. Este procedimento foi realizado duas vezes. O material obtido foi então filtrado, seco a vácuo e mantido em estufa a 50°C por 24h.

III.3 Transesterificação entre PHB e PCL

A rota sintética empregada na transesterificação entre PHB e PCL, para a síntese do copolímero P(HB-co-CL), foi baseada no método descrito por IMPALLOMENI e colaboradores (2002). Os homopolímeros foram dissolvidos, na presença do catalisador, numa mistura 3:1 (v/v) de tolueno:dicloroetano, num balão volumétrico de duas bocas, e mantidos sob refluxo por 8 h sob atmosfera inerte de Argônio. Em seguida, foi adaptado um Dean-Stark e o sistema foi destilado durante 4 h sob atmosfera de Argônio. A massa total de PHB e PCL foi de 2 g, respeitando-se as seguintes proporções: 0, 20, 50, 80 e 100% de PHB. Os catalisadores ácido *p*-toluenossulfônico e acetilacetato de zircônio (IV), foram adicionados a 5% em massa e o dibutildilaurato de estanho (IV) a 2,5%. O produto obtido foi mantido em estufa a 40°C por 24 h para a evaporação do solvente. Os copolímeros foram recuperados por dissolução em clorofórmio seguida de precipitação em etanol, sendo então filtrados a vácuo e secos em estufa por 24 h. Esse processo foi realizado duas

vezes ao todo. A Tabela 1 apresenta as denominações usadas para os copolímeros obtidos em cada sistema catalítico em estudo.

Tabela 1: Denominações dos copolímeros obtidos em cada sistema catalítico.

Material de partida		Sistema catalítico		
PBH / %	PCL / %	TSA ^a	AAZ ^b	DDE ^c
100	0	TSA 100	ZR 100	SN 100
80	20	TSA 80	ZR 80	SN 80
50	50	TSA 50	ZR 50	SN 50
20	80	TSA 20	ZR 20	SN 20
0	100	TSA 00	ZR 00	SN 00

^a TSA = ácido *p*-toluenossulfônico; ^b AAZ = acetilacetato de zircônio (IV); ^c DDE = dibutildilaurato de estanho (IV).

III.4 Caracterizações do copolímero P(HB-co-CL)

III.4.1 Massa molar

As análises de GPC foram realizadas no Departamento de Química da UNICAMP em um equipamento Waters (bomba Waters 510 e um refratômetro diferencial como detector, dotado de um forno para colunas). A coluna foi mantida a 85°C, enquanto a temperatura do detector foi de 50°C. A vazão utilizada foi de 1mL.min⁻¹, usando um conjunto de três colunas Waters Styragel 10⁴, 10⁵ e 10⁶ Å, com 7,8 x 300 mm, recheadas com poliestireno-divinilbenzeno, capazes de separar amostras entre 10⁴ a 10⁶ Daltons. Foi usado ainda um conjunto de padrões monodispersos de polioxietileno e dimetilformamida (DMF) como fase móvel.

III.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho – IV-FT

Os espectros na região do infravermelho (IV-FT) foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando o espectrômetro Spectrum GX da Perkin-Elmer, a partir de amostras depositadas em placas de KBr após dissolução em clorofórmio. Os espectros de IV-FT foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 16 acumulações por espectro.

III.4.3 Ressonância Magnética Nuclear: RMN-¹H e RMN-¹³C

Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética multi-usuário, LAREMAR, do Departamento de Química da UFMG, no espectrômetro Bruker 200 MHz, a 300 K, utilizando clorofórmio deuterado como solvente, a uma concentração de 30 mg.mL⁻¹, e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.-

III.4.4 Termogravimetria – TG

As curvas TG foram obtidas no Departamento de Engenharia Química da UFMG, em um termoanalisador TGA-50 da Shimadzu. Amostras de massa entre 4 e 10 mg foram aquecidas de 25 a 600°C, a uma taxa de 20°C.min⁻¹, sob vazão de nitrogênio a 50 mL.min⁻¹.

III.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As curvas de DSC foram obtidas no Departamento de Engenharia Química da UFMG, utilizando o termoanalisador DSC-50 da Shimadzu, sob vazão de hélio a 70 mL.min⁻¹. Para os copolímeros foi usado o seguinte programa de temperatura: aquecimento de 25 a 190°C a 20°C.min⁻¹; isoterma de 2 min, resfriamento de 190 a -100°C a uma taxa de 40°C.min⁻¹; isoterma de 5 min e, então, aquecimento até 190°C a 20°C.min⁻¹. Para os homopolímeros, o programa foi o seguinte: aquecimento de 25 a 200°C a 20°C.min⁻¹; isoterma de 2 min; resfriamento de 200 a -100°C a uma taxa de 40°C.min⁻¹, isoterma de 2 min e, então, aquecimento até 200°C a 20°C.min⁻¹.

A partir da segunda corrida de aquecimento foram obtidos os valores das temperaturas de fusão, T_f, e de transição vítrea, T_g, e foi avaliada a cristalinidade dos sistemas investigados.

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Considerações sobre a síntese do copolímero P(HB-co-CL)

A rota sintética empregada na transesterificação entre PHB e PCL, para a síntese dos copolímeros, foi baseada no método de IMPALLOMENI e colaboradores (2002). Os homopolímeros foram dissolvidos numa mistura tolueno:dicloroetano a 3:1 (v/v), em um balão volumétrico de duas bocas, e mantidos sob refluxo por 8 h sob atmosfera inerte de argônio. Em seguida, foi adaptado um Dean-Stark e o sistema foi destilado durante 4 h ainda sob atmosfera de argônio. A massa total de PHB e PCL foi de 2 g, respeitando as seguintes proporções: 20, 50 e 80% em massa de PHB em três diferentes condições catalíticas: usando ácido *p*-toluenossulfônico, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetonato de zircônio (IV), como catalisadores.

O método apresentado acima aponta a necessidade de dois estágios de síntese: no primeiro, a etapa de refluxo, ocorrem simultaneamente a hidrólise e a transesterificação dos homopolímeros; no segundo estágio, destilação com Dean Stark, há a retirada de água do sistema, o que favorece a transesterificação pelo deslocamento do equilíbrio da reação para a formação dos ésteres.

IMPALLOMENI e colaboradores (2002) ressaltam que a reação de transesterificação ocorre por ataque nucleofílico, catalisado por ácido, do grupo hidroxila terminal à ligação éster. A presença de água no sistema é de extrema importância no primeiro estágio, pois favorece a cisão (degradação) das cadeias tanto do PHB quanto do PCL. Caso a quebra das cadeias não ocorresse, a concentração dos grupos terminais hidroxilados seria tão pequena a ponto de não ocorrer a transesterificação. Como mostra a Figura 3, os grupos terminais presentes no PHB e no PCL são o grupo carboxílico e a hidroxila (ANTUNES, 2003; HÄBERLEIN *et al.*, 2005; SPITALSKÝ *et al.*, 2006; ABOU-ZEID *et al.*, 2001).

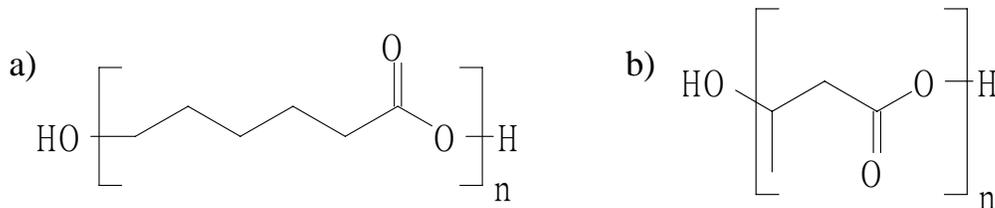


Figura 3: Polímeros, PCL (a) e PHB (b) com seus grupos terminais.

A degradação dos homopolímeros em diversos meios tem sido tema de constante discussão (PERSENAIRE *et al.*, 2001; ABOU-ZEID *et al.*, 2001; AOYAGI *et al.*, 2002; TSUJI e SUZUYOSHI, 2002; SIVALINGAM e MADRAS, 2003; SIVALINGAM *et al.*, 2004; TSUJI *et al.*, 2005). Para o PHB verifica-se que a principal forma de degradação térmica se dá por cisão randômica de cadeia (AOYAGI *et al.*, 2002). Esse mecanismo é bem conhecido quando ésteres apresentam grupos alquila que apresentam hidrogênios em posição β em relação à carbonila, os quais são suscetíveis à pirólise, formando o ácido correspondente e uma olefina por meio de um mecanismo de eliminação que envolve um estado de transição cíclico com seis membros (PERSENAIRE *et al.*, 2001). Esse mecanismo é mostrado na Figura 4.

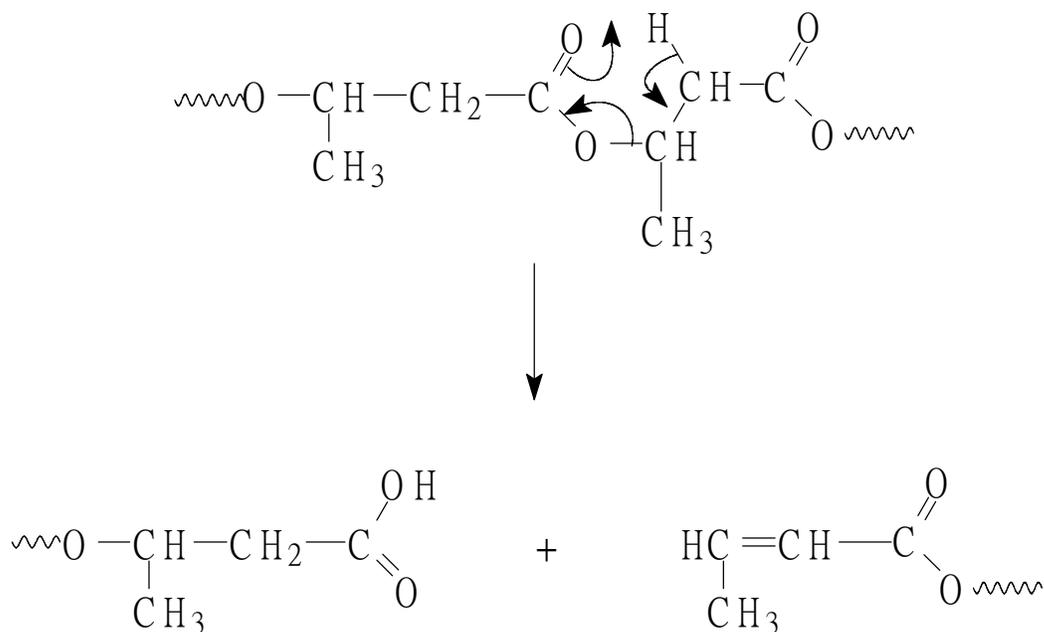


Figura 4: Cisão randômica da cadeia do PHB.

Já a degradação do PCL ocorre por despolimerização a partir do grupo terminal (AOYAGI *et al.*, 2002), podendo ocorrer também pelo mecanismo de cisão randômica

(PERSENAIRE *et al.*, 2001). Mais de 90% do polímero é hidrolisado a oligômeros solúveis em meio aquoso em temperaturas variando de 300 a 370°C. (TSUJI *et al.*, 2005). O mecanismo de despolimerização a partir da hidroxila terminal (PERSENAIRE *et al.*, 2001) é mostrado na Figura 5.

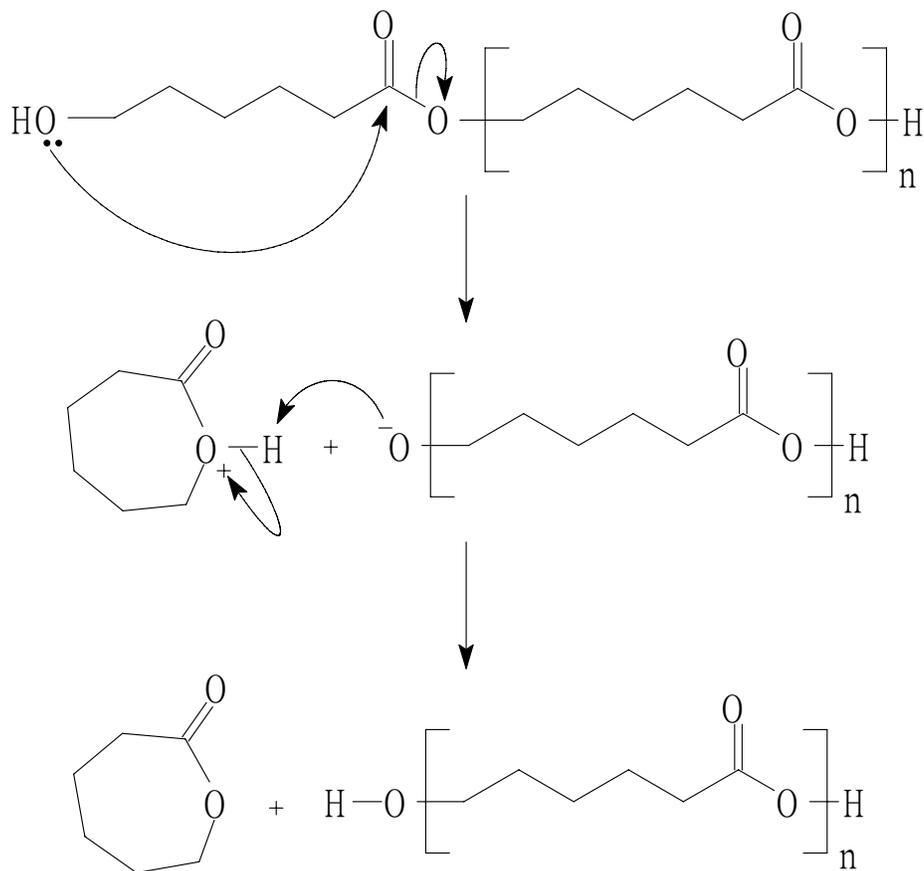


Figura 5: Despolimerização *unzipping* da cadeia de PCL.

Na reação de transesterificação entre PHB e PCL para a síntese do copolímero P(HB-*co*-CL), IMPALLOMENI e colaboradores (2002) propõem um ataque nucleofílico da hidroxila terminal à carbonila do éster presente nos homopolímeros, quando a síntese ocorre na presença de um catalisador ácido. No mecanismo de esterificação catalisado por ácido, a carbonila do éster é protonada pelo catalisador, tornando o carbono da carbonila mais eletrofílico por fazer do oxigênio da carbonila um bom receptor de elétrons (LONDON, 2002). A Figura 6 mostra o ataque nucleofílico da hidroxila terminal do PCL a um grupo carbonila do PHB.

Como tanto o PHB quanto o PCL possuem um grupo hidroxila terminal e ligações éster em sua cadeia, por isso ambos os homopolímeros podem promover ou sofrer um ataque nucleofílico e, como tal, formar mais de um tipo de copolímero. A Figura 7 mostra os possíveis copolímeros formados durante a reação de transesterificação.

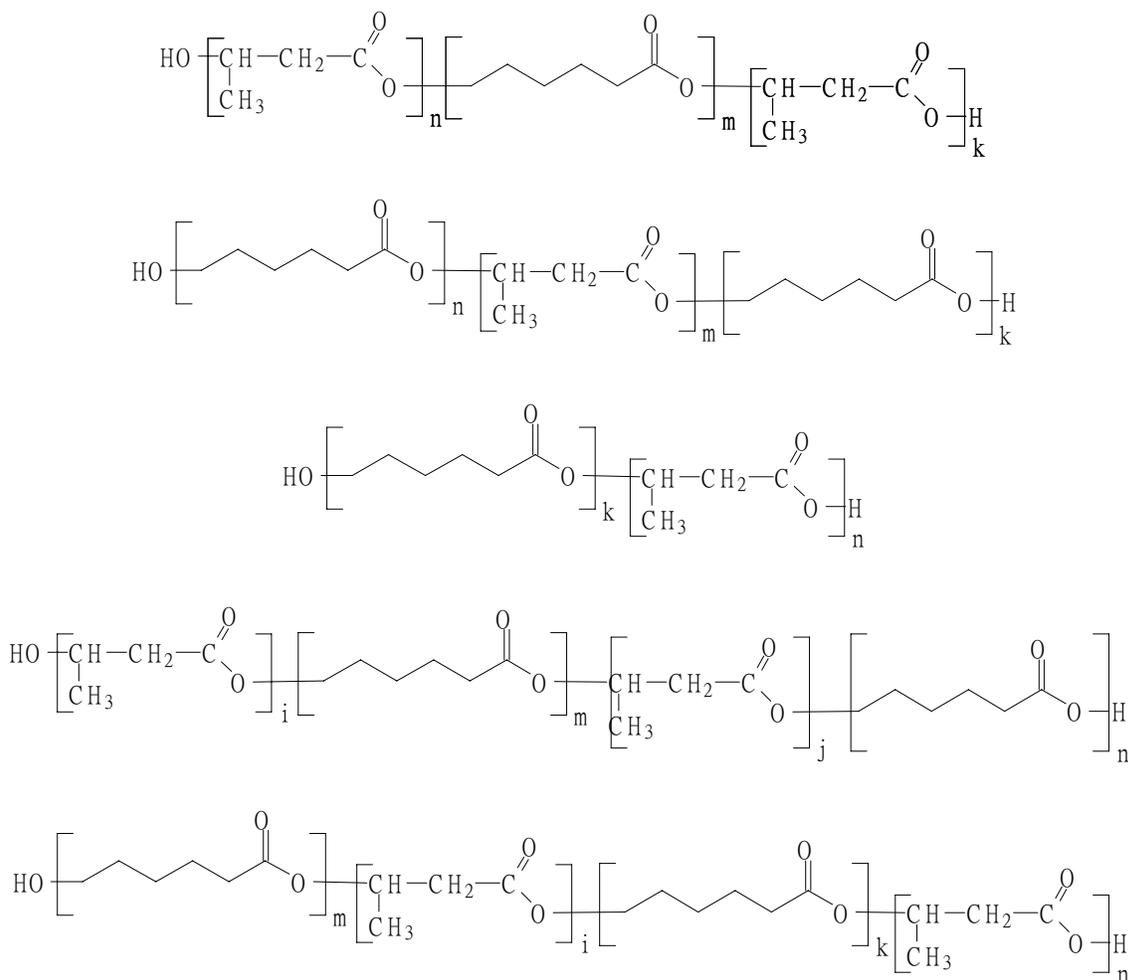


Figura 7: Estruturas propostas para os copolímeros obtidos a partir da reação de transesterificação entre PHB e PCL.

Segundo SIVALINGAM e MADRAS (2002), a degradação térmica ocorre por dois processos distintos, por cisão aleatória de cadeias e por despolimerização a partir do grupo terminal, em solução e no *bulk* do material, respectivamente. Assim, devido aos dois processos conhecidos de rompimento das cadeias de PCL, é possível supor que os segmentos formados durante a transesterificação são de tamanhos variados, chegando a monômeros, o que implica na incorporação de pequenos grupos PCL a grandes segmentos PHB, o que possivelmente leva à formação de copolímeros aleatórios, com baixa incorporação de PCL, evidenciando a necessidade de maiores

quantidades de PCL para que se consigam grandes segmentos desse homopolímero na cadeia do copolímero. Esse comportamento foi verificado na síntese catalisada pelo ácido *p*-toluenossulfônico, que teve sua composição final calculada a partir dos dados obtidos do espectro de RMN-¹H.

IV.2 Avaliação da massa molar por GPC-

A avaliação da massa molar dos copolímeros sintetizados em todas as condições de catálise foi realizada por cromatografia por permeação em gel (GPC), usando dimetilformamida como fase móvel. Apesar dos copolímeros serem pouco solúveis nesse solvente, resultando em sinais de baixa intensidade, foi possível verificar que os materiais obtidos, em todas as concentrações, apresentam massa molar abaixo de 24.000 Daltons, que é o limite inferior de detecção das colunas disponíveis na UNICAMP. Isso mostra que todos os produtos formados, em todos os sistemas, sofreram redução de cadeia, comprovando a ação dos catalisadores na cisão das cadeias dos homopolímeros. Infelizmente, devido à falta de colunas adequadas, não foi possível determinar a massa molar e a polidispersão dos copolímeros sintetizados.

IV.3 Análise espectroscópica

IV.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho, IV-FT

Os polímeros, apesar de se tratarem de moléculas com um grande número de átomos, apresentam espectros na região do infravermelho relativamente simples, uma vez que as funções orgânicas presentes nos meros se repetem por toda a cadeia, tornando fácil a identificação desses grupos, porém, aumentando bastante a dificuldade de determinação dos grupos funcionais terminais.

Absorções próximas a 3000 cm^{-1} são características de estiramento de alcanos. Carbonos do tipo sp^3 , segundo PAVIA e colaboradores (1996), apresentam absorção em valores menores que 3000 cm^{-1} e movimentos de deformação tipo *rocking*, associados a quatro ou mais grupos CH_2 presentes em uma cadeia aberta, ocorrem a cerca de 720 cm^{-1} . No caso dos homopolímeros utilizados nesse trabalho, PHB e PCL, ambos apresentam em sua estrutura grupos metileno, sendo que aparecem em uma seqüência de cinco unidades no PCL. Acredita-se que a banda característica do PCL em 733 cm^{-1} , seja referente à deformação tipo *rocking*. Para entender as possíveis

ligações ativas no infravermelho, na Figura 8 são apresentadas as fórmulas estruturais de ambos os homopolímeros e na Tabela 2 são listadas as principais absorções dos alcanos (PAVIA *et al.*, 1996).

