

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

BLENDA DE POLIHIDRÓXIBUTIRATO (PHB)/COPOLIÉSTER ALIFÁTICO
AROMÁTICO (AAC) ECOFLEX® REFORÇADA COM NANOFIBRAS DE
CELULOSE (NFC): ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E
PROPRIEDADES QUÍMICAS.

Ivan Freitas Raimundo

Sorocaba-SP

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**BLENDA DE POLIHIDRÓXIBUTIRATO (PHB)/COPOLIÉSTER ALIFÁTICO
AROMÁTICO (AAC) ECOFLEX® REFORÇADA COM NANOFIBRAS DE
CELULOSE (NFC): ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E
PROPRIEDADES QUÍMICAS.**

Ivan Freitas Raimundo

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Co-orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Agência Financiadora: CAPES

Sorocaba-SP

2016

Raimundo, Ivan Freitas

BLENDA DE POLIHIDRÓXIBUTIRATO (PHB)/COPOLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO (AAC) ECOFLEX® REFORÇADA COM NANOFIBRAS DE CELULOSE (NFC): ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E PROPRIEDADES QUÍMICAS. / Ivan Freitas Raimundo. -- 2016.

103 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Dr. Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Dr. Daniel Komatsu, Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Bibliografia

1. Polímeros Biodegradáveis. 2. Blendas e Compósitos Poliméricos. 3. Nanofibras e nanocompósitos. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

FOLHA DE APROVAÇÃO

IVAN FREITAS RAIMUNDO

**BLENDA DE POLIHIDRÓXIBUTIRATO (PHB)/COPOLIÉSTER ALIFÁTICO
AROMÁTICO (AAC) ECOFLEX® REFORÇADA COM NANOFIBRAS DE
CELULOSE (NFC): ANÁLISE DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E
PROPRIEDADES QUÍMICAS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Polímeros. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 21 de Março de 2016.

Orientador(a)

Prof. (a) Dr. (a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

Prof. (a) Dr. (a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

Prof. (a) Dr. (a) Daniel Komatsu
Fatec – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba



Dedicatória

Dedico este trabalho à todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste!

À todos os membros da minha família que me ajudaram!

À minha esposa que contribuiu e me apoiou em todos os momentos!

Agradecimentos

Agradeço à todos os amigos que me ajudaram e apoiaram.

Ao professor Vagner pelo acompanhamento, cobrança, e por toda ajuda e dedicação que me deu ao longo desse tempo em que trabalhamos juntos.

Aos amigos da UFSCAR pelos bons momentos de descontração e também pelos momentos nos quais contribuíram e me ajudaram a construir este trabalho.

Aos membros do laboratório: Anna, Roberta, Karina, Tatuí, Gabi, Walbert, Vítor, Roberto, prof. Yamaji e a todos os outros que não citei pela ajuda e companhia.

Ao Mário pelas nanofibras.

Aos meus parentes que apoiaram nessa caminhada.

A todos os técnicos e funcionários do programa PPGCM pela contribuição dada e galhos quebrados.

Aos professores da FATEC Luciana, Célio, Máira, Daniel, Francisco e os demais que deram apoio.

À minha esposa, Melissa, pela grande companhia e ajuda em todos os momentos alegres e difíceis que tivemos ao longo desta caminhada.

A CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Devido a crescente utilização dos materiais poliméricos na sociedade e o grande volume de descarte desses materiais na natureza, cada vez mais têm aumentado o interesse na pesquisa de materiais que sejam biodegradáveis. O polihidróxibutirato (PHB) é um polímero biodegradável que neste trabalho foi utilizado na preparação de uma blenda juntamente com outro polímero biodegradável, o Copoliéster alifático aromático (AAC). A idéia central foi a obtenção de um material que mantivesse boas propriedades mecânicas somada à resistência do PHB à flexibilidade do AAC. As razões em porcentagem de massa utilizadas para a fabricação da blenda foram de PHB/AAC 90%/10%, 80%/20% e 95%/5% e a preparação foi realizada pela solubilização em clorofórmio e posterior termoformagem. Algumas blendas, posteriormente foram reforçadas com nanofibras de celulose extraídas do bambu (NFC) formando assim um compósito. Foram utilizados para determinação das propriedades da blenda: análises de FTIR, MEV, DMTA e Microscopia Ótica. Os ensaios de DMA no módulo de tração obtidos mostraram que a blenda apresenta propriedades interessantes para a utilização, como o aumento da flexibilidade de algumas blendas quando comparadas ao PHB sem que houvesse diminuição significativa na resistência mecânica. As imagens obtidas em MEV mostraram que há interação entre as fases presentes na blenda e que essa interação beneficia a miscibilidade da blenda, no entanto, o aumento da composição de Ecoflex na blenda resulta na separação de fases que pode causar alterações nas propriedades mecânicas e químicas da blenda. Os resultados obtidos pelas análises de DMA em módulo de flexão e pelas curvas DSC evidenciaram a miscibilidade da blenda e destacaram alteração de valores de temperatura de fusão. Para os compósitos ficou evidente que a adição das nanofibras à matriz polimérica constituída pela blenda ocasionou em alteração de 10 a 15% nos valores de módulo de armazenamento e perda, tornando o compósito mais rígido.

POLYHYDROXYBUTYRATE (PHB) / AROMATIC ALIPHATIC COPOLYESTER (AAC) ECOFLEX® BLEND REINFORCED WITH CELLULOSE NANOFIBERS (NFC): ANALYSIS OF MECHANICAL STRENGTH AND CHEMICAL PROPERTIES.

ABSTRACT

Due to increasing use of polymeric materials in society and the large volume of those materials disposal in nature, the biodegradable polymers have increased interest in research of materials area. The Polyhydroxybutyrate (PHB) is a biodegradable polymer used in this work for preparation of a blend with other biodegradable polymer, the aromatic aliphatic Copoliéster (AAC). The central idea was to obtain a material that maintain good mechanical properties due to resistance of PHB and flexibility of the AAC. The percentages reasons in mass of PHB:AAC used for the prepration of physical mixture were 90:10, 80:20 and 95:5. The blends preparation has employed in a first step a solubilization process using chloroform as solvent and after thermoforming process as final preparation step. Some blends were reinforced with cellulose nanofibers extracted from bamboo (NFC) to form a composite. Some techniques were used to determine the properties of the blend: analysis of FTIR, SEM, DMTA and optical microscopy. DMA tests in tensile module have shown that the blend offers interesting properties, such as increased flexibility of some blends when compared to the PHB without significant decrease in mechanical strength. The images obtained in SEM showed that there is interaction between the phases present in the blend and that this interaction benefits the miscibility, however the increase in composition of Ecoflex in the blend results on phase separation which can cause changes in the mechanical and chemical properties. The results obtained by DMA analysis on flexural modulus and also the DSC analysis have showed important informations about the the miscibility of blends and the relation of miscibility and temperature. For the composites it became

evident that the addition of nanofibers have occasioned in 10 to 15% change in the values of the storage and loss module, making the more rigid material when compared to the bends.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - PHAs sintetizados por bactérias a partir de diferentes substratos ..	25
Tabela 2- Propriedades do Ecoflex.....	39
Tabela 3 - Propriedades do PHB	40
Tabela 4 - Teores de PHB e Ecoflex nas blendas.....	44
Tabela 5 - Porcentagem de Nanofibras, Ecoflex e nomenclatura adotada dos materiais.....	53
Tabela 6 - Movimentos característicos das bandas encontradas para PHB e Ecoflex®.....	63
Tabela 7 - Valores de Tensão Máxima, deformação máxima e módulo de elasticidade para as amostras analisadas.	68
Tabela 8 - Temperaturas de fusão dos materiais obtidas por DMA	72
Tabela 9 - Módulos de armazenamento (E'), perda (E'') e Tan delta dos polímeros puros e das blendas obtidos através de análise em DMA.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Grupos de poliésteres biodegradáveis Fonte: MORAES (2005).....	23
Figura 2 – Estruturas químicas parciais do Poli(hidróxibutirato) e Poli(hidróxivalerato)	26
Figura 3 - Grânulos do PHB no interior das bactérias	27
Figura 4 – Fluxograma do processo de produção do PHB	28
Figura 5 - Estrutura química parcial do Ecoflex®	30
Figura 6 - Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras caóticas (A); contínuo e alinhado (B); alinhado e descontínuo (C); alinhado e bidirecional em relação à matriz (D).....	32
Figura 7- Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível.	35
Figura 8 - PHB triturado em liquidificador	41
Figura 9 - PHB triturado sendo peneirado em peneira de Mesh 20.	42
Figura 10 - PHB em pó após passar por peneiramento	43
Figura 11 - Polímeros em agitação magnética para solubilização	45
Figura 12 - Blenda PHB/Ecoflex® em placa de petri evaporando solvente	45
Figura 13 - Blenda PHB/Ecoflex® após total secagem e evaporação do solvente.....	46
Figura 14 - Blenda PHB/AAC	47
Figura 15 - Molde para termoformagem.....	47
Figura 16 - Prensa hidráulica com aquecimento Marconi - modelo MA098 A/E	49
Figura 17 - Molde com a blenda de PHB/Ecoflex® em resfriamento	49
Figura 18 - Placas termoformadas de Ecoflex (A), PHB(B) e Blenda PHB/Ecoflex(C)	50
Figura 19 – Amostras de Ecoflex(A), PHB (B) e Blenda Ecoflex/PHB(C)	56
Figura 20 - Garra tensionfilm.....	56
Figura 21 - Garra Dual Cantilever	57
Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura	59

Figura 23 - Metalizador Denton Vacuum Desk V	59
Figura 24 - Polihidróxibutirato em pó com aumento de 210x	60
Figura 25 - Estrutura química do PHB	62
Figura 26 - Estrutura química do Ecoflex®	62
Figura 27 - FTIR do Ecoflex®	62
Figura 28 - FTIR do PHB	63
Figura 29 - Análise de DMA em módulo de tração do Ecoflex® amostra 1 onde a curva representada pela curva verde apresenta a tensão em função da deformação e a curva azul representa a força estática em função da deformação.	65
Figura 30 - Análise de DMA em módulo de tração do ECOFLEX® amostra 2	65
Figura 31 - Análise de DMA em módulo de tração do ECOFLEX® amostra 3	66
Figura 32 - Análise de DMA em módulo de tração do PHB amostra 1	66
Figura 33 - Análise de DMA em módulo de tração do PHB amostra 2	67
Figura 34 - Análise de DMA em módulo de tração do PHB amostra 3	67
Figura 35 - Gráfico de comparação da tensão máxima dos materiais utilizando-se os valores médios obtidos.	70
Figura 36 - Gráfico da deformação máxima dos materiais.	70
Figura 37 - Gráfico do módulo de elasticidade dos materiais.	71
Figura 38 - Gráfico comparativo das temperaturas de fusão.	73
Figura 39- Análise DMA em módulo de flexão dos polímeros PHB e Ecoflex .	74
Figura 40 - Análise DMA Módulo de Flexão das blendas BL05ECO, BL10ECO E BL20ECO.....	74
Figura 41 - Análise em DMTA do PHB, Ecoflex e dos compósitos	77
Figura 42 - Ecoflex 200x	Figura 43 - PHB 200x
Figura 44 - Ecoflex 400x	Figura 45 - PHB 400x
Figura 46 - Ecoflex 600x	Figura 47 - PHB 600x
Figura 48 - 05% 200x	Figura 49 - 10% 200x.....
Figura 50 - 20% 150x	Figura 51 05% - 600x.....
Figura 52 - 10% 600x	Figura 53 - 20% 600x.....
Figura 54 - Curva DSC do Ecoflex	83
Figura 55 - Curva DSC do PHB.....	84

Figura 56 - Curvas DSC das blendas.....	85
Figura 57 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 5% amostra 1 ..	95
Figura 58 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 5% amostra 2 ..	96
Figura 59 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 10% amostra 1	96
Figura 60 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 10% amostra 2	97
Figura 61 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 10% amostra 3	97
Figura 62 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 20% amostra 1 .	98
Figura 63 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 20% amostra 2 .	98
Figura 64 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 20% amostra 3	99
Figura 65 – Produção de filme pelo processo de extrusão com sopro do Ecoflex® F BX 7011	100

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

AAC	Copoliéster Alifático Aromático (Aliphatic-Aromatic Copolyester)
DMF	Dimetilformamida
DMTA	Análise Térmico-dinâmico-mecânica (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda ou dissipação viscosa
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
IR	Infravermelho (infrared)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega Pascal
N	Newton
NFC	Nanofibras de Celulose
PHA	Poli-hiróxiacanoatos
PHB	Poli-hiróxi butirato
TC	Temperatura de Cristalização
T _g	Temperatura de Transição Vítre
T _m	Temperatura de Fusão
BL05ECO	Blenda na composição de 05% de Ecoflex em massa no PHB
BL10ECO	Blenda na composição de 10% de Ecoflex em massa no PHB
BL20ECO	Blenda na composição de 20% de Ecoflex em massa no PHB
CP05ECO	Compósito de 0,2% de nanofibras de celulose em matriz de blenda com composição de 05% de Ecoflex em massa e 95% de PHB.
CP10ECO	Compósito de 0,2% de nanofibras de celulose em matriz de blenda com composição de 10% de Ecoflex em massa e 90% de PHB
CP20ECO	Compósito de 0,2% de nanofibras de celulose em matriz de blenda com composição de 20% de Ecoflex em massa e 80% de PHB

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	14
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. OBJETIVOS GERAIS.....	20
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. POLIMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	22
2.1.1. Degradação de Polímeros	22
2.1.2. Principais Polímeros Biodegradáveis	23
2.1.2.1. Polihidroxialcanoatos (PHAs).....	24
2.1.2.2. POLI(HIDRÓXIBUTIRATO).....	26
2.1.2.3. ECOFLEX®.....	29
2.2. COMPÓSITOS.....	30
2.2.1. Nanocompósitos	31
2.2.2. Fibras	31
2.2.3. Nanofibras	32
2.3. BLENDS POLIMÉRICAS.....	33
2.3.1. Morfologia de Blendas Poliméricas	34
2.3.2. Termodinâmica de Blendas Poliméricas	36
2.3.3. Miscibilidade do PHB	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. MATERIAIS.....	39
3.2. PREPARAÇÃO DA BLENDA.....	41
3.2.1. Transformação do PHB em pó	41
3.2.2. Transformação do Ecoflex	43
3.2.3. Solubilização da Blenda	43

3.2.4. Preparação dos corpos de prova para termoformagem.....	46
3.3. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	50
3.3.1. Obtenção das Nanofibras.....	50
3.3.1.1. Obtenção e preparação da matéria-prima.....	50
3.3.1.2. Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu.....	51
3.3.1.3. Obtenção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu.....	52
3.3.2. Obtenção dos Compósitos de PHB/Ecoflex reforçados com Nanofibras de Celulose.....	53
3.4. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	54
3.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	55
3.6. ENSAIO MECÂNICO DINÂMICO EM DMTA.....	55
3.6.1. Módulo de Tração.....	55
3.6.2. Módulo de Flexão.....	56
3.7. ANÁLISE DSC POR FLUXO DE CALOR.....	57
3.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	61
4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	62
4.3. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICA MECÂNICA EM MÓDULO DE TRAÇÃO.....	64
4.3.1. PHB e ECOFLEX.....	64
4.3.2. Blendas.....	68
4.4. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICA MECÂNICA EM MÓDULO DE FLEXÃO.....	72
4.4.1. PHB, ECOFLEX e Blendas.....	72
4.4.2. Compósitos de Blenda Ecoflex/PHB reforçada com Nanofibras de Celulose (NFC).....	76

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	77
4.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA POR FLUXO DE CALOR.....	83
5. CONCLUSÕES.....	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
7. APÊNDICE.....	95
8. ANEXO.....	100

1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros na sociedade tem aumentado cada vez mais devido a grande variedade desses materiais no mercado atual e a facilidade de produção em grande escala que esses materiais apresentam. A produção de polímeros tem aumentado com o passar dos anos impulsionada principalmente pelas indústrias automobilísticas, de embalagens, alimentícias e construção civil. Com a grande produção, o consumo desses materiais, principalmente embalagens pelo homem também cresceu de forma acentuada, chegando a aumentar em 200% em uma década, passando de 10 kg por habitante/ano para cerca de 30 kg/ano (Abiplast, 2011) (COUTINHO et al., 2007).

Com o crescente aumento na produção e no consumo de materiais plásticos na sociedade, cresce também a preocupação e conscientização relacionada à poluição e problemas ambientais que o descarte desses materiais gera (LANDIM et al., 2016). Os temas atuais de sustentabilidade e conscientização criaram um cenário onde atualmente as pesquisas em busca de materiais que sejam de fontes renováveis e preferencialmente biodegradáveis estão crescendo cada vez mais, fato esse facilmente comprovado com o aumento nas publicações de conteúdos científicos relacionados à pesquisa de degradação de materiais poliméricos (COUTINHO et al., 2007) (CASARIN et al., 2013) (ROSA et al., 2001). Paralelo ao desenvolvimento crescente na área de novos polímeros está o desenvolvimento igualmente crescente na área de blendas poliméricas, que nos últimos cinquenta anos têm mostrado que ao misturar e compatibilizar polímeros com propriedades diferentes ou mesmo semelhantes consegue-se

um novo material, muitas vezes unindo as melhores propriedades de ambos os materiais envolvidos na mistura de forma mais prática e rápida em relação a sintetizar novos polímeros (DE FARIA; MARTINS-FRANCHETTI, 2010) (MORAES, 2005). Tratando-se de blendas poliméricas, um dos assuntos e requisitos de extrema importância no desenvolvimento desses materiais é a questão da miscibilidade dos polímeros envolvidos na blenda, que tem estudos crescentes e de grande importância nos estudos termodinâmicos em polímeros. Como exemplo, o modelo de interação binária, que foi apresentado por Paul e Barlow em 1984 e possibilita a identificação do grau de miscibilidade em blendas baseando-se em copolímeros e na quantificação das energias de interação envolvidas. Apesar de influenciar no comportamento e na definição das novas propriedades do material que será obtido, a miscibilidade não define, de forma exata ou exclui a possibilidade da mistura dos polímeros, podendo estes serem utilizados na fabricação de uma blenda, sendo miscíveis ou não. Mesmo se a miscibilidade dos componentes da blenda não for excepcional, o material formado poderá apresentar propriedades novas e satisfazer algumas aplicações específicas (WERLANG et al., 1998). Blendas multifásicas e imiscíveis apresentam regiões onde os materiais não interagem entre si e as moléculas de um material não fazem ligações ou atrações químicas com o outro material envolvido na mistura. Assim, propriedades diferentes são evidentes quando testados os materiais provenientes de blendas, o que pode tornar o material interessante para objetivos específicos dependendo da propriedade de interesse, podendo esta ser: processabilidade, resistência a tração, resistência a flexão, resistência a compressão, ductibilidade, tenacidade, rigidez, entre outras propriedades (CIVIERO, 2006).

Para que seja avaliada a eficiência de uma blenda polimérica, uma questão é de fundamental importância: a blenda precisa ser superior, em parte das propriedades, sejam elas químicas puramente, ou de resistência térmica ou mecânica se comparada aos materiais puros utilizados na sua composição. Outros fatores de importância estão relacionados com a viabilidade econômica da produção da blenda, composição, compostagem e biocompatibilidade, que irão atuar de acordo com a necessidade que se procura suprir com a

fabricação do novo material. O emprego de materiais biodegradáveis ou biocompatíveis na composição de uma blenda, quando utilizados todos os componentes que possuam essas propriedades, mantém a degradabilidade/compatibilidade dos materiais, podendo apenas influenciar no tempo que o mesmo levará para total degradação.

Dentre os polímeros biodegradáveis produzidos atualmente, destacam-se dois deles: Polihidróxibutirato, que é um polímero da família dos polihidroxialcanoatos (PHA) sintetizado no interior de bactérias dos gêneros Gram positivas e negativas e que possui grande rigidez e resistência mecânica (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELLI, 2014). O segundo polímero é o Copoliéster Alifático Aromático (AAC) de nome comercial Ecoflex®, produzido pela Basf e baseado em butano-1, 4-diol, ácido tereftálico, 27,8 mol% de ácido adípico e 50 mol% de butanodiol (WITT et al., 2001), possui boa flexibilidade e é utilizado na fabricação de embalagens e filmes plásticos biodegradáveis.

Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam a mistura de PHB/ECOFLEX® em blendas. DE MORAES e colaboradores relatam que as misturas entre os dois polímeros leva a blendas miscíveis e melhoria das propriedades mecânicas em relação aos polímeros não misturados, em sua composição original. No trabalho feito por MORAES e colaboradores, as misturas foram obtidas através de processo utilizando um misturador termoelétrico da marca Termo Haake, mistura essa que neste trabalho foi feita através do processo de solubilização seguida por termoformagem, apresentando uma alternativa que em partes torna-se mais viável e não exige equipamentos específicos para o processo, podendo ser efetuada em laboratórios utilizando instrumentos relativamente simples e de baixo custo.

1.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desse trabalho foi obter blendas de PHB/AAC via processo de casting e posterior termoformagem. As principais composições empregadas em porcentagem de massa de PHB/AAC foram: 95/5, 90/10 e 80/20 respectivamente. De forma adicional o trabalho teve como importante objetivo analisar as propriedades mecânicas dos polímeros e blendas formadas

visando obter novos materiais com melhorias nas propriedades mecânicas quando comparados aos polímeros de partida. Cabe ressaltar que o PHB conhecidamente apresenta comportamento rígido e quebradiço enquanto o Ecoflex® (AAC) é mais flexível que o PHB. Dessa forma, o estudo pretende formular novos materiais que guardem a boa resistência mecânica do PHB mas que possam ser mais flexíveis e atendam a novas aplicações.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar os polímeros PHB e AAC através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier para determinação das bandas características dos materiais.

Desenvolver técnica de mistura da blenda, triturando os materiais, solubilizando ambos em um solvente comum sob agitação constante para melhor mistura e evaporação de solvente.

Produzir corpos de prova adequados às análises de DMTA, através da termoformagem da blenda em prensa aquecida.

Adicionar às blendas obtidas, nanofibras de celulose, formando um nanocompósito.

Analisar, através de equipamento de DMTA, a resistência mecânica à tração dos materiais produzidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

No geral, todos os polímeros são biodegradáveis, pois todos podem ser oxidados ou hidrolisados e posteriormente biodegradados. No entanto, o tempo necessário para que esse processo ocorra na maioria dos polímeros convencionais originados da indústria petroquímica, de fonte fóssil, pode demorar centenas, chegando a milhares de anos, devido à resistência que a maioria dos polímeros apresenta ao crescimento de microorganismos (SCOTT, 1999).

Devido à crescente necessidade e preocupação com a sustentabilidade e necessidade de materiais que não causem grandes danos e interfiram no ecossistema, os polímeros biodegradáveis tem-se apresentado como uma solução viável e real para os problemas atuais, principalmente os quais são produzidos a partir de fontes renováveis, tendo apenas como barreira o alto custo de produção e venda se comparado a polímeros comerciais (SALAZAR et al., 2013). De acordo com ROSA E PANTANO FILHO (2003), a biodegradação é uma solução promissora, uma vez que é menos agressiva ao meio ambiente (BARRIOS GUZMÁN et al., 2015).

2.1.1. Degradação de polímeros.

De acordo com CANEVAROLO (2010) a degradação é o conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar.

