República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 033563-8 A2

(22) Data de Depósito: 28/12/2012
(43) Data da Publicação: 26/08/2014
(RPI 2277)

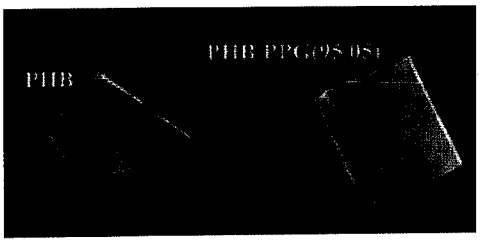
(51) Int.Cl.:
C08L 67/00

(54) Título: BLENDAS À BASE DE PHB E PPG, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS

(73) Titular(es): Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais

(72) Inventor(es): Enilson de Barros Silva, Juan Bretas Roa, Patricia Santiago de Oliveira Patricio, Paulo Henrique Graziotti, Rochel Montero Lago

(57) Resumo: BLENDAS À BASE DE PHB E PPG, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS A presente invenção descreve o processo de preparação, produto e usos de blendas contendo poli(3-hidroxidobutiratos) (PHB) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG) em diferentes composições. As blendas podem ser obtidas na presença de solvente, por casting, ou por processamento termomecânico usando cisalhamento. O produto formado é uma resina com propriedades de termoplástico que pode então ser cominuído e então usado como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção. O PPG, nas blendas PHB/PPG, atua como um material capaz de facilitar a desmoldagem das peças termomoldadas. A mistura do PHB com o PPG resultou em uma blenda com melhores propriedades térmicas, diminuindo a temperatura de fusão desta e aumentando a temperatura de degradação, além de modificar as propriedades mecânicas, aumentando a deformação até a ruptura do material, quando comparado ao PHB. O ganho em estabilidade térmica encoraja a processabilidade das blendas por métodos termomecânicos que envolvam cisalhamento, ampliando a possibilidade de uso do material, como uma resina biodegradável, não tóxica ao solo. O material pode ser usado na indústria de embalagens e descartáveis, na indústria agrícola, indústria de alimentos, farmacêutica e biomédica, especialmente para a liberação de fármacos, e na engenharia de tecidos, não limitantes.



(a) (b)

(c) (d)

"BLENDAS À BASE DE PHB E PPG, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS"

A presente invenção descreve o processo de preparação, produto e usos de blendas contendo poli(3-hidroxidobutiratos) (PHB) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG) em diferentes composições. As blendas podem ser obtidas na presença de solvente, por *casting*, ou por processamento termomecânico usando cisalhamento. O produto formado é uma resina com propriedades de termoplástico que pode então ser cominuído e então usado como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção. O PPG, nas blendas PHB/PPG, atua como um material capaz de facilitar a desmoldagem das peças termomoldadas. A mistura do PHB com o PPG resultou em uma blenda com melhores propriedades térmicas, diminuindo a temperatura de fusão desta e aumentando a temperatura de degradação, além de modificar as propriedades mecânicas, aumentando a deformação até a ruptura do material, quando comparado ao PHB. O ganho em estabilidade térmica encoraja a processabilidade das blendas por métodos termomecânicos que envolvam cisalhamento, ampliando a possibilidade de uso do material, como uma resina biodegradável, não tóxica ao solo. O material pode ser usado na indústria de embalagens e descartáveis, entre outras. A adição de cargas e/ou aditivos à matriz polimérica amplia sua utilização com aplicações na indústria agrícola (para a liberação controlada de nutrientes em solo), também na indústria de alimentos, farmacêutica e biomédica, especialmente para a liberação de fármacos, e na engenharia de tecidos, não limitantes.

Blendas poliméricas são formadas pela mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros. Uma das principais vantagens 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. Uma das características mais interessantes desses materiais é a possibilidade de se controlar propriedades específicas em função da variação da quantidade dos polímeros nas misturas. A obtenção de materiais através da técnica de blendas é uma estratégia bem consolidada e atraente tan'to do ponto de vista

acadêmico quanto industrial e comercial. Trabalhar com blendas exige condições de preparo e equipamentos menos sofisticados que aquelas necessárias para sintetizar novos polímeros (UTRACKI, L.A., Polymer Alloys and Blends - Thermody. and Rheology. Munich, Hanser Publishers, 1989).

Assim sendo, observa-se a importância da aplicação de novos processos sintéticos, novos produtos e novas aplicações; tais quais blendas formadas de PPG e PHB, objeto do presente pedido.

Três fatores principais têm limitado a utilização do PHB em larga escala: seu elevado custo de produção, suas propriedades físicas e mecânicas, tornando o material rígido e frágil, e sua degradação térmica a temperaturas próximas do ponto de fusão (QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. Química Nova, v. 33, N°2, p.438-446, 2010).

O poli(3-hidroxibutirato) ou PHB, é o polímero mais bem estudado e bem caracterizado da família dos polihidroxialcanoatos (PHA), biopoliésteres produzidos por uma grande quantidade de bactérias. A produção do PHB ocorre usando como fonte de carbono a sacarose, proveniente da cana de açúcar, sendo assim produzido a partir de uma fonte renovável. Propriedades como a biodegradabilidade e biocompatibilidade são as principais características deste material e responsável pelo grande avanço nas pesquisas relacionadas à aplicabilidade desses polímeros.

O PHB é um poliéster termoplástico altamente cristalino, duro, quebradiço e com temperatura de degradação muito próxima à temperatura de fusão. É facilmente biodegradado em solos de compostagem, biorreabsorvível e biocompatível, podendo ser aproveitado em diversos setores da indústria (ZHIJIANG, C. Biocompatibility and Biodegradation of novel PHB porous substrates with controlled multi-pore size by emulsion templates method . Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 17, p.1297-1303, 2006; ROA, J. P. B.; MANO, V.; FAUSTINO, P. B.; FELIX, E. B.; SILVA, M. E. S. R.; SOUZA Filho, J. D. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli(3-hidroxivalerato-co-ε-Caprolactona) a Partir de Poli(3-Hidroxibutirato) e Poli(ε-Caprolactona). Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 20, nº 3, p.221-226, 2010;

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. Química Nova, v. 33, N°2, p.438-446, 2010).

A síntese do PHB de origem bacteriana tem o primeiro registro de Patente datado de 1989, propondo a utilização de diversas bactérias, tais como: *Bacillus megaterium, B. cerius, Escherichia coli, Pseudomonas gladioli, Rhodospirillum rubrum, Alcaligenes eutrophus*, com a produção de PHB como reserva intracelular e na produção e extração do PHB a partir da *Acidiphilium cryptum* (Pedidos de patente CN101343355-A e CN101328488-A). Entretanto, é verificado que a maior incidência de produção de PHB é a partir da bactéria *Escherichia coli*, por exemplo, o uso da *Escherichia coli* recombinante para a produção, dentre outros produtos; de PHB (Pedido de patente CN101613669-A) e usando glicose como fonte de carbono (Pedidos de patente KR2004054169-A e KR454250-B) e de Alcaligenes eutrophus, como na produção de PHB e do copolímero Poli(3-hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) (PHBV), que tratam da síntese do PHB via microorganismos, porém não do processamento do material (Documentos WO9306225-A, EP630410-A e WO9306225-A1).

