

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) - PLA, DE PÓ
DE MADEIRA E OUTROS ADITIVOS NO COMPORTAMENTO FÍSICO-
MECÂNICO DO POLI(HIDROXIBUTIRATO) - PHB

Daniele Maria Bruno Falcone

São Carlos
2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) - PLA, DE PÓ
DE MADEIRA E OUTROS ADITIVOS NO COMPORTAMENTO FÍSICO-
MECÂNICO DO POLI(HIDROXIBUTIRATO) - PHB

Daniele Maria Bruno Falcone

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F182ii

Falcone, Daniele Maria Bruno.

Influência da incorporação de poli(ácido láctico) – PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do poli(hidroxibutirato) - PHB / Daniele Maria Bruno Falcone. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
172 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Plásticos de resinas naturais. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Poli(hidroxibutirato). 4. Poli(ácido láctico). 5. Blendas poliméricas. 6. Compostos poliméricos. I. Título.

CDD: 668.45 (20^a)

DEDICATÓRIA

À Deus em sua infinita Sabedoria.

Aos meus pais, Carmen e Odilon, meus agradecimentos pelo carinho, apoio e dedicação durante todos esses anos.

Às minhas tias, Ana e Neusa, os meus sinceros agradecimentos pelo incentivo e colaboração.

Ao Carlos Alberto, pelo incentivo e apoio demonstrados.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFSCar em (2001).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE DANIELE MARIA BRUNO FALCONE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE ABRIL DE 2004

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
Orientador
PPG-CEM/UFSCar

Prof. Dr. Luis Antonio Pessan
PPG-CEM/UFSCar

Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto
CCDM

AGRADECIMENTOS

À Deus por todos os meios a mim oferecidos para o desenvolvimento do deste trabalho.

Ao orientador Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação, atenção e disponibilidade oferecida durante a realização deste trabalho.

Ao DEMa pela utilização dos equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao PPG-CEM pela oportunidade de realização deste trabalho de mestrado.

À PHB Industrial S/A pelos materiais cedidos e pelo apoio na realização do trabalho.

Aos colegas Mário Miranda, Lourival Varanda, Antonio Carlos Rosalini e José Ricardo Faro Belhot, que atuam junto ao DEMa, pelo auxílio e ajuda dedicadas.

Ao Francisco Rosário, Suzan Aline Casarin, e Wagner Mauricio Pachekoski pela contribuição e ajuda para a realização deste trabalho.

À Caroline da Costa Zakzuk e Edmilson Carlos Gomes, pela ajuda cedida.

À Marina Faro e Fábio Evandro Jacomassi pela atenção dedicada.

À Marcelo Ueki pela ajuda no uso dos equipamentos.

À Eliton Souto de Medeiros e Luís Pinheiro pelo treinamento oferecido.

À Ana Beatriz Neves Brito, pertencente à Engenharia Química, pela contribuição neste estudo.

A todos que contribuíram e incentivaram na realização deste trabalho.

RESUMO

Atualmente os materiais poliméricos se destacam nos mais variados setores. Por outro lado, principalmente as suas aplicações de curto-prazo estão provocando uma crescente preocupação com o meio-ambiente. Neste contexto, surgem os polímeros biodegradáveis. Entretanto, os polímeros biodegradáveis não se apresentam competitivos, pois ainda têm um custo elevado e nem sempre fornecem um desempenho satisfatório. Diante desta situação, fez-se um estudo sobre as blendas e compostos: poli(hidroxiacetato)/poli(ácido lático)–PHB/PLA; poli(hidroxiacetato)/pó de madeira–PHB/PM; poli(hidroxiacetato)/poli(ácido lático)/pó de madeira–PHB/PLA/PM; PHB/outros modificadores (amido, palha de arroz, fibra de bagaço de cana de açúcar). As blendas e os compostos foram avaliados/caracterizados por: Índice de Fluidez (MFI), Reometria Capilar, Reometria de Torque, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA), Ensaios físico-mecânicos de tração, de impacto e de Temperatura de distorção ao calor (HDT), e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos através das diversas técnicas, indicaram a imiscibilidade das blendas PHB/PLA. A ausência de reações de transesterificação para as blendas PHB/PLA foi verificada pela TG. Em termos de propriedades mecânicas, as blendas PHB/PLA de um modo geral apresentaram características melhores em relação aos polímeros puros. Já os compostos poliméricos contendo pó de madeira mostraram rigidez e um comportamento mais frágil, devido a ausência de adesão entre o pó de madeira e o polímero, conforme verificado por MEV. Assim, com este estudo, verificou-se a possibilidade de obter materiais com características físico-mecânicas adequadas e que sejam viáveis, especialmente nas aplicações de curto-prazo.