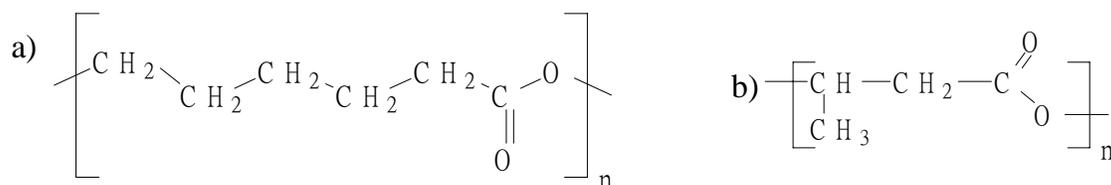


Figura 8: Fórmulas estruturais de PCL (a) e PHB (b).

Tabela 2: Absorções características de alcanos na região do infravermelho.

Grupo	Estiramento / cm^{-1}		Deformação / cm^{-1}
	Simétrico	Assimétrico	
Metila	2962	2872	1375
Metileno	2926	2853	1465
Metino	2890 (muito fraca)		-----

PHB e PCL foram caracterizados por infravermelho e os espectros são mostrados na Figura 9. Devido às semelhanças estruturais (ver Figura 8), verifica-se que ambos apresentam espectros parecidos quanto à incidência dos picos, porém com larguras e intensidades bastante diferentes em algumas absorções. A região entre 1000 e 1300 cm^{-1} apresenta uma grande quantidade de picos referentes à deformação de alcanos e estiramento das ligações carbono-oxigênio, o que é esperado em espectros de poliésteres.

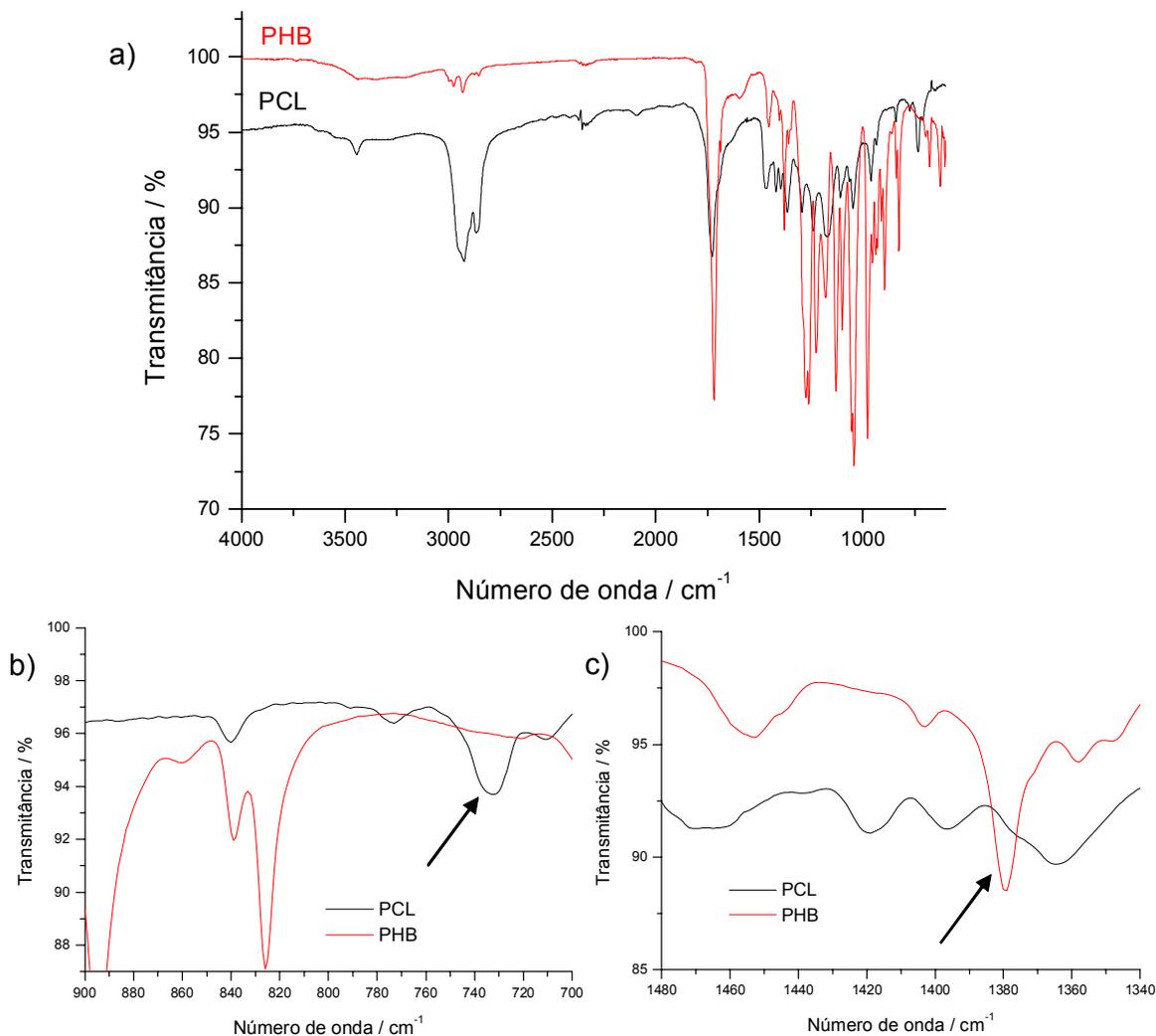


Figura 9: Espectro no infravermelho do PCL e do PHB (a); ampliação do espectro na região entre 1000 e 700 cm^{-1} (b) e entre 3100 e 2800 cm^{-1} (c).

A Tabela 3 mostra os principais picos de absorção para os homopolímeros de partida PHB e PCL. Por se tratarem de ésteres com cadeia saturada, as absorções relativas ao estiramento da carbonila no PHB e no PCL ocorrem em números de onda muito próximos, 1724 e 1725 cm^{-1} , respectivamente. Uma diferença evidente entre os espectros de PHB e PCL é a presença, no primeiro, da banda típica de deformação angular do grupo CH_3 a 1380 cm^{-1} ; para o segundo, a banda característica é aquela a cerca de 733 cm^{-1} que se refere a longos segmentos de grupos metilênicos.

Tabela 3: Principais absorções nos espectros IV-FT de PHB e PCL.

Tipo de absorção	PHB	PCL
	Nº de onda / cm ⁻¹	Nº de onda / cm ⁻¹
Estiramento C=O de éster	1724	1725
Estiramento C-H de CH ₃	2976	NO ^a
Estiramento C-H de CH ₂	2934	2945, 2866
Estiramento C-O	1278, 1185	1243, 1190
Deformação CH ₃ - angular	1380	NO ^a
Deformação CH ₂ - angular	1228	1107
Deformação CH ₂ - <i>rocking</i>	NO ^a	733

^a NO – Não observado

IV.3.1.1 Avaliação da ação dos catalisadores sobre o PHB e o PCL

Os homopolímeros foram submetidos, individualmente, às mesmas condições reacionais utilizadas na síntese dos copolímeros e foram analisados por infravermelho. Na Figura 10 são apresentados os espectros IV-FT para o PCL recuperado após degradação sob ação dos catalisadores ácido *p*-toluenossulfônico, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetato de zircônio (IV), denominados TSA 00, SN 00 e ZR 00, respectivamente. O mesmo procedimento foi adotado para o PHB. Tanto para o PCL quanto para o PHB nota-se que não houve variações consideráveis nos espectros IV-FT quando comparados aos polímeros puros, ou seja, as bandas permanecem quase inalteradas, indicando que não houve introdução ou desaparecimento de funções orgânicas após o tratamento catalítico. O mesmo resultado foi reportado por REEVE e colaboradores (1993) para copolímeros dibloco de PHB/PCL e PHB/PLA.

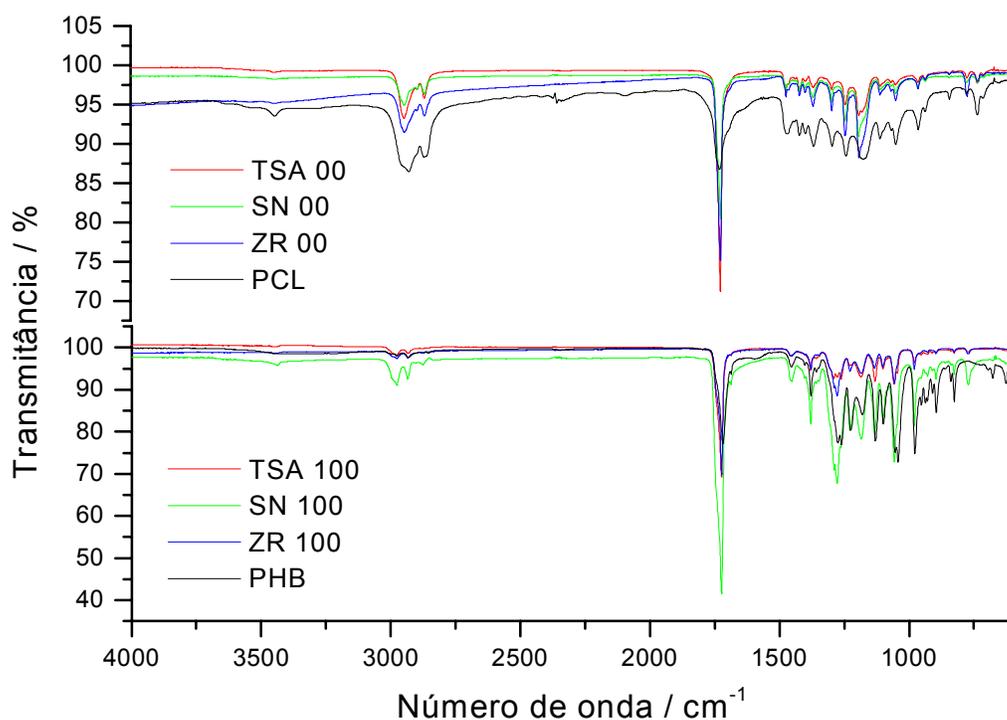


Figura 10: Espectros IV-FT do PCL, PHB e homopolímeros recuperados após degradação sob ação dos catalisadores.

Apesar de os espectros não apresentarem mudanças significativas, indicando que as funções químicas dos homopolímeros não foram alteradas, são observadas variações na intensidade de algumas bandas. A Figura 11 mostra com detalhes a deformação tipo *rocking* do CH₂ no PCL, em 733 cm⁻¹, nos sistemas TSA 00, SN 00 e ZR 00. A diminuição na intensidade dessa banda está relacionada com a redução da massa molar do poliéster em consequência da degradação das cadeias. Essa redução na massa molar do PCL foi confirmada por medidas de GPC, em que se verificou que as condições de síntese utilizadas levam à degradação dos homopolímeros, tanto PCL quanto PHB, cujas massas ficaram abaixo de 24.000 Daltons após a preparação dos copolímeros. Em relação aos catalisadores, analisando-se a Figura 11, nota-se que o acetilacetato de zircônio (IV) é o mais efetivo no processo de cisão de cadeias, pois é o que apresenta, relativamente aos outros dois sistemas, a banda de CH₂ de menor intensidade.

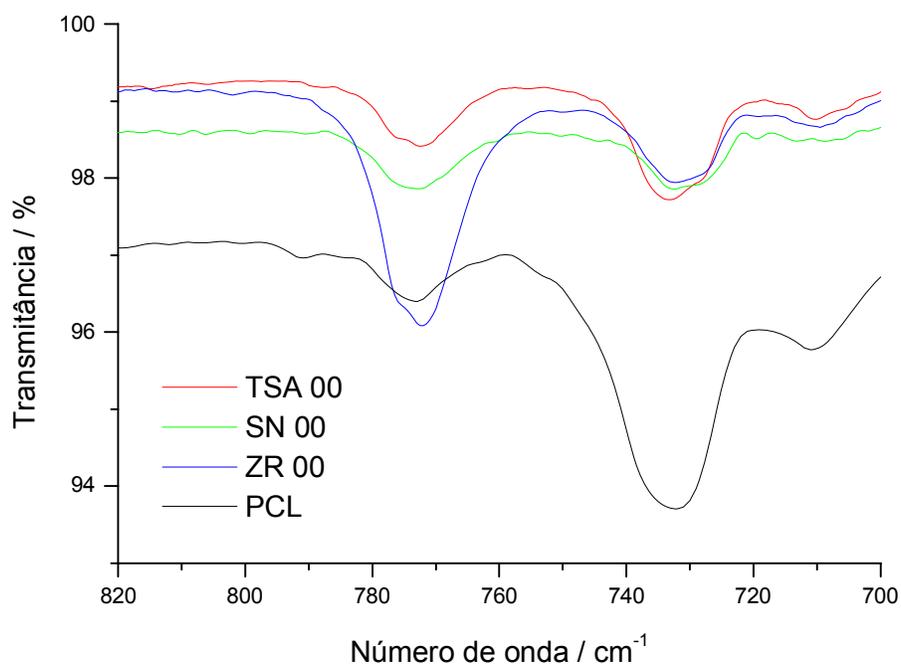


Figura 11: Espectros IV-FT do PCL nos sistemas TSA 00, SN 00 e ZR 00.

IV.3.1.2 Caracterização por infravermelho dos copolímeros P(HB-co-CL)

Os copolímeros, por serem um somatório das estruturas do PHB e do PCL, apresentam espectros IV-FT que refletem a participação de cada homopolímero na composição final do copolímero. Infelizmente, é difícil utilizar os espectros de IV-FT de forma quantitativa, pois, embora as intensidades das bandas sejam proporcionais ao número de sítios absorvendo, essas intensidades são fortemente influenciadas pela espessura da amostra. No entanto, é possível comparar bandas específicas dentro do mesmo espectro e analisar como elas variam de um espectro para outro.

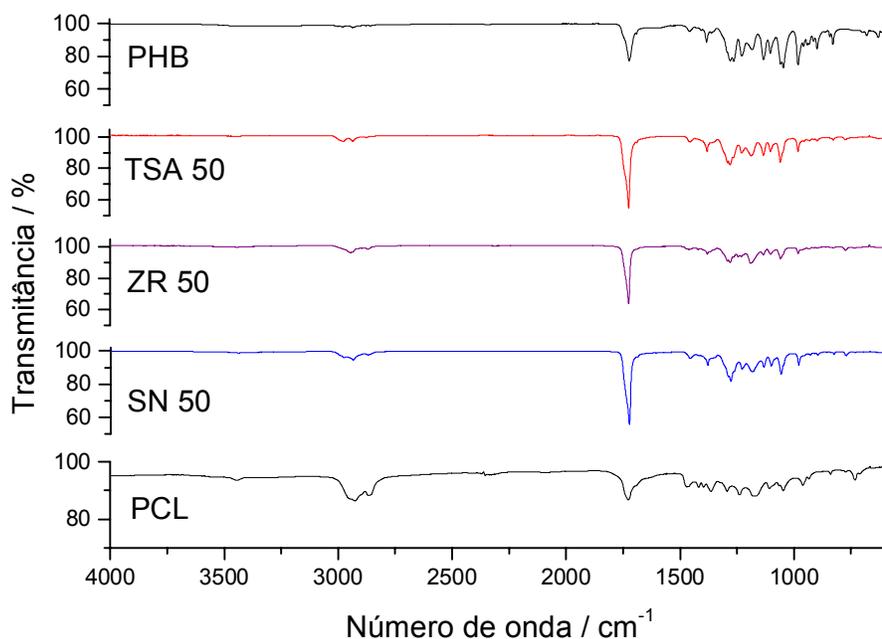


Figura 12: Espectros de infravermelho dos homopolímeros e dos copolímeros ZR 50, SN 50 e TSA 50, região entre 4000 e 600 cm^{-1} .

Na Figura 12 estão dispostos os espectros de FT-IV da série de copolímeros sintetizados usando ácido *p*-toluenossulfônico, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetato de zircônio (IV). Nota-se que todos os espectros apresentam absorções de grande intensidade em 1724 cm^{-1} característica de carbonila de éster, indicando que, após a reação, os poliésteres PHB e PCL mantiveram a integridade estrutural. Por essa banda referente à carbonila não é possível identificar qual homopolímero contribuiu em maior quantidade para a formação do copolímero, já que as absorções relativas à carbonila no PHB e no PCL são muito próximas e abaixo da resolução do equipamento.

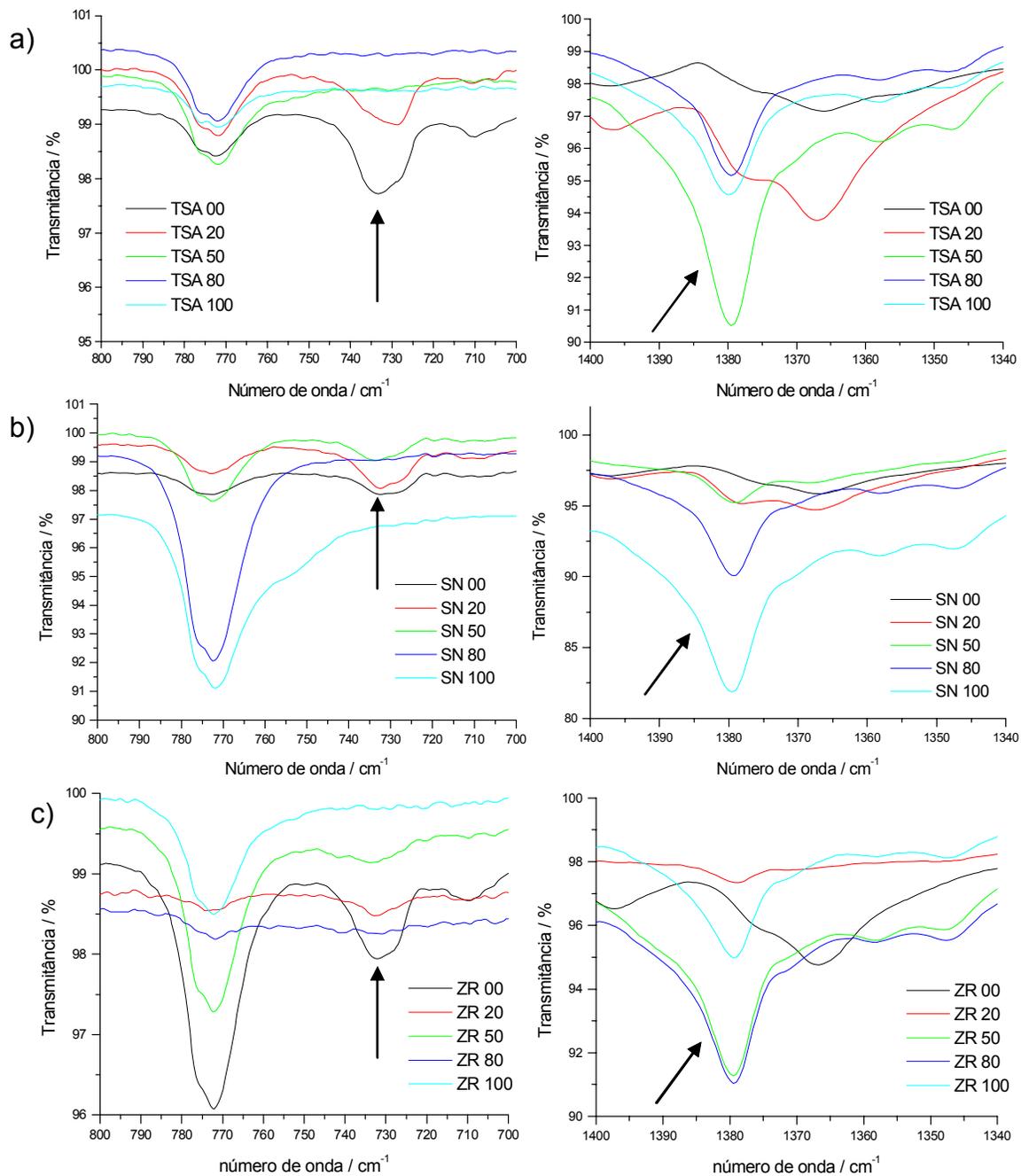


Figura 13: Espectros de IV-FT dos copolímeros obtidos por catálise com: (a) ácido *p*-toluenossulfônico, (b) dibutildilaurato de estanho (IV) e (c) acetilacetonato de zircônio (IV).