O PHB de origem biológica é produzido como um polímero isotático com configuração 100% R, o que confere elevado grau de cristalinidade ao material, proporcionando alta fragilidade, baixa elongação até a ruptura. O PHB isotático ainda apresenta uma estreita janela de processamento (temperatura de fusão é muito próxima a de degradação). Essas são propriedades responsáveis por minimizar a aplicabilidade deste polímero.

Sabe-se que o PHB tem aplicação em diversas áreas da indústria, com destaque para a engenharia de tecido, a agricultura e a indústria de embalagens. Entretanto, devido ao seu caráter frágil, sendo altamente cristalino e apresentando pequena elongação até a ruptura, ainda existem limitações para suas aplicações.

Três fatores principais têm limitado a utilização do PHB em larga escala: seu elevado custo de produção, suas propriedades físicas e mecânicas, tornando o material rígido e frágil, e sua degradação térmica a temperaturas

próximas do ponto de fusão (QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. Química Nova, v. 33, N°2, p.438-446, 2010).

O principal propósito da produção de copolímeros, blendas e compósitos bem como o uso de plastificantes envolvendo o PHB e outro polímero, por exemplo, o polipropilenoglicol (PPG), é a modificação das propriedades mecânicas e a ampliação da janela de processamento do polímero.

O polipropilenoglicol (PPG), por sua vez, é um poliéter usado como solvente e estabilizante em medicamentos injetáveis (VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações Farmacêuticas de Polímeros. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 20, nº 1, p.51-64, 2010).

O PPG é obtido principalmente através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - Ethylene Oxide Polymers. Disponível em: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/0471238961/home>. Acesso em: 17/12/2008). Ele apresenta estreita distribuição de pesos moleculares devido ao seu processo aniônico de obtenção. A funcionalidade do poliol poliéter resultante está diretamente relacionada à funcionalidade dos compostos hidroxilados e aminados, utilizados como iniciadores (VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. RJ, Brasil: Vilar Consultoria, 1999, 400p.).

Por ser mais estável termicamente que o PHB, o PPG pode ser usado na produção de blendas PHB/PPG, no intuito de aumentar as aplicações de materiais à base de PHB modificando suas propriedades térmicas.

Segundo pesquisa realizada em fevereiro de 2012, no sítio "ISI web of knowledge" foi verificada a incidência de 3856 registros para a sigla "PHB" em todos os tópicos. Dentre estes resultados foram observados 317 registros de patentes, o que representa cerca de 8% de todos os registros. Pode se inferir que essa constatação mostra um grande interesse da indústria no PHB.

Também pode ser verificada, por meio de documentos de patente, a utilização do PHB na síntese de copolímeros.

O pedido de patente PI0418990-6, intitulado "Uso de alcoóis graxos como plastificantes para melhorar as propriedades físicas mecânicas e a processabilidade de PHB e de seus copolímeros" descreve o uso de alcoóis graxos como plastificante para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e a processabilidade do PHB e dos seus copolímeros obtidos via mistura usando solvente. As blendas PHB/PPG, por sua vez, usando poliéteres de cadeia curta, podem ser processadas não apenas usando solvente, mas também por processamento mecânico, como, por exemplo, por termomoldagem.

Já o pedido de patente de invenção PI0600685, intitulado "Blenda polimérica ambientalmente degradável e seu processo de obtenção" visa proteger o processo de obtenção de blendas do PHB e seus copolímeros com copoliéster alifático-aromático e pelo menos um aditivo através da técnica de extrusão. O objetivo é produzir blendas poliméricas compatíveis de forma que os produtos obtidos sejam passíveis de serem injetados. Em relação a aplicações específicas, destaca-se ainda o uso do PHB para liberação controlada de proteínas morfogenéticas de osso tipo BMP-2 em cirurgias ortopédicas e neurocirúrgicas. Esses dados estão descritos no pedido de patente PI0501042, intitulado "Polímero polihidroxibutirato (PHB) utilizado com meio de liberação de proteínas morfogenéticas do osso tipo BMP-2, em cirurgias ortopédicas e neurocirurgias".

O estado da arte apresenta trabalhos voltados para estudos sobre a síntese química e biológica do polímero e síntese de copolímeros, como notrabalho de Loh e colaboradores (LOH, X.J.; GOH, S.H.; LI, J. New Biodegradable Thermogelling Copolymers Having Very Low Gelation Concentrations Biomacromolecules, v.8, nº 2,, p. 585–593, 2007) relata a produção de poliéster-éter-uretanas contendo segmentos de PHB, PPG e PEG, que formam a cadeia polimérica de um material anfifílico, termossensível. O estudo desses materiais mostrou que este copolímero é capaz de ser biodegradado em tampão fosfato, pH 7,4 à 37°C, além de ser capaz de liberar agentes como proteínas (LOH, X.J; GOH, S.H.; LI, J. Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers

consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol) Biomaterials, v.28, nº 28, p. 4113-4123, 2007).

O trabalho apresentado por Roa e colaboradores (Roa, J.P.B. et al. Journal of Appied Polymer Science, 2012, no prelo, DOI:10.1002/app.38484) apresentou o estudo de blendas PHB e PPG apresentando ganho de estabilidade térmica em misturas contendo até 20% em massa de PPG, ocasionado por interações entre o grupo carbonila do PHB e os grupos metila do PPG, que dificultam o processo de degradação do PHB. O trabalho desenvolvido por Cyras e colaboradores (CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A.; ROZSA, Ch.; et al. Thermal stability of P(HB-co-HV) and its blends with polyalcohols: Crystallinity, mechanical properties, and kinetics of degradation. Journal of Appied Polymer Science, v.77, Nº 13, p. 2889-2900, 2000) envolvendo outro PHA, o copolímero P(HB-co-HV), e o PPG. O P(HB-co-HV) apresenta menor temperatura de fusão que o PHB e segundo Cyras e colaboradores (CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A.; ROZSA, Ch.; GALEGO FERNÁNDEZ , N.; TORRE, L.; KENNY, J.M., Thermal stability of P(HB-co-HV) and its blends with polyalcohols: Crystallinity, mechanical properties, and kinetics of degradation. Journal of Appied Polymer Science, v.77, Nº 13, p. 2889-2900, 2000), a adição de PPG ocasionou diminuição da estabilidade térmica da blenda; foi observado ganho em estabilidade térmica quando o P(HB-co-HV) foi misturado ao óleo de castor. O P(HB-co-HV) é um copolímero que diferente do PHB, apresenta ramificações do tipo etila em sua cadeia.

O grau de cristalinidade é relacionado com as propriedades mecânicas e térmicas do PHB. Muitos relatos do preparo de blendas miscíveis e imiscíveis também podem ser encontrados usando as mais variadas classes de polímeros. Os compósitos envolvem principalmente nanotubo de carbono, hidroxiapatita e argilas organofilizadas, como a montmorilonita. Em geral, as cargas adicionadas funcionam como agente de reforço e tendem a aumentar a resistência do PHB e diminuir a elongação até a ruptura.