INFLUENCE OF INCORPORATION OF POLY(LACTIC ACID) - PLA, OF WOOD POWDER AND OTHER ADDITIVES OVER THE PHYSICAL-MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLY(HYDROXYBUTYRATE) - PHB

ABSTRACT

Polymeric materials are used today in the most varied sectors and the deleterious effects of their application, particularly in the short-term, have led to increasing environmental concern. On the other hand, innovative biodegradable polymers, which promise to offset these effects, are still hampered by their high cost and often unsatisfactory performance. In view of this fact, a study was made of poly(hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) - PHB/PLA; poly(hydroxybutyrate)/wood powder-PHB/WP; and PHB/other modifiers (starch, rice chaff, sugarcane bagasse fiber) blends and compounds. These blends and compounds were evaluated and characterized using the following techniques: Melt Flow Index (MFI), Capillary Rheometry, Torque Rheometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), Physical and Mechanical Tensile and Impact tests, Heat Deflection Temperature (HDT) tests, and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results obtained indicated the immiscibility of the PHB/PLA blends. The absence of transesterification reactions in the PHB/PLA blends was verified by TG. From the standpoint of mechanical properties, the PHB/PLA blends generally displayed characteristics superior to those of pure polymers. On the other hand, the polymeric compounds containing wood powder displayed rigidity and greater brittleness due to the lack of adhesion between the wood powder and the polymer, as indicated by SEM. This study therefore indicated that it is possible to obtain materials with adequate physical and mechanical characteristics that are viable particularly for short-term applications.

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT..... | vii |
| SUMÁRIO..... | ix |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xiii |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 7 |
| 2.1 Aspectos gerais associados à biodegradabilidade..... | 7 |
| 2.2 O PHB: poli(hidroxi-butirato)..... | 9 |
| 2.2.1 Características gerais do PHB – poli(hidroxi-butirato) e PHBV – poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)..... | 10 |
| 2.2.2 Biossíntese do PHB..... | 14 |
| 2.2.3 Síntese química do PHB..... | 16 |
| 2.3 O PLA: poli(ácido láctico)..... | 16 |
| 2.3.1 Síntese do PLA..... | 19 |
| 2.4 Amido..... | 21 |
| 2.5 Madeira..... | 25 |
| 2.5.1 Componentes da madeira..... | 26 |
| 2.5.1.1 Celulose..... | 26 |
| 2.5.1.2 Poliose (hemicelulose)..... | 27 |
| 2.5.1.3 Lignina..... | 28 |
| 2.5.1.4 Extrativos e cinzas..... | 29 |
| 2.5.1.5 Resíduos de madeira..... | 29 |
| 2.6 Composições poliméricas..... | 30 |
| 2.7 Blendas poliméricas..... | 30 |
| 2.7.1 Métodos de obtenção..... | 31 |
| 2.7.2 Miscibilidade..... | 31 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.7.3 Critérios para avaliar miscibilidade..... | 35 |
| 2.7.3.1 Avaliação via T_g | 35 |
| 2.7.3.2 Avaliação via T_m | 36 |
| 2.7.4 Compatibilidade..... | 36 |
| 2.7.5 Blendas poliméricas PHB/PLA..... | 37 |
| 2.8 Dispersão de aditivos sólidos..... | 43 |
| 2.8.1 Sistemas: PHB/amido e PLA/amido..... | 45 |
| 2.8.2 Sistemas PHB/pó de madeira e PHBV/pó de madeira..... | 48 |
| 3.0 EXPERIMENTAL..... | 53 |
| 3.1 Materiais..... | 53 |
| 3.2 Métodos..... | 55 |
| 3.2.1 Análise de distribuição do tamanho de partícula do pó de madeira..... | 55 |
| 3.2.2 Peletização do PHB..... | 55 |
| 3.2.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)..... | 56 |
| 3.2.4 Análises reológicas..... | 56 |
| 3.2.4.1 Reometria de torque..... | 56 |
| 3.2.4.2 Reometria capilar..... | 57 |
| 3.2.5 Extrusão das blendas poliméricas e dos compostos poliméricos..... | 58 |
| 3.2.6 Injeção das blendas poliméricas e dos compostos poliméricos..... | 60 |
| 3.2.7 Índice de Fluidez (MFI)..... | 64 |
| 3.2.8 Análises térmicas..... | 64 |
| 3.2.8.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 64 |
| 3.2.8.2 Termogravimetria (TG)..... | 65 |
| 3.2.8.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)..... | 66 |
| 3.2.9 Ensaio físico-mecânicos..... | 67 |
| 3.2.9.1 Ensaio Tensão/Deformação por tração..... | 67 |
| 3.2.9.2 Ensaio de impacto Izod, com entalhe..... | 67 |
| 3.2.9.3 Temperatura de distorção ao calor (HDT)..... | 68 |
| 3.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 68 |
| 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 69 |
| 4.1 Caracterização do PHB..... | 69 |
| 4.2 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (GPC) do PLA..... | 71 |