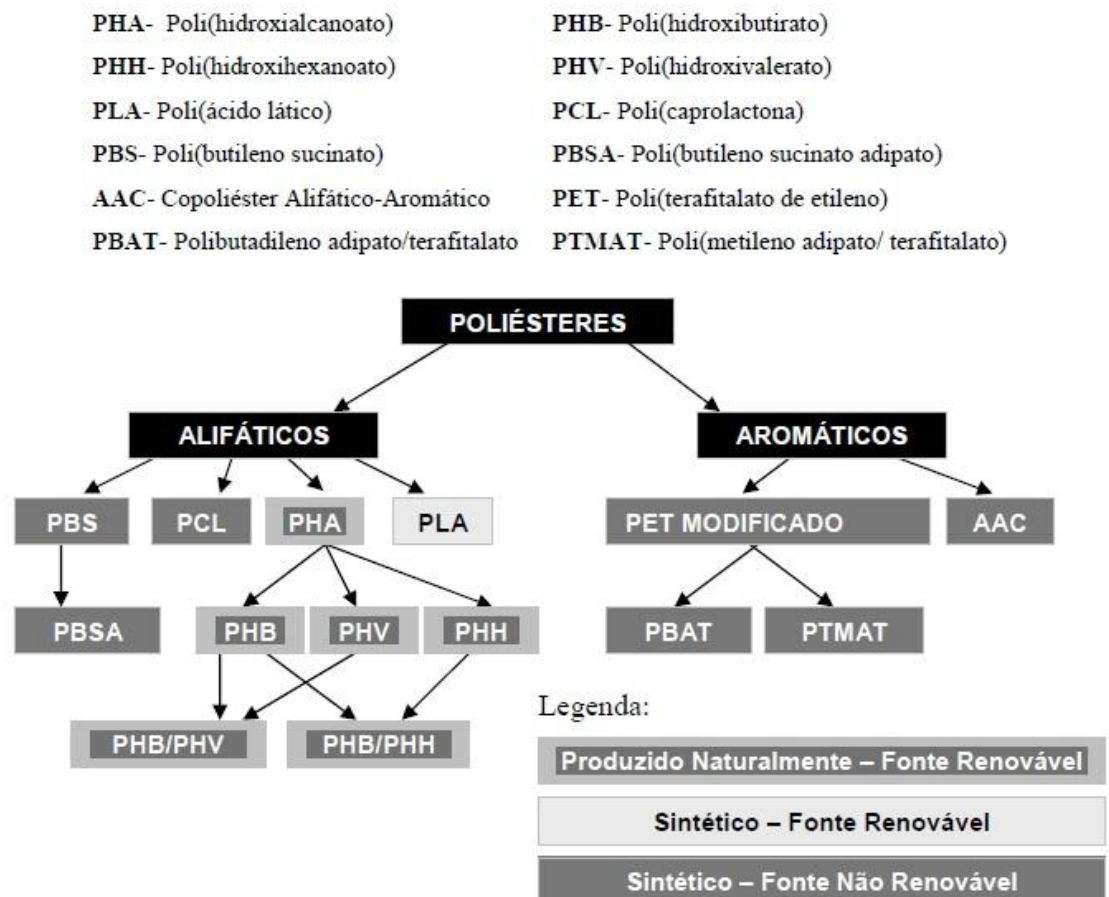
Em seu trabalho, DE MORAES afirma que polímero degradável é um plástico projetado a submeter-se a mudanças significativas em sua estrutura química em circunstâncias ambientais específicas tendo por resultado perda de algumas propriedades. Na mesma norma utilizada, plástico biodegradável é um plástico degradável em que a degradação resulta da ação de microorganismos naturais tais como fungos, bactérias e algas.

2.1.2. Principais polímeros biodegradáveis

De acordo com MORAES (2005), grande parte dos polímeros que são biodegradáveis descobertos nos últimos 20 anos possuem ligações hidrolisáveis de éster, uréia, amida, uretano em suas cadeias poliméricas, também PACIA (2002) afirma que as ligações de ésteres possuem propriedades físicas e químicas muito variadas e são facilmente biodegradáveis, sendo assim os polímeros biodegradáveis mais utilizados e em maiores quantidades são os poliésteres, que em geral podem ser divididos em dois grandes grupos, sendo eles: alifáticos e aromáticos.

A figura 1 a seguir mostra os principais polímeros biodegradáveis originados desses grupos

Figura 1- Grupos de poliésteres biodegradáveis Fonte: MORAES (2005)



Os poliésteres possuem excelentes propriedades de resistência mecânica e também a ataques microbianos (PACIA, 2002). Nesse tipo de material, o principal mecanismo de degradação é a hidrólise.

Os poliésteres alifáticos têm sua polimerização resultante de monômeros heterocíclicos que se comportam com pelo menos uma ligação de éster em seu ciclo, através de policondensação de hidroácidos ou dióis e diácidos. De acordo com MORAES (2005), os poliésteres alifáticos são completamente biodegradáveis em solo e água.

Dos principais polímeros biodegradáveis, dois serão utilizados neste trabalho, sendo eles: o Poli(hidroxibutirato), pertencente ao grupo do Polihidroxialcanoatos (PHAs) e o Ecoflex® (AAC) que serão descritos a seguir.

2.1.2.1. Polihidroxialcanoatos (PHAs)

Os PHAs são polímeros orgânicos que apresentam características físico-químicas bastante parecidas com as características de polímeros commodities como Polipropileno e Polietileno (SEPÚLVEDA, 1998). Esses PHAs são um grupo de grande diversificação de poliésteres que são armazenados por inúmeras bactérias. Em sua síntese, os poliésteres são acumulados no interior das bactérias e podem ser removidos na forma de grânulos intracelulares após a lise celular, resultando em um material resinoso que possui propriedades de grande semelhança aos polímeros de origem fóssil. A grande diferença desses materiais é a possibilidade que possuem de serem degradados em ambiente por microorganismos em um tempo moderadamente curto após seu descarte (SILVA et al., 2007).

A tabela 1 mostra os PHAs que são sintetizados por diferentes substratos.

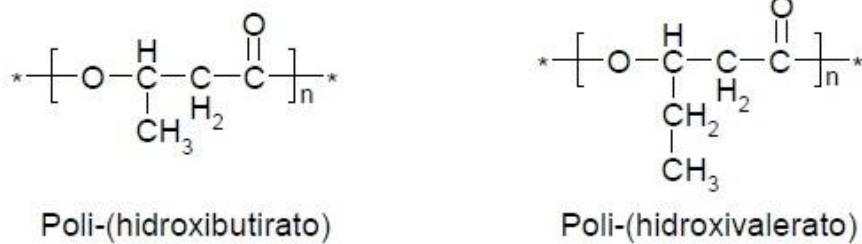
Tabela 1 - PHAs sintetizados por bactérias a partir de diferentes substratos

BACTÉRIAS	SUBSTRATOS	MONÔMEROS CONSTITUINTES
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	Frutose	3HB
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	Ácido Propiônico	3HB e 3HV
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	1,5-pentanodiol	3HB e 3HP
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	1,4-butanodiol	3HB e 4HB
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	5-clorovarelate	3HB,3HV,5HV
<i>Alcaligenes Eutrophus</i>	4-valerolactona	3HB,3HV e 4HV
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Ácido octanóico	3HHx,3HO e 3HD
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Ácido nonanóico	3HHx,3HHp, 3HO, 3HN,3HD e 3HUD
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Octeno	3HHx,3HHx Δ_5 ,3HO e 3HO Δ_7
<i>Pseudomonas oleovorans</i>	Ácido 7-metil-octanóico	7Me3HO E 5Me3HHx
<i>Pseudomonas putida</i>	Ácido 4-hidróxi-hexanóico	3HB,3HHx e 4HHx
<i>Phodospirillum rubrum</i>	Ácido 4-pentenóico	3HB, 3HV e 3HP Δ_4
<i>Phodococcus sp.</i>	Frutose	3HB e 3HV
<i>Haloferax mediterranei</i>	Amido	3HB e 3HV
<i>Pseudomonas putida</i>	Glicose	3HHx, 3HO, 3HDD, 3HTD, 3HDD Δ_5 , 3HTD Δ_7
<i>Burkholderia sp.</i>	Ácido glicônico	3HB e 3HP Δ_4

Fonte: MORAES (2005)

Os principais PHAs de aplicações industriais são: Polihidróxibutirato e Polihidróxivalerato (PHV) (NETO e GOMES, 2001), cuja figura a seguir mostra as estruturas químicas parciais.

Figura 2 - Estruturas químicas parciais do Poli(hidróxibutirato) e Poli(hidróxivalerato)

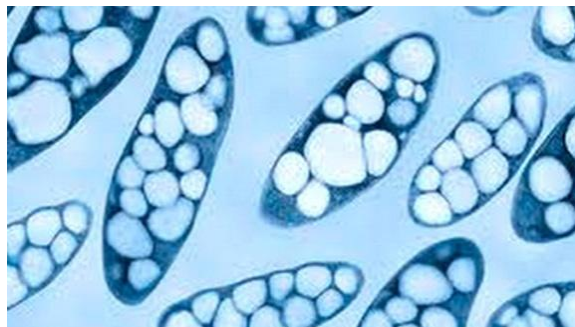


2.1.2.2. POLI(HIDRÓXIBUTIRATO)

O polihidróxibutirato é sintetizado quimicamente através da abertura da cadeia β-butirolactona na presença de catalisadores de alumínio ou zinco ou então por microorganismos como bactérias (ROSA e PANTANO FILHO, 2003) (VENKATESWAR REDDY et al., 2015) (SILVA et al., 2007).

O processo de produção do PHB utilizado neste trabalho, consiste no cultivo das bactérias em biorreatores, empregando como matéria prima açúcares. As bactérias alimentam-se dos açúcares utilizados no processo e em seu interior sintetizam os grânulos intracelulares do PHB (MORAES, 2005)(VENKATESWAR REDDY et al., 2015).

Figura 3 - Grânulos do PHB no interior das bactérias



Fonte: Energiverde (2013).Disponível em: <http://www.energiverde.com>

As bactérias responsáveis pela sintetização desses polímeros utilizam-os como reservas de energias, consumindo-os quando não possuem açúcares para alimentar-se. O processo de extração desses grânulos das bactérias ocorre com a adição de um solvente, geralmente orgânico, que faz a quebra das paredes celulares dos microorganismos e assim retira o polímero do interior dos microorganismos. De acordo com MORAES (2005) para que seja produzido 1 quilograma de polímero PHB, são necessários cerca de 3 quilogramas de açúcares.

Após extraído das bactérias que o produzem, o PHB torna-se um polímero altamente cristalino, com temperatura de transição vítrea em torno de 5°C, temperatura de fusão em torno de 170°C, 100% biodegradável e biocompatível, resistente a água e que pode ser processado, desde que abaixo de temperatura de degradação como termoplástico (ROSA, 2012). Outras características do PHB são: Excelente estabilidade à radiação ultravioleta, barreira à permeabilidade dos gases, quanto à degradação: em ambientes microbiologicamente ativos, a degradação é acelerada, podendo haver perda de massa de 90% em cerca de 180 dias de contato, enquanto que em solo comum a perda de massa chega a 50% em questão de 280 dias (MORAES, 2005). Durante a decomposição do material, o mesmo se transforma em gás carbônico e água, não havendo liberação de gases ou substratos tóxicos ao meio ambiente.

O PHB pode apresentar três configurações diferentes, sendo elas: atática, sindiotática e isotática, sendo esta última e mais comumente encontrada e produzida em biorreatores, enquanto que as outras duas

configurações são apenas encontradas em sínteses em laboratório através de processo químico (ROSA, 2012).

Por ser um material biocompatível e biodegradável, o PHB pode ser utilizado na área médica e farmacêutica na fabricação de próteses ósseas e cápsulas para liberação controlada de fármacos no organismo humano ou em animais (MORAES, 2005). Também pode ser aplicado em áreas onde exista a necessidade de materiais de alta pureza, cristalinidade e biodegradabilidade. O fluxograma a seguir apresentado na figura 4 exemplifica o processo de produção do PHB.

Figura 4 - Fluxograma do processo de produção do PHB



Fonte: Rosa (2012)

O PHB é obtido de acordo com o fluxograma apresentado acima que segue as seguintes etapas: fermentação, em seguida é utilizado um solvente não agressivo ao meio-ambiente para a extração, após isso ocorre a cristalização e depois a purificação, a etapa final é a etapa de secagem que tem por objetivo a retirada da umidade do material (Rosa, 2012).

2.1.2.3. Ecoflex®

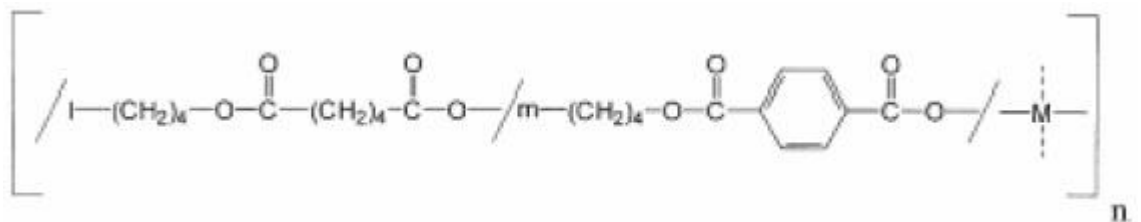
Ecoflex® é o nome comercial de um copoliéster alifático aromático produzido e comercializado pela BASF que em sua natureza química, é um poliéster baseado em butano-1, 4-diol, ácido tereftálico e ácido adípico. Sua composição é dada por 22,2% em mol de ácido tereftálico, 27,8% em mol de ácido adípico e 50% em mol de butanodiol e pequenas quantidades de diácidos e dióis (WITT et al., 2001). Sua estrutura foi desenvolvida com o objetivo de balancear características de degradação, processabilidade e propriedades mecânicas, sendo indicado para produção de produtos a partir de filmes até mesmo materiais sólidos e de espessura elevada (BASF, 2004).

O Ecoflex® atende aos principais requisitos de biodegradação e compostabilidade internacionais e é ainda compatível com a maioria dos produtos de fontes renováveis. (amidos, serragem, fibras naturais, papel, etc). Possui estabilidade térmica em temperaturas elevadas (até 230°C) e não contém metais pesados (HARADA, 2007).

Devido ao seu fator de degradabilidade, a utilização de Ecoflex para a produção, principalmente de embalagens pode ter grande crescimento se empregado na produção destes materiais, pois suas características, quando utilizados em filmes são semelhantes aos filmes de polietileno, que atualmente são bastante utilizados em produção de embalagens, podendo substituí-lo. Suas características de semelhança ao polietileno permitem, inclusive, a processabilidade do Ecoflex® em equipamentos convencionais utilizados para produção de filmes, deixando em vantagem o setor transformador de plásticos, que não necessitaria de adequação ao processo de produção e transformação

de Ecoflex®. A figura 5 mostra a estrutura química parcial de uma cadeia do Ecoflex.

Figura 5 - Estrutura química parcial do Ecoflex®



Fonte: Witt et al. (2001)

2.2. COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais que somam as propriedades diferentes dos componentes utilizados na sua elaboração alterando assim as principais características dos materiais de sua composição de forma a melhorar o material como um todo ou unir diferentes características de diferentes materiais. Basicamente, materiais compósitos são materiais constituídos por duas fases, sendo uma a fase matriz - esta em maior quantidade que trará a função de transferência de cargas e isolamento - e uma segunda fase denominada fase dispersa ou reforço, que em geral tem a função de dar maior resistência ao material final (CESAR, 2012).

Quando elaborados com fibras, os compósitos tem elevada melhoria em propriedades principalmente mecânicas. As fibras nanométricas, por possuírem elevada área superficial aumentam consideravelmente as resistências do compósito devido a sua maior facilidade de interagir com a matriz se

comparadas às fibras de ordem micrométrica, pois devido ao seu menor tamanho, tem mais facilidade de dispersão e interação. De maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes. (CALLISTER, 2013).

2.2.1. Nanocompósitos

Nanocompósitos são obtidos através da incorporação de fibras em escala nanométrica em matrizes que em geral são poliméricas sintéticas ou naturais e as propriedades finais dos compósitos dependem da matriz, da nanofibra e da interação entre ambos os materiais (SAMIR et al., 2005).

2.2.2. Fibras

As fibras, de acordo com CALLISTER (2013), são classificadas em três divisões principais: Fibras, arames e whiskers.

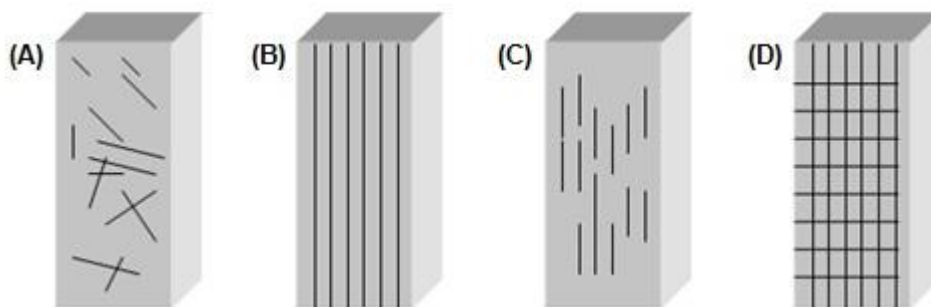
No trabalho de (ISHIZAKI et al., 2006) é relatado que as propriedades mecânicas de um compósito não dependem somente da fase reforço ou da matriz isolada, e sim do grau em que a matriz polimérica distribui as tensões recebidas para as fibras. Para que haja uma adequada transmissão das cargas recebidas pela matriz no sentido das fibras, de forma que a resistência mecânica seja aumentada, é necessário que seja levado em consideração o comprimento crítico das fibras (ℓ_c); este comprimento depende do diâmetro da fibra (d) e do limite de resistência à tração (σ_f), também da tensão de escoamento/cisalhamento da matriz (τ), de acordo com a equação abaixo (CALLISTER, 2013).

$$\ell_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau}$$

Dessa forma, quando o comprimento da fibra (l) é igual à ℓ_c , o nível de tensão que foi aplicado no material será totalmente transmitido para a fibra e essa tensão será concentrada na parte central das fibras. Assim, quanto maior o comprimento das fibras, melhor será a distribuição da tensão transmitida da matriz para o reforço. Do mesmo modo, quanto menor o comprimento das fibras, menor será a área de concentração das tensões e conseqüentemente menor será a eficiência da transmissão das tensões para a fibra, causando deformações na matriz. (CALLISTER, 2013).

Outro fator de influência na transferência das tensões e na resistência final do compósito é a orientação das fibras na matriz. Em geral, as fibras podem estar orientadas das seguintes formas: caótica, contínua unidirecional, contínua bidirecional, orientada e descontínua em relação à matriz. Na figura 6 estão representadas as possíveis orientações das fases reforço na matriz.

Figura 6 - Representação esquemática de compósitos reforçados com fibras caóticas (A); contínuo e alinhado (B); alinhado e descontínuo (C); alinhado e bidirecional em relação à matriz (D)



Fonte: SIQUEIRA (2006)

2.2.3. Nanofibras

As nanofibras de celulose tem um grande potencial como reforço em polímeros, oferecendo uma melhoria significativa na resistência dos materiais com a vantagem de ser proveniente de fonte renovável (celulose) e uma alternativa à utilização das fibras de vidro. Nas últimas décadas os trabalhos

científicos e investimento em pesquisa para materiais nanométricos têm crescido de forma acentuada, o número de publicações aumenta a cada ano e também dos resultados obtidos com esses materiais, mostrando ser um futuro promissor o da pesquisa de materiais nanométricos (JONOOBI et al., 2014)

As nanofibras de celulose diferem dos nanocristais de celulose em: tamanho, pois são maiores que os cristais produzidos por hidrólise ácida, também podem apresentar regiões amorfas em sua composição, pois alguns processos para a extração das nanofibras consistem no arrancamento das fibrilas mecanicamente, onde a celulose é passada em uma espécie de moinho com discos de material cerâmico que promovem o arrancamento dessas fibrilas, não havendo necessidade de ataque químico ao material.

As características dos nanocompósitos dependerão de três principais parâmetros, de acordo com SAMIR (2005), esses parâmetros são:

- A razão L/d , onde L é o comprimento e d o diâmetro das fibras;
- O método de processamento dos nanocompósitos;
- A estrutura da matriz polimérica e as interações existentes entre a matriz e o reforço.

2.3. BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais materiais utilizados em sua preparação, podendo ser por métodos de solubilização em solvente comum para ambos os materiais ou através de mistura mecânica em equipamentos específicos ou de produção em série, como é o caso da preparação de blendas através de extrusão, injeção, rotomoldagem, dentre outros métodos utilizados na indústria transformadora de plásticos (ROCHA; MORAES, 2015). Como a mistura é física, na maioria dos casos só há interações do tipo intermoleculares entre os materiais utilizados (CIVIERO, 2006).

A preparação de blendas tem grande destaque na indústria de polímeros devido ao baixo custo que estas trazem se comparadas a síntese de novos polímeros e também a facilidade que existe em alterar as propriedades químicas do material apenas variando a composição da blenda, aumentando a

gama de aplicações destes materiais e viabilizando a utilização em diversas áreas transformando o projeto de material em produto final (CASARIN et al., 2013)

Devido à grande quantidade de polímeros existentes e inúmeras variações e distribuições de suas massas molares, bem como tamanho de cadeias e organização química dos polímeros, poucas combinações de polímeros resultam em blendas conhecidas como miscíveis, que são definidas pela homogeneidade dos materiais misturados, tendo esses escala nanométrica, de 5 a 10nm e também por possuírla faixa de transição vítrea (T_g), na qual o material transita do estado vítreo (congelado) para o estado viscoso/borrachoso em uma mesma temperatura para toda a blenda. Na maioria dos casos, as blendas poliméricas são imiscíveis, possuindo temperaturas de transição vítrea diferentes para as fases do material e também apresentando fases dispersas na composição. No entanto, tratando-se de propriedades mecânicas dos materiais, as blendas imiscíveis são as que apresentam melhores resultados, devido a diferença entre as fases que acaba por influenciar no comportamento do material se comparado aos materiais puros de sua composição, pois acabam por combinar diferentes propriedades de seus polímeros de origem (CASARIN et al., 2013).

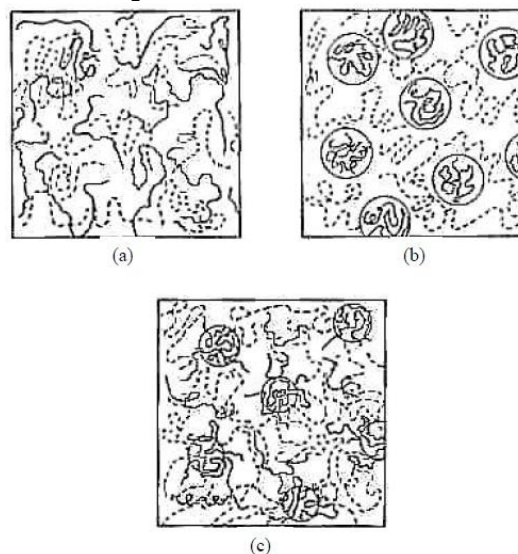
2.3.1. Morfologia de blendas poliméricas

Blendas poliméricas podem ser homogêneas ou heterogêneas. Quando homogêneas apresentam boa miscibilidade entre as fases envolvidas, enquanto que quando são heterogêneas apresentam imiscibilidade entre as fases distintas. Para que haja melhoria nas propriedades mecânicas em blendas, é necessário que haja um mínimo de interação entre as fases da composição, pois quando a blenda é homogênea, as propriedades são levemente alteradas devido a semelhança de propriedades entre os materiais, já quando a blenda é altamente heterogênea, não há interação entre as fases e as propriedades acabam sendo prejudicadas. Uma blenda ideal consiste em um material onde geralmente um dos componentes aparece em

maior quantidade e o outro fica disperso no então chamado componente matriz, este disperso recebe o nome de reforço ou simplesmente fase dispersa (QUENTAL et al., 2010)

A figura a seguir ilustra os sistemas de blendas:

Figura 7- Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível.