Tendo em vista o exposto, torna-se evidente a necessidade de buscar alternativas capazes de atuar como modificadoras e controladoras das

propriedades mecânicas e térmicas do PHB. O controle de tais parâmetros permitirá ampliar o leque de aplicabilidade do polímero.

A presente invenção apresenta três importantes diferenças com relação às tecnologias ou invenções existentes:

(i) apresenta um constituinte polimérico de baixa massa molecular média, líquido à temperatura de 25°C;

(ii) apresenta blendas com propriedades térmicas que proporcionam o aumento da janela de processabilidade do PHB em diferentes proporções; e,

(iii) resulta na obtenção de um compósito com propriedades térmicas e mecânicas passíveis de serem obtidos a partir do processamento da blenda com a inserção de moléculas de baixa massa molar.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A **Figura 1** representa a fotografia das blendas produzidas via *casting* em diferentes composições, em massa, da esquerda para direita: PHB; PHB/PPG (95/05); PHB/PPG (85/15); e PHB/PPG (70/30).

A **Figura 2** mostra a imagem do PHB (esquerda) e da blenda, com proporção em massa de PHB/PPG (85/15) (b), termomoldadas em uma prensa aquecida a 160°C e pressão final de 10 toneladas.

A **Figura 3** representa a imagem da microscopia do PHB (a) e das blendas com diferentes composições/proporções em massa de PHB e PPG, onde: PHB/PPG(95/05) (b); PHB/PPG(90/10) (c); PHB/PPG(85/15) (d), PHB/PPG(80/20) (e).

A **Figura 4** mostra as curvas TG (a); DTG (b) e DTA (c) do PHB e das blendas com diferentes composições de PHB e PPG; utilizando uma atmosfera de N_2 (100mL min^{-1}) e taxa de aquecimento de 20°C min^{-1}.

A **Figura 5** mostra a porcentagem de deformação até a ruptura em função da concentração de PPG na blenda.

A **Figura 6** mostra o resultado das microscopias ópticas do PHB e do compósito (proporção em massa de PHB/PPG(85/15)) contendo 10% em massa de nitrato de amônio) antes e após teste de liberação de nutriente em água, utilizando um aumento de 40 vezes.

A **Figura 7** representa as curvas TG das blendas PHB/PPG(85/15) contendo 10% em massa de nitrato de amônio expostas à água por diferentes tempos, sob agitação vigorosa (atmosfera de ar sintético ($100mL \cdot min^{-1}$) e taxa de aquecimento de $20°C \cdot min^{-1}$.

A **Figura 8** Resultado do ensaio de respiração basal para o PHB e para as blendas processadas mecanicamente em diferentes composições.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA TECNOLOGIA

As blendas poliméricas, objeto da presente invenção, são compostas de poli(3-hidroxidobutiratos) (PHB) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG), em diferentes composições.

Elas possuem uma proporção ou concentração, em massa, compreendida entre 0,1 e 35%, preferencialmente entre 5 e 20%, em relação ao PHB.

Tais blendas compreendem uma matriz biodegradável e não tóxica, que permita a incorporação de aditivos que contenham macro e micronutrientes usados para nutrição vegetal, em quantidades que alcançam até 50% em massa em relação à massa da matriz polimérica.

O processo de obtenção de blendas poliméricas:

a) Utiliza necessariamente o poli(3-hidroxibutirato) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG);

b) Pode ocorrer na presença de um solvente, preferencialmente clorofórmio, sendo o processo denominado "*casting*"; ou,

c) Pode ocorrer sem a presença de solvente, usando métodos que envolvam alto cisalhamento, como a extrusão, ou mesmo utilizando um misturador interno de baixo cisalhamento; e,

d) Apresenta a etapa de cominuição da resina resultante formada nos processos (b) ou (c).

De acordo com o processo supracitado, a produção de resinas termoplásticas constituídas de PHB e PPG ocorrer através de métodos que envolvam cisalhamento, como extrusão, não limitante, sob temperaturas compreendidas entre 150 e 190°C.

As blendas de PHB/PPG podem ser obtidas por processamento

termomecânico, como termomoldagem, não limitante, com temperaturas compreendidas entre 100 e 200°C, preferencialmente 170°C; e pressão compreendida entre 4 e 60 MPa.

O processo de obtenção de blendas poliméricas permite adicionar à matriz polimérica composta por PHB e PPG pelo menos um aditivo. Este aditivo compreende nutrientes para nutrição vegetal, fármacos, corantes, agentes de reforço ou estabilizantes, não limitante. Ele é todo composto que, adicionado à matriz polimérica, alcance até 50% em massa em relação a massa da matriz polimérica.

As blendas de PHB e PPG podem ser utilizadas como plástico de engenharia, como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção, como plástico para a indústria agrícola, para a liberação controlada de substâncias em solo, indústria de alimentos, de tecidos, farmacêutica, preferencialmente na liberação de fármacos, e biomédica.

Na preparação por *casting* a mistura foi mantida sob agitação por um período compreendido entre 1 a 240 minutos; em temperaturas compreendidas entre 10 e 200°C; entretanto, dependente do solvente, sendo usado clorofórmio, de modo que a temperatura permaneceu preferencialmente entre 40 e 60°C, sob agitação.

Na preparação por processamento mecânico a mistura é submetida a temperaturas entre 130 e 210°C por um período compreendido entre 1 a 40 minutos; e velocidade de rotação compreendida entre 10 e 50rpm, dependendo do grau de cisalhamento do misturador. Para misturas processadas em um misturador interno de baixo cisalhamento, usa-se preferencialmente a temperatura de 165°C por 5 minutos e 30rpm.

Os materiais produzidos por ambos os processos apresentam características de resina termoplástica. Podendo ser processada em prensa aquecida, com uma temperatura compreendida entre 100 e 200°C, preferencialmente 170°C; e sob pressão entre 4 e 12 MPa para a produção de peças

Na produção das peças podem ser adicionados aditivos, dependendo da proposta de aplicação, sejam corantes, agentes de reforço ou mesmo cargas

com interesses específicos, como fármacos e/ou nutrientes, para a formação de materiais compósitos.

Os compósitos resultantes da mistura entre PHB, PPG e pelo menos um nutriente foram processados pelos mesmos métodos descritos para a produção das blendas. Sendo que os nutrientes podem ser usados, preferencialmente, em concentrações até 50% em massa em relação à matriz polimérica. São exemplos de nutrientes: ureia, nitrato de amônio e di-hidrogenofosfato de amônio.

As blendas de PHB e PPG puderam ser usadas como plástico de engenharia ou plástico para a indústria agrícola, de alimentos, de tecidos, farmacêutica e biomédica; preferencialmente na liberação de fármacos.

Além disso, pode ser usada como matriz biodegradável e não tóxica para a incorporação de nutrientes que contiveram macro e micronutrientes, em quantidades que alcançaram até 50% em massa em relação a massa da matriz polimérica, para a liberação controlada em solo para aplicações agrícolas.