Para que uma avaliação da extensão de incorporação seja possível, é preciso avaliar a intensidade das bandas a 1380 cm^{-1} , típica de PHB, e a 733 cm^{-1} , referente ao PCL. Na

Figura 13, são apresentados os espectros de IV-FT nas regiões entre 700 e 800 cm^{-1} e entre 1400 e 1340 cm^{-1} para cada copolímero sintetizado. As bandas características dos homopolímeros aparecem na maioria dos copolímeros, refletindo, de forma qualitativa, a contribuição de cada homopolímero na constituição final do copolímero. Em todos os sistemas há uma considerável incorporação de PHB, pois a banda em 1380 cm^{-1} , presente em todos os copolímeros, mostra essa tendência. O mesmo não ocorre com o PCL, cuja banda típica, a 733 cm^{-1} , não é observada nos copolímeros TSA 50, TSA 80, SN 80 e ZR 80, indicando que, nesses casos, houve ou uma incorporação pequena de PCL ou a não formação do copolímero. Em todos os demais sistemas estudados, as bandas características de cada homopolímero estão presentes nos copolímeros. O resultado anterior é reforçado por análise da Figura 14, onde são representados os espectros IV-FT dos três copolímeros obtidos a partir de quantidades iguais de PHB e PCL inicial, TSA 50, ZR 50 e SN 50.

Nota-se que o sistema ZR 50 é aquele que apresenta a maior incorporação de PCL devido à intensidade da deformação tipo *rocking* do CH_2 . Este comportamento não foi observado com o copolímero TSA 50.

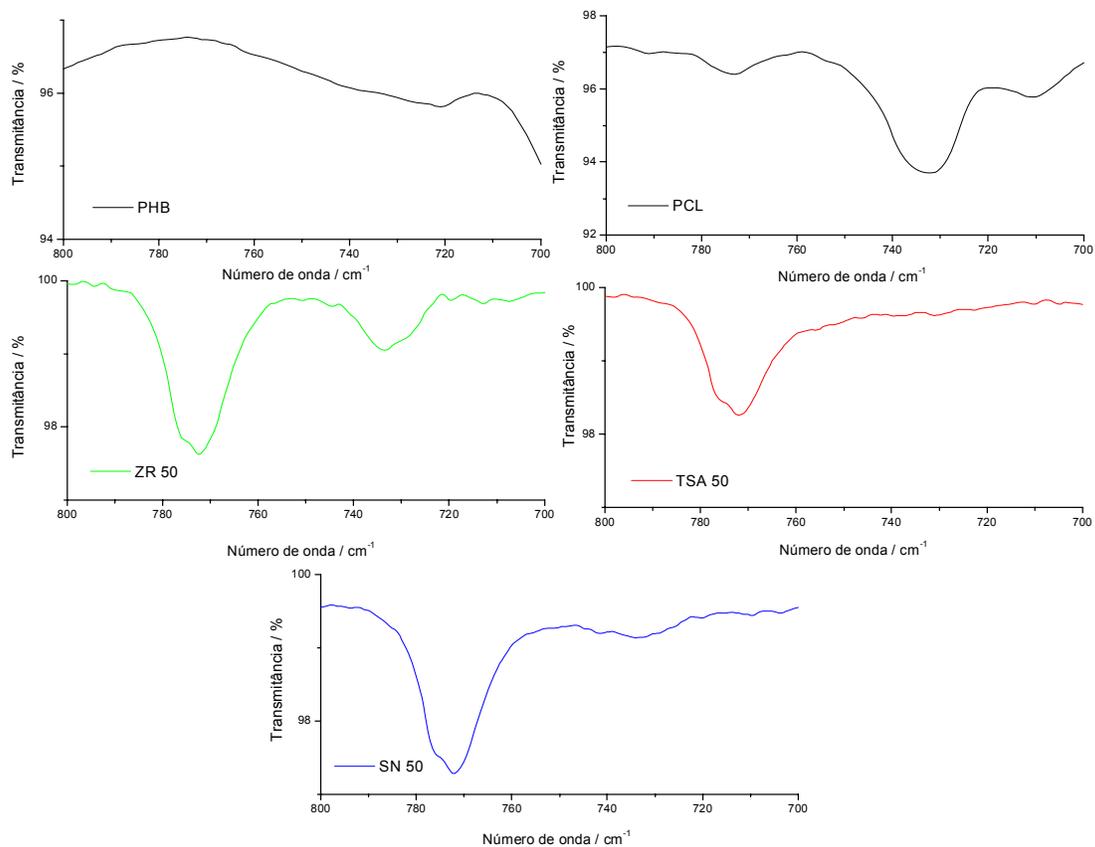


Figura 14: Espectro de infravermelho dos homopolímeros e dos copolímeros ZR 50, SN 50 e TSA 50, região entre 800 e 700 cm⁻¹.

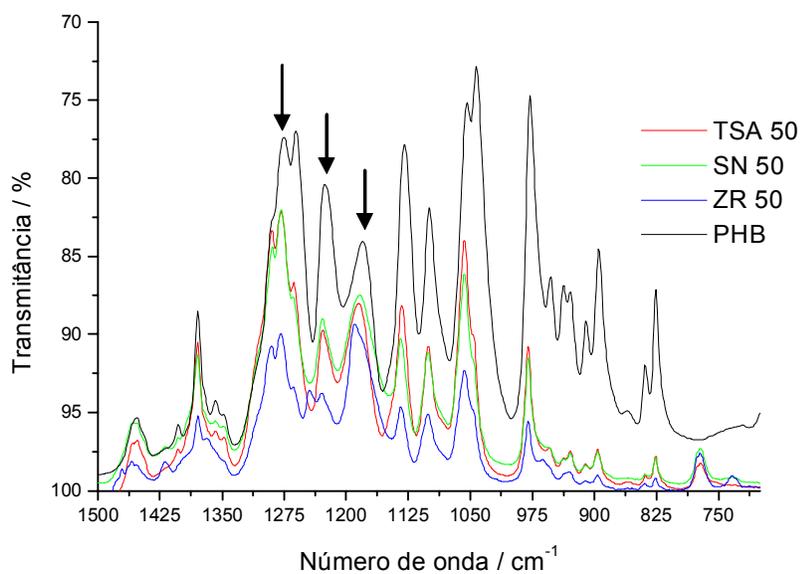


Figura 15: Espectros de IV-FT dos copolímeros TSA 50, ZR 50, SN 50 e do PHB, obtidos na forma de filmes.

BLOEMBERGEN e colaboradores (1986) reportaram que, para o PHB, algumas bandas na região de 1300 a 1180 cm^{-1} são sensíveis à cristalinidade. Na Figura 15 são apresentados os espectros IV-FT do PHB e dos sistemas TSA 50, SN 50 e ZR 50. Pode-se notar diferenças nas intensidades das bandas em 1279, 1228 e 1185 cm^{-1} , indicando mudanças na cristalinidade dos copolímeros em relação ao PHB. Dados quantitativos obtidos por DSC, e discutidos posteriormente, reforçam essa avaliação.

IV.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Os espectros de RMN foram obtidos no Departamento de Química da UFMG. Os homopolímeros PHB e PCL foram analisados por ressonância magnética de prótons (RMN- ^1H) e de carbono-13 (RMN- ^{13}C), enquanto os copolímeros, apenas por RMN- ^1H . Nas Figuras 16 e 17 são apresentados os espectros de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C dos homopolímeros PHB e PCL, respectivamente. As Tabelas 4 e 5 mostram os deslocamentos químicos do PHB e do PCL, obtidos dos espectros de RMN- ^1H das Figuras 16.b e 17.b, respectivamente.

No espectro do PHB são verificados alguns sinais de baixa intensidade, com deslocamentos químicos em cerca de 1,6 ppm (CH_2), 5,1 ppm (CH) e 0,9 ppm (CH_3), correspondentes a hidrogênios da estrutura do hidroxivalerato, HV (DOI, 1986; BLOEMBERGEN, 1986), comuns em polímeros de PHB (ANTUNES, 2003), não sendo sequer detectados no espectro de RMM- ^{13}C .

Os deslocamentos químicos de prótons tanto do grupo metila do PCL [$-\text{CH}_2$ (a), Tabela 5, Figura 17.b], quanto do grupo metino do PHB [$-\text{CH}$ (b), Tabela 4, Figura 16.b], ligados ao oxigênio do grupo éster, são aqueles que apresentam sinais distintos e foram usados para determinar o percentual de segmentos de PCL e PHB existentes em cada copolímero.

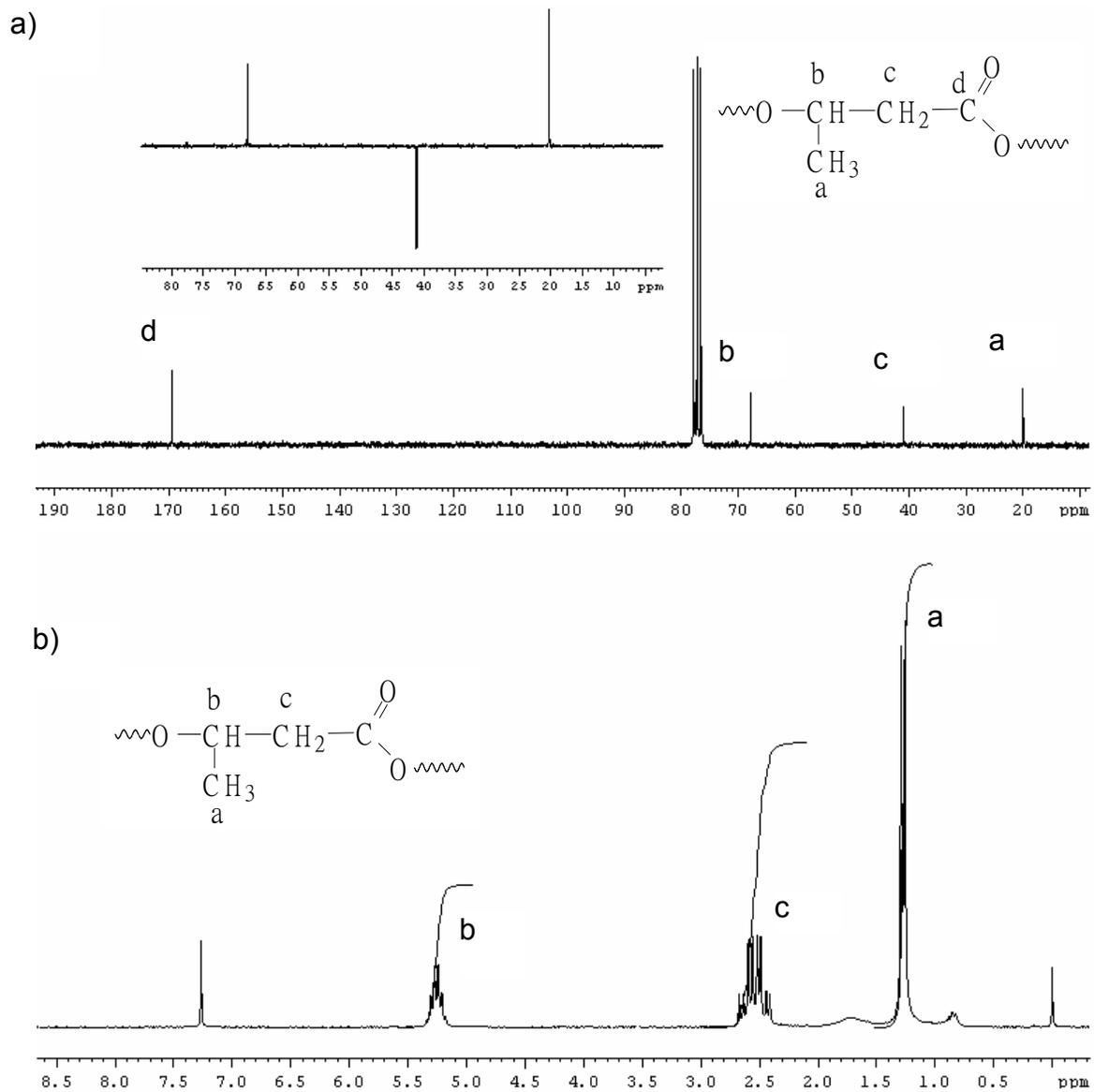


Figura 16: Espectros de RMN-¹³C (a) e RMN-¹H (b) do PHB.

Tabela 4: Deslocamentos químicos do PHB obtidos do RMN-¹H da Figura 16.b.

Segmento	δ / ppm	Área relativa (RMN- ¹ H)
-CH ₃ (a)	1,25 – 1,29	3
-CH (b)	2,35 – 2,67	1
-CH ₂ (c)	5,18 – 5,33	2

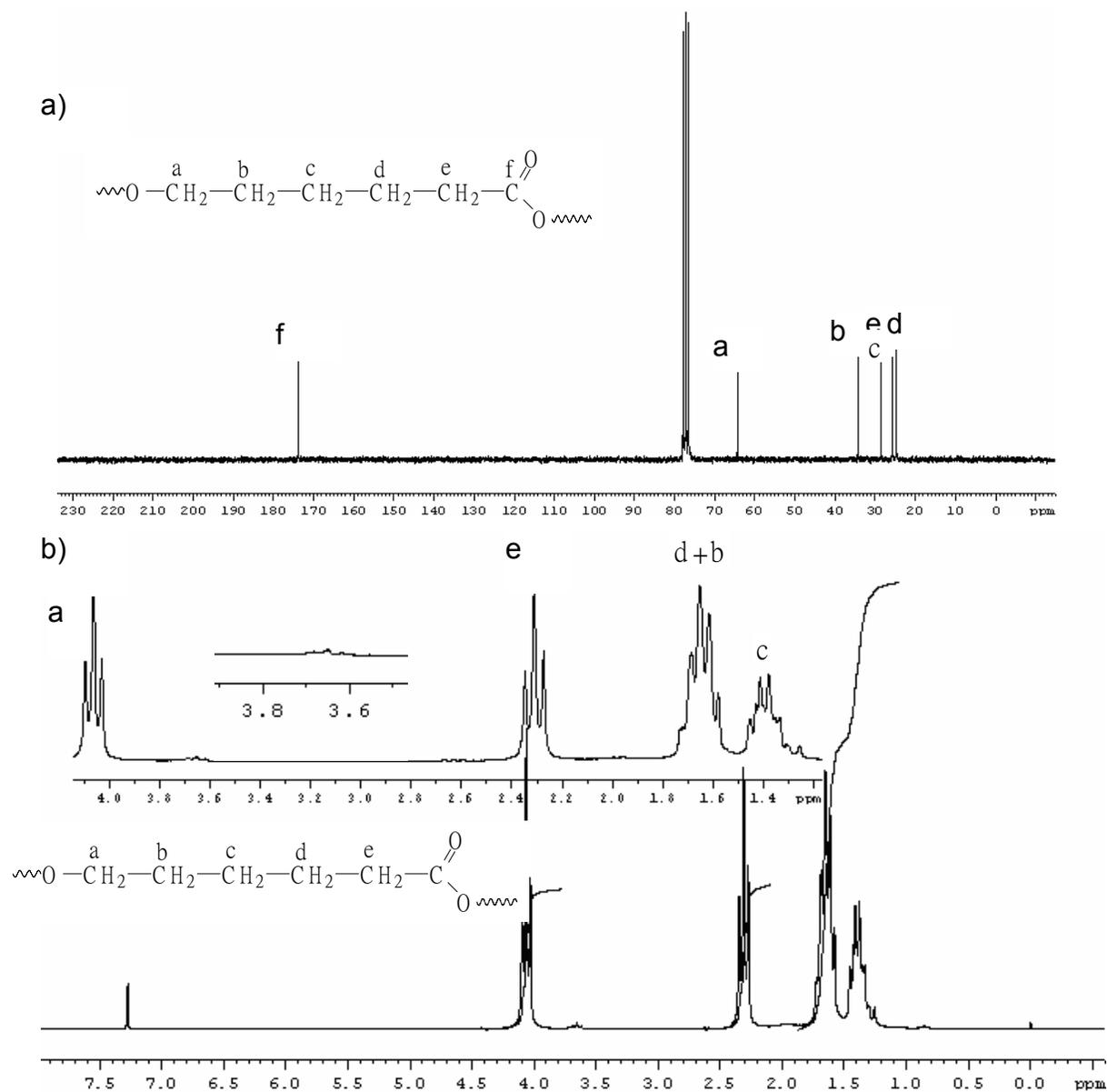


Figura 17: Espectros de RMN-¹³C (a) e RMN-¹H (b) do PCL.

Tabela 5: Deslocamentos químicos do PCL obtidos do RMN-¹H da Figura 17.b.

Segmento	δ / ppm	Área relativa (RMN- ¹ H)
-CH ₂ .(a)	4,02 – 4,09	2
-CH ₂ (b+d)	1,33 – 1,45	4
-CH ₂ (c)	1,57 – 1,73	2
-CH ₂ (e)	2,27 – 2,34	2

No espectro de RMN-¹H do PCL é possível ainda verificar que existe um sinal em

3,7 ppm, referente ao grupo metileno ligado à hidroxila terminal, da mesma forma como descrito por CHUNG e colaboradores (2004), que descreveram esse mesmo sinal em 3,67 ppm, como mostra a ampliação da Figura 17.b.

Nos copolímeros como mostrado nas Figuras 18, 19 e 21, o sinal observado para o grupo metino do PHB, $\delta = 4,1$ ppm, corresponde a apenas um hidrogênio, enquanto o sinal do grupo metileno do PCL, $\delta = 5,2$ ppm, corresponde a dois hidrogênios. Assim, como cada ambiente químico representa um homopolímero, a integração da área desses sinais nos dá informações da composição dos segmentos de PHB e de PCL, respectivamente. A equação apresentada abaixo mostra como foi realizado o cálculo da porcentagem molar de PHB presente no copolímero.

$$W_{\text{PHB}} = \frac{\text{Área pico } CH_3 (4,1\text{ppm}) \text{ PHB}}{\text{Área pico } CH_2 (5,2\text{ppm}) \text{ PCL} + \text{Área pico } CH_3 (4,1\text{ppm}) \text{ PHB}} (100) \quad (\text{Eq. 3}).$$

Os cálculos para os segmentos de PCL seguiram a Equação 4, porém, o denominador foi substituído pela área do pico CH_2 (5,2 ppm), que representa o PCL. Os dados de composição expressos em termos da % molar encontram-se na Tabela 6. Analisando-se esta tabela, verifica-se que o sistema catalisado por ácido *p*-toluenossulfônico foi o que apresentou a menor incorporação de segmentos de PCL, a menos para o sistema TSA 20, cuja síntese partia de 80% em massa de PCL em relação a PHB, e que resultou em um copolímero com composição final de 83% em PCL. Esses resultados corroboram com as análises dos espectros de IV-FT, que previam a baixa incorporação de PCL nos sistemas TSA 50 e TSA 80, mostrando que a incorporação de PCL nesses copolímeros foi menor que 10%. A mesma observação vale para o ZR 80, cujo percentual de PCL foi de 18%.

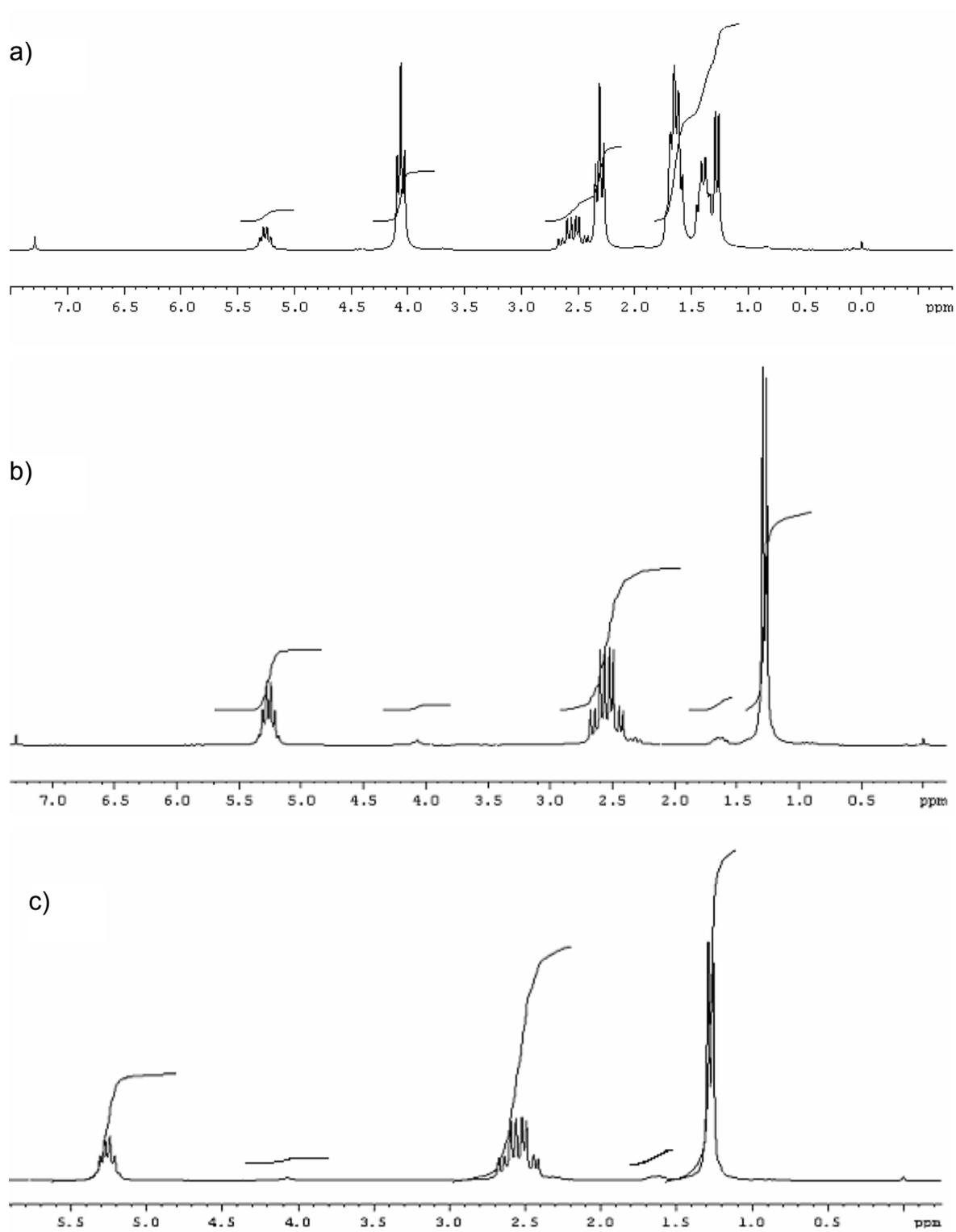


Figura 18: Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros $\text{P}(\text{HB-co-CL})$ obtidos por catálise com ácido p -toluenossulfônico: TSA 20 (a); TSA 50 (b) e TSA 80 (c).