Fonte: FIEGENBAUM (2007)

A natureza química dos materiais utilizados, assim como a composição, a forma de processamento e a razão da viscosidade em uma blenda é responsável pela morfologia final do sistema. O tamanho, distribuição e formato da fase dispersa no sistema são resultante dos efeitos viscoelásticos, que ocorrem no estado a partir da Tg do material e são de grande importância na blenda, pois quanto maior a razão entre matriz e fase dispersa, melhor será a interação entre os materiais, aumentando a área de interface que por sua vez aumenta consideravelmente a transferência de tensões que são aplicadas ao material. De acordo com WU, J.Y et al (1995), quanto mais próximas forem as viscosidades entre os componentes da blenda, melhor será a dispersão do componente em menor quantidade na matriz.

2.3.2. Termodinâmica de Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas, em geral apresentam 3 comportamentos quando em estudo termodinâmico: em equilíbrio, os componentes da blenda apresentam uma única temperatura de transição vítrea, o que caracteriza a blenda como miscível. Podem também apresentar duas Tg distintas e não próximas em caso de blenda imiscível e ainda pode existir interação entre os componentes da mistura de modo a apresentar duas Tg's diferentes porém intermediárias as apresentadas para os materiais puros, o que denomina-se blenda parcialmente miscível (FIEGENBAUM, 2007). Para calcular a miscibilidade de blendas poliméricas, faz-se uso da equação de energia livre de Gibbs, que é dada pela seguinte fórmula:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

Onde: ΔG_m = Variação molar da energia livre de mistura

ΔH_m = variação molar da entalpia da mistura

ΔS_m = variação molar da entropia de mistura

T = Temperatura absoluta em K

Para polímeros, são permitidas três possibilidades para a equação de energia livre de Gibbs, são elas:

$\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível

$\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível

$\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio dinâmico

Na equação de Gibbs, algumas observações são necessárias: o termo $(T \cdot \Delta S)$ é sempre positivo devido á temperatura absoluta ser sempre positiva e igualmente a variação de entropia no sistema, onde quando existe uma mistura sendo feita no sistema, existe um aumento de movimentação e agitação, logo haverá o aumento da entropia (FIEGENBAUM, 2007).

Na equação, o valor da entalpia diz respeito as ligações de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo entre as moléculas ou pequenas partes das cadeias dos materiais envolvidos na mistura. Este valor de entalpia está diretamente relacionado a energia necessária para que haja a separação entre as moléculas idênticas e a energia liberada durante a formação de interações entre moléculas diferentes. Quando o valor de ΔH_m é igual a 0 então a condição da mistura é ideal e a mudança na energia livre ocorre somente quando há mudança na entropia. Resumindo, de acordo com os dados acima mencionados, conclui-se que as interações, para casos de blendas poliméricas, serão todas iguais e formarão em todos os casos quando ΔH_m for igual a zero, soluções miscíveis (FIEGENBAUM, 2007).

Quando $\Delta H_m < 0$, as cadeias de um polímero tendem a interagir com as cadeias de outro tipo, ligando-se quimicamente ao outro polímero, nessa situação pode-se afirmar que a blenda é miscível.

Quando $\Delta H_m > 0$, então as cadeias de um tipo de polímero da mistura, tende a interagir e formar ligações com outras cadeias do mesmo tipo, podendo gerar misturas tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo dos fatores entálpicos e entrópicos do sistema (FIEGENBAUM, 2007).

2.3.3. Miscibilidade do PHB

Um dos motivos para a escolha deste trabalho com PHB foi para estudar a compatibilidade e miscibilidade deste polímero com outros polímeros, compatibilidade essa que foi demonstrada por outros autores em seu trabalho com este material (QUENTAL et al., 2010).

Em seu trabalho, QUENTAL e colaboradores (2010) descrevem a miscibilidade do PHB com os seguintes polímeros:

- Poli (vinil fenol) - PVPh. A blenda foi miscível em todas as composições preparadas onde houve formação de uma única Tg e redução na cristalinidade do PHB.
- Poli (cloreto de vinila) – PVC. A blenda é miscível no entanto de acordo com o teor de PHB na blenda que indicou miscibilidade com teor de PHB a partir de 18%.

- Poli (acetato de vinila) – PVA. Miscível em todas as composições, apresentando única Tg.
- Poli(etileno-co-propileno) – EPR. A blenda mostrou-se miscível havendo melhoria nas propriedades mecânicas da blenda se comparada aos polímeros puros.
- Esteres de Celulose. PHB é miscível com a maior parte dos ésteres de celulose. Teor maior que 50% de PHB na blenda com os derivados da celulose causam diminuição na temperatura de fusão da blenda.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O Ecoflex foi cedido gentilmente pela empresa Basf, e alguns dos principais dados fornecidos pela fabricante do polímero Copoliéster Alifático Aromático de nome Ecoflex estão de acordo com a tabela abaixo.

Tabela 2- Propriedades do Ecoflex

Propriedade	Unidade	Ecoflex
Densidade	g/cm ³	1.25-1.27
Índice de fluidez	g/10min.	0.6-0.9
Temperatura de fusão	°C	110-120
Dureza Shore	-	32
Transição vítrea (Tg):	°C	-30
Mn	g/mol	25.000
Mw	g/mol	150.000
Dureza Vicat	-	80

Informações adicionais:

- Insolúvel em água
- Produtos que podem decompor: Monóxido de Carbono e Tetrahydrofurano.
- Boa estabilidade térmica até 230°C
- Pode ser utilizado em contato com alimentos

O PHB utilizado neste trabalho trata-se de um polímero biodegradável pertencente a família dos polihidroxialcanoatos e suas temperaturas de fusão de Tg estão expressas na tabela 3:

Tabela 3 - Propriedades do PHB

Propriedade	Unidade	PHB
Temperatura de fusão	°C	170
Transição vítrea (Tg):	°C	5

Informações adicionais sobre o PHB:

- 100% biodegradável
- Biocompatível
- Impermeável
- Boa processabilidade

Solventes: Foram utilizados solventes PA, sendo eles:

- Acetona
- Dimetilformamida
- Clorofórmio

Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- DMTA modelo Q800 do laboratório de pesquisa da UFSCar
- Prensa com aquecimento (Marconi - modelo MA098 A/E) do laboratório de processos industriais da UFSCar
- Microscópio eletrônico de varredura modelo TA 3000 do laboratório de pesquisa da UFSCar
- Microscópio ótico
- Equipamento de FTIR do laboratório de pesquisa da UFSCar
- Moinho
- Liquidificador
- Agitadores magnéticos

Demais Materiais

Além dos listados previamente foram utilizados para a elaboração do trabalho outros materiais, para a análise de FTIR foi utilizado KBr em pó para fazer a pastilha, vidrarias de laboratório.

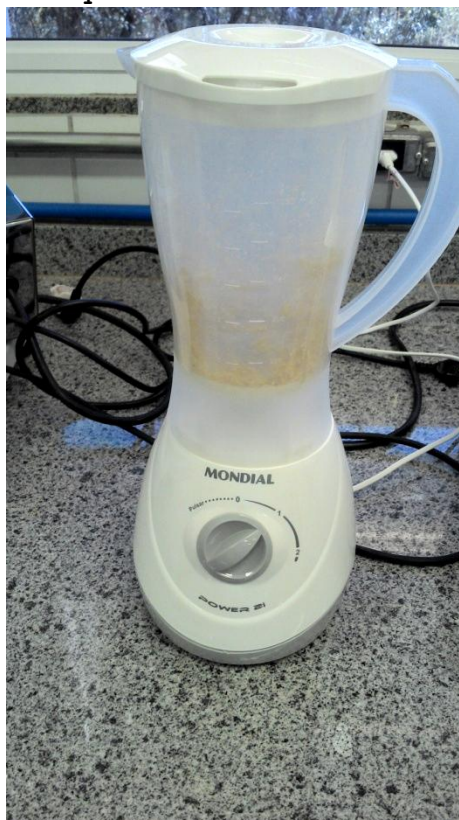
3.2. PREPARAÇÃO DA BLENDA

Para a preparação da blenda, seguiram-se as seguintes etapas.

3.2.1. Transformação do PHB em pó

O primeiro passo consistiu na trituração do polímero PHB que estava na forma de extrudado para facilitar a dissolução da blenda no passo seguinte. Esse processo de trituração deu-se através do processamento do PHB em liquidificador (figura 8) para que houvesse a redução da granulometria do material.

Figura 8 - PHB triturado em liquidificador



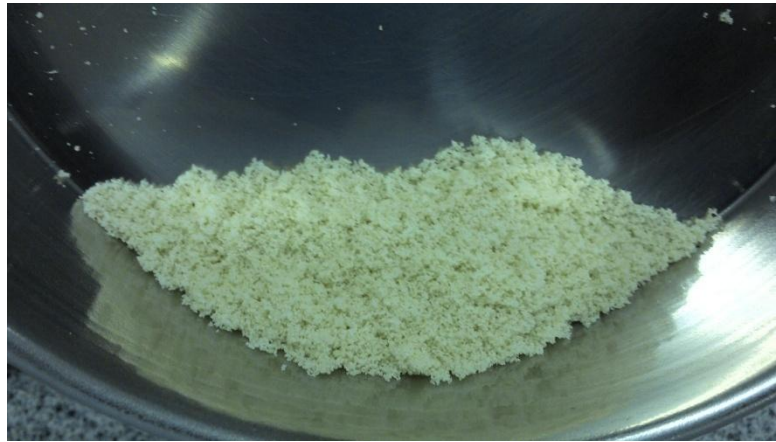
Após essa etapa de trituração, para que houvesse melhor separação de acordo com a granulometria, o PHB passou por peneiramento em peneira do tipo Tyler Mesh 20 (Figura 9). Essa granulometria foi escolhida pois levou a melhor solubilização posterior do polímero no momento da obtenção das blendas.

Figura 9 - PHB triturado sendo peneirado em peneira de Mesh 20.



O material obtido após o peneiramento foi separado e armazenado em sacos plásticos para que fosse utilizado no processo seguinte, enquanto que o material que possuía maior granulometria foi novamente triturado até que obtivesse a quantidade necessária para a preparação da blenda. A figura 10 mostra o PHB já em pó que foi posteriormente armazenado para a solubilização da blenda.

Figura 10 - PHB em pó após passar por peneiramento



3.2.2. Transformação do Ecoflex

Após preparação do PHB por trituração, o mesmo procedimento foi adotado para Ecoflex que foi fornecido em pellets para também facilitar a solubilização desse último durante as etapas de preparação das blendas. Para isso foram feitas algumas tentativas para triturar o Ecoflex. A primeira tentativa foi submeter o material ao mesmo processo de trituração feito com o PHB, no entanto devido à sua flexibilidade o Ecoflex não pode ser triturado dessa forma. Para vencer essa dificuldade de trituração, O ECOFLEX foi previamente mantido em freezer a -50°C por 8 horas e após foi novamente triturado porém novamente não houve uma trituração efetiva. O último processo consistiu em levar os pellets também congelados para um moinho com maior velocidade e mais degradativo, normalmente utilizado para transformar cavacos de madeira em serragem. O resultado foi novamente negativo pois o Ecoflex não se transformou em pó. Partiu-se então para o processo de solubilização direto, com o PHB em pó e o Ecoflex no formato de pellets.

3.2.3. Solubilização da blenda

O pó obtido na trituração do PHB e os pellets de ECOFLEX foram utilizados na preparação da blenda por solubilização.

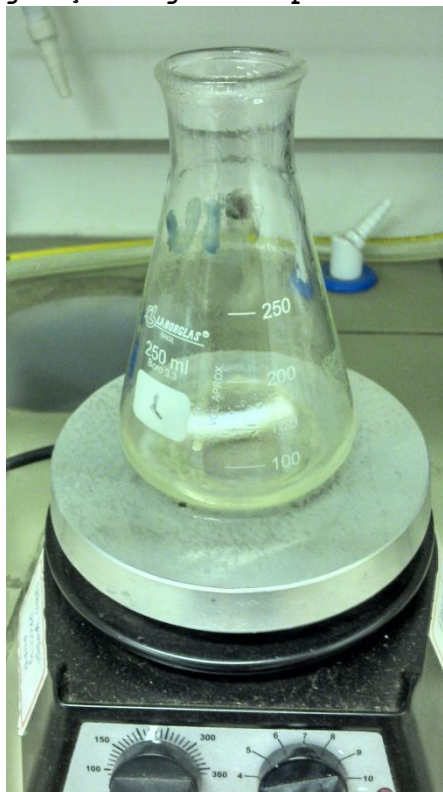
O método utilizado foi a técnica de casting. Os teores percentuais dos dois polímeros nas diferentes blendas foram escolhidos de acordo com trabalhos anteriores da literatura os quais utilizaram teores diversos para formulação de blendas miscíveis com os mesmos componentes (CASARIN et al., 2013; DE FARIA; MARTINS-FRANCHETTI, 2010; LIMA; WELLEN, 2011; MORAES, 2005) A tabela 4 mostra as quantidades de material e solvente utilizado para preparação das blenda estudadas nesse trabalho e também as siglas empregadas na identificação das amostras.

Tabela 4 - Teores de PHB e Ecoflex nas blendas

Amostra	Teor(%) de Ecoflex®	Massa(g) Ecoflex®	Massa(g) do PHB
BI05ECO	5	1,0	19,0
BI10ECO	10	2,0	18,0
BI20ECO	20	4,0	16,0

Para que fosse encontrado o solvente ideal para os dois materiais, ambos foram testados individualmente com diversos solventes, sendo eles: Acetona, na qual não houve solubilização de nenhum dos materiais; DMF no qual houve a solubilização do ecoflex mediante aquecimento a 70°C e agitação magnética por 8h, no entanto o DMF não solubilizou o PHB. Por último foi testado o clorofórmio que solubilizou ambos os materiais à temperatura ambiente. Para as três composições, foram adicionados 80 ml de clorofórmio como solvente comum para os dois polímeros, os erlenmeyers foram tampados com rolha e mantidos sob agitação magnética por aproximadamente 8 horas até a completa solubilização (Figura 11).

Figura 11 - Polímeros em agitação magnética para solubilização



Após a solubilização total, verificada visualmente, a blenda foi vertida em placa de petri e mantida em temperatura ambiente até que houvesse a evaporação completa do solvente conforme mostram as figuras 12 e 13.

Figura 12 - Blenda PHB/Ecoflex® em placa de petri evaporando solvente



Figura 13 - Blenda PHB/Ecoflex® após total secagem e evaporação do solvente.



3.2.4. Preparação dos corpos de prova por termoformagem

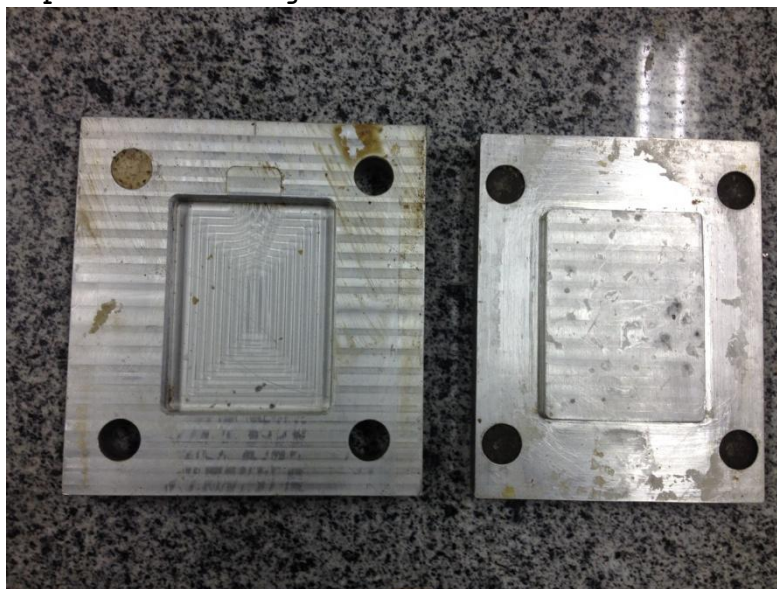
Após o processo de solubilização no qual os polímeros foram misturados e a blenda foi produzida, obtiveram-se após a solubilização, placas e discos da blenda com alto índice de irregularidades (Figura 13), inviabilizando os testes que seriam efetuados que exigiam determinado grau de precisão nas medidas dos corpos de prova. Para isso, a placa obtida e mostrada na Figura 13 foi então cortada utilizando estilete convencional em pequenos pedaços (Figura 14) para ser utilizada no processo seguinte.

Figura 14 - Blenda PHB/AAC



Para a termoformagem das placas utilizadas no trabalho, a blenda já solubilizada, seca e cortada em pequenos pedaços foi colocada em um molde de alumínio cuja cavidade retangular possui 80 milímetros de comprimento, 60 milímetros de largura e 3,15 milímetros de espessura, exibido na figura 15.

Figura 15 - Molde para termoformagem



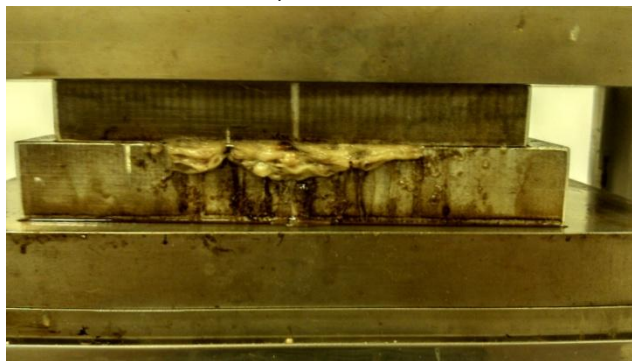
O molde foi projetado para o processo de termoformagem utilizado em prensa com aquecimento e revestido com uma camada de pasta desmoldante de carnaúba que não reage com o material. Foram colocados 20 gramas da blenda na cavidade do molde que em seguida o mesmo foi fechado colocando as duas partes uma sobre a outra e alinhando para o perfeito encaixe.

Posteriormente, o conjunto foi colocado na prensa aquecida (Marconi - modelo MA098 A/E) exibida na Figura 16, ajustada a temperatura para 185°C e força de 3 toneladas, esses valores de força e temperatura foram obtidos com base em testes efetuados até que se chegasse a esses. Nos testes foram empregadas temperaturas de 170°C, 180°C, 185°C e 200°C, nas temperaturas abaixo de 185°C não houve correta formação do material pois não ocorreu total fusão no interior do molde, já na temperatura acima de 185°C houve degradação do material. Já nos testes de formação de fechamento na prensa, observou-se que utilizando força de fechamento inferior a 3 toneladas ocorria a má formação da placa no interior do molde, enquanto que acima de 3 toneladas todas as amostras obtidas tiveram o aparecimento de bolhas no interior das placas. O Molde permaneceu na prensa por 15 minutos após atingir a temperatura definida e então o aquecimento foi desligado (figura 17). Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi retirada a força da prensa e retirado o molde. Foram então obtidas placas com dimensões finais de 80 mm X 60 mm X 3 mm para os ensaios em DMTA no módulo de flexão e utilizando uma placa acoplada ao molde para reduzir a espessura final da placa, foram obtidos filmes com a mesma largura e comprimento porém com espessura de 0,6mm. O procedimento foi repetido até que se obtivesse a quantidade necessária para os ensaios e testes.

Figura 16 - Prensa hidráulica com aquecimento Marconi - modelo MA098 A/E

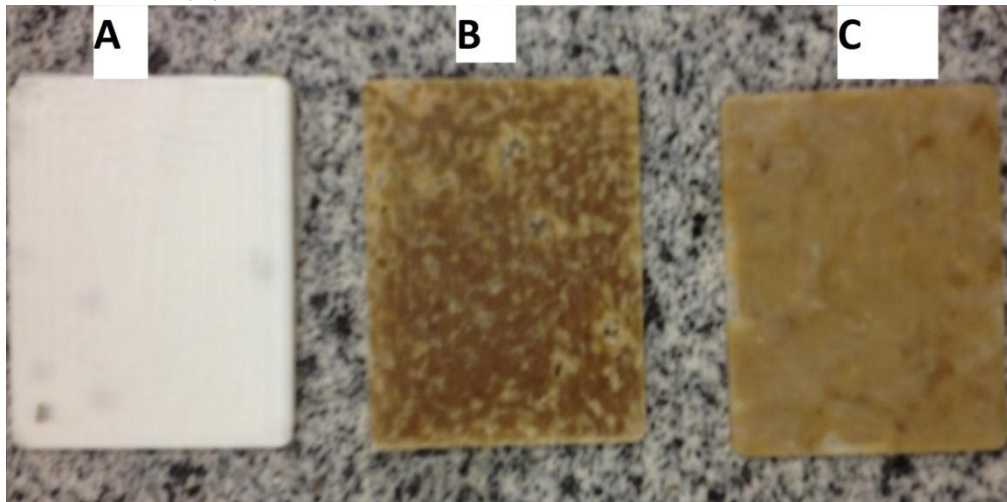


Figura 17 - Molde com a blenda de PHB/Ecoflex® em resfriamento



As placas obtidas após a termoformagem estão expostas na figura 18. Foram formadas placas de Ecoflex® (A), PHB (B) e Blenda PHB/Ecoflex® 10% (C).

Figura 18 - Placas termoformadas de Ecoflex (A), PHB(B) e Blenda PHB/Ecoflex(C)



3.3. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.3.1. Obtenção das Nanofibras

3.3.1.1. Obtenção e preparação da matéria-prima

A polpa celulósica comercial de bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad, com dois anos de idade, não-branqueada e refinada foi obtida junto a CEPASA S/A (Celulose e Papel de Pernambuco S/A), localizada no Município de Jaboatão dos Guararapes, no Estado de Pernambuco. As polpas foram produzidas pelo processo industrial conhecido como soda-antraquinona, com cerca de 18% de NaOH e 0,03% de antraquinona ($C_{14}H_8O_2$) por massa de sólido contido na solução, com rendimento estimado em 46% (Kg de celulose seca / Kg de cavaco seco) e pH entre 12 e 13. Após o cozimento em digestor contínuo tipo Pândia sob pressão de 6-7 bar a uma temperatura média de 170°C a um tempo de 45 min, as amostras foram refinadas em moinho de disco apresentando SR^0 (Schopper-Riegler) entre 25-30 após retenção em malha de 100 mesh. Para melhorar a eficiência dos tratamentos químicos, o material, seco a temperatura ambiente (~25-30°C), foi peneirado, sendo em seguida selecionada a fração que passou pela peneira de 12 mesh, objetivando a eliminação das partículas maiores que se transformaram em grumos, proporcionando maiores quantidades de áreas superficial e maior homogeneidade das amostras. (GUIMARÃES JUNIOR, 2015)

3.3.1.2. Metodologia de branqueamento da polpa refinada de bambu

O Pré-tratamento químico da polpa refinada foi realizado por dois tratamentos consecutivos, ambos aplicados por duas vezes, em escala laboratorial: i - tratamento alcalino com hidróxido de sódio (GUIMARÃES JUNIOR, 2015) e ii – branqueamento sob agitação mecânica (GUIMARÃES JUNIOR, 2015). Anteriormente a estes pré-tratamentos, o bambu foi transformado em cavacos de 20-30 mm de comprimento, em picador móvel, localizado próximo a área de corte e transportados até o pátio da fábrica onde foram selecionados em peneira vibratória e encaminhados para o tratamento químico (cozimento, por meio dos processos industriais de polpação soda-antraquinona ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$) e mecânico de refino, respectivamente. Estes tratamentos industriais são de grande importância no processo de obtenção de nanofibras. Antes da etapa de branqueamento, a polpa foi imersa em água por 24 h sendo submetida à forte agitação mecânica com o intuito de proporcionar seu inchamento e facilitar o ataque químico. A metodologia utilizada durante os tratamentos alcalino e de branqueamento foi aplicada por duas vezes consecutivas. Objetivando-se uma maior eficiência na alvura das amostras branqueadas, maior rendimento e menores índices de degradação, o branqueamento escolhido foi o apresentado no quadro abaixo. Após cada tratamento, as amostras foram lavadas em água destilada com o auxílio de uma peneira de malha de nylon bem fina, com ~16 cm de diâmetro, até pH neutro (verificado com papel indicador de pH) e posteriormente secas em estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ por aproximadamente 72 h (GUIMARÃES JUNIOR, 2015). O Quadro resumo a seguir exemplifica os processos de obtenção da polpa de bambu.