A matéria tratada pode ser mais bem compreendida através dos seguintes exemplos, não limitantes:

Exemplo 1 – Preparação das blendas contendo poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e polipropilenoglicol (PPG) via *casting*.

Colocou-se em um recipiente adequado 0,5g de PHB, em seguida adicionado quantidades de PPG entre 0,1 e 35% em massa de PPG (preferencialmente entre 5 e 20%) e cerca de 50 mL de clorofórmio, agitou-se o sistema sob uma faixa de temperatura entre 25 e 60°C (preferencialmente 40°C) até a total solubilização do PHB. Após a completa solubilização do PHB, a mistura foi mantida sob agitação por 2h. O material foi então vertido em um recipiente apropriado e mantido à temperatura ambiente para a total evaporação do solvente por 3 dias, produzindo filmes poliméricos (Figura 1). As blendas foram denominadas de acordo com a composição de PHB e PPG, por exemplo, o sistema contendo 70% em massa de PHB e 30% em massa de PPG foi denominado: PHB/PPG(70/30).

Exemplo 2 – Preparação das blendas contendo poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e polipropilenoglicol (PPG) via processamento termomecânico.

Foram adicionados a um misturador mecânico tipo Thermo-Haake o PHB e o PPG em quantidades que variam entre 0 e 30% em massa de PPG (preferencialmente entre 5 e 20%) em relação ao PHB. As amostras foram então submetido a diferentes tempos de mistura que variaram entre 3 e 10 minutos, sob temperaturas entre 150 e 180ºC (preferencialmente 170°C) e velocidade de rotação entre 20 e 40rpm (preferencialmente 30rpm). Proporcionando então um sistema visivelmente homogêneo e de fácil desmoldagem, que foi cominuído em um moinho de facas (Figura 2).

Exemplo 3 – Preparação de perfis moldados via termomoldagem.

Os materiais desenvolvidos conforme explicitado no exemplo 3 foram termomoldados em uma prensa de placas aquecidas a temperaturas entre 140 e 170°C sob pressões de 5 a 10 MPa, formando perfis retangulares termomoldados (Figura 3).

Exemplo 4 – Análise dos componentes nas blendas.

Através da técnica MEV (microscopia eletrônica de varredura) foi possível verificar a modificação da morfologia com a inserção do PPG nas blendas (Figura 4). Os filmes foram introduzidos no nitrogênio líquido até atingir o equilíbrio térmico e posteriormente fraturados. Até a magnitude investigada, 5.000x, não foi possível visualizar a presença de aglomerados nas estruturas. A análise térmica confirma a presença de dois estágios bem definidos de perda de massa (Figura 5), indicando a quantidade de PHB e de PPG em cada blenda preparada por diferentes tipos de processamento.

Exemplo 5 – Análise das propriedades térmicas.

As técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial permitiram determinar as temperaturas de fusão e decomposição dos filmes de PHB/PPG e das blendas com diferentes quantidades de nutrientes. Tais temperaturas são as de maior interesse quando se trata do processamento do material, o que

permite a utilização do mesmo em escala industrial. As temperaturas de fusão e decomposição estão descritas na Tabela 1 e as curvas obtidas são mostradas na Figura 5.

Tabela 1- Relação entre a quantidade de PHB, de PPG e as temperaturas de fusão e de degradação das blendas produzidas via *casting*, conforme o Exemplo 2.

PHB / %	PPG / %	Tm / °C	Td / °C
100	0	184	298
95	5	177	308
90	10	179	309
85	15	175	309
80	20	178	310

Comparando-se os resultados obtidos por termogravimetria para os filmes de PHB/PPG, verifica-se que houve um ganho de estabilidade térmica das blendas em relação ao PHB.

Com isso, pode-se concluir que a janela de processamento foi ampliada, favorecendo o processamento mecânico.

Exemplo 6 – Preparação de compósitos contendo poli(3-hidroxibutirato) (PHB), polipropilenoglicol (PPG) e nutrientes para aplicação agrícola.

Os compósitos foram preparados de duas formas utilizando nutrientes usados para nutrição vegetal, aplicáveis no setor agrícola:

O PHB e o PPG, em diferentes proporções, foram adicionados a um Becker e então solubilizados em clorofórmio, como apresentado nos Exemplos 1 e 2. A esses sistemas foram adicionados quantidades de nutriente, por exemplo, ureia e nitrato de amônio, não limitante; tendo uma concentração compreendida entre 0 e 30% em massa em relação à massa das blendas. A mistura foi mantida sob agitação por 2h. O material foi, então, vertido em um recipiente apropriado (placa de Petri) e mantido à temperatura ambiente para a total evaporação do solvente por 3 dias, para a produção de filmes (Figura 6).

O PHB foi adicionado ao misturador juntamente com o PPG para a produção de blendas PHB/PPG nas seguintes razões em massa: (95/05);

(90/10); (85/15) e (80/20). A estas misturas, antes de iniciar o processamento, foram adicionados nutrientes na forma de pó, por exemplo, $NH_4H_2PO_4$, não limitante, estes com uma concentração compreendida entre 0 e 35% em massa, em relação às blendas. O sistema foi submetido a diferentes tempos de mistura que variaram entre 3 e 10 minutos, sob temperaturas entre 150 e 170°C e velocidade de rotação entre 20 e 40rpm. Formando os compósitos que, após seu processamento, foram cominuídos em um moinho de facas (Figura 7).

Exemplo 7 – Análise dos componentes nos compósitos.

Através da técnica de microscopia óptica (MO) foi possível verificar o grau de dispersão dos nutrientes na matriz polimérica preparada na forma de filmes (Figura 8). Os filmes foram observados no modo de transmissão de luz.

Foi possível observar a presença de diversas fases dispersas nos filmes poliméricos indicando a presença de agregados de nutrientes. Estes aglomerados são presentes em todo o compósito e apresentaram-se recobertos pela matriz polimérica. Esse ponto foi uma importante e relevante condição para a liberação controlada de nutrientes, pode ocorrer por dois mecanismos: (i) por erosão da matriz biodegradável na presença de micro-organismos e (ii) por difusão dos nutrientes na através da matriz polimérica.

A estabilidade térmica do compósito foi dependente da estabilidade da carga adicionada, quando a estabilidade térmica da carga é menor que a estabiidade da matriz polimérica; e a exposição à água é capaz de extrair o nutriente da matriz. (Figura 6).

Exemplo 8 – Análise de toxicidade em solo.

A técnica de respiração basal proporcionou a verificação da não interferência das diferentes fases da blenda no desenvolvimento de microorganismos em solo. Os resultados apresentados (Figura 8) apontam que a presença das blendas PHB/PPG em não afeta significativamente o crescimento de microorganismos presentes em solo. O teste foi realizado em solo franco-argiloso, composição: areia (36%), silte (26%) e argila (38%). O teste ocorreu mantendo a temperatura constante, igual a 25°C, em solo tipo

franco-argiloso, previamente seco ao ar, com a umidade do solo controlada em 60% da capacidade máxima de retenção. Verifica-se, portanto, que esse produto pode ser aplicado na indústria agrícola, não limitante.

Exemplo 9 – Análise das propriedades mecânicas.