Nenhum dos resultados de RMN-¹H para os copolímeros sintetizados com ácido *p*-toluenossulfônico apresentou os sinais em $\delta = 7,35$ e $7,79$ ppm, correspondentes aos hidrogênios ligados ao anel benzênico do grupo tosil, proveniente do ácido *p*-toluenossulfônico. Segundo IMPALLOMENE e colaboradores (2002), o grupo tosil permaneceu ligado ao copolímero como um dos grupos terminais. Como as análises de RMN-¹H dos copolímeros TSA 20, TSA 50 e TSA 80 não apresentaram esses sinais, pode-se concluir que, nas condições de síntese empregadas, o catalisador não foi incorporado aos copolímeros.

Tabela 6: Composição em % molar dos copolímeros estudados. Dados obtidos por RMN-¹H.

Sistema ^a	Composição, W / %	
	PHB	PCL
TSA 20 (PHB 20/80 PCL)	17	83
TSA 50	92	8
TSA 80	95	5
ZR 20	38	62
ZR 50	59	41
ZR 80	82	18
SN 20	12	88
SN 50	45	55

^aOBS.: o copolímero SN 80 foi insolúvel a 300K em CDCl₃.

A Figura 19 apresenta os espectros de RMN-¹H dos copolímeros obtidos por catálise com dibutildilaurato de estanho (IV). Os sistemas SN 20 e SN 50 apresentam segmentos significativos de PHB e PCL, como pode ser verificado pelas intensidades dos deslocamentos químicos presentes na Figura 19, cujos espectros são bastante semelhantes àqueles do sistema catalisado por ácido *p*-toluenossulfônico.

O copolímero SN 80 não foi solúvel em CDCl₃ nas mesmas condições de operação das outras análises. Então, realizou-se uma análise diferente para este copolímero.

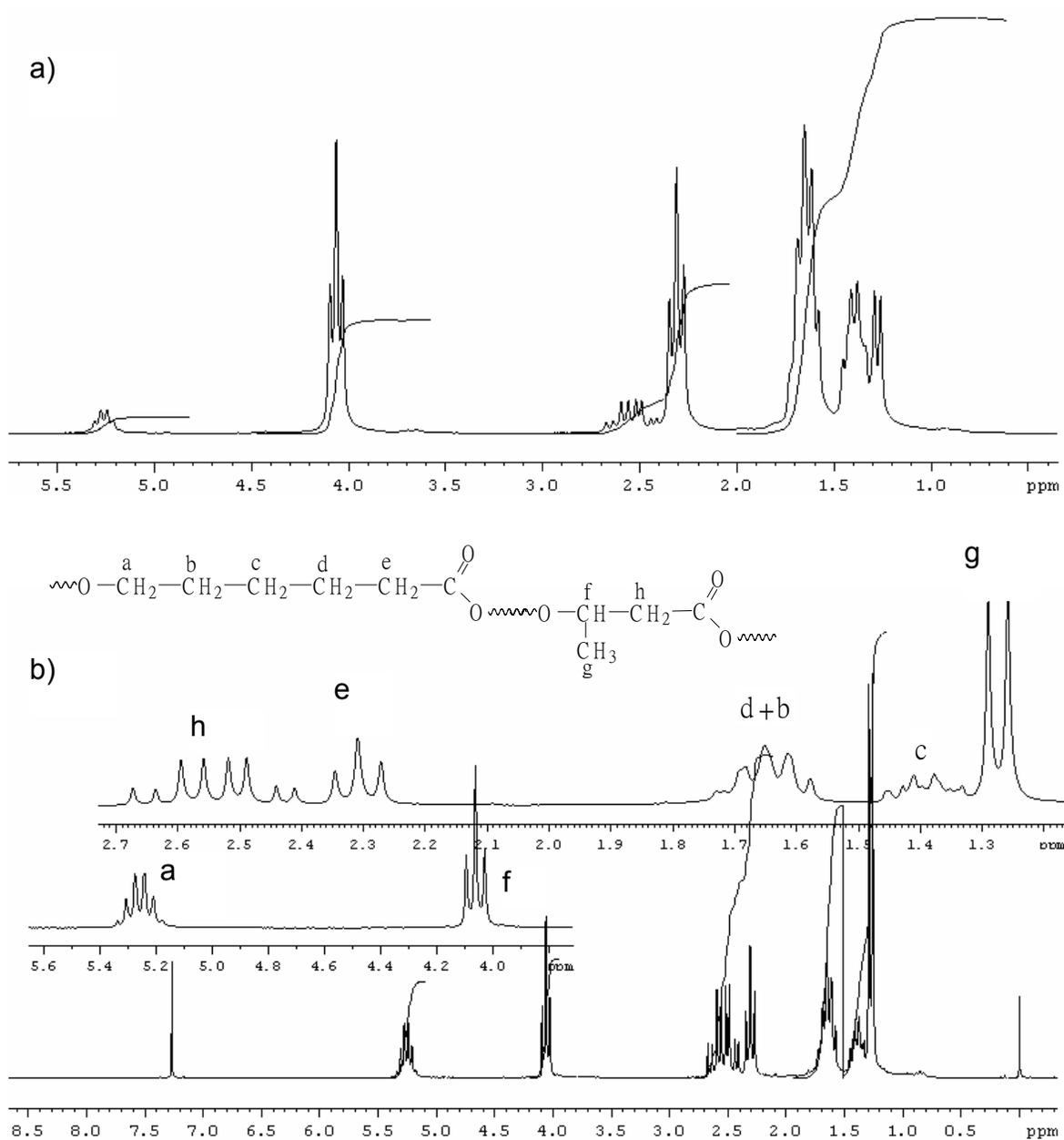


Figura 19: Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros obtidos por catálise com dibutildilaurato de estanho (IV): SN 20 (a) e SN 50 (b).

Como já citado anteriormente, os grupos terminais presentes no PHB e no PCL são os grupos carbonila e hidroxila (ANTUNES, 2003; HÄBERLEIN *et al.*, 2005; SPITALSKÝ *et al.*, 2006; ABOU-ZEID *et al.*, 2001). Assim, o copolímero SN 80 foi tratado com excesso de piridina e o produto formado foi filtrado. O sal obtido dessa reação ácido-base foi solubilizado em meio polar, no caso, dimetilsulfóxido deuterado, DMSO- d_6 , e foi obtido o espectro de RMN- ^1H que é mostrado na Figura 20.

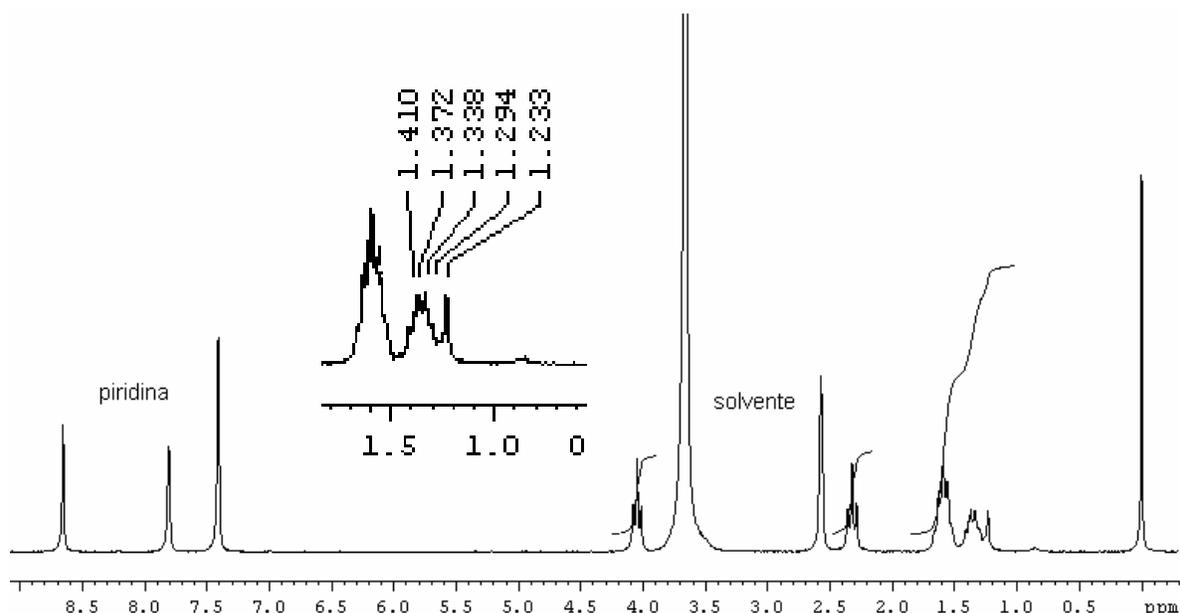


Figura 20: Espectro de RMN-¹H do sal formado a partir do copolímero SN 80 e piridina solubilizado em DMSO-d₆.

Em sistemas poliméricos, devido à grande extensão da cadeia, os grupos terminais apresentam pouca relevância quanto às propriedades do material. Esse efeito diminui à medida que a massa molar diminui. Dessa forma, acredita-se que apenas oligômeros dos copolímeros foram solubilizados e são desses oligômeros os sinais presentes na análise de RMN-¹H do SN 80, e não dos copolímeros de maior cadeia e, conseqüentemente, de maior massa molar. Pelos sinais obtidos dos oligômeros na análise de RMN-¹H do SN 80 foi possível identificar os deslocamentos químicos referentes ao PCL em maiores proporções e apenas o deslocamento químico relativo à metila do PHB em $\delta = 1,23$ ppm.

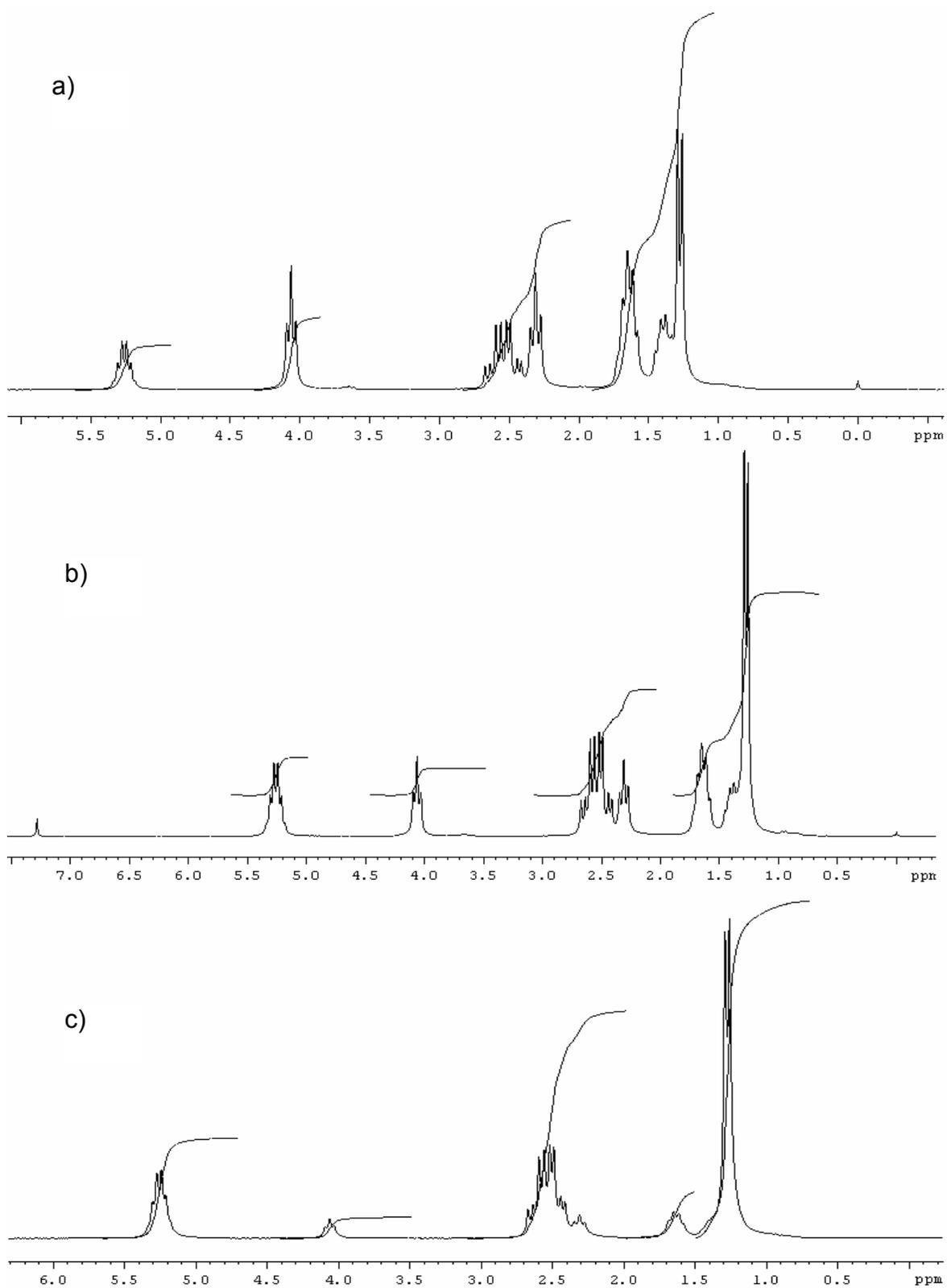


Figura 21: Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros obtidos por catálise com acetilacetato de zircônio (IV), ZR 20 (a), ZR 50 (b) e ZR 80 (c).

Na Figura 21 são apresentados os espectros RMN-¹H dos copolímeros obtidos por catálise com acetilacetato de zircônio (IV). Diferentemente do sistema catalisado por ácido, há uma maior incorporação dos homopolímeros nos copolímeros em todas as composições, conforme é mostrado na Tabela 6. Nesses sistemas, a razão entre os homopolímeros presentes nos copolímeros é semelhante à razão inicial entre PHB e PCL utilizada na etapa de síntese. Esta é uma vantagem em relação aos outros sistemas catalíticos estudados, pois permite modelar a composição do copolímero de acordo com o destino que se pretenda dar ao material. Por permitir o controle da composição do copolímero e por ter se mostrado eficiente nessa reação de transesterificação, esse composto de zircônio pode ser utilizado como catalisador em reações de obtenção de poliésteres, substituindo catalisadores de estanho, com a vantagem adicional de causar menor impacto ambiental pela sua menor toxicidade.

IV.4 Análise térmica

IV.4.1 Termogravimetria – TG

A estabilidade térmica do PHB, do PCL e dos copolímeros P(HB-co-CL) foi avaliada por termogravimetria – TG. As curvas TG e DTG dos homopolímeros PHB e PCL são apresentadas nas Figuras 22.a e 22.b, respectivamente, enquanto na Tabela 7 estão sumariados os dados obtidos dessas curvas, indicando que a principal etapa de degradação térmica do PCL acontece em um intervalo de temperatura superior quando comparado ao PHB.

IV.4.1.1 Comportamento térmico dos homopolímeros, PHB e PCL.

Pela Figura 22 verifica-se que ambos os homopolímeros apresentam degradação térmica em estágio único, sendo que o PCL é termicamente mais estável que o PHB. Há um intervalo de mais 140°C entre as temperaturas de *onset* desses dois polímeros: o PHB inicia sua degradação a 259°C, enquanto o PCL, mais estável, começa a se degradar a 405°C.

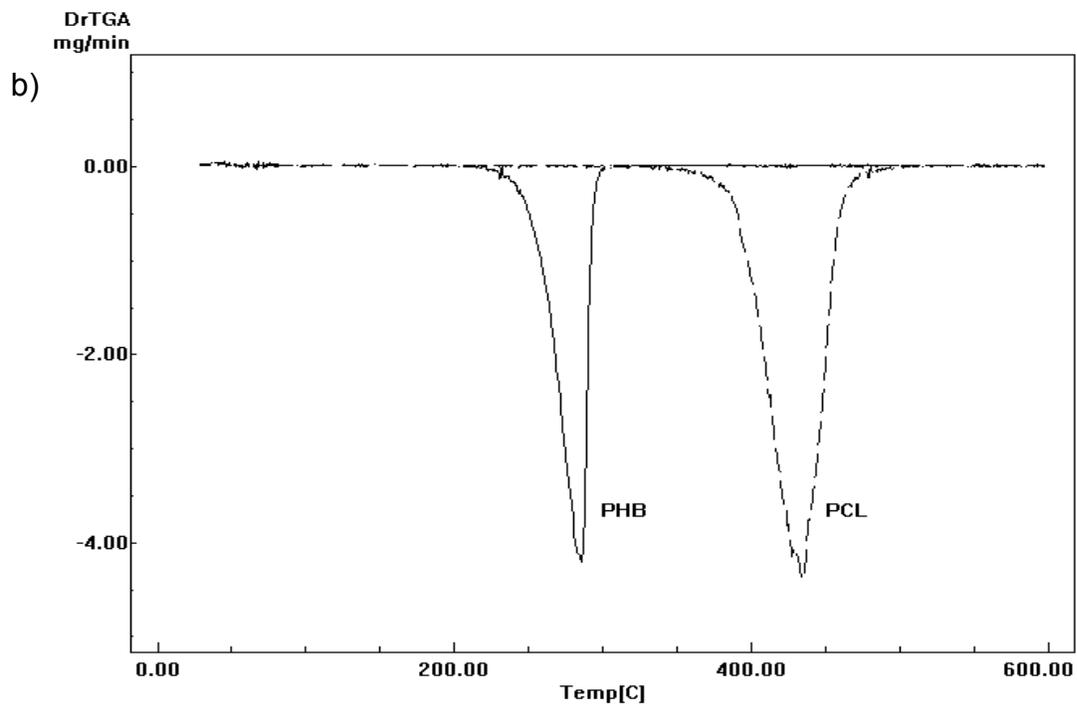
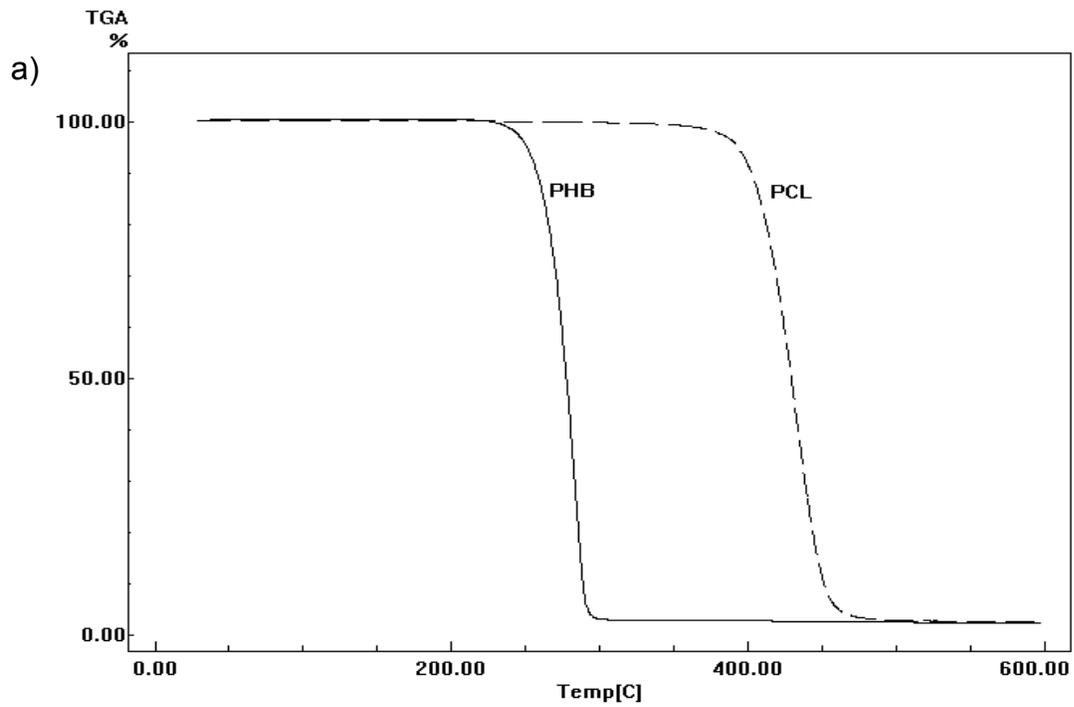


Figura 22: Curvas TG (a) e DTG (b) dos homopolímeros PHB e PCL.