| | | |
|---------|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3 | Pó de madeira..... | 72 |
| 4.3.1 | Microscopia Eletrônica de Varedura (MEV) | 73 |
| 4.3.2 | Distribuição de tamanho de partícula..... | 75 |
| 4.4 | Análises reológicas..... | 76 |
| 4.4.1 | Reometria de Torque..... | 76 |
| 4.4.1.1 | PHB..... | 76 |
| 4.4.1.2 | Sistemas PHB/pó de madeira e PHB/pó de madeira/struktol..... | 77 |
| 4.4.2 | Reometria capilar..... | 80 |
| 4.4.2.1 | Comportamento do PHB a 180°C e 190°C..... | 81 |
| 4.4.2.2 | Comportamento do PLA a 180°C e 190°C..... | 83 |
| 4.4 | Processabilidade dos sistemas em estudo (extrusão e injeção)..... | 87 |
| 4.5 | Índice de Fluidez..... | 88 |
| 4.6 | Análises térmicas..... | 89 |
| 4.6.1 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 89 |
| 4.6.1.1 | PHB e PLA..... | 89 |
| 4.6.1.2 | PHB, PLA, blendas e compostos..... | 93 |
| 4.6.2 | Termogravimetria (TG)..... | 97 |
| 4.6.2.1 | Pó de madeira..... | 97 |
| 4.6.2.2 | PHB, PLA e blendas PHB/PLA..... | 98 |
| 4.6.2.3 | Compostos PHB/PM: 60/40 e 70/30..... | 102 |
| 4.6.2.4 | Compostos PHB/PLA/PM: 52,5/17,5/30 e 35/35/30..... | 104 |
| 4.6.3 | Análise Térmica Dinâmico-Mecânica..... | 106 |
| 4.6.3.1 | PHB, PLA e blendas PHB/PLA..... | 106 |
| 4.6.3.2 | Sistemas PHB/PLA/pó de madeira..... | 110 |
| 4.7 | Ensaio físico-mecânicos..... | 114 |
| 4.7.1 | Ensaio de tração..... | 114 |
| 4.7.1.1 | PHB, PLA e sistemas PHB/PLA..... | 114 |
| 4.7.1.2 | Sistemas PHB/pó de madeira..... | 118 |
| 4.7.1.3 | Sistemas PHB/PLA/pó de madeira..... | 121 |
| 4.7.1.4 | Comparação entre os vários sistemas em estudo..... | 123 |
| 4.7.2 | Ensaio de impacto..... | 124 |
| 4.7.3 | Temperatura de Distorção ao Calor (HDT)..... | 126 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da blenda PHB/PLA 75/25 (Vazão de injeção de 30 cm ³ /s e 6 cm ³ /s) e do composto PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30..... | 128 |
| 4.8.1 Blenda PHB/PLA 75/25 injetada a 30 cm ³ /s..... | 128 |
| 4.8.2 Blenda PHB/PLA 75/25 injetada a 6,0 cm ³ /s..... | 132 |
| 4.8.3 Sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30)..... | 136 |
| 4.9 Outros sistemas empregados para a modificação do PHB: PHB/pó de madeira, PHB/palha de arroz, PHB/bagaço de cana de açúcar e PHB/amido, na proporção 70/30..... | 142 |
| 5.0 CONCLUSÕES..... | 145 |
| 6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 147 |
| 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 149 |
| ANEXO A..... | 161 |
| ANEXO B..... | 163 |
| ANEXO C..... | 165 |
| ANEXO D..... | 169 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | | |
|--------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela | 2.1 | Propriedades referentes ao PHB..... | 10 |
| Tabela | 2.2 | Temperaturas de fusão para os esferulitos PHB/P[(L)-LA] | 38 |
| Tabela | 2.3 | Propriedades mecânicas dos compósitos PHB/pó de madeira com diferentes teores de pó de madeira e tratamentos..... | 49 |
| Tabela | 2.4 | Propriedades em tração para o PHB puro e compósitos.. | 50 |
| Tabela | 3.1 | Especificações referentes ao pó de madeira (PM) da Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda..... | 53 |
| Tabela | 3.2 | Especificações gerais referentes aos amidos Faramil 6, Faramil OL e Penetrose 80, da Corn Products Brasil..... | 54 |
| Tabela | 3.3 | Condições para a peletização do PHB..... | 55 |
| Tabela | 3.4 | Condições de análise (distribuição de massa molar) do PLA..... | 56 |
| Tabela | 3.5 | Condições do ensaio de reometria de torque..... | 57 |
| Tabela | 3.6 | Condições de extrusão para a blenda PHB/PLA (75/25).. | 58 |
| Tabela | 3.7 | Condições de extrusão para a blenda PHB/PLA (50/50).. | 59 |
| Tabela | 3.8 | Condições de extrusão para o sistema PHB/PM (60/40).. | 59 |
| Tabela | 3.9 | Condições de extrusão para o sistema PHB/PM (70/30).. | 59 |
| Tabela | 3.10 | Condições de extrusão para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30)..... | 60 |
| Tabela | 3.11 | Condições de extrusão para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30) | 60 |
| Tabela | 3.12 | Condições de injeção para a blenda PHB/PLA (75/25)..... | 61 |
| Tabela | 3.13 | Condições de injeção para a blenda PHB/PLA (50/50)..... | 61 |
| Tabela | 3.14 | Condições de injeção para o sistema PHB/PM (60/40)..... | 62 |
| Tabela | 3.15 | Condições de injeção para o sistema PHB/PM (70/30)..... | 62 |
| Tabela | 3.16 | Condições de injeção para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30)..... | 63 |