A investigação das propriedades mecânicas, principalmente tensão na ruptura e deformação, foi conduzida por ensaios de tração uniaxial usando uma máquina de teste EMIC DL 3000 e os corpos de provas foram confeccionados de acordo com a ABNT NBR7462:1992 (ESCOPO DA ACREDITAÇÃO – ABNT NBR ISO/IEC 17025:2010, Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/docs/CRL0076.pdf. Acessado em 17/12/2012). A partir das curvas de tensão e deformação obtidas para os materiais PHB/PPG pode-se verificar que o material tornou-se, mais dúctil, ou seja, houve um aumento na deformação até a ruptura com a adição de PPG (Figura 5). O controle das propriedades mecânicas de materiais a base de PHB é extremamente desejado, uma vez que a elevada fragilidade dos mesmos é responsável por limitar suas aplicações em diversas áreas.

REIVINDICAÇÕES

1. **"Blendas poliméricas", caracterizadas por** serem compostas de poli(3-hidroxidobutiratos) (PHB) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG), em diferentes composições.

2. **"Blendas poliméricas", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo** PPG possuir uma proporção ou concentração, em massa, compreendida entre 0,1 e 35%, preferencialmente entre 5 e 20%, em relação ao PHB.

3. **"Blendas poliméricas", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por** ser uma matriz biodegradável e não tóxica, que permita a incorporação de aditivos que contenham macro e micronutrientes usados para nutrição vegetal, em quantidades que alcançam até 50% em massa em relação à massa da matriz polimérica.

4. **"Processo de obtenção de blendas poliméricas",** caracterizado por:
   a) Utilizar necessariamente o poli(3-hidroxibutirato) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG);
   b) Ser na presença de um solvente, preferencialmente clorofórmio, sendo o processo denominado "*casting*"; ou,
   c) Ser sem a presença de solvente, usando métodos que envolvam alto cisalhamento, como a extrusão, ou mesmo utilizando um misturador interno de baixo cisalhamento; e,
   d) Cominuição da resina resultante formada nos processos (b) ou (c).

5. **"Processo de obtenção de blendas poliméricas", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela** produção de resinas termoplásticas constituídas de PHB e PPG ocorrer através de métodos que envolvam cisalhamento, como extrusão, não limitante, sob temperaturas compreendidas entre 150 e 190°C.

6. **"Processo de obtenção de blendas poliméricas", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por** ser obtidas por processamento

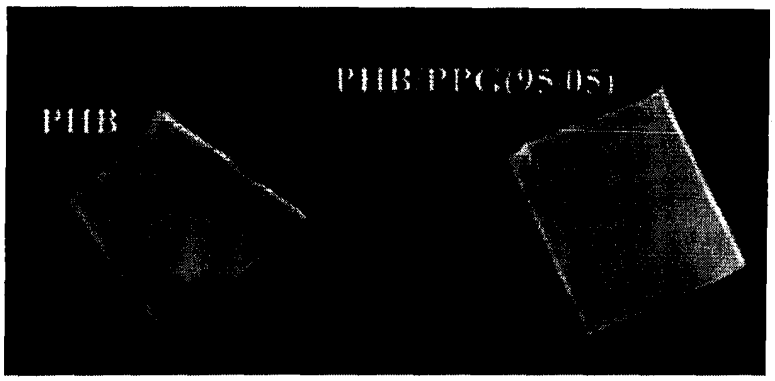
termomecânico, como termomoldagem, não limitante, com temperaturas compreendidas entre 100 e 200°C, preferencialmente 170°C; e pressão compreendida entre 4 e 60 MPa.

7. **"Processo de obtenção de blendas poliméricas", de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por** adicionar à matriz polimérica composta por PHB e PPG pelo menos um aditivo.

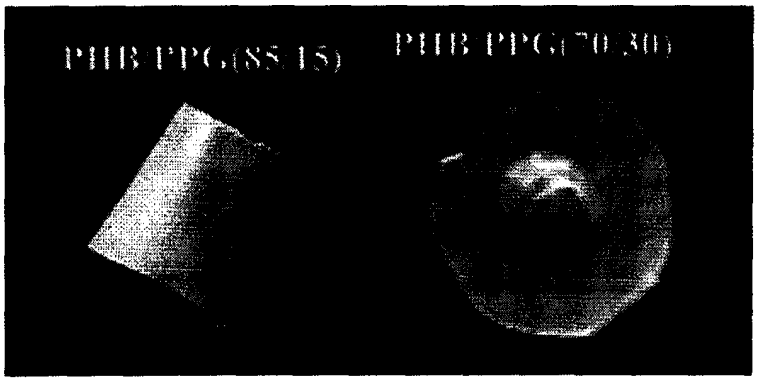
8. **"Processo de obtenção de blendas poliméricas", de acordo com as reivindicações 4 e 7, caracterizado pelo** aditivo compreender nutrientes, preferencialmente ureia, nitrato de amônio e di-hidrogenofosfato de amônio, para nutrição vegetal, fármacos, corantes, agentes de reforço ou estabilizantes, não limitante.

9. **"Processo de obtenção de blendas poliméricas", de acordo com as reivindicações 4, 7 e 8, caracterizado pelo** aditivo compreender todo composto que, adicionado à matriz polimérica, alcance até 50% em massa em relação a massa da matriz polimérica.

10. **"Uso de blendas poliméricas", caracterizado por** ser como plástico de engenharia, como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção, como plástico para a indústria agrícola, para a liberação controlada de substâncias em solo, indústria de alimentos, de tecidos, farmacêutica, preferencialmente na liberação de fármacos, e biomédica; conforme descrito nas reivindicações 1 a 9.

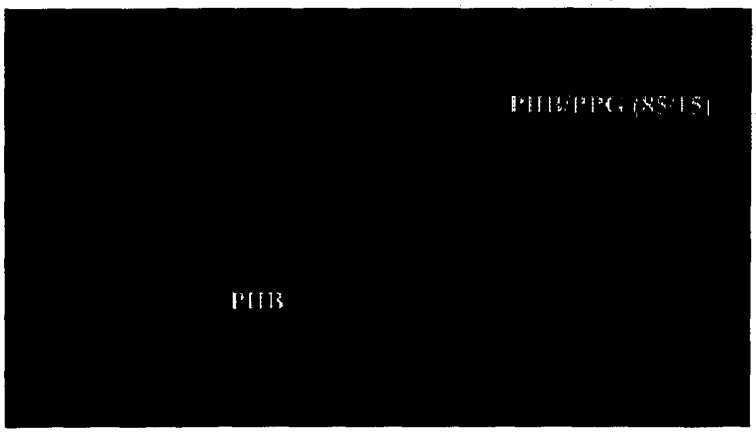


(a) (b)



(c) (d)

Figura 1



(a) (b)