Tabela 7: Dados obtidos das curvas TG e DTG do PHB e do PCL.

Polímero	Onset / °C	^a Vm / °C	^b ΔT / °C	^c R / %
PHB	259	286	33	2,5
PCL	405	435	47	3,2

^a Velocidade máxima de perda de massa; ^b variação entre a temperatura de *onset* e *endset* do principal estágio de perda de massa; ^c resíduo a 550°C.

Os resultados das curvas TG mostram que os homopolímeros apresentam apenas um estágio de perda de massa, sugerindo a existência de apenas um mecanismo de degradação, o que concorda com o resultado de AOYAGI e colaboradores (2002). Esses pesquisadores reportaram, em estudos cinéticos, que as degradações do PHB e do PCL ocorrem, respectivamente, por cisão aleatória de cadeia e por despolimerização. Os mecanismos de degradação propostos por AOYAGI e colaboradores (2002) são apresentados nas Figuras 4 e 5.

Outros trabalhos, entretanto, apresentam resultados da degradação térmica do PCL ocorrendo por dois mecanismos distintos: por despolimerização da cadeia polimérica, envolvendo o grupo hidroxila terminal, o que favorece a formação de monômeros de ϵ -caprolactona, e por cisão aleatória de cadeia (PERSENAIRE *et al.*, 2001). O processo de degradação do PCL por despolimerização a partir do grupo terminal ocorre na pirólise do *bulk* do material, enquanto sua degradação em solução ocorre por cisão aleatória de cadeia (SIVALINGAM e MADRAS, 2003).

Para avaliar a influência do meio reacional na estabilidade térmica dos homopolímeros, PHB e PCL foram submetidos, isoladamente, às mesmas condições de síntese usadas na obtenção dos copolímeros. A Figura 23 apresenta as curvas TG para o PHB e o PCL após degradação na presença dos catalisadores ácido p-toluenossulfônico, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetato de zircônio (IV), e na Tabela 8 são sumariados os dados obtidos dessas curvas TG. Verifica-se que, mesmo após a ação dos catalisadores, em todos os sistemas estudados, tanto o PHB quanto o PCL apresentaram apenas um estágio de perda de massa e, conseqüentemente, apenas um processo de degradação.

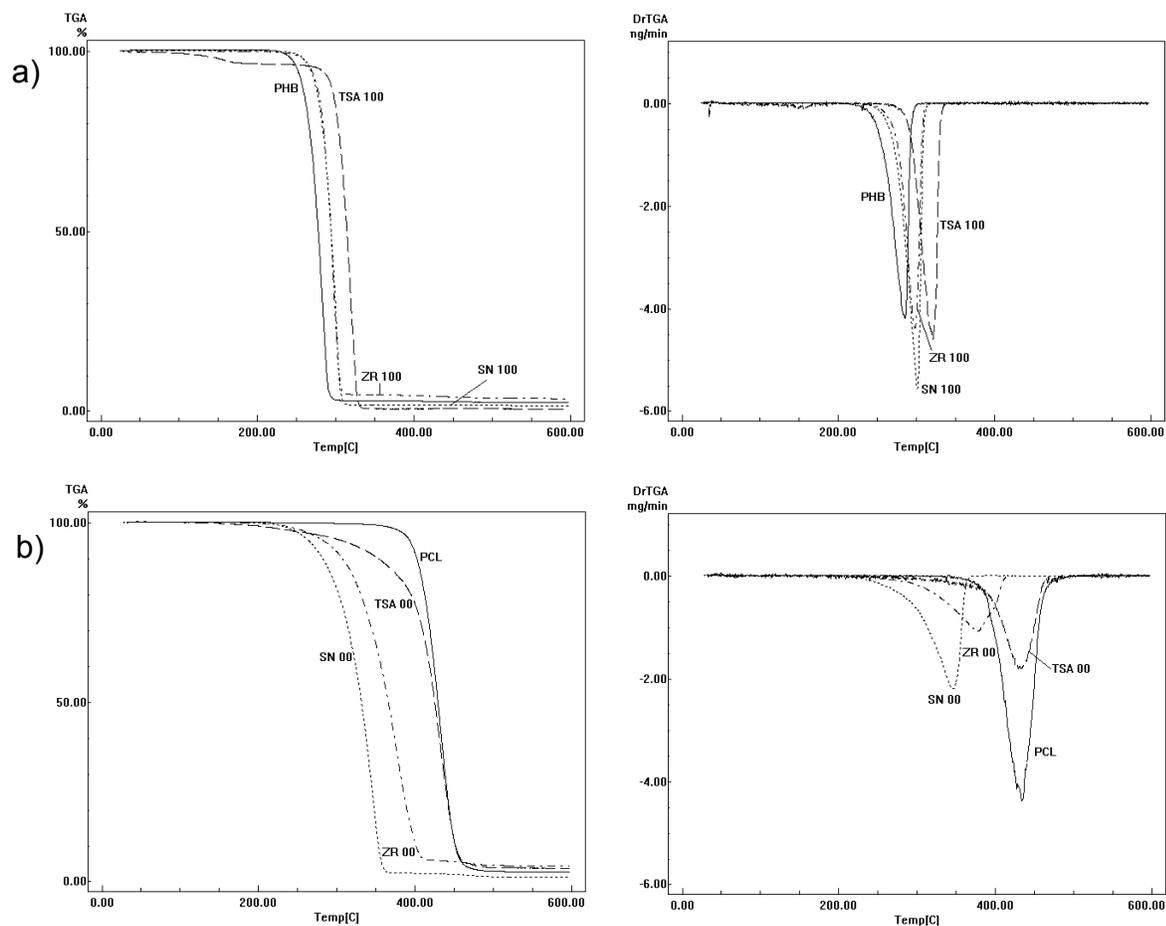


Figura 23: Curvas TG e DTG dos polímeros PHB (a) e PCL (b) após tratamento com ácido *p*-toluenossulfônico, dibutildilaurato de estanho (IV) e acetilacetonato de zircônio (IV).

Nota-se também que os homopolímeros são influenciados de maneira antagônica: enquanto o PHB apresenta maior estabilidade, verificada pelo aumento na temperatura de *onset*, o PCL mostra-se menos estável termicamente. Este homopolímero sofreu diminuição da temperatura de *onset* sob as três diferentes condições catalíticas, além de um aumento do intervalo de degradação. O sistema SN 00, ou seja, PCL sob ação do catalisador de estanho, foi o que apresentou menor temperatura de *onset*, 300°C, o que significa uma queda de 105°C em relação ao PCL puro. Esse comportamento é esperado, uma vez que, com a diminuição das cadeias poliméricas e a formação de compostos de menor massa molar, há uma maior facilidade em degradar essas cadeias.

Tabela 8: Dados obtidos das curvas TG e DTG do PHB e do PCL após cisão das cadeias por diferentes condições catalíticas.

Polímero	<i>Onset</i> (°C)	^a V _m (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c R (%)	<i>Onset</i> (°C)	^a V _m (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c R (%)
PHB	259	286	33	2,5	-	-	-	-
TSA 100	299	321	29	4,7	-	-	-	-
SN 100	276	302	32	1,6	-	-	-	-
ZR 100	275	299	33	5,2	-	-	-	-
TSA 00	-	-	-	-	400	434	51	4,3
SN 00	-	-	-	-	300	347	60	2,4
ZR 00	-	-	-	-	328	379	72	6,1
PCL	-	-	-	-	405	435	47	3,2

^a Velocidade máxima de perda de massa; ^b variação entre a temperatura de *onset* e *endset* do principal estágio de perda de massa; ^c resíduo a 550°C.

Em contrapartida, o PHB, na presença desses mesmos catalisadores, apresentou aumento da estabilidade térmica, sendo o sistema catalisado por ácido *p*-toluenossulfônico (TSA 100) o que apresentou maior temperatura de *onset*, cerca de 299°C, o que significa um aumento de 40°C em relação ao PHB inicial usado como precursor na síntese dos copolímeros. O comportamento do PCL pode ser explicado pelo fato de que o processo degradativo levou a uma diminuição ainda maior nas cadeias, resultando em menor estabilidade, pois cadeias menores apresentam maior chance de gerar segmentos ainda mais curtos e voláteis. No caso do PHB, segundo ANTUNES (2003), devido ao mecanismo de degradação, a diminuição da massa molar leva a uma queda na viscosidade do polímero, aumentando a chance dos grupos hidroxila e carboxila se combinarem, o que aumenta a temperatura de *onset*. Além disso, com a diminuição da massa molar há um aumento do número de hidroxilas terminais, influenciando na taxa de transesterificação e deslocando o fim da degradação para temperaturas maiores.

IV.4.1.2 Comportamento térmico dos copolímeros P(HB-co-CL)

Segundo CANEVAROLO Jr. (2004), em copolímeros, de maneira geral, a estabilidade térmica é intermediária à dos dois homopolímeros e varia de acordo com a

composição. Neste trabalho, verificamos que copolímeros P(HB-co-CL), sintetizados em diferentes composições, apresentaram propriedades térmicas intermediárias às observadas para os homopolímeros PHB e PCL.

As curvas TG e DTG para os copolímeros obtidos por catálise com ácido *p*-toluenossulfônico são mostradas na Figura 24 e os dados obtidos dessas curvas estão sumariados na Tabela 9. Verifica-se apenas um estágio de perda de massa para os sistemas TSA 80 e TSA 50, cujas curvas mostram perfil bastante semelhante à do PHB. Esse resultado sugere a formação de um copolímero aleatório com o ganho em estabilidade térmica proporcionado pela incorporação de pequenos segmentos de PCL. O copolímero TSA 20, por outro lado, apresentou dois estágios de perda de massa, indicando a formação de um copolímero em bloco, sendo o primeiro estágio relativo à degradação de segmentos de PHB, com temperatura de *onset* de 290°C, e o segundo aos segmentos de PCL, com temperatura de *onset* de 406°C. Esse resultado está de acordo com aquele obtido por infravermelho que apresentou bandas relativas a segmentos de PCL.

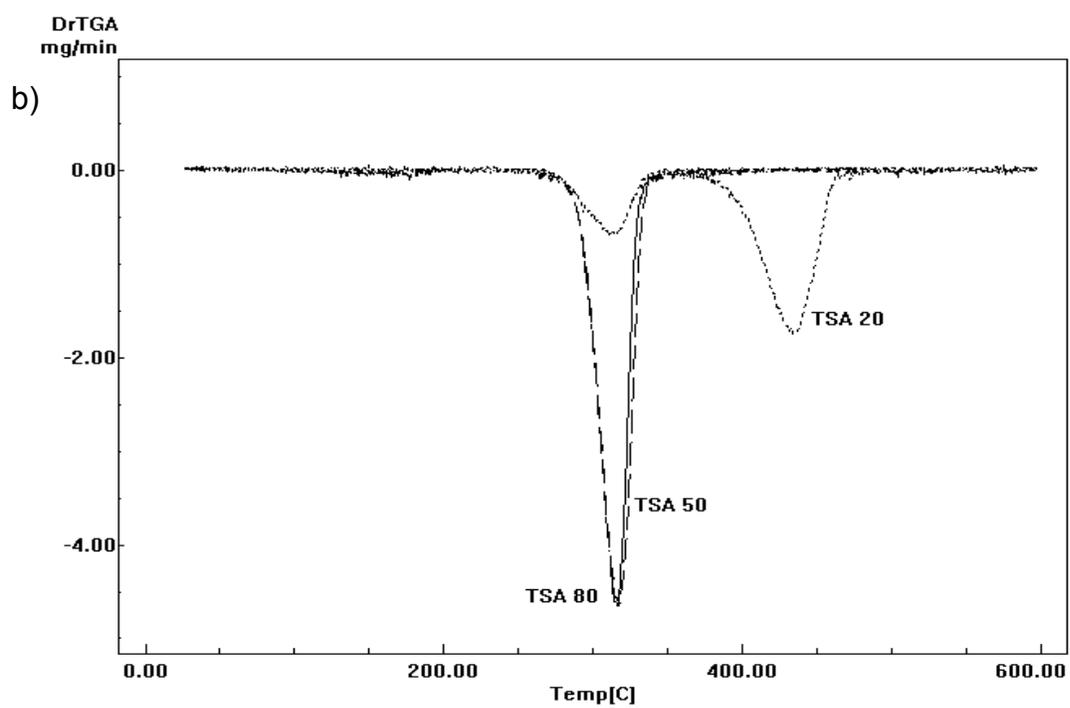
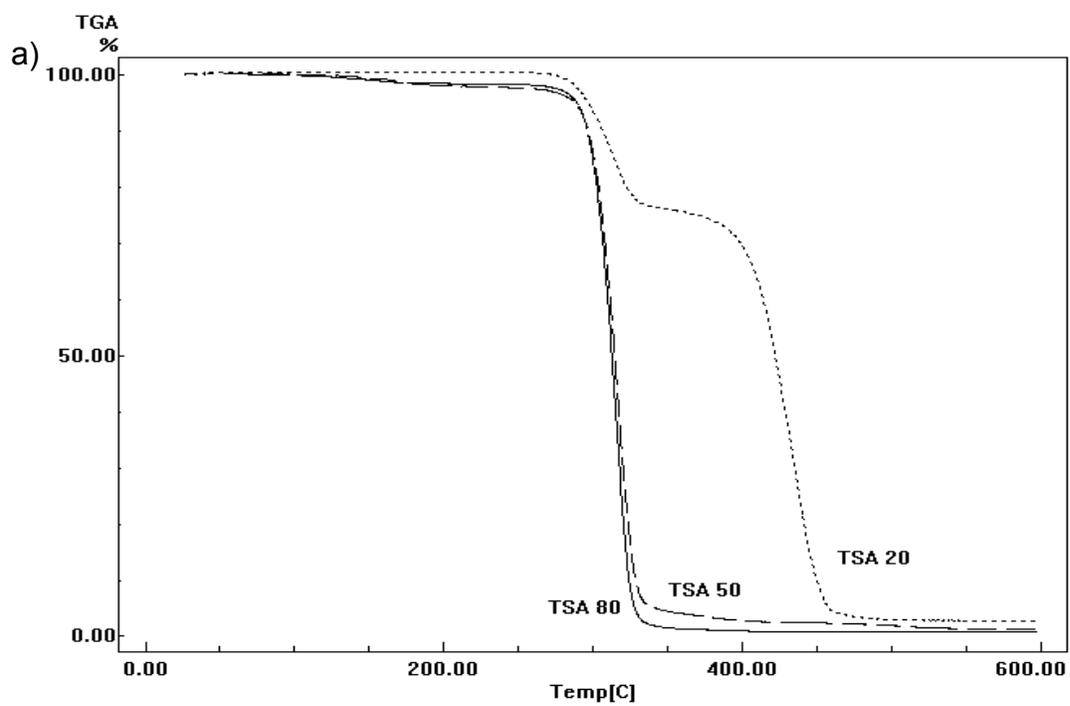


Figura 24: Curvas TG (a) e DTG (b) dos copolímeros TSA 20, TSA 50 e TSA 80.

Tabela 9: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos sistemas catalisados com ácido *p*-toluenossulfônico.

Polímero	<i>Onset</i> (°C)	^a V _m (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c M _p (%)	<i>Onset</i> (°C)	^a V _m (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c M _p (%)	^d R (%)
PHB	259	286	33	97,6	-	-	-	-	2,4
TSA 80	298	317	28	96,2	-	-	-	-	3,8
TSA 50	296	318	34	92,5	-	-	-	-	7,5
TSA 20	290	316	116	24,1	406	435	45	71,7	4,2
PCL	-	-	-	-	405	435	47	96,8	3,2

^a Velocidade máxima de perda de massa; ^b variação entre a temperatura de *onset* e *endset* do estágio de perda de massa; ^c massa perdida; ^d resíduo a 550°C.

A Figura 25 mostra as curvas TG e DTG para os copolímeros sintetizados com dibutildilaurato de estanho (IV). Esses sistemas apresentam dois estágios de perda de massa e são termicamente mais estáveis que o PHB inicial, o que reforça a proposição de formação de copolímeros em bloco, sugerida pela presença de bandas características de segmentos significativos de PCL, observadas na análise do espectro de infravermelho, Figura 13. Por um exame da Tabela 10 nota-se que nos copolímeros SN 80, SN 50 e SN 20 o primeiro estágio de perda de massa ocorre a maiores temperaturas quando comparado ao PHB inicial, *onset* 259°C. Esse comportamento se dá, possivelmente, pela diminuição na viscosidade do sistema, o que possibilita uma maior combinação dos grupos hidroxila e carboxila, retardando a perda de massa do sistema, comportamento semelhante ao relatado para o PHB (ANTUNES, 2003). O segundo estágio de perda de massa, relativo aos segmentos de PCL, comporta-se como o PCL puro (ver Figura 22), ou seja, apresenta queda na estabilidade térmica em decorrência da diminuição das cadeias poliméricas, como verificado com o PCL puro ao ser submetido às mesmas condições de síntese dos copolímeros.

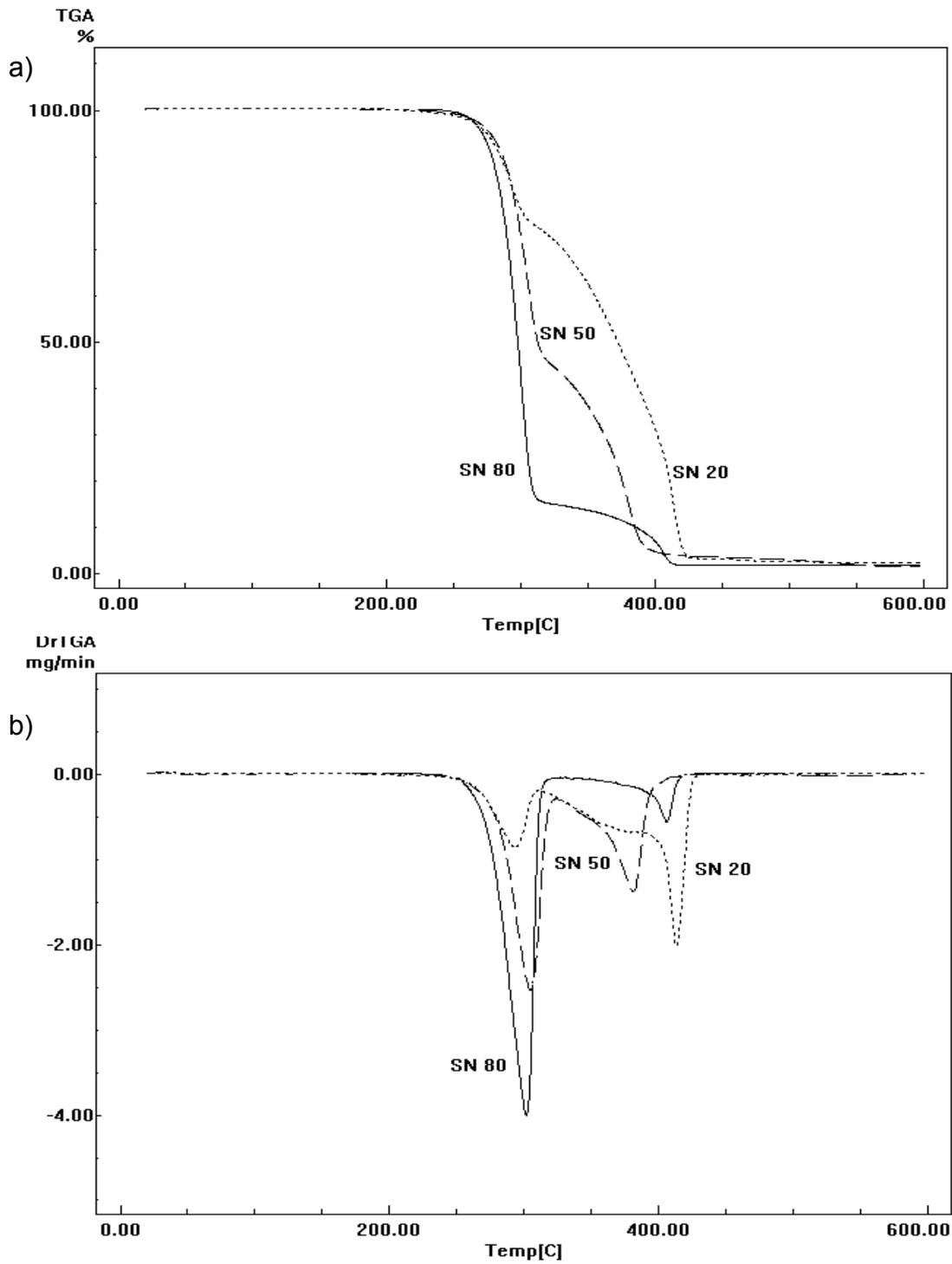


Figura 25: Curvas TG (a) e DTG (b) dos copolímeros SN 20, SN 50 e SN 80.

Tabela 10: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos sistemas catalisados com dibutildilaurato de estanho (IV).