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 3.17 | Condições de injeção para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30)..... | 63 |
| Tabela 3.18 | Condições utilizadas para a medida do índice de fluidez.. | 64 |
| Tabela 3.19 | Condições de análise para o PHB e PLA via DSC..... | 65 |
| Tabela 3.20 | Condições de ensaio utilizando o DMTA..... | 66 |
| Tabela 4.1 | Características químicas e físicas do PHB..... | 70 |
| Tabela 4.2 | Resultados de massas molares obtidas via GPC para o PLA..... | 72 |
| Tabela 4.3 | Sistemas em estudo com as respectivas nomenclaturas utilizadas..... | 79 |
| Tabela 4.4 | Comportamento relativo de torque com a composição para o tempo de 6 minutos para os sistemas em estudo.. | 79 |
| Tabela 4.5 | Resultados de índice de fluidez obtidos para os vários sistemas em estudo..... | 88 |
| Tabela 4.6 | Características térmicas do PHB em pó..... | 91 |
| Tabela 4.7 | Características térmicas do PHB em pellet..... | 92 |
| Tabela 4.8 | Características térmicas do PLA..... | 92 |
| Tabela 4.9 | Características térmicas do PHB, PLA, blendas..... | 94 |
| Tabela 4.10 | Características térmicas dos compostos PHB/PM..... | 95 |
| Tabela 4.11 | Características térmicas dos compostos PHB/PLA/PM.... | 96 |
| Tabela 4.12 | Valores obtidos para os picos de amortecimento ($\tan \delta$) dos polímeros puros e blendas..... | 109 |
| Tabela 4.13 | Propriedades mecânicas do PHB e PLA, em tração..... | 115 |
| Tabela 4.14 | Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/PLA (75/25) e PHB/PLA (50/50)..... | 117 |
| Tabela 4.15 | Propriedades mecânicas do PHB e dos sistemas PHB/PM (60/40) e (70/30)..... | 119 |
| Tabela 4.16 | Propriedades mecânicas dos sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e (35/35/30)..... | 122 |
| Tabela 4.17 | Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto para os sistemas em estudo..... | 125 |