Quadro resumo

Tratamentos	(rpm)	Temp. (°C)	Tempo (min.)
Polpa refinada em refinador de disco	-	-	-
Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% (m/v) – 1x	800	70	60
Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% (m/v) – 2x	800	70	60
Polpa refinada + tratamento alcalino com NaOH 5% -2x + [branqueamento com NaOH 4% (m/v) + H ₂ O ₂ , 24% (v/v)]. 2x. Mistura (1:1).	2500	65	120

Fonte: (GUIMARÃES JUNIOR, 2015)

3.3.1.3. Obtenção e caracterização de nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu

A obtenção das nanofibras celulósicas de polpa refinada/branqueada de bambu foi realizada por meio do processo de desfibrilação mecânica da parede celular das fibras da polpa, utilizando o desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 (Japão) a 1500 rpm (GUIMARÃES JUNIOR, 2015) seguido de sonicação em um aparelho de ultrasson Brandon de 450W a 20-25 KHz. Inicialmente foram preparadas soluções aquosas de polpa refinada/branqueada na concentração de 1% (m/v), as quais permaneceram em repouso por 48 h para hidratação e inchamento da parede celular (GUIMARÃES JUNIOR, 2015), sendo então homogeneizadas por meio de um homogeneizador de hélice a 5000 rpm durante 10 min. O ajuste da distância entre os discos de carbeto de silício (um fixo e outro móvel) do desfibrilador foi ajustado para 100 µm, sendo alimentado pelas suspensões de polpas por diversas vezes até a formação de um gel, propriedade esta que depende de cada material lignocelulósico. O número de passagens das suspensões através dos discos adotadas para esse trabalho foi de 25, mantendo-se a corrente elétrica consumida em 6 A (GUIMARÃES JUNIOR, 2015). Almejando-se resultados mais eficientes, a concentração das suspensões foi ajustada para 0,25% (m/m) durante a sonicação (GUIMARÃES JUNIOR, 2015). O gel formado foi submetido a um

processo mecânico denominado cavitação por 60 min a 25% de amplitude, utilizando ponteira de 13 mm de diâmetro, sendo aplicado, por amostra, em torno de 1,7 KJ/mL de energia para a suspensão com volume de 240 mL, sendo a mesma sonicada sob refrigeração de acordo com GUIMARÃES JUNIOR (2015).

3.3.2. Obtenção dos Compósitos de PHB/Ecoflex reforçados com Nanofibras de Celulose.

Os compósitos foram obtidos seguindo o mesmo processo de preparação da blenda porém após a solubilização dos dois polímeros ainda em agitação com solvente foram adicionadas as nanofibras que estavam em suspensão aquosa, a proporção utilizada foi de 0,2% de nanofibras em relação a massa do material total de acordo com a tabela 5. O percentual de nanofibras utilizado foi escolhido de acordo com a quantidade de material disponível que havia para fazer o trabalho, que era de cerca de 1g de nanofibras.

Tabela 5 - Porcentagem de Nanofibras, Ecoflex e nomenclatura adotada dos materiais.

Amostra	Teor(%) de Ecoflex®	% Nanofibras
CP05ECO	5	0,2
CP10ECO	10	0,2
CP20ECO	20	0,2

3.4. MICROSCOPIA ÓPTICA

O microscópio óptico tem por elementos básicos sistemas ópticos e de iluminação. Para materiais opacos apenas a superfície está sujeita a observação, sendo o microscópio utilizado no modo reflexão (investigações metalográficas). Para obter-se um bom resultado a superfície da amostra deve ser lixada e polida com pós-abrasivos, outra técnica passível de utilização é a microtomia, que é a preparação de seções finas, entre 1 e 10 μm . Seu limite é de aproximadamente 2000 vezes (CALLISTER, 2013).

Além da reflexão, o microscópio pode ser utilizado por transmissão, quando a amostra for transparente. As partes que compõe um microscópio óptico são a fonte luminosa, o diafragma de campo, o condensador, diafragma de abertura do condensador, a objetiva e por fim a ocular (CANEVAROLO, 2007).

A microscopia óptica pode ainda ser dividida em de campo claro e de campo escuro. A de campo claro consiste no uso do microscópio sem acessórios especiais, gerando contraste apenas. É utilizada para análise de dispersão e distribuição de partículas de pigmento, cargas, reforços ou outros aditivos capazes de reduzir a amplitude das ondas por absorção e difusão, podem ser utilizados também para a detecção de contaminantes (CANEVAROLO, 2007).

A microscopia de campo escuro ocorre quando o feixe direto é impedido de entrar na lente e apenas os feixes desviados por difração e difusão são recolhidos para a formação da imagem, para isso coloca-se um diagrama com abertura anelar por baixo do condensador. É utilizada para detectar heterogeneidades de dimensões muito pequenas como pigmentos e microvazios menores a 1 μm (CANEVAROLO, 2007).

Neste trabalho foi utilizada técnica de microscopia com a preparação das amostras para ser observada a morfologia das blendas em microscópio ótico.

As amostras feitas por termoformagem e analisadas em microscópio ótico explorando aumentos de 10, 20, 50 e 100 vezes e em microscópio eletrônico explorando aumentos de 100,200, 400, 500 e 600 vezes, visando obter imagens das fases presentes na blenda.

3.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Foi realizada análise para identificar as bandas características dos grupos funcionais dos polímeros utilizados na blenda e dos materiais reforçados com nanofibras

As análises foram realizadas em um equipamento Nicolet IR 200 da ThermoScientific, USA que possui resolução de 4cm^{-1} com escaneamento de 32 vezes e número de onda de 400 a 4000cm^{-1} . Os espectros obtidos foram analisados através do software Omnic e tratados no Origin Pro 9.1

3.6. ENSAIO MECÂNICO DINÂMICO EM DMTA

3.6.1. Módulo de tração

Para a avaliação das propriedades mecânicas das blendas, foram feitos ensaios em DMA no módulo de tração, o equipamento utilizado foi o DMA modelo Q800, TA Instruments, USA com garra do tipo tensionfilm (Figura 20). Os filmes produzidos em termoformagem foram cortados em formato retangular, com dimensões aproximadas de 60 mm de comprimento, 7 mm de largura e 0,6 mm de espessura (Figura 19). Foi aplicada uma pré-carga de 0,5 Newtons com rampa de força de 1N/ min até o máximo de 18 N. A temperatura estabelecida foi de 30°C. Foram realizados três ensaios para cada tipo de material.

Figura 19 - Amostras de Ecoflex(A), PHB (B) e Blenda Ecoflex/PHB(C)

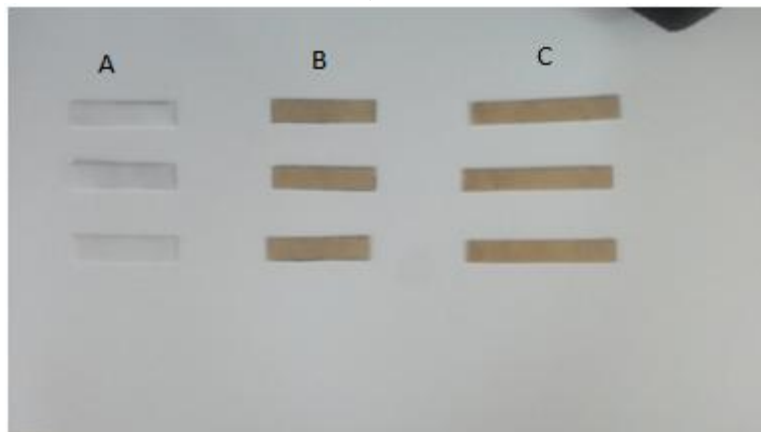
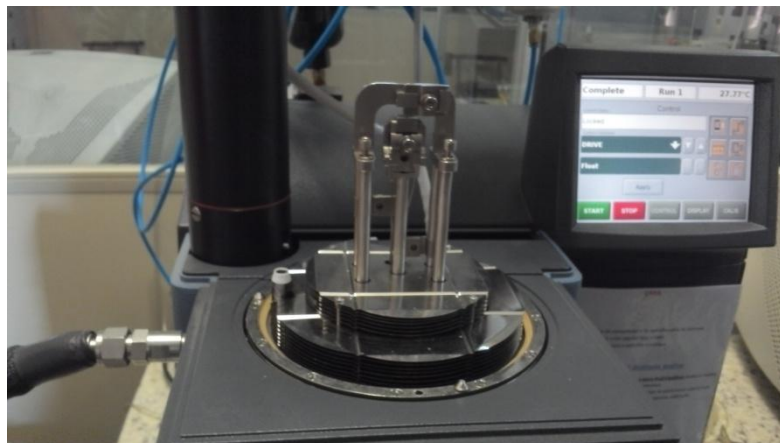


Figura 20 - Garra tensionfilm



3.6.2. Módulo de Flexão

Para os ensaios em DMA no módulo de flexão foi utilizada a garra dual cantilever (figura 21) e definidos os seguintes parâmetros de ensaio para que fossem obtidas as curvas dos módulos de armazenamento, perda e do tan delta(CANEVAROLO, 2007):

- Temperatura inicial do ensaio: 40°C
- Rampa de aquecimento de 5°C/min até 200°C
- Frequência fixa de 1 Hz
- Amplitude máxima de 16 μm

Os corpos de prova foram todos normalizados para que a geometria das amostras não influenciasse nos resultados e as dimensões normalizadas foram de 35 mm de comprimento, 13.2 mm de largura e 3.20 mm de espessura.

Foram analisadas 3 amostras de cada material para que se obtivesse um melhor resultado final e a fim de evitar erros caso houvesse alguma deformação ou outro fator que pudesse comprometer a análise.

Figura 21 - Garra Dual Cantilever



3.7. ANÁLISE DSC DE FLUXO DE CALOR

Foram efetuadas análises em DSC utilizando o sistema de fluxo de calor para que fossem obtidos os valores de fluxo para as blendas e avaliar a eficiência das mesmas. Foram utilizadas amostras de 1g e temperaturas de -50°C até 250°C no ensaio. Os resultados obtidos foram analisados através do software TA Universal Analysis 2000 e Origin 9.1.

3.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A fim de observar a morfologia das blendas e dos materiais componentes das blendas, foram analisadas as amostras através da microscopia eletrônica de varredura utilizando aumentos que variaram de 150 a 10000 vezes. A análise foi feita primeiramente utilizando as amostras fraturadas para observar as superfícies de fratura onde de acordo com a literatura seria a melhor forma de observação das blendas, para isso as amostras foram congeladas com nitrogênio líquido, mantidas imersas em nitrogênio por cerca de 1 minuto e posteriormente fraturadas manualmente utilizando-se um alicate convencional e luva térmica. As amostras fraturadas foram mantidas em dessecador por 24 horas e depois inseridas no equipamento de microscopia eletrônica de varredura (modelo HITACHI, TM 3000) exibido na figura 22. Inicialmente foram inseridas as amostras e não houve observação no MEV devido ao alto índice de brilho emitido pelas amostras, para que houvesse a solução deste problema com o brilho, foi necessário fazer a metalização das amostras utilizando um equipamento de metalização (figura 23) que além de possibilitar a observação das amostras, também melhorou a resolução das imagens obtidas. As imagens obtidas foram analisadas e redimensionadas.

Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura



Figura 23 - Metalizador Denton Vacuum Desk V UNESP Sorocaba



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

A figura 24 mostra o PHB utilizado na preparação da blenda após passar pelo processo de trituração. Na figura podem-se observar os pequenos cristais formados pelo material triturado sendo que o aumento utilizado foi de 210x.

Figura 24 - Polihidróxibutirato em pó com aumento de 210x



4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os polímeros utilizados na preparação da blenda foram analisados em equipamento de FTIR. Os espectros obtidos representados nas figuras 27 e 28 mostram as principais bandas características dos materiais utilizados na blenda, onde é possível identificar a presença de grupos funcionais e de estiramento e deformação angular dos átomos e grupos que são encontrados nas estruturas dos materiais apresentadas nas figuras 25 e 26. Para o Ecoflex®, foram encontrados valores significativos nas bandas com comprimento de onda de 1730 cm^{-1} e 740 cm^{-1} . Esses valores estão relacionados, respectivamente, ao movimento de estiramento das carbonilas presentes na estrutura do material e deformação angular fora do plano nas ligações =C-H. O movimento de estiramento das carbonilas, de acordo com SILVERSTEIN (2005) pode ser encontrado nas faixas de comprimento de onda que podem variar de 1870 cm^{-1} a 1540 cm^{-1} , essa variação na posição que a banda pode ser encontrada deve-se a alguns fatores, são eles: estado físico do material, efeitos eletrônicos e de massa de substituintes, conjugação, ligações de hidrogênio (intermolecular e intramolecular) e deformação de anel. Em outro trabalho (MORAES, 2005) os valores encontrados para os mesmos materiais com análises de FTIR foram bem próximos aos encontrados nesse trabalho mesmo com os diferentes processos de preparação.

No espectro obtido do PHB, os principais valores encontrados foram de 1740 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} que correspondem aos movimentos de estiramento das carbonilas, deformação axial de C-C(=O)-O e deformação axial assimétrica de O-C-C respectivamente.

Os resultados obtidos das bandas estão expressos na tabela 6.

Figura 25 - Estrutura química do PHB

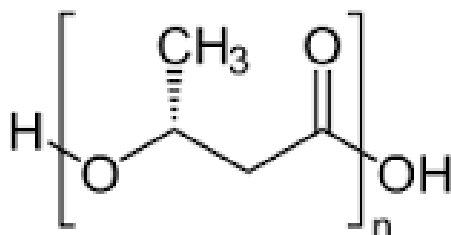


Figura 26 - Estrutura química do Ecoflex®

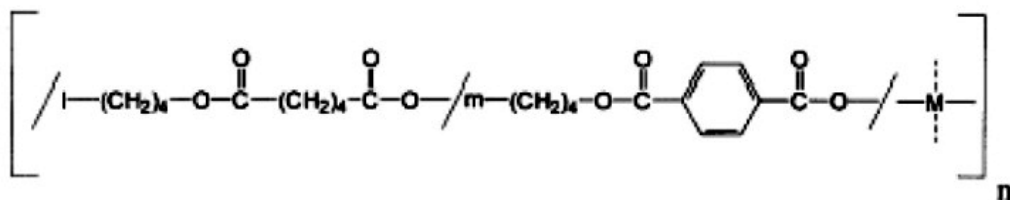


Figura 27 - FTIR do Ecoflex®

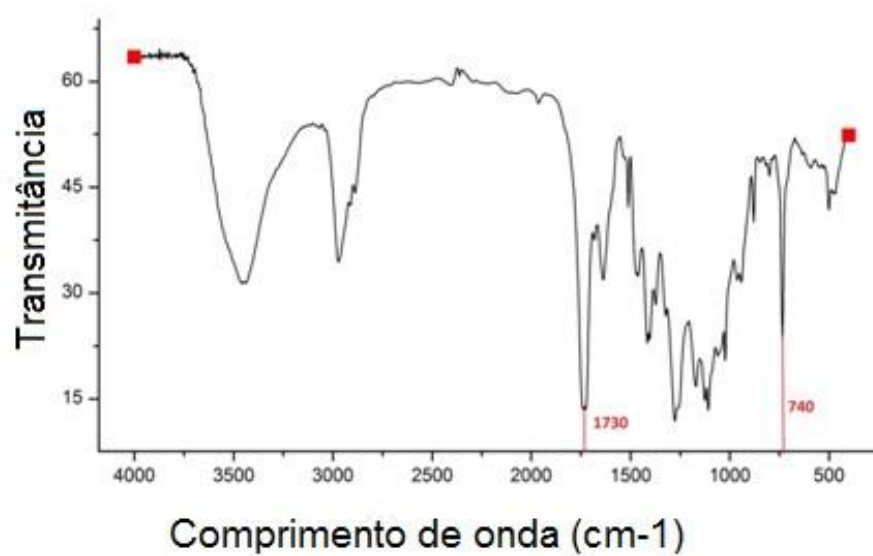


Figura 28 - FTIR do PHB

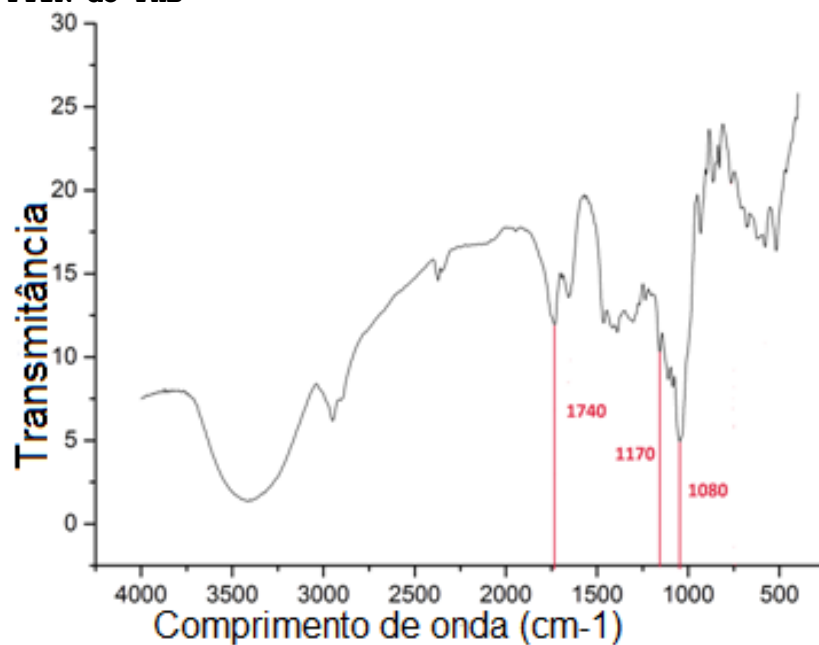


Tabela 6 - Movimentos característicos das bandas encontradas para PHB e Ecoflex®

	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Movimento
Ecoflex®	1730	C=O	Estiramento
	740	=C-H	Deformação angular fora do plano
PHB	1740	C=O	estiramento
	1170	C-C(=O)-O	Deformação axial
	1080	O-C-C	Deformação axial assimétrica

4.3. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA EM MÓDULO DE TRAÇÃO

4.3.1. PHB e ECOFLEX®

Nas análises efetuadas em DMA no módulo de tração foram utilizadas 3 amostras de cada um dos materiais, sendo eles: PHB, ECOFLEX®, Blenda 5%, Blenda 10% e Blenda 20%. Durante os ensaios foram definidos os parâmetros iniciais que foram de temperatura constante a 30°C, rampa de força de 1 Newton por minuto até que fosse atingido o limite do equipamento (18 newtons) ou até que a amostra se rompesse.

Para as amostras de PHB ensaiadas sob tração foram encontrados os valores de tensão máxima suportada pelo material antes do rompimento de 4,163 MPa, deformação máxima em porcentagem de 1,61% e o módulo de elasticidade do material de 499,16 Mpa. Esses valores foram calculados fazendo-se a média dos corpos de prova ensaiados. Para o ECOFLEX®, os valores foram de: tensão máxima de 3,647 MPa, deformação máxima de 16,48% e módulo de elasticidade de 54,25 MPa.

As figuras de 29 a 34 mostram algumas curvas típicas de DMTA em módulo de tração obtidos para as amostras de PHB e ECOFLEX®, onde foi possível observar os valores encontrados através do software TA Universal Analysis de tensões de ruptura, módulo de elasticidade e deformação.

De acordo com as médias apresentadas, fica evidente que o Ecoflex® apresenta uma elasticidade superior ao PHB, como esperado. A escolha do Ecoflex® para composição da blenda com PHB está centrada, entre outras, nesse fato. Outro fator determinante para escolha do Ecoflex® é que sua estrutura química é similar ao PHB, facilitando a miscibilidade dos polímeros nas blendas. Alguns trabalhos na literatura relatam a miscibilidade do Ecoflex® e PHB (MORAES, 2005).

Figura 29 - Análise de DMA em módulo de tração do Ecoflex® amostra 1 onde a curva representada pela curva verde apresenta a tensão em função da deformação e a curva azul representa a força estática em função da deformação.