Polímero	<i>Onset</i> (°C)	^a Vm (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c Mp (%)	<i>Onset</i> (°C)	^a Vm (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c Mp (%)	^d R (%)
PHB	259	286	33	97,6	-	-	-	-	2,4
SN 80	280	303	29	85,3	384	407	28	13,4	1,3
SN 50	288	305	24	54,8	352	382	38	40,8	4,4
SN 20	274	294	28	24,4	377	414	43	71,5	4,1
PCL	-	-	-	-	405	435	47	96,8	3,2

^a Velocidade máxima de perda de massa; ^b variação entre a temperatura de *onset* e *endset* do estágio de perda de massa; ^c massa perdida; ^d resíduo a 550°C.

Pela análise da Figura 25.b nota-se ainda que não existe uma relação direta entre a concentração de PCL no copolímero e a faixa de temperatura em que ocorre a segunda etapa de degradação térmica. Esse comportamento térmico dos copolímeros SN 20, SN 50 e SN 80, em que se verificam dois estágios de perda de massa, indica a formação de copolímeros em bloco.

Nos copolímeros obtidos usando o acetilacetonato de zircônio (IV), cujas curvas TG e DTG são apresentadas na Figura 26 e os dados na Tabela 11, verifica-se que o comportamento térmico é parecido ao dos copolímeros obtidos com catalisador de estanho. Porém, o segundo evento térmico, decorrente da presença de blocos de PCL, é observável mais claramente apenas nas curvas DTG (Figuras 26.a e 26.b) e, no caso do sistema ZR 80, este evento aparece como um ombro na faixa de 308 a 338°C. Esse comportamento é mais uma vez explicado pela eficiência desse catalisador na degradação do PCL, assim como é verificado com o catalisador de estanho, deslocando a faixa de degradação térmica para temperaturas mais baixas.

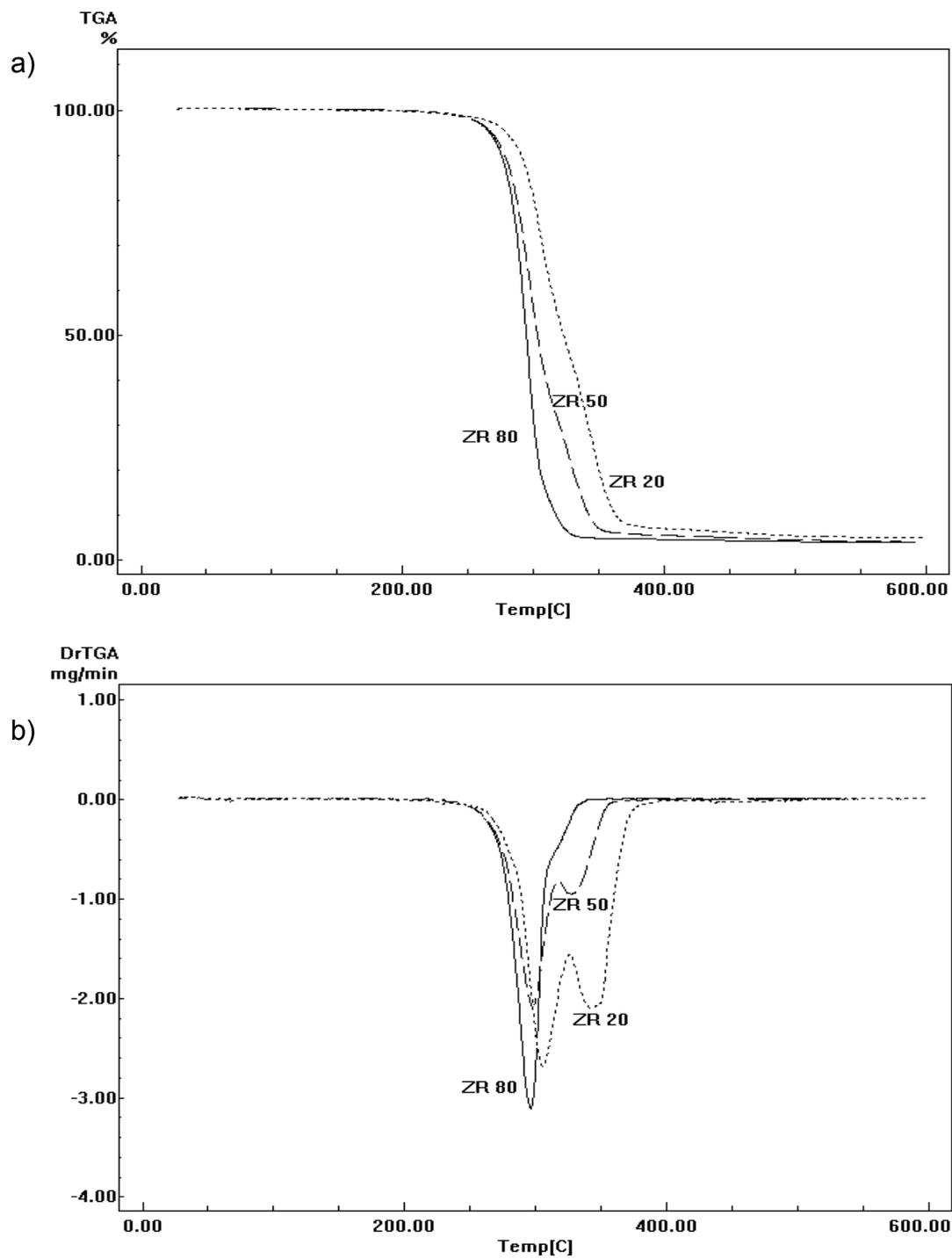


Figura 26: Curvas TG (a) e DTG (b) dos copolímeros ZR 20, ZR 50 e ZR 80.

Tabela 11: Dados obtidos das curvas TG e DTG dos sistemas catalisados com acetilacetato de zircônio (IV).

Polímero	Onset (°C)	^a Vm (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c Mp (%)	Onset (°C)	^a Vm (±2 °C)	^b ΔT (°C)	^c Mp (%)	^d R (%)
PHB	259	286	33	97,6	-	-	-	-	2,4
ZR 80	279	297	30	94,8	-	-	-	-	5,2
ZR 50	276	298	36	66,7	319	328	24	26,4	6,9
ZR 20	290	306	25	52,6	329	343	30	38,2	9,2
PCL	-	-	-	-	405	435	47	96,8	3,2

^a Velocidade máxima de perda de massa; ^b variação entre a temperatura de *onset* e *endset* do estágio de perda de massa; ^c massa perdida; ^d resíduo a 550°C.

Os sistemas ZR 20 e ZR 50 apresentam claramente os dois eventos térmicos, enquanto o copolímero ZR 80 mostra apenas um ombro decorrente da degradação do PCL, embora os resultados de RMN-¹H indiquem a incorporação de cerca de 18% desse homopolímero (Tabela 6). Esse comportamento sugere que em baixas concentrações de PCL há a formação preferencial de copolímero aleatório e para maiores concentrações, como ZR 20 e ZR 50, é favorecida a formação de copolímeros do tipo bloco.

IV.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

IV.4.2.1 Análise das curvas de DSC de PHB e PCL

A Figura 27 apresenta as curvas de DSC do PHB e do PCL referentes ao segundo aquecimento. O PHB mostra dois picos endotérmicos referentes à fusão da fase cristalina, que aparecem a cerca de 163°C, sendo um deles na forma de um ombro, e um pico exotérmico a 53°C devido à cristalização sob aquecimento. A presença de dois picos de fusão, segundo ANTUNES (2003), deve-se a um processo de recristalização do PHB. Recristalização é um fenômeno envolvendo cristais pequenos ou defeituosos existentes no polímero, os quais, em experimentos conduzidos a baixas taxas de aquecimento, têm tempo para sofrer fusão, cristalização e, novamente, fusão. Nessa mesma curva é ainda possível observar a transição vítrea (T_g) do PHB ocorrendo a cerca de 3°C. Para o PCL, a curva de DSC apresenta um evento endotérmico a 57°C,

referente à fusão dos cristais de PCL, e a Tg a -62°C , a qual aparece como uma mudança da linha de base.

Ambos os polímeros apresentam fusão, porém, diferentemente do PHB, o PCL não apresenta cristalização durante a segunda corrida de aquecimento, tendo toda sua cristalização ocorrendo apenas no resfriamento. O pico de cristalização do PHB durante o aquecimento aparece em 53°C .

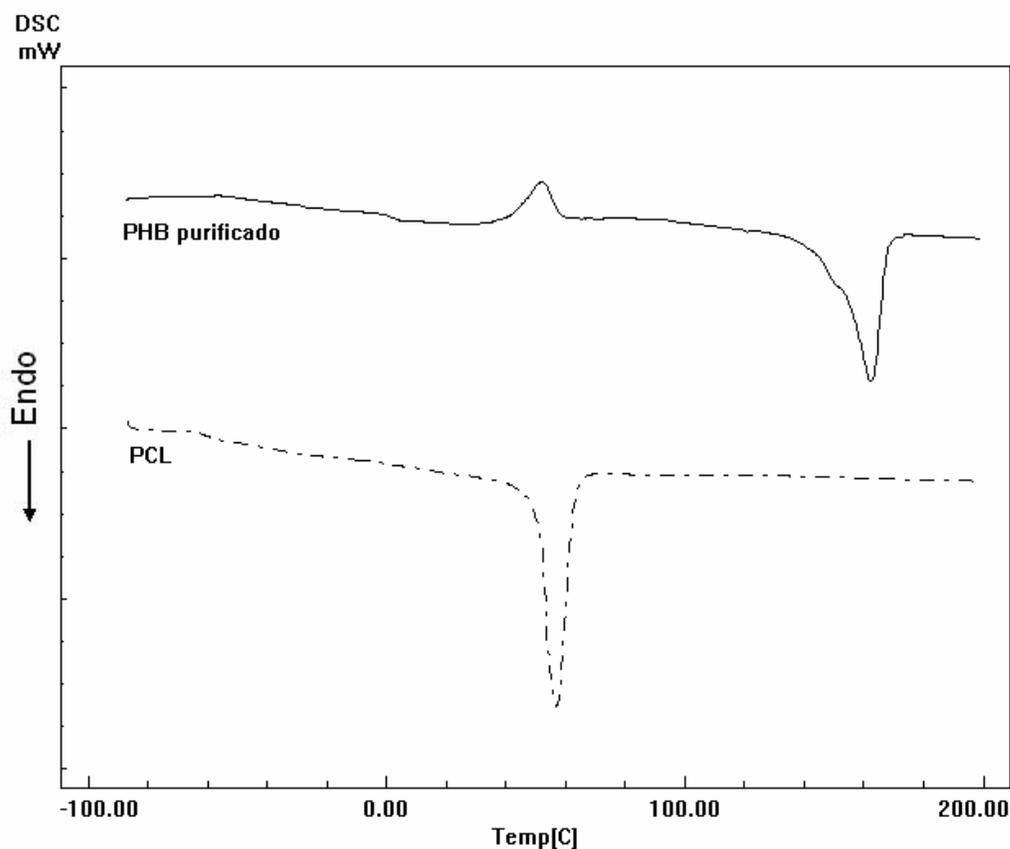


Figura 27: Curvas DSC dos polímeros PHB e PCL. Taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os homopolímeros PHB e PCL são altamente cristalizáveis, apresentando fusão apreciável. A fração cristalina (X) pode ser calculada com base nas variações de entalpia de fusão do PHB e do PCL e comparando-se a valores teóricos de polímeros 100% cristalinos. Para o PHB, o ΔH°_f é de $146 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (DURVAL *et al.*, 2000; ANTUNES, 2003); para o PCL, ΔH°_f é de $135,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (SALOM *et al.*, 2006). Para se obter os valores de cristalinidade, X , faz-se uso da Equação 4:

$$X = \frac{1}{\Delta H^0_f} \frac{\Delta H_f}{W} (100) \quad (\text{Eq. 4}).$$

No cálculo da cristalinidade do PCL, foi considerado o valor teórico da entalpia de fusão para o PCL 100% cristalino, ΔH^0_f , e a variação de entalpia dos segmentos de PCL cristalizáveis, ΔH_f , obtidos pela curva DSC, Figura 27, sumarizados na Tabela 12. Como a composição, W , no caso de homopolímeros é igual à unidade, $W = 1$, os cálculos para o PCL são:

$$X_{PCL} = \frac{1}{135,4 \text{ J/g}} \frac{95 \text{ J/g}}{1} (100\%) = 70,2\%,$$

ou seja, a cristalinidade é de 70,2% para o PCL. O mesmo cálculo foi usado para a determinação da cristalinidade do PHB, como mostram as Tabelas 12 e 13, e dos copolímeros que apresentaram segmentos cristalizáveis, Tabela 14. Os valores de cristalinidade dos copolímeros foram obtidos considerando a cristalinidade de cada segmento presente no material calculado separadamente (dados de composição obtidos por RMN-¹H, Tabela 6).

Quando submetidos às mesmas condições de síntese que os copolímeros, observou-se no PHB e no PCL uma considerável diminuição na área relativa ao pico de fusão, o que está relacionado à queda da cristalinidade do sistema devido à maior influência dos grupos terminais ocasionada pela diminuição do tamanho das cadeias. Esses resultados concordam com os obtidos por GPC.

Tabela 12: Dados obtidos das curvas DSC do PHB e do PCL.

Polímero	Tg / °C	Tc / °C	Tf / °C	$\Delta H_f / \text{J.g}^{-1}$	X / %
PHB	3	53	163	126	86,3
PCL	-62	NO ^a	57	95	70,2

^a NO – Não observado

IV.4.2.2 Análise das curvas de DSC de PHB e PCL tratados nas condições de síntese

As Figuras 28.a e 28.b mostram as curvas de DSC, da segunda etapa de aquecimento, para o PHB e o PCL, respectivamente, após tratamento com os catalisadores ácido *p*-toluenossulfônico, acetilacetato de zircônio (IV) e dibutildilaurato de estanho (IV), nas mesmas condições de síntese dos copolímeros. O PHB tratado com ácido *p*-toluenossulfônico (TSA 100) apresenta curva com perfil semelhante à do PHB inicial: há um pico exotérmico referente à cristalização no aquecimento e dois picos endotérmicos devidos aos processos de fusão. Para o PHB tratado com os outros dois catalisadores há apenas um pico de fusão, indicando que o processo de degradação, que resulta em diminuição nas cadeias poliméricas, leva a uma cristalização mais homogênea, impedindo o fenômeno de recristalização. Para o PCL, o perfil das curvas é muito semelhante à do material inicial, com leve deslocamento para menores valores na temperatura de fusão.

A principal diferença de comportamento após tratamento nas condições de síntese refere-se à entalpia de fusão. Há um decréscimo muito acentuado nesses valores, passando de 126 J.g^{-1} a cerca de 23 J.g^{-1} , para o PHB, e de 95 J.g^{-1} a cerca de 18 J.g^{-1} , para o PCL. Esse fato é atribuído à inserção de defeitos na cadeia polimérica e ao aumento da influência dos grupos terminais, devido à redução da massa molar, o que dificulta a formação de cristais e reduz a cristalinidade do polímero, como pode ser observado na Tabela 13.

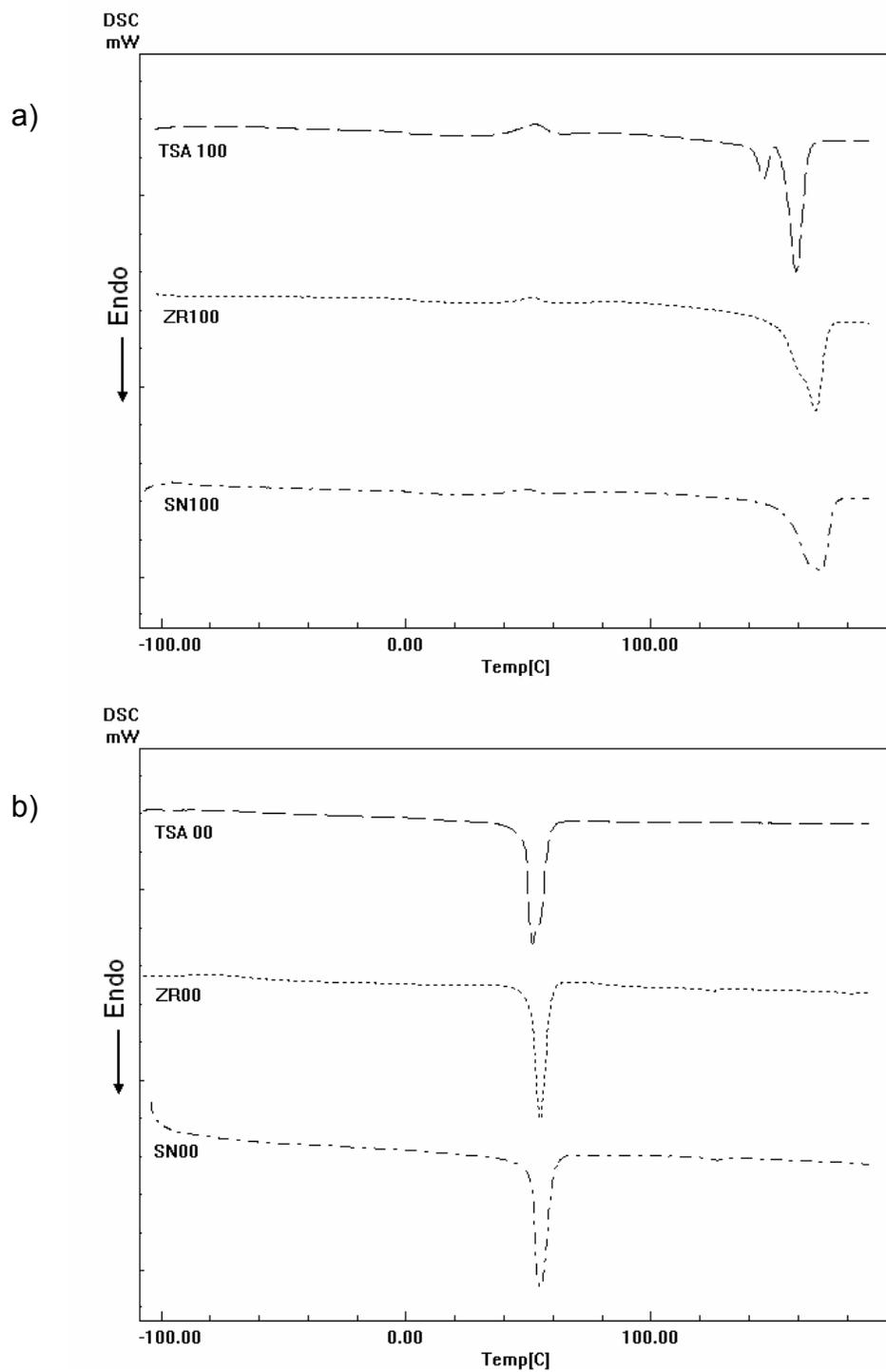


Figura 28: Curvas DSC dos polímeros PHB (a) e PCL (b) obtidos após a cisão das cadeias.

Tabela 13: Dados das curvas de DSC do PHB e do PCL submetidos às condições de síntese.

Polímero	T _g / °C	T _c / °C	T _f / °C	ΔH _f / J.g ⁻¹	X / %
PHB	3	53	163	126,0	86,3
TSA 100	1	53	146 160	23,4 ^b	16,0
ZR 100	1	52	167	22,8	15,6
SN 100	3	49	170	24,1	16,5
TSA 00	NO ^a	NO ^a	52	19,4	14,3
ZR 00	NO ^a	NO ^a	55	16,3	12,0
SN 00	NO ^a	NO ^a	55	17,5	12,9
PCL	- 62	NO ^a	57	95,0	70,2

^a NO – Não observado; ^b o ΔH_f do TSA 100 representa o somatório das entalpias dos dois picos de fusão presentes.

Na Figura 28.a nota-se que o PHB, após degradação em todas as condições de catálise, continua a apresentar cristalização no aquecimento, verificado pelos pequenos picos endotérmicos a cerca de 50°C. Isso mostra que, mesmo com a diminuição na massa molar, a degradação leva à formação de produtos com dificuldade de cristalização.

Para o PHB degradado com os catalisadores de estanho e zircônio, sistemas SN 100 e ZR 100, respectivamente, as curvas de DSC da Figura 28.a parecem apresentar picos de fusão mais largos que no PHB inicial. Isso indica que, em decorrência da degradação e formação de cadeias menores, há uma distribuição mais dispersa nos tamanhos dos cristais, o que leva a uma sobreposição do pico referente à recristalização e ao pico de fusão.

IV.4.2.3 Análise das curvas de DSC dos copolímeros P(HB-co-CL)

As Figuras 29, 30 e 31 apresentam as curvas de DSC, referentes à segunda corrida de aquecimento, dos copolímeros sintetizados em diferentes condições de catálise e composições de PHB e PCL. Dessas curvas é possível avaliar, de forma qualitativa, o grau de incorporação de cada homopolímero em todos os sistemas estudados. Nota-se

que alguns copolímeros apresentam o evento de fusão apenas do PHB (como TSA 80, TSA 50 e ZR 80), os demais mostram os processos devidos tanto ao PHB quanto ao PCL, porém dependente da composição, em boa concordância com os resultados de RMN-¹H (ver Tabela 6). Embora a análise por RMN-¹H seja mais sensível e apresente informações mais confiáveis a respeito de composição, verifica-se que há uma coerência entre os resultados dessas duas técnicas.