Figura 2

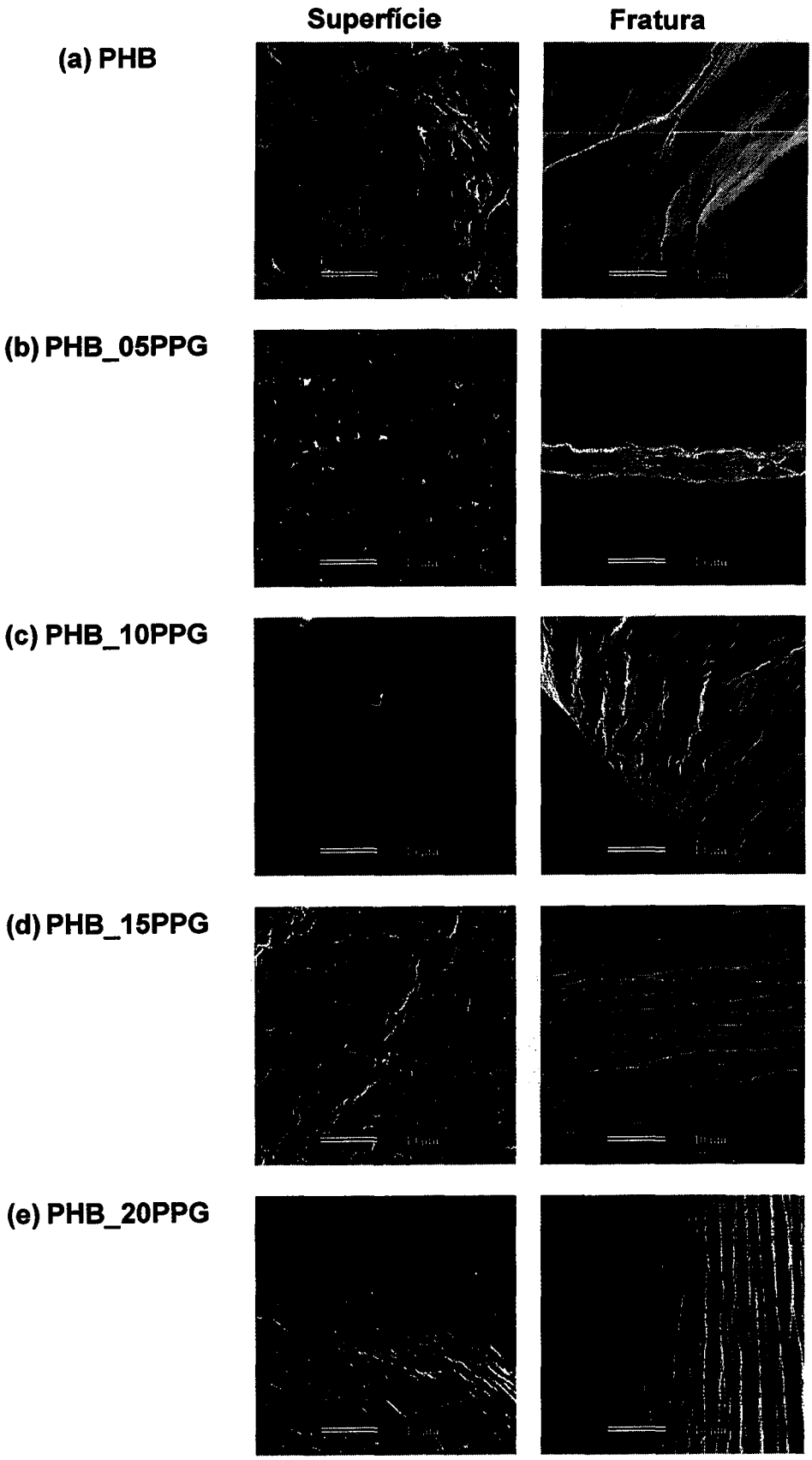
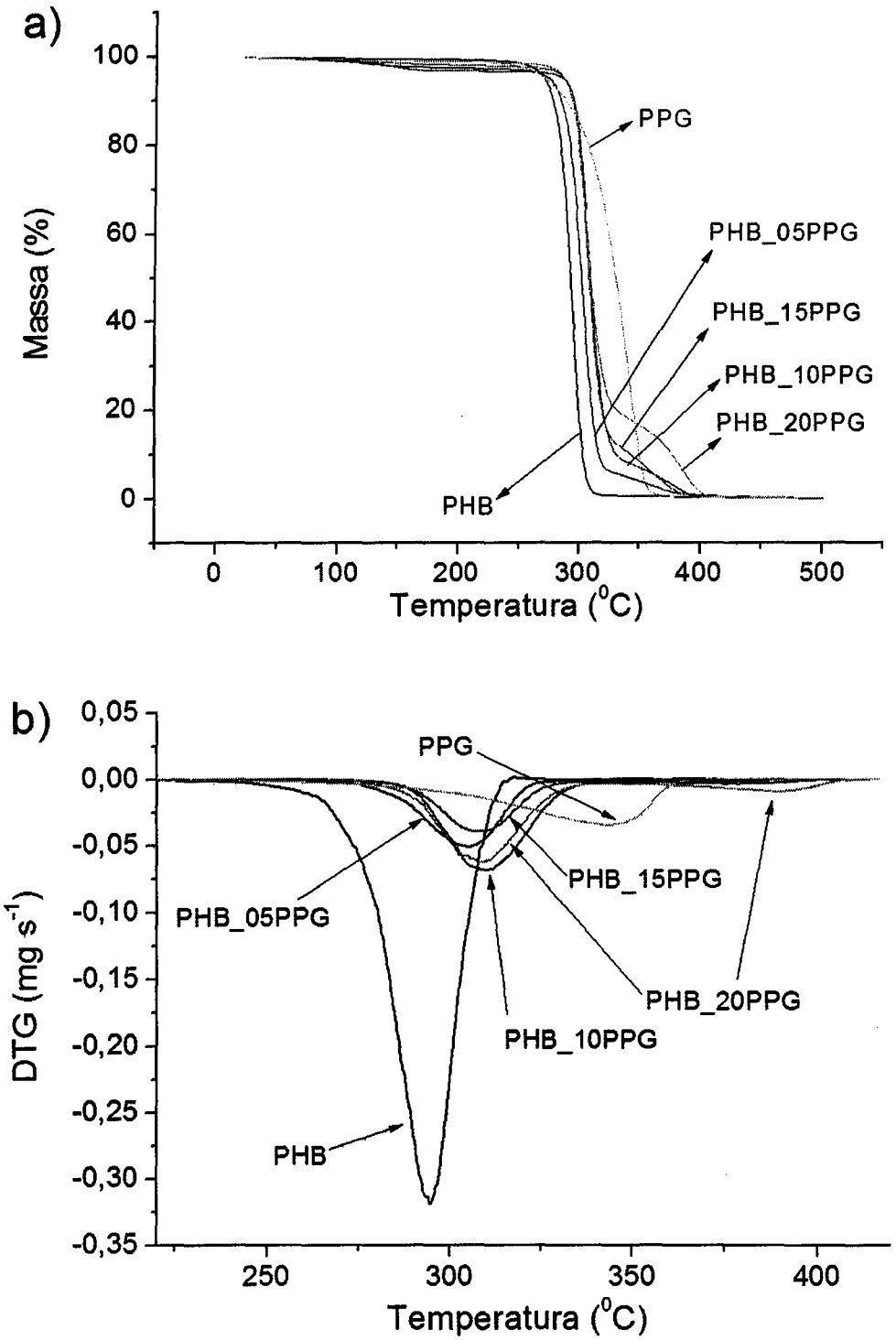