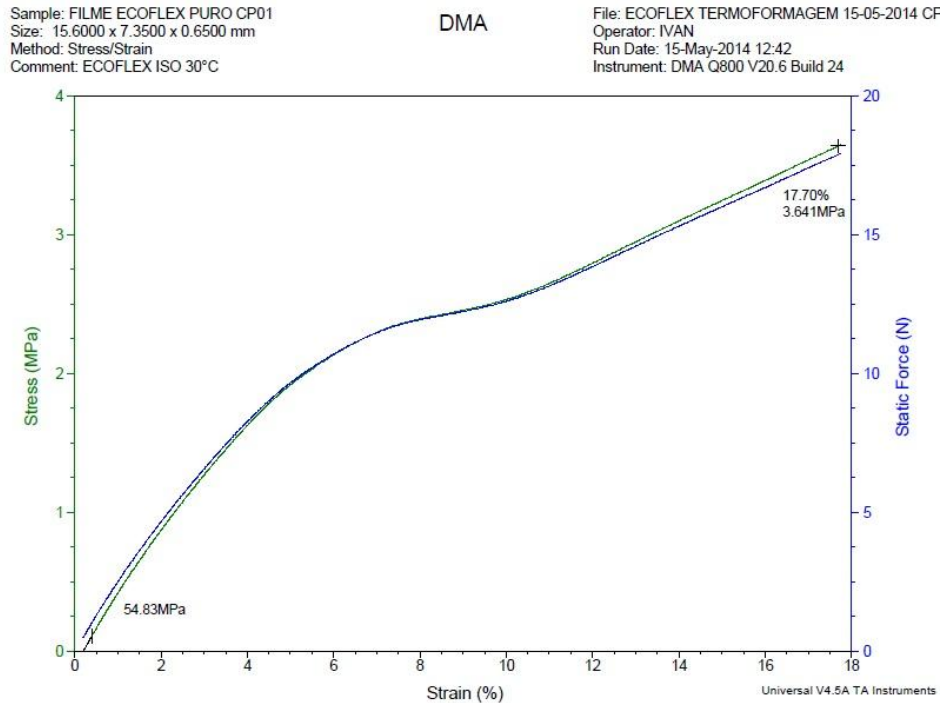


Figura 30 - Análise de DMA em módulo de tração do ECOFLEX® amostra 2

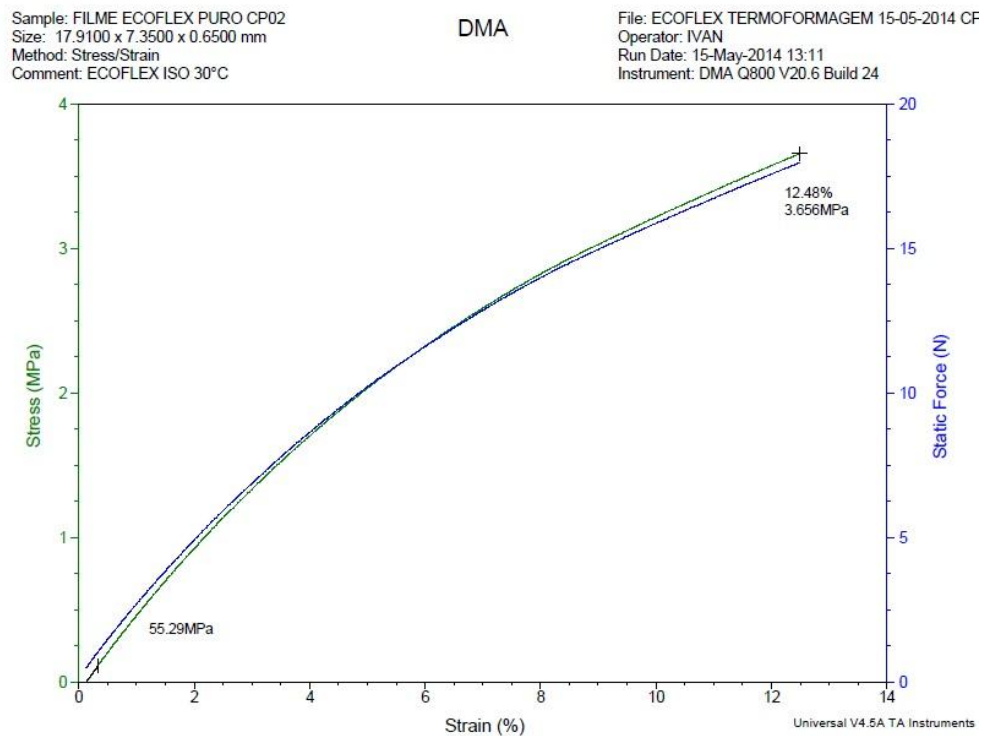


Figura 31 - Análise de DMA em módulo de tração do ECOFLEX® amostra 3

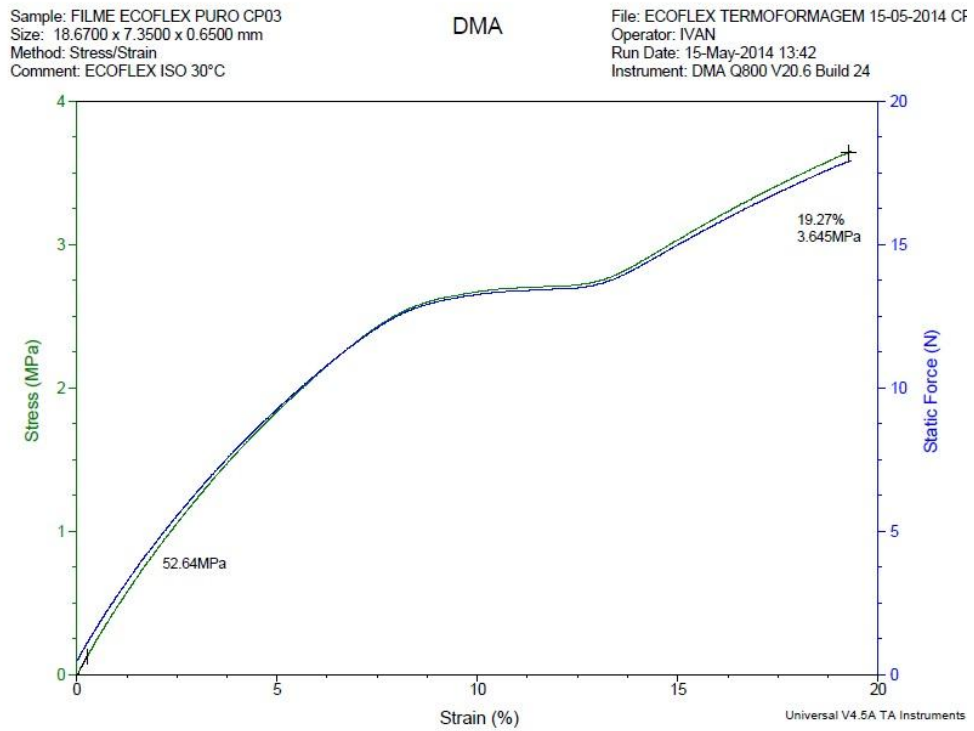


Figura 32 - Análise de DMA em módulo de tração do PHB amostra 1

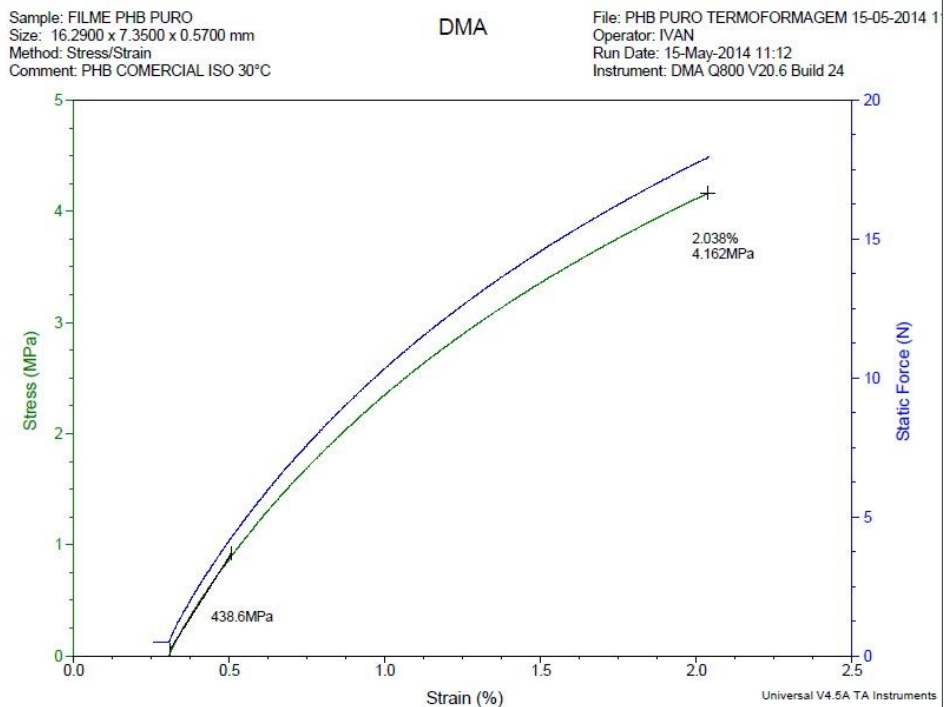


Figura 33 - Análise de DMA em módulo de tração do PHB amostra 2

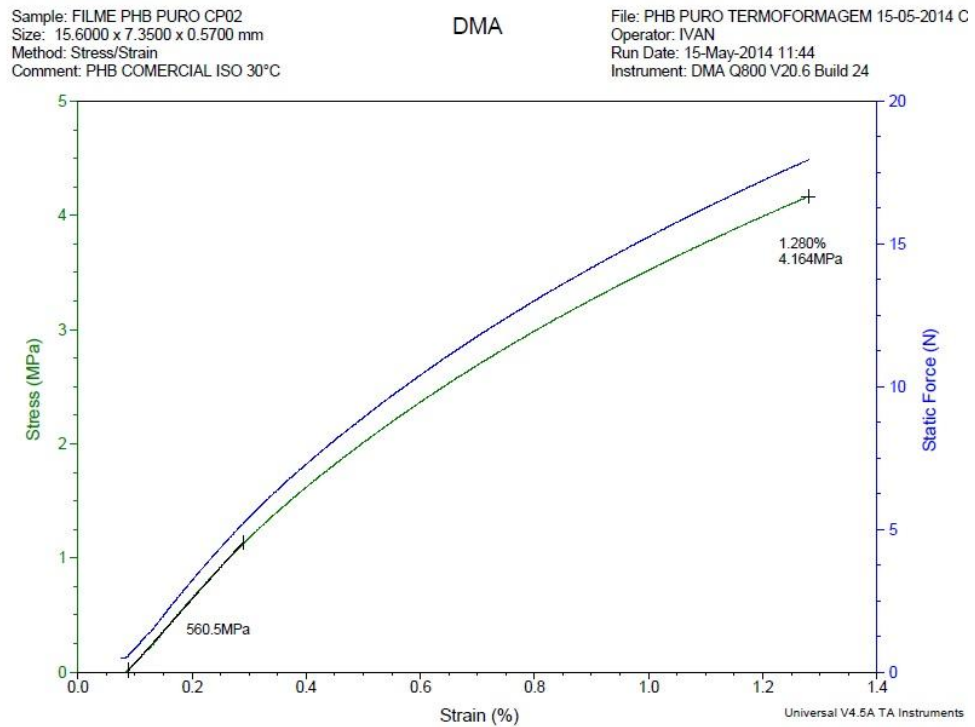
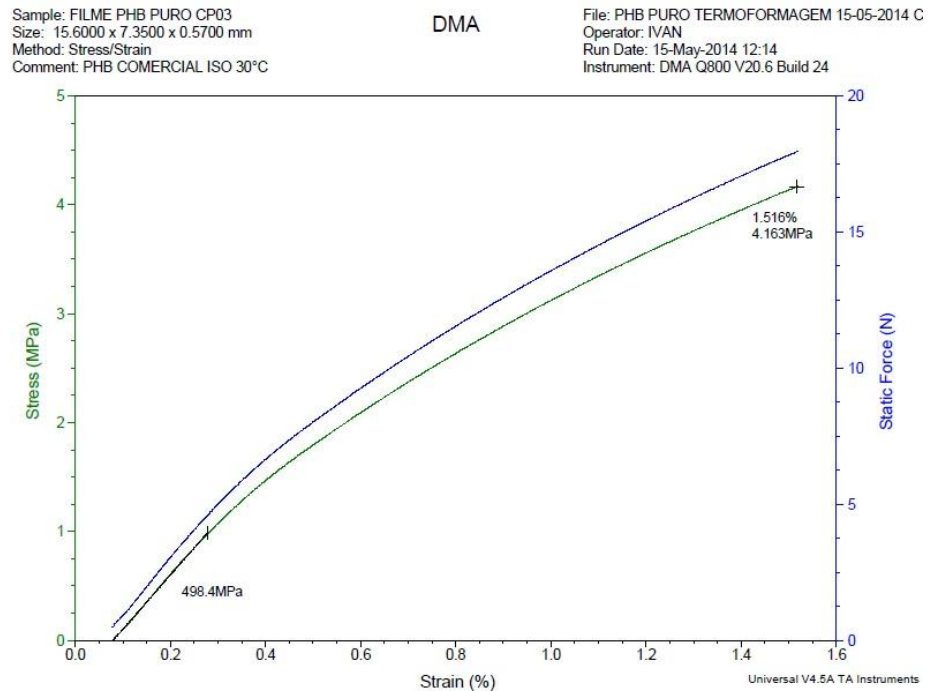


Figura 34 - Análise de DMA em módulo de tração do PHB amostra 3



4.3.2. Blendas

A tabela 7 mostra os resultados de Tensão Máxima, deformação máxima e módulo de elasticidade para as blendas e polímeros obtidos por DMA em módulo de tração.

Tabela 7 - Valores de Tensão Máxima, deformação máxima e módulo de elasticidade para as amostras analisadas.

TENSÃO MÁXIMA (Mpa)					
	PHB	ECOFLEX®	BL05ECO	BL10ECO	BL20ECO
AMOSTRA 1	4,16	3,64	4,46	3,58	2,05
AMOSTRA 2	4,16	3,66	4,46	2,21	3,31
AMOSTRA 3	4,16	3,65	3,35	4,38	3,78
MÉDIA	4,16	3,65	4,09	3,39	3,05
DESVIO PADRÃO	0,00	0,00	0,52	0,89	0,73
DEFORMAÇÃO MÁXIMA (%)					
	PHB	ECOFLEX®	BL05ECO	BL10ECO	BL20ECO
AMOSTRA 1	2,04	17,70	1,81	1,74	1,46
AMOSTRA 2	1,28	12,48	1,55	0,99	2,02
AMOSTRA 3	1,52	19,27	1,60	1,89	1,85
MÉDIA	1,61	16,48	1,65	1,54	1,78
DESVIO PADRÃO	0,32	2,90	0,11	0,39	0,23
MÓDULO DE ELASTICIDADE					
	PHB	ECOFLEX®	BL05ECO	BL10ECO	BL20ECO
AMOSTRA 1	438,60	54,83	440,00	448,80	279,40
AMOSTRA 2	560,50	55,29	431,80	428,70	339,40
AMOSTRA 3	498,40	52,64	326,70	524,30	413,60
MÉDIA	499,16	54,25	399,50	467,26	344,13
DESVIO PADRÃO	49,77	1,16	51,59	41,16	54,89

Na tabela 7 estão expressos os valores encontrados para as blendas nos ensaios de DMA no módulo de tração.

Para que houvesse maior precisão e possibilidade de comparação da melhor forma em relação aos dados coletados com os ensaios, fez-se necessário o cálculo do desvio padrão, que é a medida mais comum da dispersão estatística (representado pelo símbolo sigma, σ). Ele mostra o

quanto de variação ou "dispersão" existe em relação à média (ou valor esperado). Um baixo desvio padrão indica que os dados tendem a estar próximos da média; um desvio padrão alto indica que os dados estão espalhados por uma gama de valores. Para calcular o desvio padrão, primeiro é necessário que seja calculada a média, utilizando a equação abaixo.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Após o cálculo da média, pode-se então calcular o desvio padrão da amostragem, através da equação a seguir.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Os dados da tabela 7 mostram que o aumento da concentração de Ecoflex® na blenda leva a uma diminuição dos valores de tensão máxima na ruptura. Em relação às deformações, o uso de 20% de Ecoflex levou a uma blenda mais deformável, como esperado. Ainda, todas as blendas apresentaram valores de deformação superiores ao PHB, indicando a possibilidade de preparação de materiais que possam manter as resistências máximas a tração comparáveis ao PHB, porém com maior deformabilidade.

Para os módulos de elasticidade, pode-se notar um aumento significativo para o valor obtido para a amostra contendo 10% de Ecoflex em relação a 5% do polímero. Resultados semelhantes foram obtido por MORAES e colaboradores (2005) que citam que a adição de Ecoflex na matriz de PHB pode gerar tensões residuais, devido ao aumento da concentração de tensão na região interfacial, fazendo com que a blenda tenha um aumento

na rigidez em alguns casos. Os gráficos a seguir tornam visualmente mais fácil a observação das alterações nos módulos obtidos.

Figura 35 - Gráfico de comparação da tensão máxima dos materiais utilizando-se os valores médios obtidos.

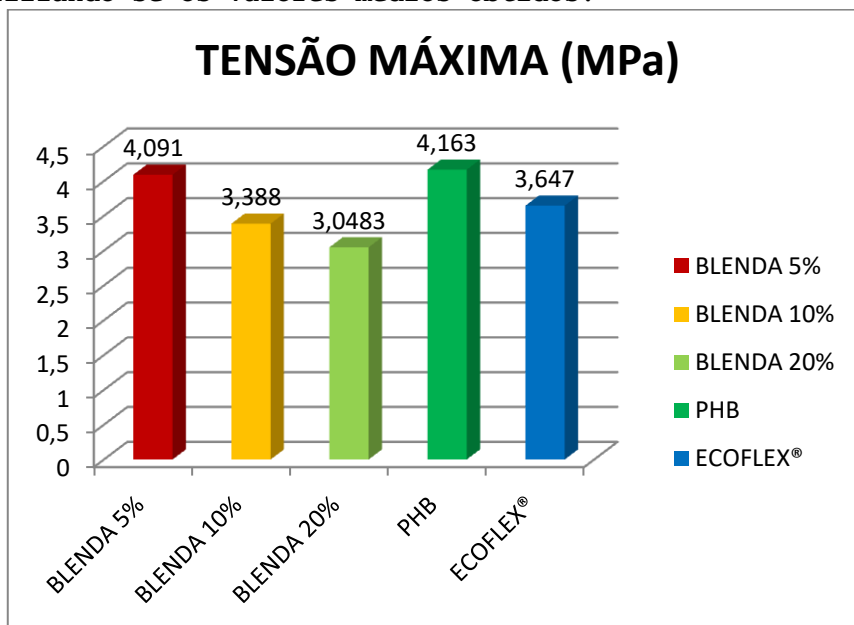


Figura 36 - Gráfico da deformação máxima dos materiais.

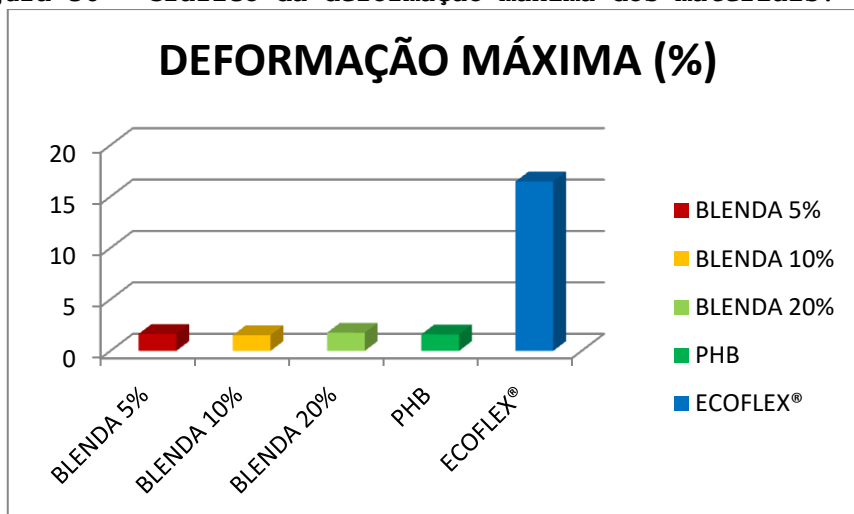
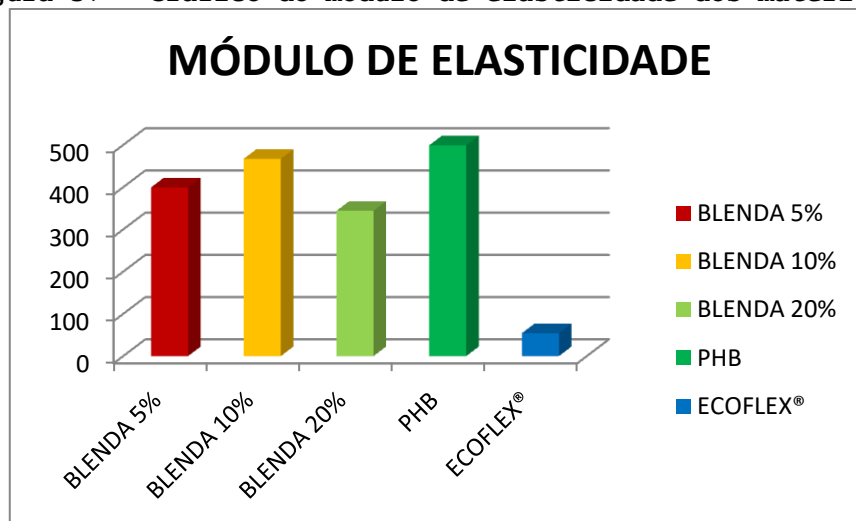


Figura 37 - Gráfico do módulo de elasticidade dos materiais.



Os gráficos relativos às análises de DMTA das blendas em módulo de tração encontram-se no apêndice A.

4.4. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA EM MÓDULO DE FLEXÃO

4.4.1. PHB, Ecoflex e Blendas

O DMA é uma das ferramentas mais interessantes para determinação de valores de temperatura de transição vítrea de polímeros. Devido à necessidade de se comparar as propriedades termo dinâmicas das blendas preparadas em função dos teores de ecoflex e PHB, foram feitas análises térmico-dinâmicas. A principal finalidade, ente outras, foi obter os diferentes valores de temperatura apresentados em picos de tan delta com o objetivo de analisar e definir de acordo com os valores obtidos, a miscibilidade da blenda. Canevarolo (2007) determinou a miscibilidade de blendas poliméricas através da observação dos picos de tan delta apresentados durante a fase de transição vítrea dos materiais. Porém neste trabalho as análises foram feitas observando os picos de tan delta na transição de fase do estado borrachoso para o estado fundido devido à impossibilidade de analisar a transição vítrea dos dos materiais, que estão entre -10°C e 10°C , esta impossibilidade deve-se ao equipamento utilizado nas análises o qual apenas executa análises de DMA com temperaturas a partir de 20°C . Os gráficos mostrados nas figuras de 44 a 47 mostram os resultados das análises de DMA feitas nos polímeros e blendas. A tabela 8 exibe as temperaturas de fusão das amostras analisadas em DMA.

Tabela 8 - Temperaturas de fusão dos materiais obtidas por DMA

Material	Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)
PHB	183,7
Ecoflex	136,8
Blenda 5%	170,9
Blenda 10%	173,7
Blenda 20%	170,8

Na figura 38 pode-se observar os valores de temperaturas de fusão encontradas nos materiais analisados. Os materiais PHB e Ecoflex apresentaram temperaturas de fusão de $183,69^{\circ}\text{C}$ e $136,80^{\circ}\text{C}$ respectivamente, temperaturas estas que estão de acordo com a

literatura e com os dados do fabricante fornecidos com o material que informaram aproximadamente 185°C para a fusão do PHB e aproximadamente 120°C para a fusão do ecoflex (Ver anexo A). Já as blendas apresentaram valores de fusão de 170,9°C para a composição de 5%, 173,74°C para a composição de 10% e 170,81°C para a composição de 20% de Ecoflex na matriz de PHB. De acordo com os valores obtidos, a composição de 10% foi a que mostrou maior temperatura de fusão, o que pode estar associado a uma boa interação entre os polímeros componentes da blenda de forma que a composição acabou por influenciar nos resultados finais da temperatura de fusão do material. Esse resultado pode ser agregado ao resultado obtido nas análises mecânicas efetuadas em DMA no módulo de tração que mostrou uma ligeira superioridade nas propriedades mecânicas da blenda com essa composição, mostrando que a para esta blenda a composição exibiu melhores valores e melhores influências tanto químicas quanto físicas no material.

Figura 38 - Gráfico comparativo das temperaturas de fusão.