Uma importante observação diz respeito aos copolímeros obtidos das sínteses catalisadas por dibutildilaurato de estanho (IV). Em todas as concentrações estudadas, há formação de copolímeros, já que as curvas DSC mostram incorporação tanto de PHB quanto de PCL, indicando que esse catalisador é bastante efetivo nessas reações de transesterificação. Nesses copolímeros, obtidos com dibutildilaurato de estanho (IV) como catalisador, o grau de cristalização dos segmentos de PHB, no aquecimento, não é facilmente observável, ou seja, a cristalização ocorre predominantemente no resfriamento, indicando que o processo de transesterificação leva à formação de produtos com maior facilidade de cristalização que nos outros sistemas. Apesar de não ser tão efetivo, o catalisador acetilacetonato de zircônio (IV) é útil na formação de copolímeros entre PHB e PCL quando a concentração de PCL é superior a 50%.

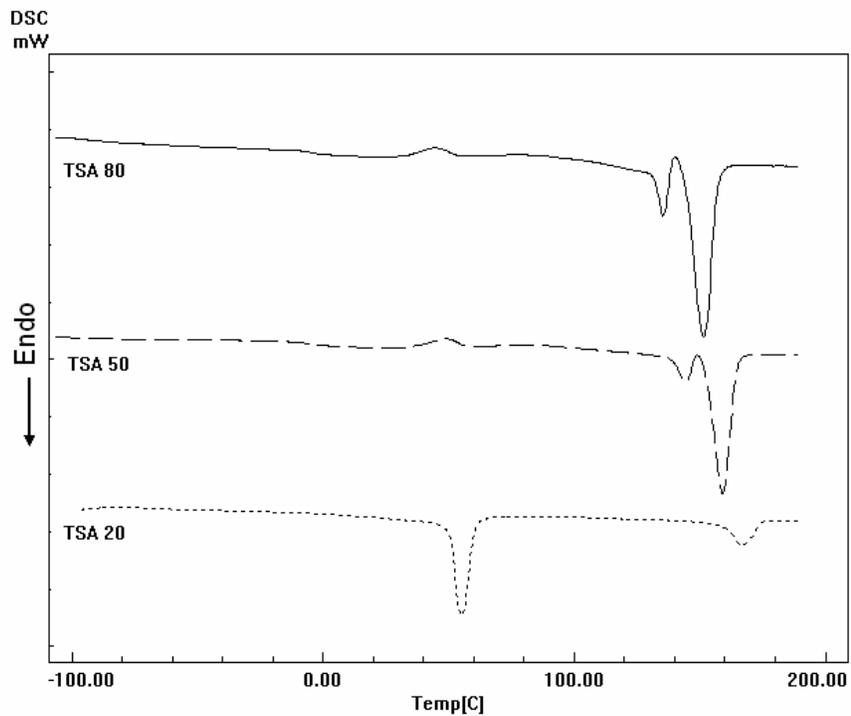


Figura 29: Curvas DSC, sistemas catalisados por ácido *p*-toluenossulfônico.

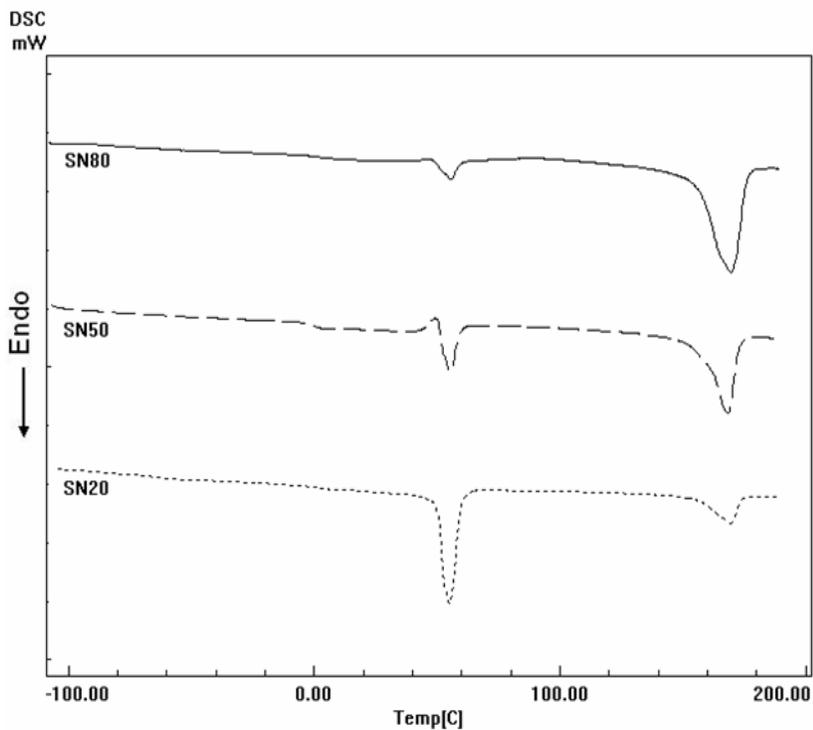


Figura 30: Curvas DSC, sistemas catalisados por dibutildilaurato de estanho (IV).

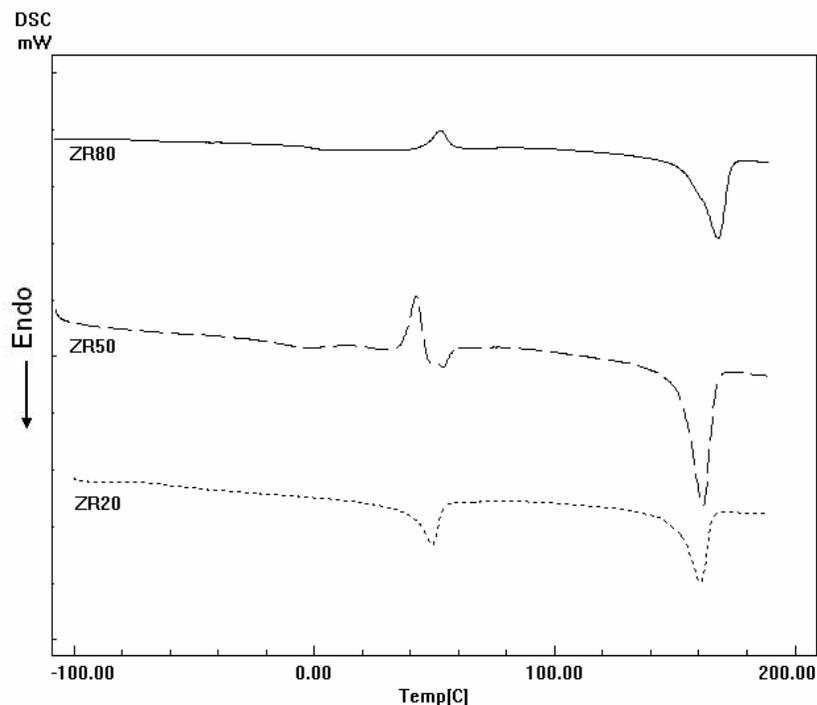


Figura 31: Curvas DSC, sistemas catalisados por acetilacetato de zircônio (IV).

Tabela 14: Dados obtidos das curvas DSC dos copolímeros P(HB-co-CL).

Polímero	T _g / °C	T _c / °C	T _f / °C		ΔH _f / J.g ⁻¹		X / %	
			PCL	PHB	PCL	PHB	PCL	PHB
TSA 80	NO ^a	45	NO ^a	136 152	NO ^a	22,2 ^b	NO ^a	15,2
TSA 50	NO ^a	49	NO ^a	145 160	NO ^a	23,2 ^b	NO ^a	17,3
TSA 20	NO ^a	NO ^a	55	167	11,9	3,8	10,6	15,3
ZR 80	-1,8	53	NO ^a	169	NO ^a	19,7	NO ^a	16,5
ZR 50	-9,4	43	54	162	1,4	13,9	2,5	16,1
ZR 20	NO ^a	NO ^a	50	161	4,8	8,6	5,7	15,5
SN 80	2	47	56	170	1,6	20,8	--	--
SN 50	0	50	56	169	3,9	12,0	5,2	18,3
SN 20	NO ^a	NO	56	170	12,3	4,2	10,3	24,0

^a NO – Não observado; ^b o ΔH_f dos sistemas representam o somatório das entalpias dos dois picos de fusão presentes.

Na Tabela 14 estão listados os dados obtidos das curvas de DSC das Figuras 29, 30 e 31. Nota-se uma queda no grau de cristalinidade dos segmentos de PHB e de PCL nos copolímeros em comparação aos homopolímeros puros. Esta queda na cristalinidade era esperada, já que este comportamento é verificado quando PHB e PCL são submetidos às mesmas condições de síntese dos copolímeros e sofrem degradação (ver Figura 28 e Tabela 13). Mais uma vez, a dificuldade na cristalização está relacionada à baixa massa molar dos copolímeros, como verificado por GPC, que sofrem mais fortemente a influência dos grupos terminais. Além desse fator, deve-se levar em conta que esses copolímeros são formados por blocos poliméricos estruturalmente diferentes, resultando em maior dificuldade de ordenação das cadeias, o que reduz acentuadamente o grau de cristalinidade.

Ainda pela Tabela 14 verifica-se que, para todos os copolímeros, embora tenha havido queda na cristalinidade dos diferentes componentes, o grau de cristalização do PHB manteve-se relativamente constante, na faixa de 17%, cujo valor é comparável à cristalinidade do PHB quando degradado nas condições de síntese, como mostra a Tabela 13. Segundo REEVE e colaboradores (1993), mesmo pequenos segmentos de PHB são passíveis de cristalização, porém o mesmo não se dá com o PCL. Esses autores relataram que copolímeros formados por 12 meros de PCL e 26 de PHB apresentam fusão apenas dos segmentos de PHB, ou seja, o PCL não é capaz de cristalizar nessa concentração, vindo a fazê-lo em copolímeros com 26 meros de PHB e 51 de PCL.

Os dados de DSC estão em boa concordância com os resultados de GPC, IV-FT e RMN. A ação dos catalisadores causa degradação inicial dos homopolímeros, com redução no tamanho das cadeias, e, em seguida, ocorre a transesterificação com a formação de copolímeros P(HB-co-CL) também de baixa massa molar.

V CONCLUSÃO

No presente trabalho foram preparados copolímeros P(HB-co-CL), a partir de PHB e PCL, em reações de transesterificação catalisadas por ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado, acetilacetato de zircônio (IV) e dibutildilaurato de estanho (IV). Esse método mostrou-se efetivo na síntese dos copolímeros, sendo que a ação dos catalisadores leva inicialmente a uma degradação de PHB e PCL, com redução no tamanho das cadeias, e, finalmente, favorecem o processo de transesterificação entre esses homopolímeros com a formação dos copolímeros P(HB-co-CL), também de baixa massa molar (menor que 24.000 Daltons).

A utilização desses catalisadores leva à formação de copolímeros com propriedades intermediárias aos homopolímeros puros, em todas as composições estudadas. Os copolímeros obtidos pela catálise com dibutildilaurato de estanho (IV) foram os que melhor mativeram a relação inicial de PHB e PCL na composição final do copolímero, enquanto os catalisados por ácido *p*-toluenossulfônico foram os que apresentaram menores incorporações de PCL aos copolímeros formados nas presentes condições de síntese.

Por análises de RMN-¹H e IV-FT foi possível determinar a composição dos copolímeros e verificar incorporação dos segmentos de PCL nos copolímeros TSA 20, SN 20, SN 50, SN 80, ZR 20 e ZR 50, sugerindo que estes sejam constituídos de segmentos significativos de ambos os homopolímeros, formando copolímeros em bloco. Os demais copolímeros, TSA 50, TSA 80 e ZR 80, apresentam evidência de PCL, porém em segmentos muito pequenos em relação aos de PHB.

Por termogravimetria nota-se que o PHB, ao ser submetido às condições de síntese, após o processo degradativo mostra-se mais estável que o PHB puro. Já o PCL apresenta-se menos estável termicamente com a degradação das cadeias. Para os copolímeros P(HB-co-CL), em todas as condições de síntese e em todas as concentrações, verifica-se que o comportamento térmico é intermediário aos homopolímeros de partida, PHB e PCL, sendo mais estáveis que o PHB inicial.

Dados de DSC mostram que o dibutildilaurato de estanho (IV) leva à formação de

copolímeros com incorporação de ambos os homopolímeros, em todas as concentrações estudadas, mostrando-se como o catalisador mais efetivo nessas reações. Para todos os sistemas, verifica-se também uma queda na cristalinidade dos segmentos de PHB e PCL presentes nos copolímeros devido à baixa massa molar, maior influência dos grupos terminais e à presença de diferentes segmentos compondo suas cadeias poliméricas.

VI SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse método empregado foi útil na obtenção de copolímeros P(HB-co-CL), no entanto, são ainda necessários estudos para melhor controle da síntese. Como exemplo, deve ainda ser avaliada a influência do tempo de refluxo e de destilação na massa molar e na composição final dos copolímeros.

Outro estudo que se propõe naturalmente é a utilização desses copolímeros como compatibilizantes em blendas compostas por PHB e PCL, sejam blendas obtidas por *casting* ou por mistura mecânica. Nesse sentido, essas blendas podem ser analisadas quanto a miscibilidade, propriedades térmicas e mecânicas e ainda pela avaliação da biocompatibilidade e da biodegradabilidade.

VII BIBLIOGRAFIA

- ABOU-ZEID, D.M., MÜLLER, R.J., DECKWER, W.D., 2001, "Degradation of natural and synthetic polyesters under anaerobic conditions", *Journal of Biotechnology*, v.86. pp. 113-126.
- AKCELRUD, L., 2006, *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, Barueri, Manole.
- ANTUNES, M.C.M., 2003, *Transesterificação do poli(3-hidróxibutirato) com etilenoglicol via catálise ácida – Influência nas propriedades finais e morfologia*. M.Sc., dissertação, IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- ANTUNES, M.C.M., FELISBERTI, M.I., 2005, "Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) obtained from melting mixture", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n.2 (Abr/Jun), pp.134-138.
- AOYAGI, Y., YAMASHITA, K., DOI, Y., 2002, "Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]", *Polym Degrad Stab.*, v. 76. pp. 53-59.
- AVELLA M., MARTUSCELLI E., 1988, "Poly-D-(-)(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behaviour", *Polymer*, v.29. n.10. pp. 1731–1737.
- AZUMA, Y., YOSHIE, N., SAKURAI, M., INOUE, Y., CHÛJÔ, R., 1992, "Thermal behaviour and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends", *Polymer*, v. 33, n. 22, pp. 4763-4767.
- BALLISTRERI, A., BARBUZZI, T., GIUFFRIDA, M., IMPALLOMENI, G., 2003, "Maldi-Tof and ESI mass spectrometry of biodegradable copolymers obtained by exchange reactions". In: *XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole*, pp. 95-96, Pisa-Itália, Set.
- BLOEMBERGEN, S., HOLDEN, D.A., HAMER, G.K., BLUHM, T.L., MARCHESSAULT, R.H., 1986, "Studies of composition and crystallinity of bacterial

poly (β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)", *Macromolecules*, v. 19. 2865-2871.

BONNER, J.G., HOPE, P.S., 1993, "Compatibilisation and reactive blending", In: FOLKES, M.J., HOPE, P.S. (eds.), *Polymer Blends and Alloys*, chapter 03, Glasgow, Blackie Academic and Professional.

BUTZBACH, G.D., WENDORFF, J.H., 1991, "Polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends: the role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization", *Polymer*, v. 32. n. 7. pp. 1155-1159.

CAMPBELL, I.M., 1994, *Introduction to synthetic polymers*. New York, Oxford University Press.

CANEVAROLO Jr., S.V., 2004, *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo, Artliber Editora.

CANEVAROLO Jr., S.V., 2006, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ed. São Paulo, Artliber Editora.

CHEE, M.J.K., ISMAIL, J., KUMMERLÖWE, C., KAMMER, H.W., 2002, "Study on miscibility of PEO and PCL in blends with PHB by solution viscometry", *Polymer*, v. 43, pp.1235-1239.

CHUNG, T.W., CHO, K.Y., LEE, H.C., NAH, J.W., YEO, J.H., AKAIKE, T., CHO, C.S., 2004, "Novel micelle-forming block copolymer composed of poly(ϵ -caprolactone) and poly(vinyl pyrrolidone)", *Polymer*, v.45. pp. 1591-1597.

COWIE, J.M.G., 1986 apud SILVA, M.A., 1995, *Blendas de Poli(Óxido de Etileno) com Poli(Epicloridrina) e com Poli(Epicloridrina-co-Óxido de Etileno): Comportamento de Fases, Miscibilidade e Morfologia*. M.Sc., dissertação, IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

DANILIUC, L., De KESSEL, C., DAVID, C., 1992, "Intermolecular interactions in blends

of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid)-1. FTIR and DSC studies”, *Eur. Polym. J.*, v. 28. n. 11. pp. 1365-1371.

DOBRZYNSKI, P., KASPERCZYK, J., JANEKZEK, H., BERO, M., 2001, “Synthesis of biodegradable copolymers with the use of low toxic zirconium compounds. 1. Copolymerization of glycolide with L-Lactide Initiated by $Zr(Acac)_4$ ”, *Macromolecules*, v. 34. pp. 5090-5098.

DOI, Y., KUNIOKA, M., NAKAMURA, Y., SOGA, K., 1986, “Nuclear magnetic resonance studies on poly (β -hydroxybutyrate) and a copolyester of β -hydroxybutyrate and β -hydroxyvalerate isolated from *Alcaligenes eutrophus* H16”, *Macromolecules*, v. 34. pp. 5090-5098.

DOI, Y. SEGAWA, A. KUNIOKA, M., 1990, “Biosynthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in *Alcaligenes eutrophus*”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v.12,n. 2, pp. 106-111.

DUARTE, M.A.T., HUGEN, R.G., MARTINS, E.S. *et al.*, 2006, “Thermal and mechanical behavior of injection molded Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(epsilon-caprolactone) blends”, *Mat. Res.*, v. 9, n.1 (Jan/Mar), pp.25-28.

FREIRE, W.J. BERALDO, A.L., 2003, *Tecnologias e materiais alternativos de construção*. Campinas, Editora da UNICAMP.

HÄBERLEIN, H., SELIGER, H., KOHLER, R., SULZBERGER, P., 2005, “Cost-effective synthesis of environmentally benign materials on the basis of poly-3-hydroxybutyrate.” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.2 (Abr/Jun), pp.122-126.

HOLMES, P. A., 1985, apud ANTUNES, M.C.M., 2003, *Transesterificação do poli(3-hidróxibutirato) com etilenoglicol via catálise ácida – Influência nas propriedades finais e morfologia*. M.Sc., dissertação, IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

HEUSCHEN, J. VION, J. M. JEROME, R. TEYSSIÉ, P., 1990, "Polycaprolactone-based block copolymers: 4. Interfacial activity in poly(vinyl chloride) containing polyblends" *Polymer*, v. 31, n. 8, pp. 1473-1480.

IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. [S.l.: 2000]. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/lixo_col_etado/lixo_coletado110.shtm>. acesso em: 04 Abr. 2007.

IMPALLOMENI, G., BALLISTRERI, A., BARBUZZI, T., GIUFRIDA, M., 2002, "Acid Catalyzed transesterification as a route to poly(3-hydroxybutirato-co- ϵ -caprolactone) copolymers from their homopolymers.", *Biomacromolecules*, v. 3. pp. 835-840.

KIM, B.O., WOO, S.I., 1998, "Compatibilizing capability of poly(β -hydroxybutyrate-co- ϵ -caprolactone) in the blend of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone), *Polymer Bulletin*, v. 41. pp.707-712.

KUMAGAI, Y., DOI, Y., 1992, "Enzymatic degradation of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with enzymatically active polymers.", *Polymer Degradation and Stability*, v. 37. n. 3. pp. 253-256.

LA CARA, F., IMMIRZI, B. E., IONATA, E., MAZZELLA, A., PORTOFINO, S., ORSELLO, G. DE PRISCO, P.P., 2003, "Biodegradation of poly- ϵ -caprolactone/poly- β -hydroxybutyrate blend", *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, n.1, pp. 37-43.

LONDON, G.M., 2002, *Organic Chemistry*. 4 ed. New York, Oxford University Press.

ODA, Y., ASARI, H., URAKAMI, T., TONOMURA, K., 1995. "Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and polycaprolactone by filamentous fungi." *Journal Of Fermentation And Bioengineering*. v.80. n.3, pp. 265-269.

PAGLIA, E.D., BELTRAME, P.L., CANETTI, M., STEVES, A., MARCANDALLI, B., MARTUSCELLI, E., 1993, "Crystallization and thermal-behavior of

poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)/poly(epichlorohydrin) blends.”, *Polymer*, v.34. n.5. pp. 996-1001.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., 1996, *Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*. 2 ed. New York, Sunders College Publishing.