Superfície
Fratura
(a) PHB
(b) PHB_05PPG
(c) PHB_10PPG
(d) PHB_15PPG
(e) PHB_20PPG

Figura 3


a)
Massa (%)
100
80
60
40
20
0
PPG
PHB_05PPG
PHB_15PPG
PHB_10PPG
PHB_20PPG
PHB
0
100
200
300
400
500
Temperatura (°C)
b)
DTG (mg s-1)
0,05
0,00
-0,05
-0,10
-0,15
-0,20
-0,25
-0,30
-0,35
PPG
PHB_05PPG
PHB_15PPG
PHB_20PPG
PHB_10PPG
PHB
250
300
350
400
Temperatura (°C)

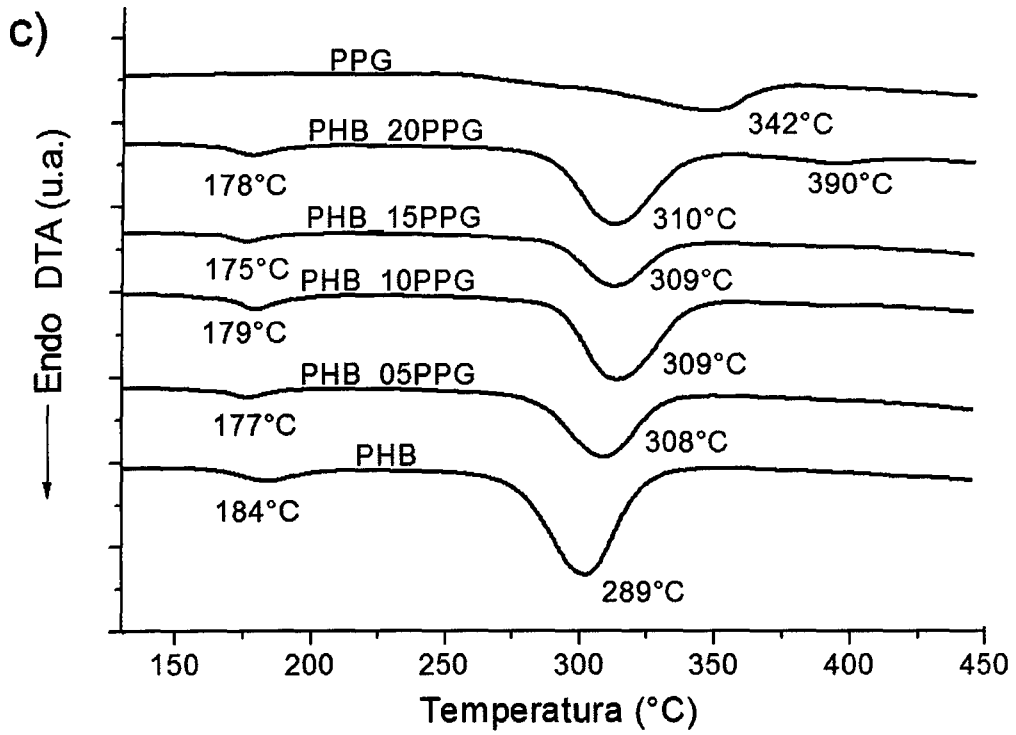


Figura 4

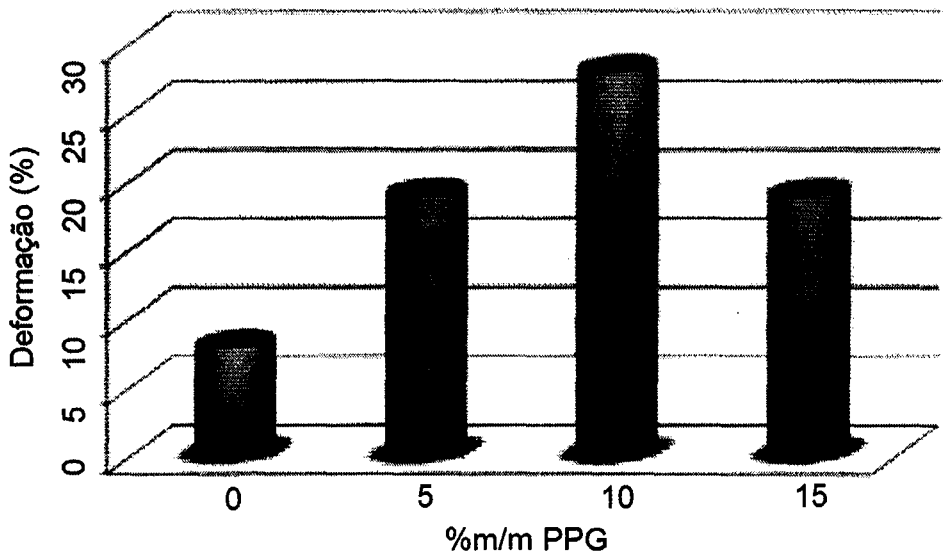


Figura 5

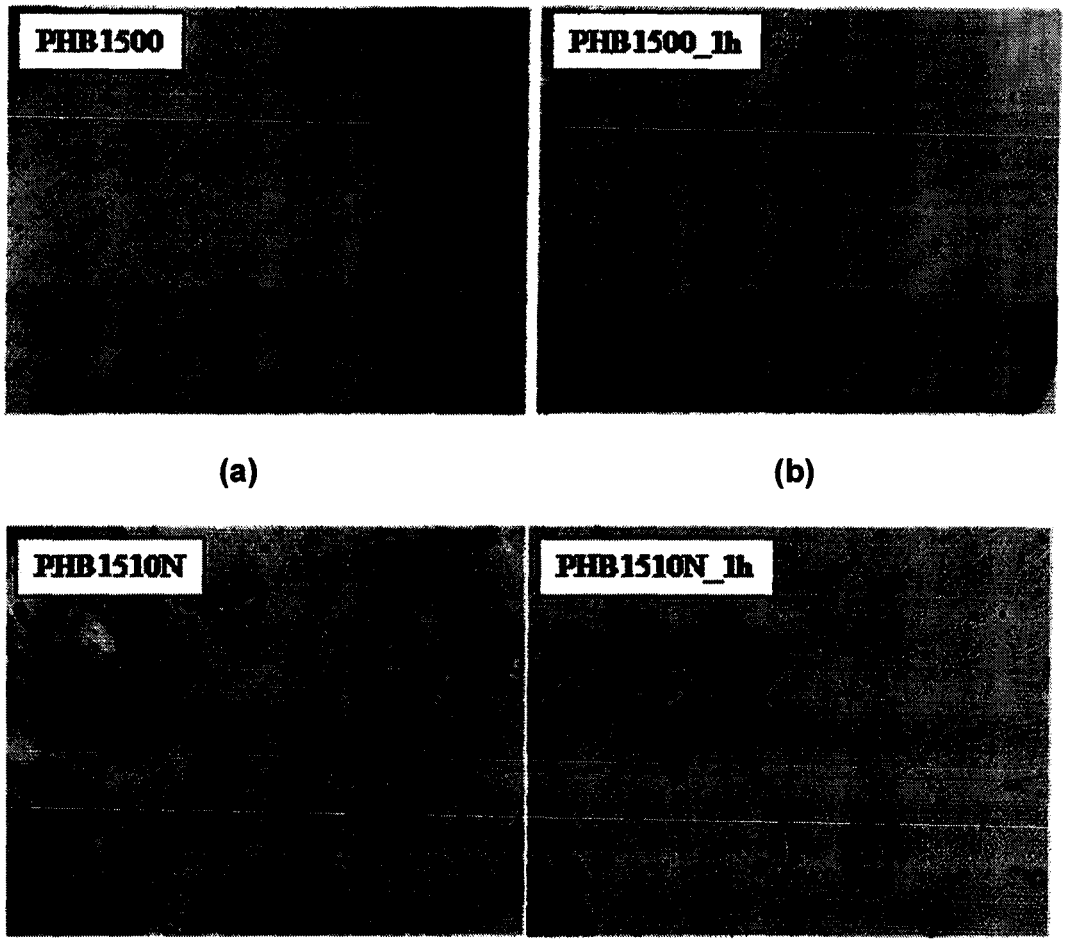


Figura 6

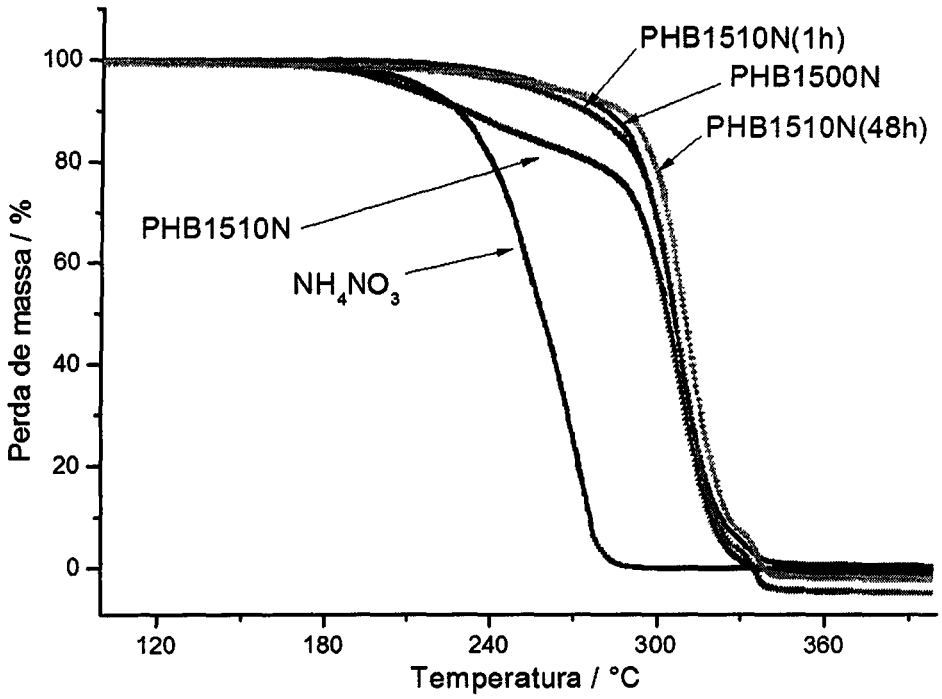


Figura 7

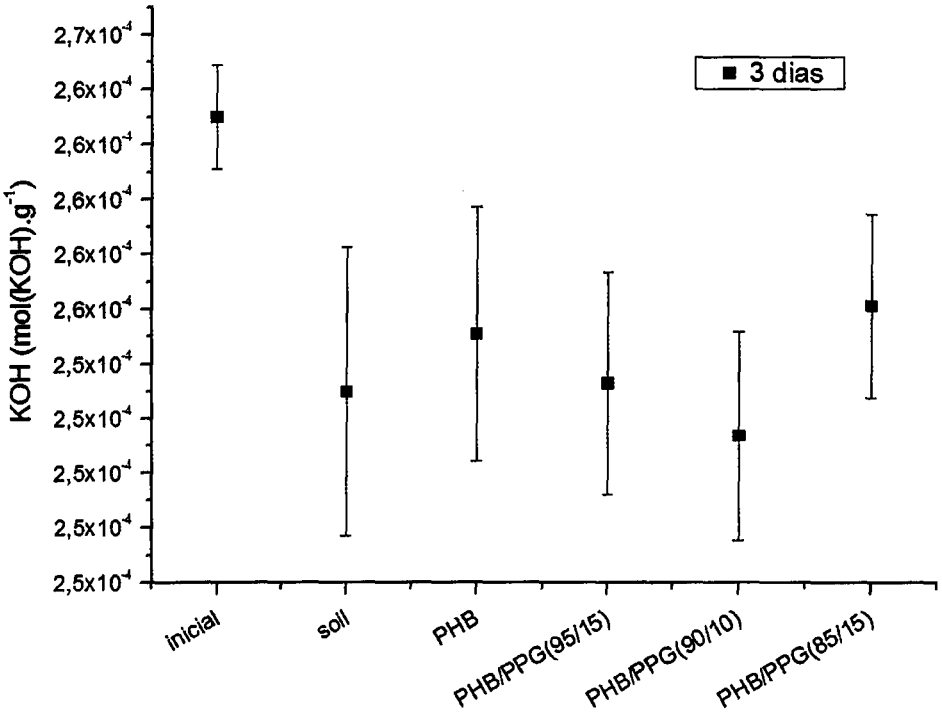


Figura 8

RESUMO

"BLENDAS À BASE DE PHB E PPG, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USOS"

A presente invenção descreve o processo de preparação, produto e usos de blendas contendo poli(3-hidroxidobutiratos) (PHB) e polipropilenoglicol de baixa massa molar (PPG) em diferentes composições. As blendas podem ser obtidas na presença de solvente, por *casting*, ou por processamento termomecânico usando cisalhamento. O produto formado é uma resina com propriedades de termoplástico que pode então ser cominuído e então usado como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção. O PPG, nas blendas PHB/PPG, atua como um material capaz de facilitar a desmoldagem das peças termomoldadas. A mistura do PHB com o PPG resultou em uma blenda com melhores propriedades térmicas, diminuindo a temperatura de fusão desta e aumentando a temperatura de degradação, além de modificar as propriedades mecânicas, aumentando a deformação até a ruptura do material, quando comparado ao PHB. O ganho em estabilidade térmica encoraja a processabilidade das blendas por métodos termomecânicos que envolvam cisalhamento, ampliando a possibilidade de uso do material, como uma resina biodegradável, não tóxica ao solo. O material pode ser usado na indústria de embalagens e descartáveis, na indústria agrícola, indústria de alimentos, farmacêutica e biomédica, especialmente para a liberação de fármacos, e na engenharia de tecidos, não limitantes.