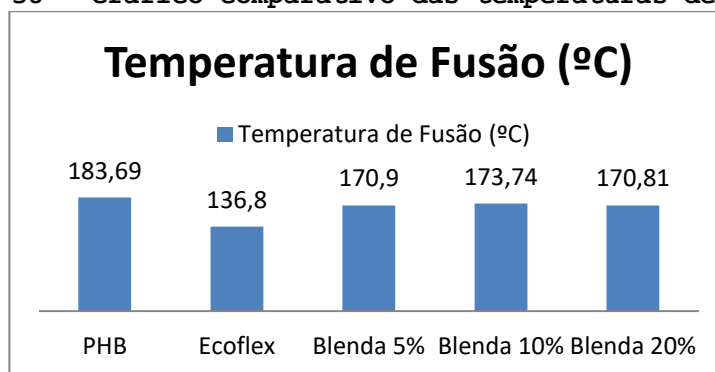
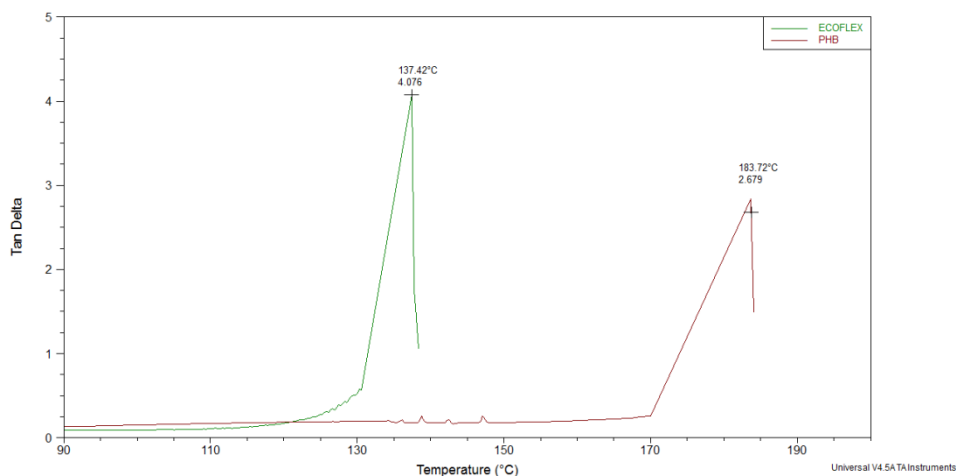
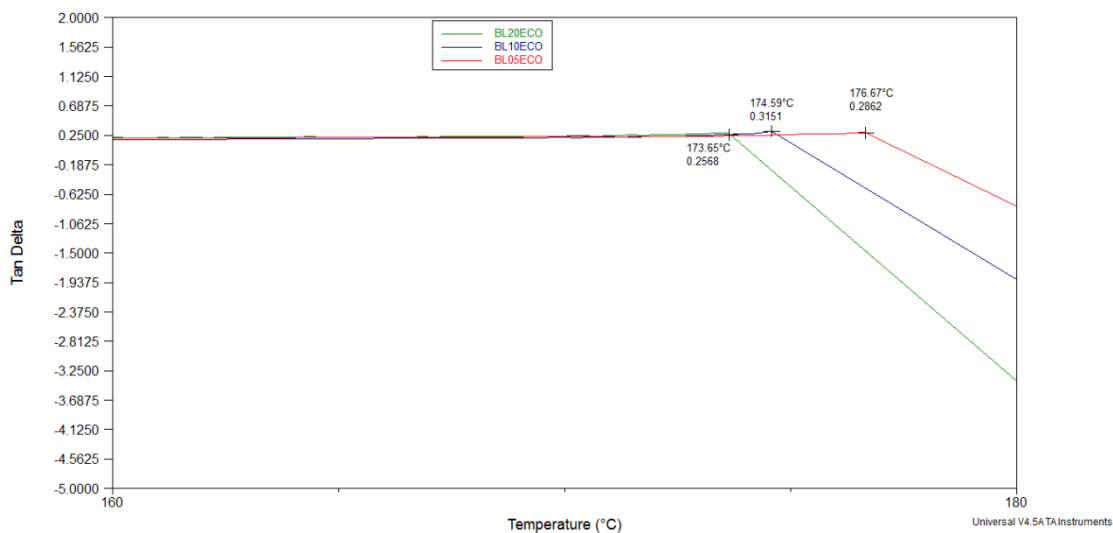


Figura 39- Análise DMA em módulo de flexão dos polímeros PHB e Ecoflex



A figura 40 apresenta as análises das blendas ampliadas onde pode-se observar a diferença nas temperaturas de fusão. Nota-se que com o aumento da quantidade de ecoflex na blenda, a temperatura de fusão tende a diminuir.

Figura 40 - Análise DMA Módulo de Flexão das blendas BL05ECO, BL10ECO E BL20ECO



Os módulos de Armazenamento, perda e Tan Delta obtidos dos materiais através das análises em DMA estão presentes na tabela 9.

Tabela 9 - Módulos de armazenamento (E'), perda (E'') e Tan delta dos polímeros e das blendas obtidos através de análise em DMA.

Material	E'(MPa)	E'' (MPa)	Tan Delta
Ecoflex	39,44	2,69	4,07
PHB	622,70	53,96	2,67
BL05ECO	673,30	48,06	0,25
BL10ECO	639,50	42,70	0,32
BL20ECO	513,20	35,26	0,27

O módulo de armazenamento dos polímeros está relacionado à capacidade de suportar uma devida tensão e à resposta do material à essa carga aplicada. O módulo de perda dos materiais poliméricos também está relacionado à cristalinidade dos materiais e módulos de perda (E'') mais baixos indicam materiais mais flexíveis, onde a defasagem da resposta à solicitação mecânica é menor. Comparando os valores presentes na tabela 9 tanto de módulo de perda como em módulo de armazenamento, é possível notar que o ecoflex possui E' de aproximadamente 39,4 MPa e este valor se comparado ao do PHB, que é de aproximadamente 623MPa evidencia a diferença nas propriedades de ambos os polímeros. Adicionalmente as diferenças mostram também que o maior módulo do PHB está de acordo com sua alta resistência mecânica principalmente e alta rigidez, enquanto que no Ecoflex os valores baixos evidenciam a maior flexibilidade do material. Para as blendas nota-se que o módulo de armazenamento permanece alto devido à maior composição de PHB na blenda no entanto diferencia-se do PHB por ser levemente menor do que no PHB, no entanto é possível ainda observar uma redução no módulo de perda do material das blendas. Esta redução indica um aumento na flexibilidade das blendas em relação ao PHB justificada pela presença de ecoflex nas blendas sendo que estes resultados indicam que há interação entre os polímeros constituintes da blenda de forma que a alteração ligeira nos módulos indica uma miscibilidade na blenda mais acentuada devido à sensibilidade em suas propriedades analisadas em DMA.

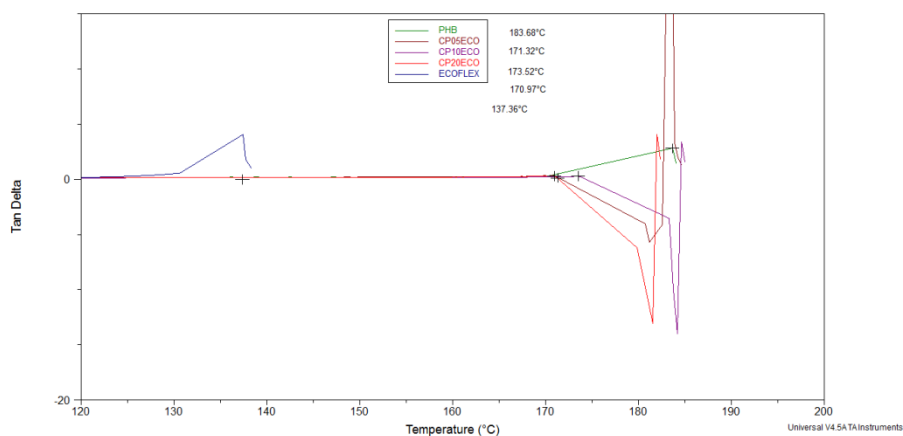
4.4.2. Compósitos de Blenda Ecoflex/PHB reforçada com Nanofibras de Celulose (NFC)

As análises efetuadas nos compósitos através de DMA em módulo de flexão estão nas figuras a seguir e na tabela 10, onde é possível observar os valores de Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$. Comparando os valores obtidos e também pode-se observar nos gráficos comparativos que a adição das nanofibras à matriz polimérica composta pelos polímeros PHB e Ecoflex causou em um primeiro momento analisando-se a temperatura de fusão do material uma diminuição nos valores de temperaturas de fusão de todas as composições, no entanto houve alteração considerável no módulo de armazenamento, que passou de 673,30 MPa na blenda BL05ECO, 639,5 MPa na blenda BL10ECO e 513,20 MPa na blenda BL20ECO para, respectivamente, 699,5 MPa, 609,05 MPa e 510,6 MPa. Houve ainda aumento no módulo de perda de todas as blendas, que passaram de 48,06 MPa, 42,70 MPa e 35,26 MPa para 56,36 MPa, 47,41 MPa e 39,37 MPa, esse aumento representou aproximadamente 15% na blenda BL05ECO em relação ao CP05ECO e 10% nas demais blendas. De acordo com CANEVAROLO (2007), em polímeros, os módulos de armazenamento estão relacionados à cristalinidade e rigidez dos materiais, sendo assim, quanto maior o valor do módulo de armazenamento, maior é a cristalinidade e maior a rigidez do polímero, já o módulo de perda está relacionado à flexibilidade do material, onde baixos módulos de perda representam altos níveis de flexibilidade do material.

Tabela 10 - Módulos de Armazenamento (E'), perda (E'') e Tan delta do Ecoflex, PHB, das blendas e dos compósitos.

Material	E'(MPa)	E'' (MPa)	Tan Delta
Ecoflex	39,44	2,69	4,07
PHB	622,70	53,96	2,67
BL05ECO	673,30	48,06	0,25
BL10ECO	639,50	42,70	0,32
BL20ECO	513,20	35,26	0,27
CP05ECO	699,50	56,36	0,32
CP10ECO	609,05	47,41	0,28
CP20ECO	510,6	39,37	0,29

Figura 41 - Análise em DMTA do PHB, Ecoflex e dos compósitos

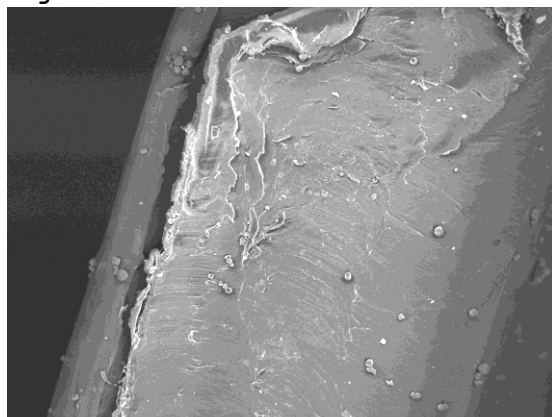


4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Durante as análises feitas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível visualizar os aspectos físicos superficiais na região de fratura das amostras. De todas as imagens obtidas, foram selecionadas as com aumento de 150, 200 e 600 vezes das amostras para que fossem comentadas. As figuras 42 e 43 representam as amostras dos polímeros puros termoformados na região de fratura, nessas imagens é possível observar a superfície dos materiais e suas características bastante diferenciadas, pois o Ecoflex apresenta em sua estrutura superficial um aspecto homogêneo e característico de esmagamento na ruptura, aspecto este que está relacionado à flexibilidade do material. Já o PHB apresenta superfície rugosa e cheia de

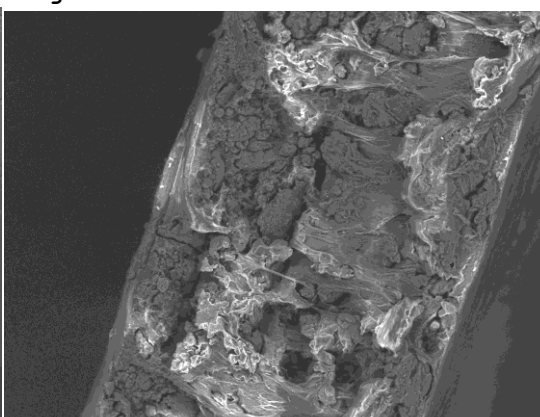
erosões e fissuras em sua estrutura, característica de materiais frágeis que sofrem esfaleamento e desprendimento de partículas, dando este aspecto ao material. Essas características foram observadas em diversos trabalhos (COELHO et al., 2007; ESPOSITO et al., 2010; FONSECA; PATRICIO; ORÉFICE, 2014).É possível observar nas figuras 42 e 44 características de rompimento do ecoflex, que apresenta estrias ao longo de sua superfície causadas pelo estiramento do material durante seu processo de quebra. Já nas imagens 43 e 45 observa-se a estrutura do PHB que apresenta partículas e rugosidades bem como pequenos buracos e fissuras devido a seu rompimento por ser um material de maior rigidez (CORRADINI et al., 2011; FARIA; MARTINS-FRANCHETTI, 2010; LIMA; WELLEN, 2011)

Figura 42 - Ecoflex 200x



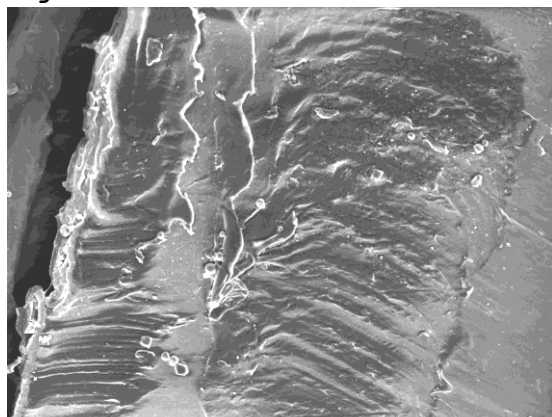
TM3000_0590 2015/03/17 13:47 N D4.1 x200 500 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 43 - PHB 200x



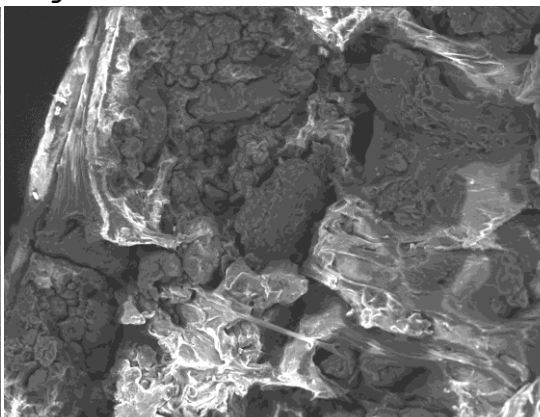
TM3000_0598 2015/03/17 14:37 N D4.2 x200 500 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 44 - Ecoflex 400x



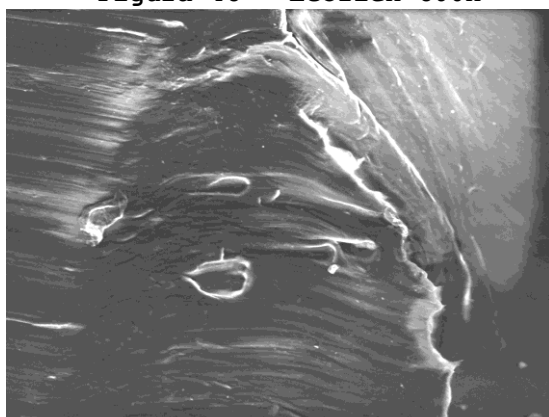
TM3000_0591 2015/03/17 13:51 N D4.1 x400 200 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 45 - PHB 400x



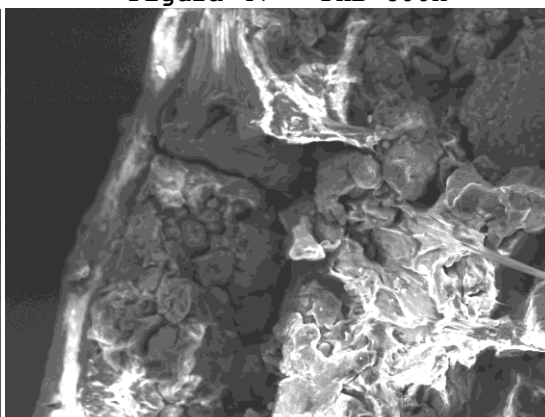
TM3000_0599 2015/03/17 14:40 N D4.2 x400 200 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 46 - Ecoflex 600x



TM3000_0592 2015/03/17 13:57 N D4.1 x600 100 um
Ufscar_Sorocaba

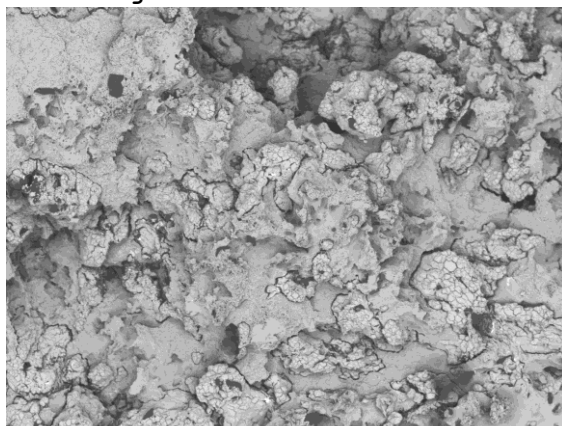
Figura 47 - PHB 600x



TM3000_0601 2015/03/17 14:44 N D4.1 x600 100 um
Ufscar_Sorocaba

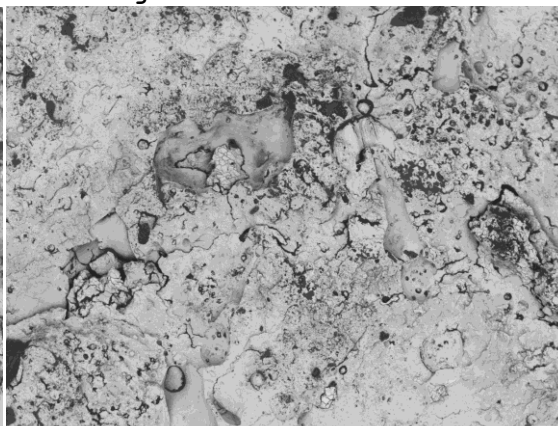
A partir da figura 48 são apresentadas as blendas nas 3 composições: 5%, 10% e 20%. Na blenda 5% (figuras 48 e 51) foi possível observar um aumento nas regiões homogêneas caracterizado pela adição do ecoflex ao PHB, também pode-se observar uma redução nas regiões porosas do material, este resultado era esperado de acordo com as análises de DMA que mostraram menor temperatura de fusão da blenda se comparada ao PHB puro, pois com o aumento das regiões homogêneas do material, estima-se que houve maior transferência do calor que acabou por facilitar a fusão da blenda.

Figura 48 - 05% 200x



TM3000_0517 2015/01/22 16:17 F D9.3 x200 500 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 49 - 10% 200x



TM3000_0518 2015/01/22 16:21 F D9.1 x200 500 um
Ufscar_Sorocaba

Nas imagens da blenda 10% (Imagens 49 e 52) observa-se maior homogeneização no material e redução mais elevada das regiões irregulares se comparada à blenda 5%, observa-se ainda a formação de regiões grandes unidas pela interação entre PHB e Ecoflex, pois o ecoflex penetra no PHB e preenche as lacunas e rugosidades do PHB, melhorando assim as propriedades mecânicas da blenda.

Na blenda 20% (imagens 50 e 53) observa-se a interação e composição do Ecoflex em PHB com o aumento de ecoflex em PHB observou-se uma maior deposição de Ecoflex isolado na blenda, pode-se ainda observar na figura 50 na área circulada uma pequena porção de ecoflex deformada por estiramento do material, porção esta que está de certa forma isolada na blenda, responsável pela maior fragilização do material em relação à esforços mecânicos e interações químicas.

Nas observações efetuadas pelas imagens de MEV dos polímeros puros e das blendas, ficou evidente que há interação entre os materiais, interações estas que diminuem com o aumento da composição do Ecoflex na blenda. Foi também observado que a blenda na composição de 10% apresentou uma estrutura mais homogênea se comparada às demais composições, pois na blenda de 5% a composição foi demasiadamente baixa para provocar qualquer interação efetiva entre o Ecoflex e o PHB. Dessa forma houve interações

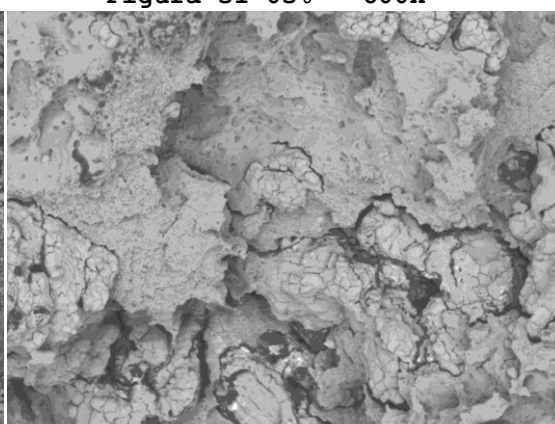
mínimas e preenchimento parciais das regiões irregulares do PHB porém o comportamento mecânico do material foi inferior à blenda de 10% que apresentou maior homogeneidade e interação entre os dois polímeros e conseqüentemente melhora nas propriedades químicas e mecânicas do mesmo. Quanto à blenda na composição de 20% observou-se que houve saturação do Ecoflex no material, o que ocasionou um maior acúmulo e separação dos dois polímeros na blenda, resultado este que explica a fragilização do material observada nos ensaios em DMA.

Figura 50 - 20% 150x



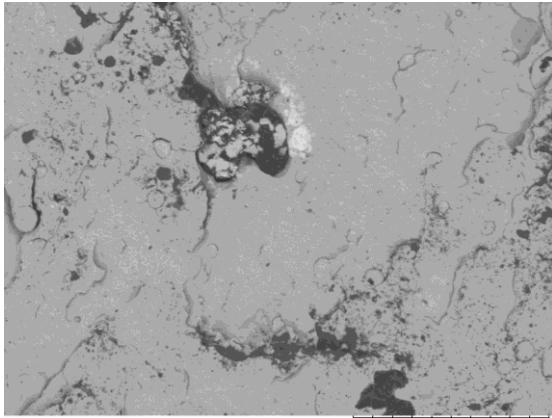
TM3000_0519 2015/01/22 16:22 F D9.2 x150 500 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 51 05% - 600x



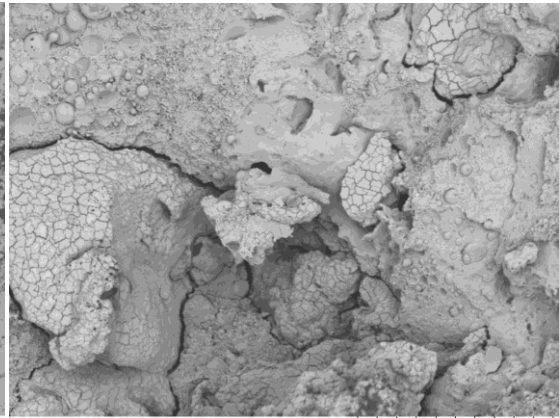
TM3000_0516 2015/01/22 16:00 F D9.3 x600 100 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 52 - 10% 600x



TM3000_0512 2015/01/22 15:49 F D9.2 x600 100 um
Ufscar_Sorocaba

Figura 53 - 20% 600x



TM3000_0511 2015/01/22 15:45 F D8.7 x600 100 um
Ufscar_Sorocaba

4.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA POR FLUXO DE CALOR

Nas análises efetuadas através de equipamento de DSC, foram analisadas amostras dos polímeros PHB, ECOFLEX, e os compósitos a fim de se obter valores de temperaturas de fusão, transição Vítreia (T_g) e de comparar as curvas DSC dos materiais.