PERSENAIRE, O., ALEXANDRE, M., DEGÉE, P., DUBOIS, P., 2001, "Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone)", *Biomacromolecules*. v.2. pp. 288–294.

PHILIPPI, A.J., ROMERO, M.A., BRUNA, G.C., 2004, *Curso de gestão ambiental*. Barueri, Manole.

POLEY, L.H., SILVA, M.G., VARGAS, H., SIQUEIRA, M.O., SÁNCHEZ, R., 2005, "Water and vapor permeability at different temperatures of poly(3-Hydroxybutyrate) dense membranes", *Polímeros*, v.15, n.1 (Jan/Mar), pp.22-26.

POMPOSO, J.A., EGUIAZABAL, I., CALAHORRA, E. e CORTAZAR, M., 1993, "Glass transition behaviour and interactions in poly(p-vinyl phenol)/polymethacrylate blends", *Polymer*, v. 34. n. 1. pp.95-102.

REEVE, M.S., MCCARTHY, S.P., GROSS, R.A., 1993, "Preparation and characterization of (R)-poly(β -hydroxybutyrate)-poly(ϵ -caprolactone) and (R)-poly(β -hydroxybutyrate)-Poly(lactide) Degradable Diblock Copolymers", *Macromolecules*, v. 26, pp. 888-894.

RIBEIRO e SILVA, M. E. S., MANO, V., SILVA, G.G., MACHADO, J.C., 2003, "Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies of polyacrylamide and poly(dimethylacrylamide)/poly(ethylene glycol) blends.”, *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*, v. 41, n. 13, pp. 1493-1500.

- ROSA, D.S., PENTEADO, D.F., CALIL, M.R., 2000, "Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos", *Revista Ciência e Tecnologia*, v.15, (Jun), pp. 75-80.
- RUBINSTEIN, M., COLBY, R.H., 2003, *Polymer Physics*. New York, Oxford University Press.
- SALOM, C., NAVA, D., PROLONGO, M.G., MASEGOSA, R.M., 2006, Poly(ϵ -caprolactone) + unsaturated isophthalic polyester blends: Thermal properties and morphology", *European Polymer Journal*. v.42, pp. 1798–1810.
- SHARMA, R., RAY, A.R., 1995, "Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends.", *Journal of Macromolecular Science – Rev Macromol Chem Phys.*, v.C35. n. 2. pp. 327-359.
- SILVA, M.A., 1995, *Blendas de Poli(Óxido de Etileno) com Poli(Epicloridrina) e com Poli(Epicloridrina-co-Óxido de Etileno): Comportamento de Fases, Miscibilidade e Morfologia*. M.Sc., dissertação, IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- SINHA RAY, S., BOUSMINA, M., 2005, "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world", *Prog. Mater. Sci.*,v.50, pp. 962-1079.
- SIVALINGAM, G., MADRAS, G., 2003, "Thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone)", *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, pp. 11-16.
- SIVALINGAM, G., VIJAYALAKSHMI, S.P., MADRAS, G., 2004, "Enzymatic and Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone), Poly(D,L-lactide), and Their Blends", *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 43, pp. 7702-7709.
- SPITALSKÝ, Z., LACÍK, I., LATHOVÁ, E., JANIGOVÁ, I., CHODÁK, I., 2006, "Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol", *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 856-861.

- SRINIVASAN, K.R. e GUPTA, A.K., "Mechanical properties and morphology of PP/SEBS/PC blends", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 53, n.1. pp. 1-17.
- STEVENS, M. P., 1999, *Polymer Chemistry: an Introduction*. 3 ed. New York, Oxford Press.
- THOMAS, D.A., SPERLING, L.H., 1978, "Interpenetrating Polymer Networks", In: PAUL, D.R. e NEWMAN, S. (eds.), *Polymer Blends*, chapter 11, vol. 2, New York: Academic Press.
- TSUJI, H., ONO, T., SAEKI, T., DAIMON, H., FUJIE, K., 2005, "Hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) in the melt", *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, pp. 336-343.
- TSUJI, H., SUZUYOSHI, K., 2002, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater", *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, pp. 357-365.
- UTRACKI, L.A., 1989, *Polymer Alloys and Blends - Thermodynamics and Rheology*. Munich, Hanser Publishers.
- UTRACKI, L.A., 1998, *Commercial Polymer Blends*. London, Chapman & Hall.
- VOGELSANGER Jr, N., FURLAN, S.A., SCHNEIDER, A.L.S., PIRES, A.T.N., PEZZIN, S.H., PEZZIN, A.P.T., 2004, "Filmes de P(3HB) e PCL: acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas", *Revista Matéria*, v. 9, n.4, pp. 370-377.
- VOGELSANGER, N., FORMOLO, M.C., PEZZIN, A.P.T. *et al.*, 2003, "Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ϵ -caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade", *Mat. Res.*, v.6, n.3(Abr/Jun), pp.359-365.

ZHANG, L., XIONG, C., DENG, X., 1996, "Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(D,L-lactide).", *Polymer*, v.37. pp.235–241.

ZHAO, Q., CHENG, G., LI, H., MA, X., Zhang, L., 2005, "Synthesis and characterization of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) multiblock copolymers", *Polymer*, v.46. pp. 10561–10567.

APÊNDICE

Termodinâmica de misturas

Misturas são sistemas constituídos de duas ou mais espécies químicas diferentes. Misturas binárias consistem de apenas dois componentes distintos. Um exemplo de mistura binária é a blenda de poliestireno e polibutadieno. Misturas com três componentes são ditas ternárias.

Se uma mistura é uniforme e todos os componentes estão interagindo em escala molecular, essa mistura é considerada homogênea, caso ocorra a distinção de diferentes fases, a mistura é heterogênea. O estado de equilíbrio é quem determina se uma mistura é homogênea ou heterogênea, ou seja, se os componentes são miscíveis ou imiscíveis. Este pode ser determinado pela composição, mas é dependente da entropia e das mudanças de energia do sistema. Todo sistema sempre caminha para uma conformação energética mais estável, de menor energia, assim, a energia livre de Gibbs, ou o potencial termodinâmico de Gibbs é representado pela Equação A1.

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V \quad (A1)$$

A entropia sempre favorece uma mistura, porém as interações energéticas entre as espécies podem ser favoráveis ou não, ocasionando a separação de fases no sistema (RUBINSTEIN e COLBY, 2003).

Entropia de misturas binárias

Considerando a mistura de duas espécies A e B, assumindo que estas formem uma mistura homogênea no estado líquido, e que não há mudança de volume na mistura, ou seja, volume V_A das espécies A, se misturam com o volume V_B das espécies B, tal que a mistura apresente volume total igual à soma dos volumes de cada espécie, $V_A + V_B$.

A mistura é uniforme em nível macroscópico e ambos componentes estão distribuídos aleatoriamente por toda extensão da mistura, assim, as frações volumétricas de cada componente, Φ_A e Φ_B , são dadas pelas equações A2 e A3.

$$\phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad (\text{A2})$$

$$\phi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = 1 - \phi_A \quad (\text{A3})$$

Segundo RUBINSTEIN e COLBY (2003), essa consideração pode ser feita para duas espécies de massa molar pequena, ou mesmo para sistemas nos quais uma ou as duas espécies sejam macromoléculas. De maneira geral o volume total dos sítios ocupados, v_0 , tem sua ocupação definida pelas espécies menores (monômeros ou moléculas de solvente) ocupando sítios distintos, e as maiores, macromoléculas, ocupando múltiplos sítios conectados, portanto, a molécula A da espécie A apresenta o seguinte volume molecular:

$$V_A = N_A v_0 \quad (\text{A4})$$

Enquanto a molécula da espécie B tem volume molecular igual a:

$$V_B = N_B v_0 \quad (\text{A5})$$

Tal que N_A e N_B são os números de sítios ocupados pelas moléculas de A e B respectivamente. Assim, é possível distinguir três sistemas quanto a ocupação de suas espécies numa mistura: solução regular (compostos de baixa massa molar, com $N_A = N_B = 1$), soluções poliméricas (tal que a espécie polimérica, A, tem ocupação $N_A = N \gg 1$, e a espécie de menor massa molar, B, com $N_B = 1$) e blendas poliméricas (tal que os sítios ocupados por A e B, são $N_A \gg 1$ e $N_B \gg 1$).

As espécies A e B combinadas, possuem n possibilidades de arranjos de seus sítios, que dependem dos seus respectivos volumes, V_A e V_B e do volume total de sítios ocupados, v_0 , como mostra a Equação A6.

$$n = \frac{V_A + V_B}{v_o} \quad (\text{A6})$$

Desta forma todas as moléculas da espécie A ocupam $\frac{V_A}{V_o} = n\phi_A$ sítios.

A entropia, S , é determinada pelo produto da constante de Boltzman, k , pelo logaritmo natural da quantidade de estados possíveis, Ω (formas que as moléculas têm se arranjar dentro no sistema)

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{A7})$$

O número de estados translacionais de uma molécula são, simplesmente, o número de posições independentes que uma molécula pode ocupar num determinado espaço. Pensando em apenas uma espécie, esta pode ocupar todos os espaços, sítios, disponíveis no sistema, n . Porém, no caso de uma mistura homogênea binária, os sítios disponíveis estão ocupados pelas duas espécies que o compõe, como visto na Equação A6.

$$\Omega_{AB} = n \quad (\text{A8})$$

Assim o número de estados, Ω_A de cada molécula da espécie A antes da mistura é igual ao número de arranjos ocupados pela espécie A, ou seja:

$$\Omega_A = n\phi_A \quad (\text{A9})$$

Para uma molécula da espécie A, a variação de entropia durante a mistura é dada por:

$$\Delta S_A = k \ln \Omega_{AB} - k \ln \Omega_A = k \ln \left(\frac{\Omega_{AB}}{\Omega_A} \right) = -k \ln \left(\frac{1}{\phi_A} \right) = -k \ln \phi_A \quad (\text{A10})$$

Desta forma, percebe-se que a fração volumétrica do componente A, sendo menor que a unidade ($\phi_A < 1$), proporciona uma variação positiva de cada molécula da espécie A.

Essa mesma relação é válida para a espécie B.

Para determinar a contribuição entrópica de cada espécie soma-se a contribuição de cada molécula, A e B, para obter o ΔS_{mix} , tem-se:

$$\Delta S_{mix} = n_A \Delta S_A + n_B \Delta S_B = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (A11)$$

tal que $n_A = \frac{n\phi_A}{N_A}$ e $n_B = \frac{n\phi_B}{N_B}$, sendo possível determinar a entropia de mistura pelo número de estados possíveis $\Delta \bar{S}_{mix} = \frac{\Delta S_{mix}}{n}$ e a entropia de mistura por unidade de volume $\frac{\Delta \bar{S}_{mix}}{v_0}$.

$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right) \quad (A12)$$

Para soluções regulares $N_A = N_B = 1$, obtendo valores grandes de entropia de mistura:

$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \quad (A13)$$

Já soluções poliméricas apresentam $N_A = N$ e $N_B = 1$, assim:

$$\Delta \bar{S}_{mix} = -k \left(\frac{\phi_A}{N} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right) \quad (A14)$$

Desta forma é possível determinar a enorme diferença entre soluções regulares, soluções poliméricas e blendas poliméricas (RUBINSTEIN e COLBY, 2003). Em soluções poliméricas, os valores de N são tipicamente grandes, de tal forma que o primeiro termo da Equação A13 pode ser negligenciado, mostrando que a contribuição entrópica significativa provém apenas do componente de menor massa molar, o solvente. No caso de blendas poliméricas tanto os valores de N_A quanto N_B são grandes, fazendo assim a entropia de mistura, dada pela Equação A12, muito

pequena, ou seja, a formação de cadeias poliméricas reduz drasticamente a quantidade de estados possíveis no sistema, minimizando a variação de entropia. Desconsiderando o fato da variação de entropia ser pequena, verifica-se que esta é sempre positiva, portanto, favorece a mistura.

Misturas sem diferença nas interações energéticas dos seus componentes são chamadas misturas ideais e apresentam então variação de entalpia nula, reescrevendo a Equação A1 considerando uma mistura ideal e a fração volumétrica do componente A como: $\phi_A = \phi$, e portanto, $\phi_B = 1 - \phi$, obtém-se a Equação A15, que por considerar a variação de volume nula, tem o termo $-p\Delta V = 0$, e apresenta portanto apenas a temperatura como variável independente, descrevendo então a variação da energia de Helmholtz da mistura por estados possíveis, $\Delta \bar{F}_{mix}$.

$$\Delta \bar{F}_{mix} = \left(\Delta \bar{G}_{mix} \right)_V = -T \Delta \bar{S}_{mix} = -kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) \right] \quad (A15)$$

Esta equação mostra que a contribuição da energia livre de uma mistura ideal é puramente entrópica, e que sempre que esta é uma mistura homogênea a entropia de mistura do sistema é sempre positiva.

A entropia de mistura, $\Delta \bar{S}_{mix}$, calculada inclui apenas a entropia translacional, que é o resultado das várias possibilidades de localização dos centros de massa de cada componente. O cálculo assume que a entropia conformacional do polímero é idêntica, tanto na mistura quanto no polímero isolado, ou seja, não apresenta variação, isso implica que as cadeias poliméricas de cada componente podem ser consideradas ideais tanto em blendas quanto no estado puro. Outra consideração importante do cálculo é que não há variação de volume nas misturas binárias. Blendas poliméricas e soluções apresentam uma pequena, porém mensurável, variação de volume quando misturados.

Energia de misturas binárias

Interações entre espécies podem ser tanto atrativas quanto repulsivas, na maioria das

misturas o processo ocorre à pressão constante e a entalpia de mistura precisa ser analisada para que sejam encontradas as mínimas energias de cada sistema. No modelo simplificado de arranjos, mostrado pela teoria de Flory-Huggins, os componentes são misturados, mantendo o volume constante, a partir daí se estuda a energia de interação entre os componentes e a mudança na energia livre de Helmholtz da mistura.

A energia de mistura pode ser tanto negativa, favorecendo a mistura, ou positiva, desfavorecendo o processo. A teoria das soluções regulares engloba as duas possibilidades, usando o modelo de arranjos. Para estimar a energia de mistura, essa teoria considera que as espécies estão dispostas em posições aleatórias dentro do arranjo, ignorando qualquer correlação, ou seja, para quaisquer misturas as interações favoráveis ou desfavoráveis entre os monômeros são consideradas pequenas o suficiente para não atrapalhar o efeito da troca de posição aleatória dentro do arranjo, e assume que em blendas poliméricas o volume dos monômeros da espécie A e B são iguais (RUBINSTEIN e COLBY, 2003).

Essa teoria apresenta a energia de mistura em termos de três pares relacionados de interações energéticas (u_{AA} , u_{AB} e u_{BB}) entre os sítios adjacentes ocupados pelas duas espécies. De forma geral usa-se para determinar as interações energéticas médias dos monômeros da espécie A, U_A , ocupando um sítio do arranjo, com o monômero de A ou B ocupando a posição adjacente.

A probabilidade de um monômero da espécie A ocupar as redondezas de uma espécie qualquer é dada pela fração molar da espécie A, ϕ_A , ignorando das interações entre os monômeros, sendo assim, a probabilidade de ter um monômero B é, forma análoga, igual a fração molar de B, $\phi_B = 1 - \phi_A$. Sendo assim, a energia de um monômero A e B com os monômeros da sua redondeza é dado pela Equação A16 e A17.

$$U_A = u_{AA}\phi_A + u_{AB}\phi_B \quad (A16)$$

$$U_B = u_{AB}\phi_A + u_{BB}\phi_B \quad (A17)$$

Cada sítio de um arranjo regular apresenta z vizinhos próximos, tal que z é o número de coordenação do sítio, assim, a interação energética do monômero A com todos os seus z vizinhos é zU_A . Como a interação é dada em pares, uma vez que toda interação ocorre entre dois monômeros em sítios distintos, a energia média por monômero é então metade desta energia ($\frac{zU_A}{2}$), e o número de sítios ocupados por A é dado por $n\phi_A$, tal que n é a quantidade total de sítios que podem ser ocupados no sistema em questão. O mesmo raciocínio pode ser seguido para o componente B da mistura. Em suma as interações existentes numa mistura podem ser agrupadas de acordo com a Equação A18:

$$U = \frac{zn}{2} [U_A\phi_A + U_B\phi_B] \quad (\text{A18})$$

Denotando a fração volumétrica do componente A como: $\phi_A = \phi$, e, portanto, $\phi_B = 1 - \phi$, as equações A16 a A18 podem ser combinadas para se obter a relação da energia total de interação de uma mistura binária com n sítios.

$$U = \frac{zn}{2} \{ [u_{AA}\phi + u_{AB}(1-\phi)]\phi + [u_{AB}\phi + u_{BB}(1-\phi)](1-\phi) \}$$

$$U = \frac{zn}{2} [u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2] \quad (\text{A19})$$

A espécie A tem seus monômeros interagindo apenas com monômeros da espécie A antes da mistura, assim também acontece na espécie B, portanto sua energia de interação por sítio é dada por $\frac{zu_{AA}}{2}$.

Desconsiderando os efeitos de contorno, o número total de monômeros da espécie A é dado por $n\phi$ e, portanto a energia total da espécie A antes da mistura é representada pela Equação A20

$$\frac{zn}{2} u_{AA}\phi \quad (\text{A20})$$

Já a energia total da espécie B antes da mistura é dada por:

$$\frac{zn}{2} u_{BB} (1 - \phi) \quad (\text{A21})$$

O que torna possível determinar a energia de ambas as espécies antes da mistura, como a soma das energias dos componentes puros

$$U_0 = \frac{zn}{2} [u_{AA} \phi + u_{BB} (1 - \phi)] \quad (\text{A22})$$

Com esse resultado a variação de energia na mistura é dada pela diferença da Equação A19 pela Equação A22, ou seja:

$$U - U_0 = \frac{zn}{2} \phi (1 - \phi) (2u_{AB} - u_{BB} - u_{AA}) \quad (\text{A23})$$

Convenientemente, pode-se estudá-la como uma propriedade extensiva, obtendo a variação de energia por sítio:

$$\Delta \bar{U}_{mix} = \frac{U - U_0}{n} = \frac{z}{2} \phi (1 - \phi) (2u_{AB} - u_{BB} - u_{AA}) \quad (\text{A24})$$

Uma forma de caracterizar a diferença das interações energéticas numa mistura é pelo parâmetro de interação de Flory, definido como:

$$\chi \equiv \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{BB} - u_{AA})}{kT} \quad (\text{A25})$$

Definido pela Equação A25, χ é um parâmetro adimensional que mede a diferença das forças de interação entre os componentes da mistura, comparando-as com as mesmas espécies, porém no estado puro. Usando essa definição é possível reescrever a energia de mistura pelos estados possíveis como:

$$\Delta \bar{U}_{mix} = \chi \phi (1 - \phi) kT \quad (A26)$$

Esta equação de energia é uma média final da descrição de todas as misturas binárias: soluções regulares, soluções poliméricas e blendas poliméricas.

Pelo exposto é possível combinar os resultados e determinar a energia livre de mistura de Helmholtz, Potencial de Helmholtz, por estados possíveis:

$$\Delta \bar{F}_{mix} = \Delta \bar{U}_{mix} - T \Delta \bar{S}_{mix} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1 - \phi}{N_B} \ln(1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) kT \right] \quad (A27)$$

A energia livre de mistura por volume é determinada por $\Delta \bar{F}_{mix} / v_0$. A Equação A27 é comumente conhecida como Equação de Flory-Huggins. Para misturas não-poliméricas, com $N_A = N_B = 1$, a equação foi descrita primeiramente por Hildebrand e é conhecida por Teoria da Solução Regular. Já para soluções poliméricas, tal que $N_A = N$ e $N_B = 1$, reduzem a Equação A27 a Equação de Flory-Huggins para soluções poliméricas:

$$\Delta \bar{F}_{mix} = kT \left[\frac{\phi}{N} \ln \phi + 1 - \phi \ln(1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) kT \right] \quad (A28)$$

Os primeiros dois termos da equação A27 são puramente entrópicos e sempre atuam no sentido de favorecer o processo de mistura, entretanto em blendas de longas cadeias poliméricas esses termos se mantêm pequenos, já o último termo, de origem energética, pode apresentar valores positivos (desfavorecendo a mistura), nulo (misturas ideais) ou negativos (favorecendo a mistura), dependendo do sinal do parâmetro de interação de Flory, χ . Se a atração entre as espécies é maior que a dos componentes separadamente, $\chi < 0$, misturas de apenas uma fase são favorecidas em todas as composições. Frequentemente ocorre a repulsão entre as espécies dentro de um sistema, e o parâmetro de interação de Flory é positivo, favorecendo assim a separação de fases (RUBINSTEIN e COLBY, 2003).

Ainda segundo RUBINSTEIN e COLBY (2003), o estado de equilíbrio de uma mistura não depende apenas do sinal da energia livre de mistura, $\Delta \bar{F}_{mix}$, numa composição particular de interesse, mas da energia livre de mistura, em função da composição do sistema em toda sua extensão. A função $\Delta \bar{F}_{mix}(\phi)$ é dependente do parâmetro de interação de Flory, assim como do grau de polimerização das macromoléculas que compõem o sistema, N_A e N_B .

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)