Figura 54 - Curva DSC do Ecoflex

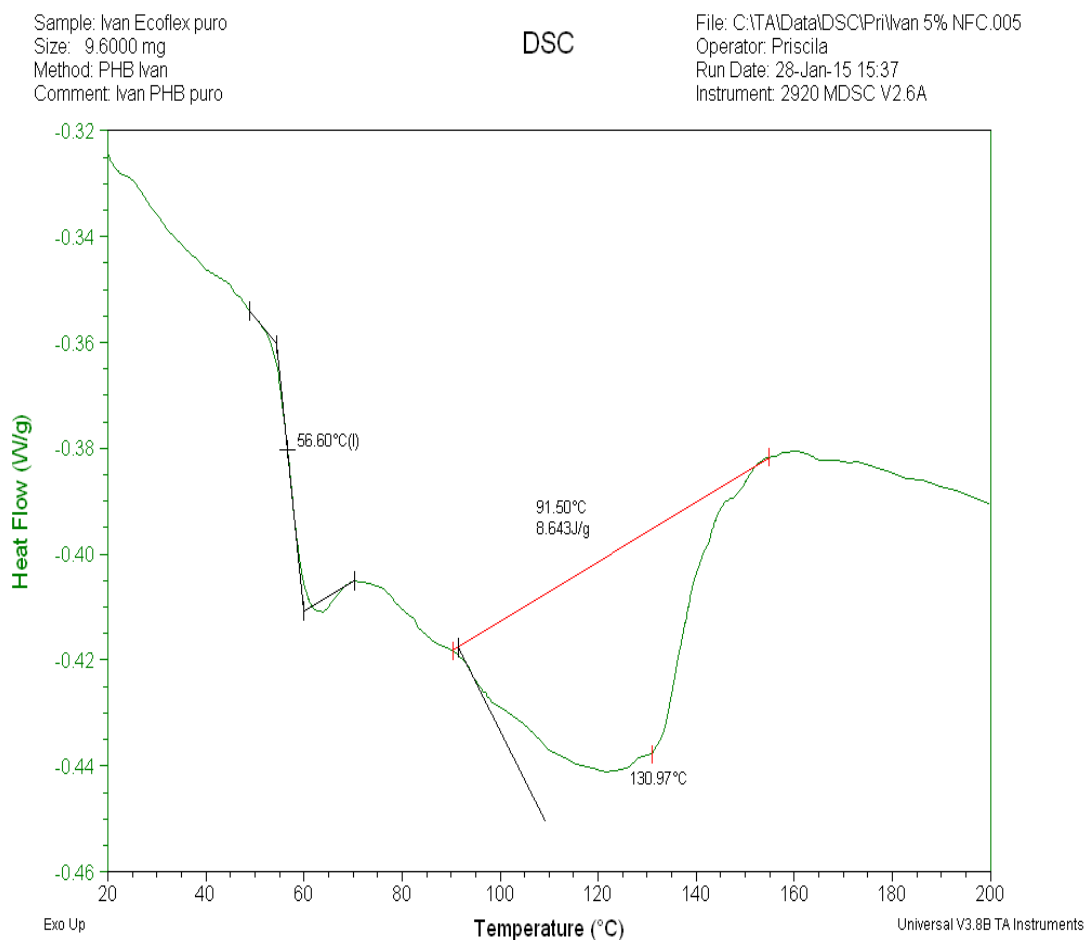
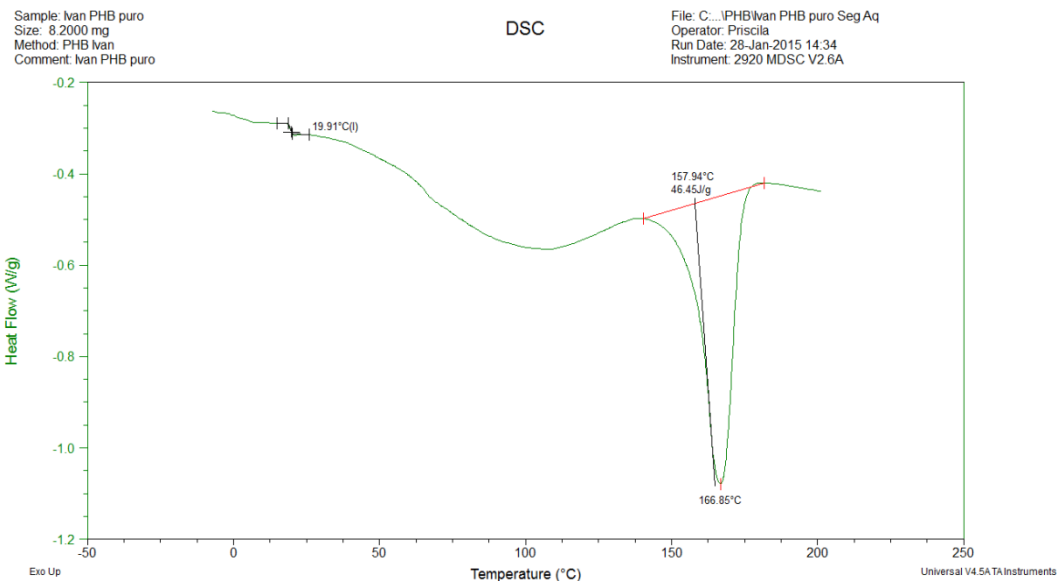


Figura 55 – Curva DSC do PHB



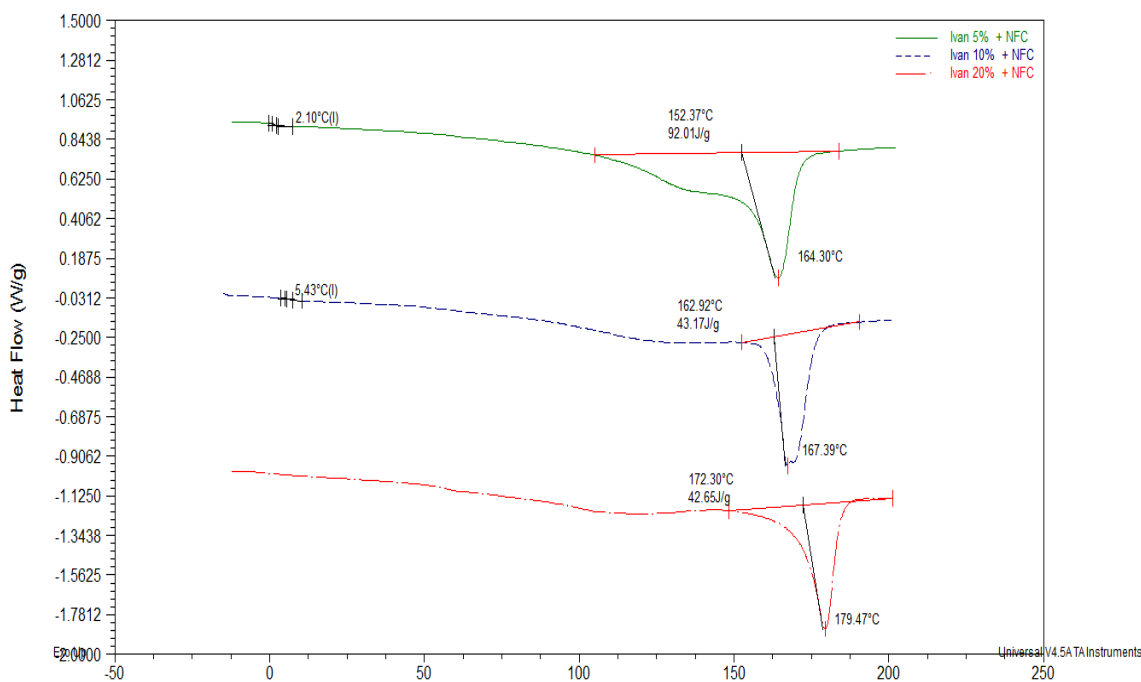
Analisando as curvas DSC de ambos polímeros PHB e Ecoflex, foi possível notar os valores dos picos endotérmicos dos materiais que são referentes à temperatura de fusão dos materiais, os valores encontrados são coerentes com as análises feitas em DMA e também com a literatura de trabalhos anteriores (MORAES, 2005; PELLICANO, 2008) que encontraram os mesmos valores de picos endotérmicos e temperatura de fusão. Os valores encontrados para o PHB foram de 166,9°C para temperatura de fusão e aproximadamente 130°C para o Ecoflex. As curvas DSC são apresentados nas figuras 54 e 55.

Neste trabalho, com as análises efetuadas com DSC, não foi possível identificar picos endotérmicos e temperaturas para que fosse determinado o valor da temperatura de transição vítrea tanto nos polímeros puros quanto nas blendas, pois de acordo com (MORAES, 2005; PELLICANO, 2008) a identificação de temperatura de transição vítrea em polímeros semicristalinos, no caso o PHB que é o maior constituinte da blenda é extremamente difícil e requer várias repetições de ensaios e parâmetros que podem variar.

Na curva DSC apresentado pela figura 56, que exibe as curvas para as blendas na composição de 5, 10 e 20% em massa de ecoflex na matriz de

PHB, é possível observar que as temperaturas de fusão obtidas pelos picos endotérmicos dos materiais variaram em relação aos materiais puros, foram encontrados os valores de temperatura de fusão de 164,3°C, 167,4°C e 179,5°C para as blendas de 5,10 e 20% respectivamente. Essa alteração nos valores de temperatura dos picos endotérmicos está associada ao grau de miscibilidade dos constituintes da blenda e indica um aumento na miscibilidade dos polímeros justificado por essa diferença de temperatura de fusão, esta justificativa pode ser encontrada em outros trabalhos na literatura, tais como o de PELLICANO (2008), (MORAES, 2005) e CANEVAROLO (2007). Comparando-se os resultados dos autores anteriores, é possível afirmar que a blenda neste caso é miscível para as composições trabalhadas.

Figura 56 - Curvas DSC das blendas



5. CONCLUSÕES

Com as análises feitas em DMA no módulo de tração, foi possível observar e constatar que é possível obter misturas físicas entre PHB e Ecoflex com propriedades únicas e interessantes e que há interação entre os polímeros, fato que foi constatado pelas literaturas consultadas. Nas análises efetuadas foi ainda possível observar que a variação em massa do polímero Ecoflex na blenda gera variações nos módulos de elasticidade e influencia diretamente na resistência e rigidez da blenda, devido à sua similaridade com o PHB. Foi possível também, identificar que houve um aumento da elasticidade da blenda sem que houvesse perda significativa de resistência em algumas misturas.

Nos trabalhos que possuem semelhança com o trabalho desenvolvido, utiliza-se metodologia de preparação das blendas em equipamentos de processamento de polímeros termoplásticos, que possuem elevado valor de mercado e investimento de pesquisa, enquanto que neste trabalho, uma nova metodologia de processamento foi desenvolvida. Muito mais simples do que alguns trabalhos relatados na literatura que utilizam misturador tipo Haak que é extremamente caro e pouco acessível de uma maneira geral.

Nas análises em DMA efetuadas em módulo de flexão, foi possível notar e comprovar que houve diminuição no módulo de armazenamento e perda das blendas se comparadas aos polímeros puros, esta diminuição representa a maior interação entre os polímeros que causou o aumento na flexibilidade da blenda e que pode ser utilizada para a comprovação da determinação da miscibilidade das blendas. Nos compósitos no mesmo modo de análise foi possível observar que houve alteração nos valores de módulo de armazenamento e perda das blendas, que no geral, analisando o módulo de perda houve um aumento neste mesmo módulo de cerca de 15% na composição de 5% e 10% nas demais composições, este aumento está relacionado a diminuição na flexibilidade dos compósitos em relação às blendas, diminuição esta que pode estar relacionada à interação entre as

nanofibras e à matriz, constituída pela blenda. Em futuros trabalhos, pode-se analisar a fundo a interação entre as nanofibras e a matriz blenda utilizando-se microscopia de força atômica e definindo fatores de aderência à matriz das fibras e grau de interação química entre a fase reforço e a fase matriz do compósito.

Foi possível também determinar que nas análises feitas em DSC, os picos endotérmicos dos polímeros puros foram encontrados e justificados por além das análises em DMA onde a determinação de temperaturas e transição de fases é mais precisa, também houve a obtenção de resultados similares em outros trabalhos e na literatura consultada. Foi ainda possível definir que de acordo com a alteração na temperatura de fusão encontrada nas curvas DSC que a blenda tem grau de miscibilidade bastante coerente e acentuado, pois de acordo com o aumento na composição altera-se o valor de temperatura de fusão. Esta determinação pode originalmente ser feita comparando-se os picos endotérmicos dos materiais na temperatura de transição vítrea (T_g), no entanto não foi possível determinar essas temperaturas devido ao alto grau de cristalinidade do PHB, que passa de estado sólido para estado fundido muito rapidamente, não facilitando a determinação de sua T_g .

Utilizando a microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foi possível visualizar as fases presentes no material e identificar sinais de Ecoflex na matriz de PHB, foi ainda possível observar que existem vários pontos no material onde há diminuição da interação entre as fases conforme aumenta-se a composição de ecoflex na blenda, devendo haver um fator determinante para a quantidade limite de Ecoflex que possa ser inserida no PHB para que se obtenha as propriedades desejadas. MORAES (2005) relatou que a blenda não é miscível nas composições estudadas em seu trabalho, enquanto que PELLICANO (2008) relatou que a blenda é miscível, nota-se que MORAES utilizou composições elevadas de ECOFLEX na blenda e a outra autora utilizou diversas composições, esses fatos somados às análises das imagens de MEV deste trabalho confirmam que um aumento superior a 20% da composição de ecoflex na blenda, gera

separação de fases na blenda causando uma saturação na fase principal. No entanto, neste trabalho, juntando todas as análises efetuadas os indícios são de que a blenda é miscível.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Perfil Plástico. 2010. 20p. Disponível em: < www.abiplast.org.br>. Acesso em 01 jan. 2014.

ANNAMALAI, P.K.; SINGH, R.P. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology, Verlag Berlin Heidelberg : Springer, 2011, 758 p.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P.P. Ciência e Engenharia dos materiais. São Paulo: CENGAGE Learning, 2008. 616 p.

BASF. Biodegradable polyester for compostable film. Ficha técnica do fabricante enviada junto ao material. 2004. Disponível em: < www.basf.com>. Acesso em 01 jan. 2014.

Botaro, Vagner R, GUIMARÃES JUNIOR, Mario, KNOVACK, Kátia Monteiro, Mendes, L.M., Tonoli, Gustavo H.D., Flausino Neto, WP Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their application in Biodegradable Composites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. , v.15, p.6751 - 6768, 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

CANEVAROLO, S.V. Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. 1. Ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007. 448 p.

CANEVAROLO, S.V. Jr. Ciência dos polímeros. 3. Ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda. 2010. 280 p.

CAPADONA, J. R.; SHANMUGANATHAN, K.; TRITTSCHUC, S.; SEIDEL, S.; ROWAN, S. J.; WEDER, C. Polymer Nanocomposites with Nanowhiskers Isolated from Microcrystalline Cellulose. Biomacromolecules, v. 10, n. 4, p. 712–716, 2009.

CASARIN, S. A. et al. Blendas PHB/copolíesteres biodegradáveis - biodegradação em solo. Polímeros, v. 23, n. 1, p. 115–122, 2013.

CESAR, N.R. Nanocompósito de matriz de Acetato de Celulose Reforçado com Whiskers Modificados Superficialmente: Estudo da Adesão na região da Interface. 2012. 174 p. Dissertação (Mestrado em ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2012.

CÉSAR, NATÁLIA R., PEREIRA-DA-SILVA, MARCELO A., BOTARO, VAGNER R., DE MENEZES, APARECIDO J. Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization. Cellulose, v.22, p.449 - 460, 2015.

CIVIERO, E. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS RECICLADAS. 2006. 42 p. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COELHO, N. S. COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO PHB, PHB-HV E SUAS BLENDA COM AMIDO ANFÓTERO. In: XV CONIC 2007. Recife. UFPE. 2007.

CORRADINI, E. et al. Thermoplastic blends of corn gluten meal/starch (CGM/Starch) and corn gluten meal/polyvinyl alcohol and corn gluten meal/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (CGM/PHB-V). Carbohydrate Polymers, v. 83, n. 2, p. 959–965, jan. 2011.

COUTINHO, B. C. et al. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). HOLOS-ISSN 1807-1600, v. 3, p. 76–81, 2007.

DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N. R.; SENGUPTA, S. Study of the Properties of Microcrystalline Cellulose Particles from Different Renewable Resources by XRD, FTIR, Nanoindentation, TGA and SEM. J Polym Environ, v. 18, p. 355–363, 2010.

DE FARIA, A. U.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli (3-hidroxibutirato)(PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. Polímeros, v. 20, n. 2, p. 141–147, 2010.

DUARTE, M.A.T., Estudo do processamento e da degradação térmica do Poli(3-Hidroxibutirato) e de suas blendas com Poli(ε-Caprolactona). 2004. Dissertação (Mestrado em ciência dos Materiais)., UDESC, Joinville, 2004.

Energiverde. Las bacterias del salar boliviano de Uyuni contendrían bioplástico. Disponível em: <<http://www.energiverde.com/medio-ambiente/las-bacterias-del-salar-boliviano-de-uyuni-contendrian-bioplastico>>. Acesso em: 12/12/2014.

ESPOSITO, A. R. et al. Cytocompatibility of poly (p-dioxanone)/poly (hydroxybutic)(PPD/PHB) blends to cartilage tissue engineering. Polímeros, v. 20, n. 5, p. 383–388, 2010.

FARIA, A. U. DE; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli (3-hidroxibutirato)(PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. Polímeros, v. 20, n. 2, p. 141–147, 2010.

FIEGENBAUM, F. Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 E PA6/EPR. 2007.92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FONSECA, F. M. DE C.; PATRICIO, P.; ORÉFICE, R. L. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 24, n. 3, p. 395–401, 2014.

GOMES, J.G.C. & Bueno-Netto, C.L. Produção de poliésteres bacterianos. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2001 p. 219-248.

GUIMARÃES JUNIOR, M. Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico. 2015. 234 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

GUIMARÃES, MARIO, Botaro, Vagner Roberto, NOVACK, Kátia Monteiro, TEIXEIRA, FÁBIO GOMES, TONOLI, GUSTAVO HENRIQUE DENZIN Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. Industrial Crops and Products (Print). , v.70, p.72 - 83, 2015.

BARRIOS GUZMÁN, A. J. et al. Compósitos biodegradables elaborados a partir de almidón termoplástico y partículas de madera de fresno. Revista mexicana de ciencias forestales, v. 6, n. 28, p. 26–41, 2015.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 3, p. 182–186, 2006.

JONOOBI, M. et al. Thermoplastic polymer impregnation of cellulose nanofibre networks: Morphology, mechanical and optical properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 58, p. 30–35, mar. 2014.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. Polímeros, São Carlos, 2016 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016005001106&lng=en&nrm=iso>. acesso em 02 Feb. 2016.

LIMA, C. A. V.; WELLEN, R. M. R. CRISTALIZAÇÃO E PROPRIEDADES DO PHB E DAS BLENDS PHB/PS. 2011. In: XIX CONIC. Recife. UFPE. 2011.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a polímeros. Ed 2. São Paulo: Blucher. 1999.191 p.

MORAES, M. F. V. DE. Produção e caracterização da blenda polimérica biodegradável poli (hidroxibutirato)[PHB]/co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®] Para aplicações em embalagens. 2005. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, 2004.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. Polímeros, v. 24, n. 4, p. 501–507, ago. 2014.

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

PAVIA, D. L. et al. Introduction to spectroscopy. ed 3. Stamford: Cengage Learning, 2001. 784 p.

PELLICANO, M. Desenvolvimento e caracterização de blends PHBV/ECOFLEX e suas modificações com amidos, 2008. 156 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2008.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. Química Nova, v. 33, n. 2, p. 438–446, 2010.

RAIMUNDO, I.F.; FREITAS, R.R.M.; BOTARO, V.R. Blenda de Polihidroxibutirato (PHB) e Copoliéster alifático aromático (AAC): Análise das propriedades químicas e resistência mecânica. In: XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers. Poster. Porto de Galinhas. 2014.

RAIMUNDO, I.F. Blenda de Polihidróxibutirato (PHB) e Copoliéster alifático aromático (AAC) Ecoflex: Análise das propriedades químicas e resistência mecânica. In: II Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais. Oral. Sorocaba. 2014.

ROCHA, M. C. G.; MORAES, L. R. DA C. Low Density Polyethylene (LDPE) blends based on Poly(3-Hydroxi-Butyrate) (PHB) and Guar Gum (GG) biodegradable polymers. Polímeros, v. 25, n. 1, p. 42–48, fev. 2015.

ROSA, D.S., FRANCO, B.L.M., CALIL, M.R., et al., “Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 2, pp. 82-88, 2001.

ROSA, D.S., CHUI, Q.S.H., FILHO, R.P., et al., “Avaliação da biodegração de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n. 4, pp. 311-317, 2002.

ROSA, D. S. et al. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 2, p. 82–88, 2001.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Itatiba: Editora Universitária São Francisco, 2003. 112p.

Rosa, G.S., Secagem de PHB -polímero biodegradável obtido da cana-de-açúcar - em leite fluidizado pulsado rotativo com aplicação de micro-ondas. 2012. 195 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SALAZAR, Alejandro et al . Polyhydroxyalkanoate production from unexplored sugar substrates. Dyna rev.fac.nac.minas, Medellín , v. 81, n. 185, June 2014 . Disponível em:<http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-73532014000300010&lng=en&nrm=iso>. acesso on 02 Fev. 2016.

SAMIR, W. A. S. A., ALL OIN, F., DUFRESNE, A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, Biomacromolecules, v. 6, p. 612-626, 2005.

SEPÚLVEDA, T. L. V. Los plasticos en la actualidad su efecto en el entorno. Ciencia y desarrollo. México, 1998. V.24 nº 139. p. 55-61.

SILVA, L. F. DA et al. Biotechnological production of polyhydroxyalkanoates in Brazil for biodegradable polymers. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1732–1743, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. ed 7. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. 512 p.

SIQUEIRA, G. A. DE F. Produção e caracterização de compósitos fenólicos com fibras de sisal modificadas. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2006.

VENKATESWAR REDDY, M. et al. Poly-3-hydroxybutyrate (PHB) production from alkylphenols, mono and poly-aromatic hydrocarbons using *Bacillus* sp. CYR1: A new strategy for wealth from waste. Bioresource Technology, v. 192, p. 711–717, set. 2015.

WERLANG, M. M. et al. Miscibilidade de Blendas de Poliestireno com Polímeros de Silício. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 8, p. 77-81, dez. 1998.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.D.; MULLER. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. Chemosphere, v 44, p. 289-299, 2001.

WU, J.Y.; LEE, W.C.; KUO, W.F.; KAO, H.C.; LEE, M.S.; LIN, J.L. “Effects of molecular weights and compatibilizing agents on the morphology and properties of blends containing polypropylene and nylon-6”. Adv. Polym. Technol., v.14, n.1, p.47, 1995.

7. Apêndice A

Neste apêndice encontram-se as análises em módulo de tração das blendas nas composições de 5%, 10% e 20% de Ecoflex em massa.

Figura 57 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 5% amostra 1

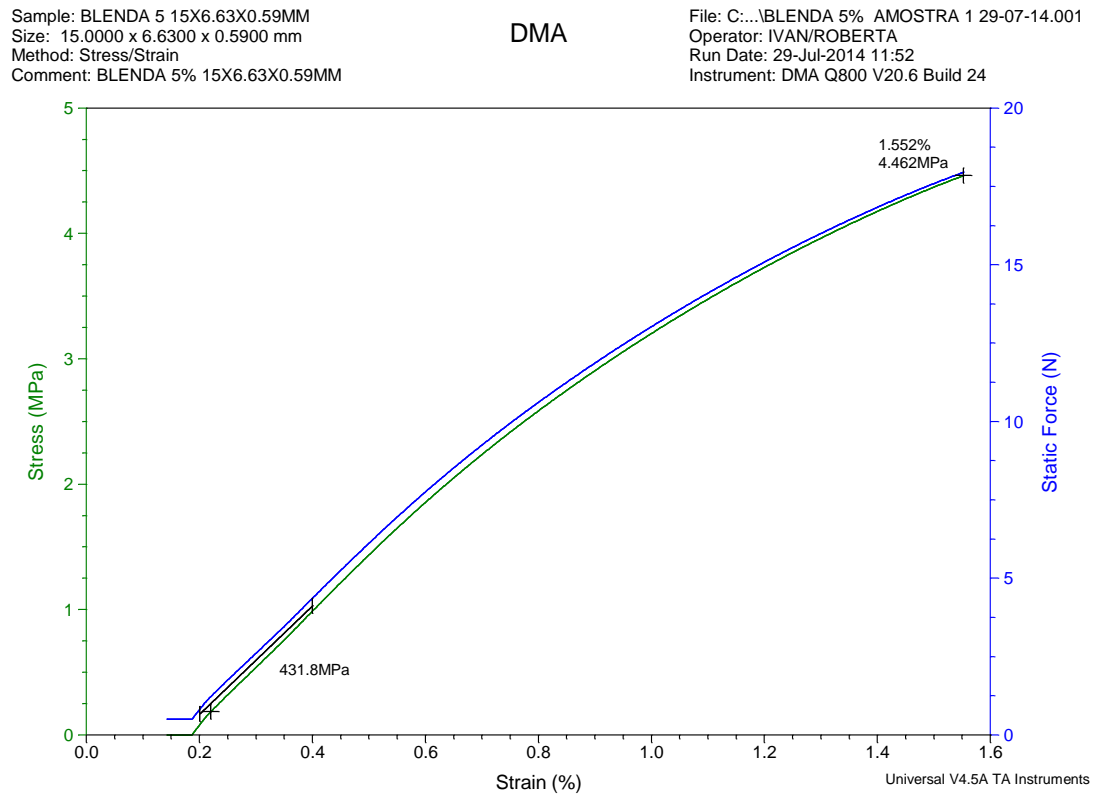


Figura 58 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 5% amostra 2

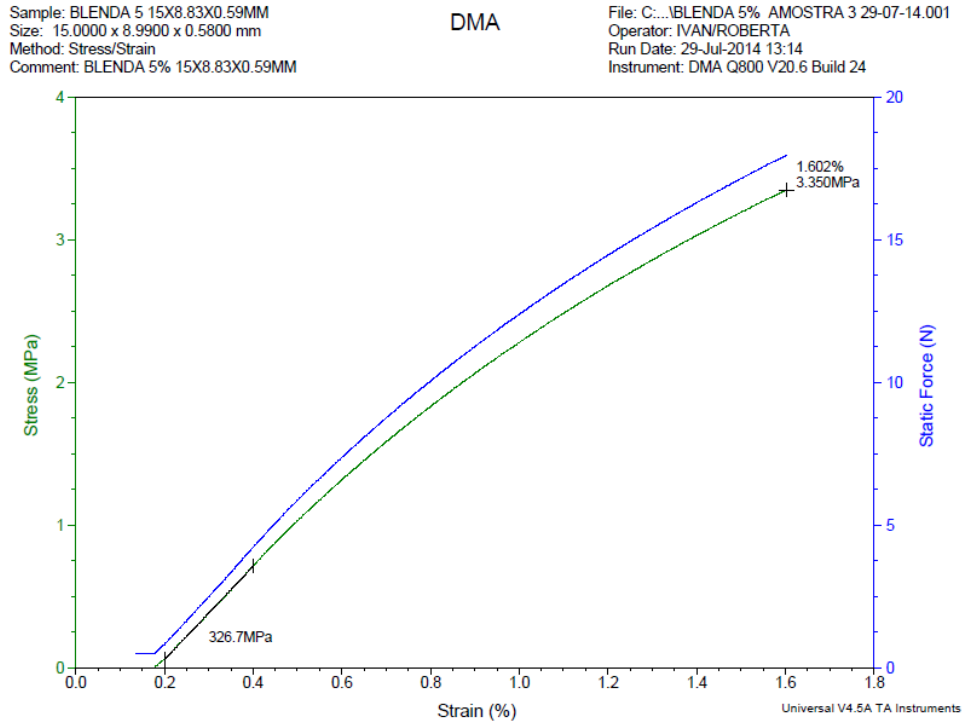


Figura 59 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 10% amostra 1

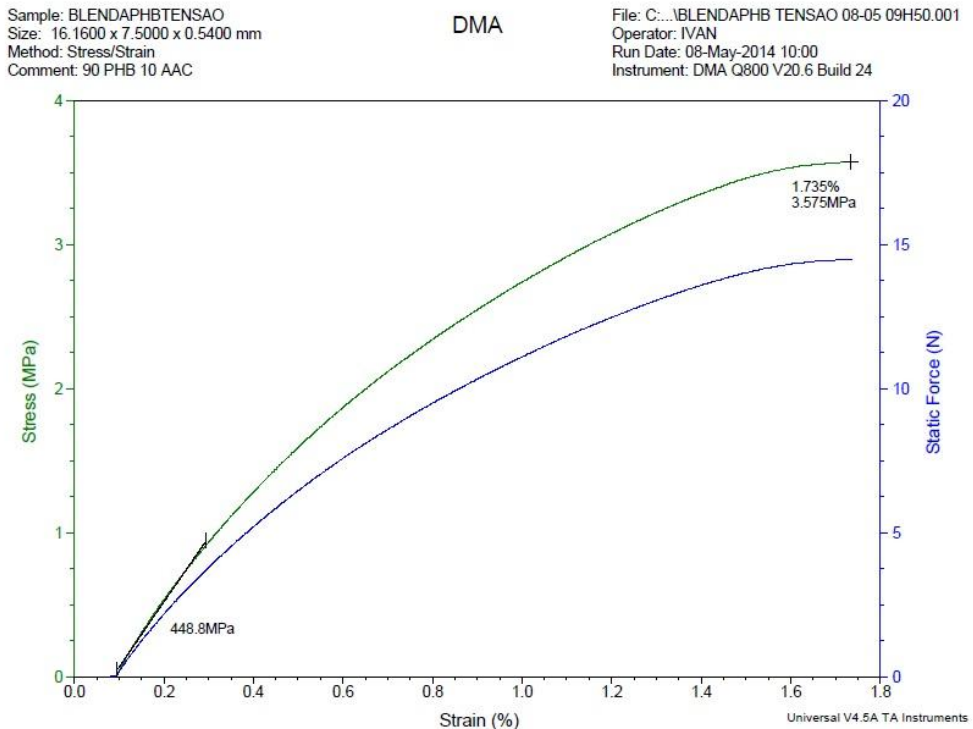


Figura 60 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 10% amostra 2

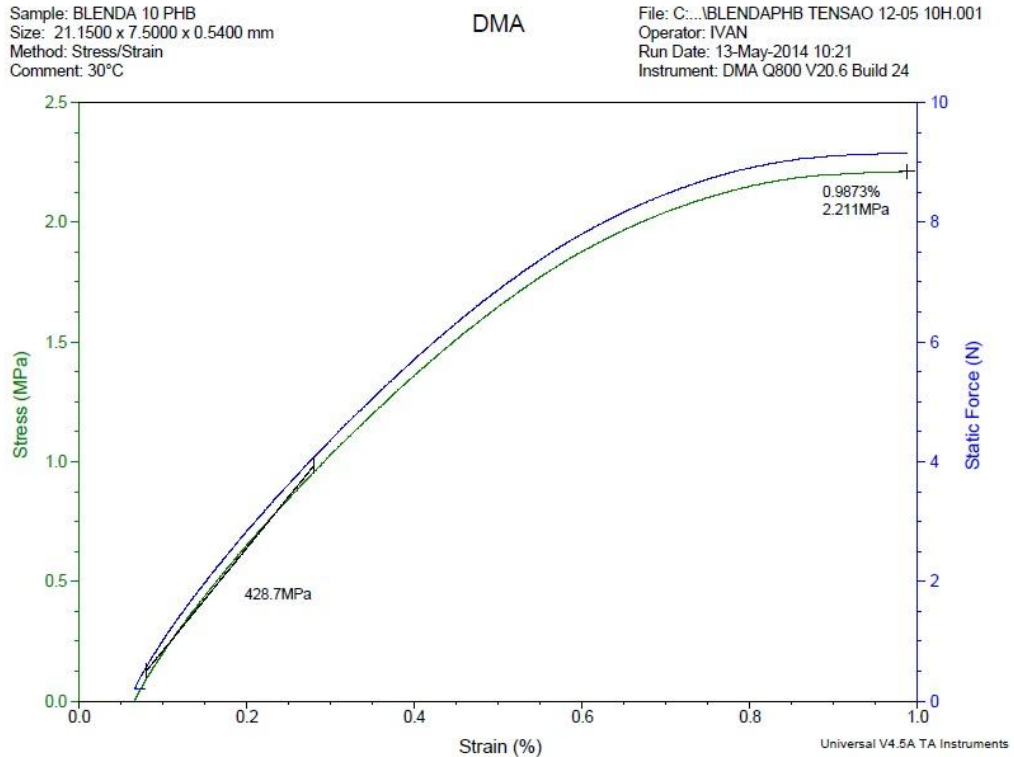


Figura 61 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 10% amostra 3

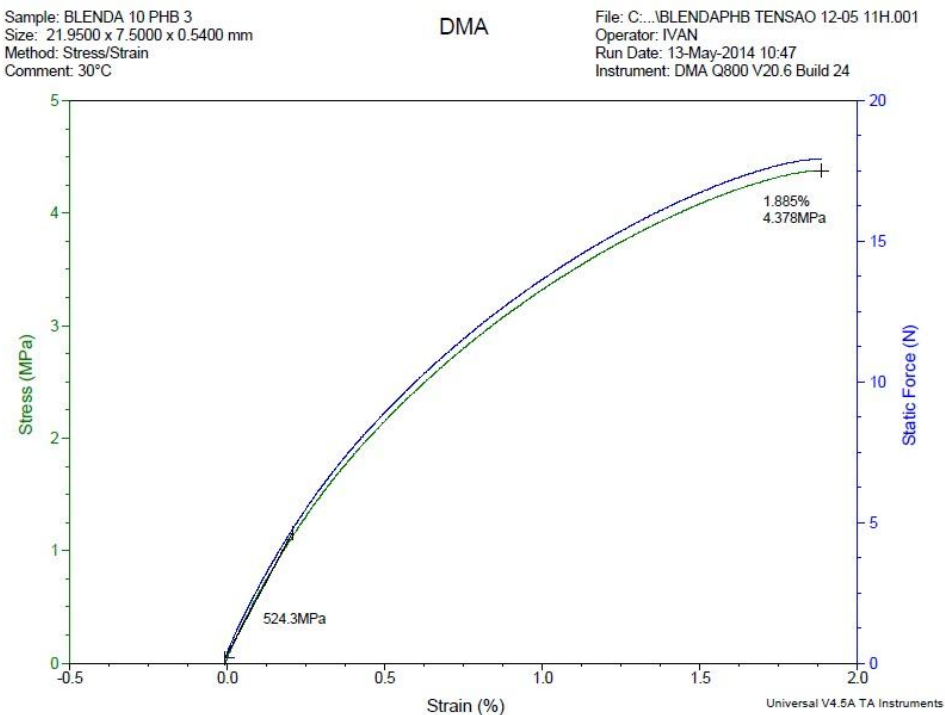


Figura 62 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 20% amostra 1

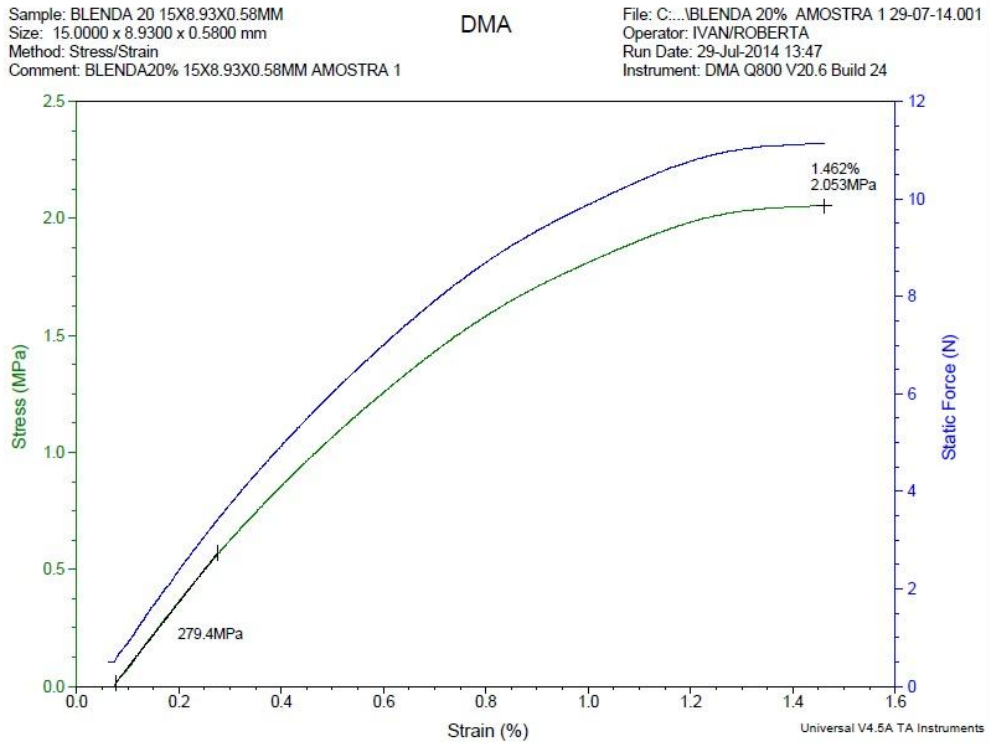


Figura 63 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 20% amostra 2

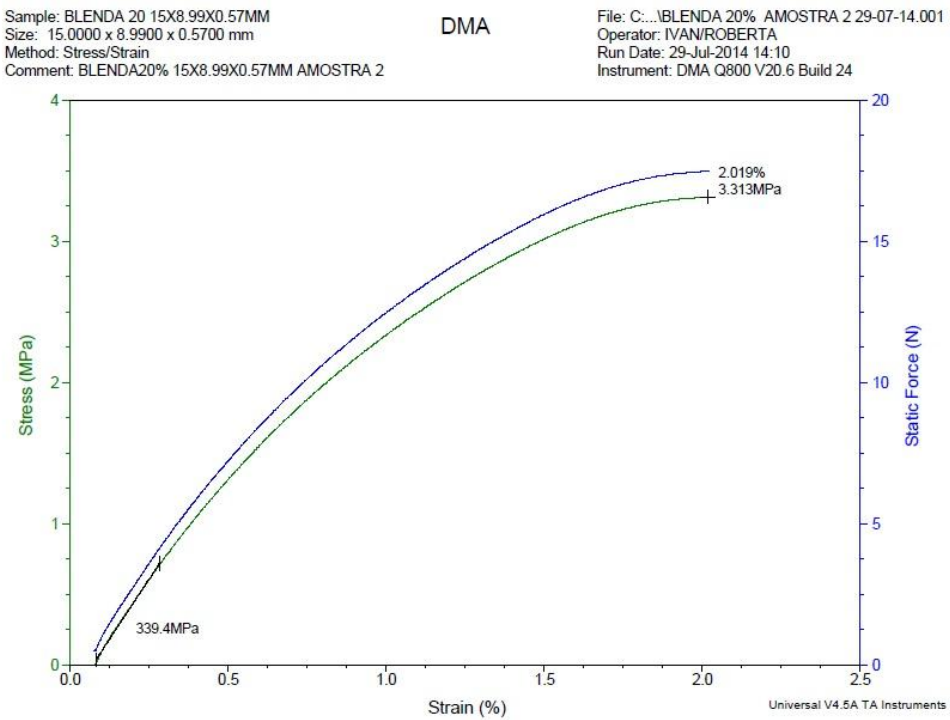
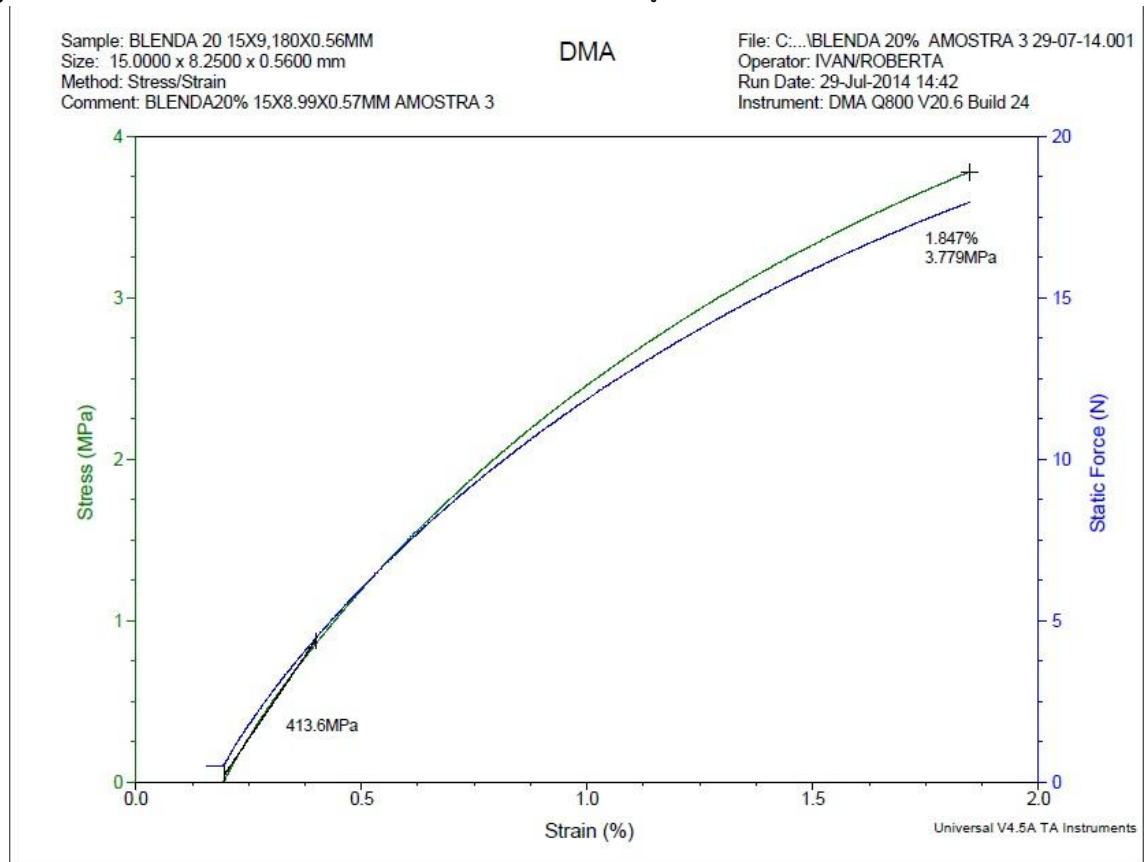


Figura 64 - Análise de DMA em módulo de tração da Blenda 20% amostra 3



8. Anexo A

Neste anexo está a ficha de caracterização do Ecoflex fornecido pela fabricante BASF que pode ser encontrado no site www.basf.com



Product Information

Version 1.0

**Ecoflex® F BX 7011 –
Biodegradable polyester for compostable film**
100

26.05.2004
E-KSP/SB – E

Gabriel
Skupin
T:+49-621-
60-41912

Product description

Ecoflex® F BX 7011 is our biodegradable, statistical, aliphatic-aromatic copolyester based on the monomers 1,4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid for film extrusion.

Ecoflex® F BX 7011 has properties similar to PE-LD because of its high molecular weight and its long chain branched molecular structure

- Transparent to translucent, semi-crystalline structure with DSC melting point in the range of PE-LD: 110 – 120 °C
- High ultimate elongation at break and high failure energy (dart drop)
- High, but controllable water vapour transmission rate (WVTR)
- MVR (190 °C, 2,16 kg): 2,5 – 4,5 ml/10 min.
- Good thermostability up to 230 °C
- No predrying of pellets
- Good processability on blown film lines
- Down gaging to 10 µm possible
- Weldable and printable

Ecoflex® F BX 7011 fulfils the requirements of the European standard DIN EN 13432, the US standard ASTM D 6400 and the Japanese GreenPla standard for compostable and biodegradable polymers, because it can be degraded by micro-organisms. The biodegradation process in soil depends on the specific environment (climate, soil quality, population of micro-organisms).

Ecoflex® F BX 7011 is one of the few biodegradable plastics, which complies in its composition with the European and American food stuff legislation for food contact (EU: Directive 2002/72/EC and US: Food Contact Notification FCN

372). Specific limitations and more details are given on request. The converter or packer has to check the suitability of the article for the application.

Ecoflex® F BX 7011 exhibits an excellent compatibility to other biodegradable polymers e.g. in dry blends with polylactic acid, biodegradable aliphatic polyesters or starch compounds (e.g. Ecoflex® S BX 7025, starch, additives). The processing of Ecoflex® F BX 7011 on extrusion lines depends on the formulation, the extrusion technology and processing conditions. Trials are always recommended to assess the quality of the final product.

According to our experience predrying of Ecoflex® F BX 7011 prior to conversion is not required if more than 50 % of Ecoflex® F BX 7011 is used in the formulation keeping Ecoflex® F BX 7011 in the coherent phase. In this case Ecoflex® F BX 7011 contributes significantly to the performance of a formulation in processing and application.

Form supplied and storage

Ecoflex® F BX 7011 is supplied as lensshaped pellets in 1 t big bags or bulk containers. Temperatures during transportation and storage may not exceed 70 °C at any time. Storage time may not surpass 12 month at room temperature (23 °C).

Quality Control

Ecoflex® F BX 7011 is produced as a standard material in a continuous production process according to DIN EN ISO 9001: 2000. The melt volume rate, MVR, at 190 °C, 2.16 kg, according to ISO 1133 has been defined as specified parameter for quality control. A certificate can be provided with each lot number (10 t) upon request. In order to obtain a high accuracy for the MVR measurement the granules should be predried for 30 minutes at 70 °C using e.g. an electronic moisture analyser (e.g. Sartorius MA 40). Other data given in our literature are typical values, which are not part of our product specification for Ecoflex®.

Applications

Ecoflex® F BX 7011 has been developed for the conversion to flexible films using a blown film or cast film process. Typical applications are packaging films, agricultural films and compost bags. In view of numerous factors influencing functionality and shelf life of Ecoflex® films and finished articles made thereof these parameters have to be tested by the converters before utilisation.

We supply technical service information concerning the blown or cast film process with Ecoflex® F BX 7011 on demand.

Figura 65 - Produção de filme pelo processo de extrusão com sopro do Ecoflex® F BX 7011



Typical basic material properties of Ecoflex® F BX 7011

Property	Unit	Test Method	<i>Ecoflex® F BX 7011</i>	Lupolen 2420 F
Mass density	g/cm ³	ISO 1183	1.25 – 1.27	0.922 – 0.925
Melt flow rate MFR 190 °C, 2,16 kg	g/10 min.	ISO 1133	2.7 – 4.9	0.6 – 0.9
Melt volume rate MVR 190 °C, 2,16 kg	ml/10 min.	ISO 1133	2.5 – 4.5	0.8 – 1.2
Melting point	°C	DSC	110 - 120	111
Shore D hardness	-	ISO 868	32	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	80	96

Typical properties of Ecoflex® F BX 7011 blown film, 50 µm

Property	Unit	Test Method	<i>Ecoflex® F BX 7011</i>	Lupolen 2420 F
----------	------	-------------	---------------------------	----------------

Transparency	%	ASTM D 1003	82	89
Tensile strength	N/mm ²	ISO 527	35/44	26/20
Ultimate strength	N/mm ²	ISO 527	36/45	-
Ultimate Elongation	%	ISO 527	560/710	300/600
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	DIN 53373	24	5.5
Permeation rates:				
Oxygen	cm ³ /(m ² d*bar)	DIN 53380	1400	2900
Water vapour	g/(m ² *d)	DIN 53122	170	1.7

The information submitted in this document is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance for a special purpose. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.