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 4.18 | Resultados obtidos a partir do ensaio de Temperatura de Distorção ao calor (HDT) para os sistemas em estudo..... | 127 |
| Tabela 4.19 | Propriedades dos sistemas PHB/pó de madeira, PHB/palha de arroz e PHB/fibra de bagaço de cana de açúcar na proporção 70/30..... | 142 |
| Tabela 4.20 | Propriedades dos sistemas PHB/amido: PHB/Faramil 6, PHB/Faramil OL e PHB/Penetrose 80 na proporção 70/30..... | 143 |
| Tabela B1 | Resultados obtidos a partir da análise de distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira utilizando-se do equipamento Malvern..... | 163 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 | Estrutura química do PHB..... | 7 |
| Figura 2.2 | Curvas tensão x deformação do PHB: (1) – amostra sem recozimento 1 hora após a preparação; (2) - amostra sem recozimento 1 dia após a preparação; (3) - 1 hora após o recozimento a 150°C; (4) - 7 dias após o recozimento a 150°C; (5) - 21 dias após o recozimento a 150°C..... | 12 |
| Figura 2.3 | Micrografia eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria..... | 15 |
| Figura 2.4 | Rotas de obtenção do Poli(ácido láctico) | 20 |
| Figura 2.5 | Estrutura dos componentes do amido..... | 22 |
| Figura 2.6 | Micrografia de um filme fraturado de PHB carregado com amido (fator de aumento x1500)..... | 23 |
| Figura 2.7 | Esquema geral dos componentes químicos da madeira.. | 26 |
| Figura 2.8 | Representação estéreo-química da celulose..... | 27 |
| Figura 2.9 | Curva “spinodal” para as blendas P[(R)-3HB] com P[(S)-LA] de vários pesos moleculares obtidas usando a equação de Flory-Huggins com a diferença no parâmetro de solubilidade ($\delta_1 - \delta_2$) de $0,34 \text{ (Jcm}^{-3})^{1/2}$ | 39 |
| Figura 2.10 | Taxa de crescimento radial dos esferulitos (G) de PLA em função da temperatura de cristalização (T_c) para: (a) blendas de PLA/PHB atático 50/50 e (b) blendas de PLA/PHB atático 75/25: (■)PLA, (●) PLA/PHB atático 1, (▲) PLA/PHB atático 2, (◆)PLA/PHB atático 3..... | 41 |

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.11 | Curvas Spinodal para as blendas binárias de PLA com PHB(3) obtidos utilizando a equação de Flory-Huggins com a diferença no parâmetro de solubilidade de $0,58 \text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$. O teor de PLA na fase amorfa das amorfas cristalizadas isotermicamente por 3 dias: PLA/PHB(3) → 95/5-w/w (■), 85/15-w/w (●), 75/25-w/w (▲)..... | 42 |
| Figura 4.1 | Curva de distribuição de massa molar do PLA..... | 72 |
| Figura 4.2 | Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 100X..... | 73 |
| Figura 4.3 | Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 200X..... | 73 |
| Figura 4.4 | Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 400X..... | 74 |
| Figura 4.5 | Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 1000X..... | 74 |
| Figura 4.6 | Distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira... | 75 |
| Figura 4.7 | Curvas de reometria de torque: (a) PHB em pó, (b) PHB em grânulos..... | 77 |
| Figura 4.8 | Curvas de Reometria de torque: (a) PHB/PM (60/40); (b) PHB/PM (60/40) com 1% de Struktol; (c) PHB/PM (70/30); (d) PHB/PM (70/30) com 1% de Struktol..... | 78 |
| Figura 4.9 | Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 180°C para o PHB..... | 81 |
| Figura 4.10 | Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 190°C para o PHB..... | 82 |
| Figura 4.11 | Comparação entre o comportamento do PHB a duas temperaturas distintas: 180°C e 190°C..... | 83 |
| Figura 4.12 | Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 180°C para o PLA..... | 84 |
| Figura 4.13 | Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 190°C para o PLA..... | 84 |

| | | |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.14 | Comparação entre o comportamento do PLA a duas temperaturas distintas: 180°C e 190°C..... | 85 |
| Figura 4.15 | Comportamento comparativo do PHB e do PLA a 180°C e 190°C..... | 86 |
| Figura 4.16 | Curvas (aquecimento/resfriamento/aquecimento) para: (a) PHB em pó; (b) PHB peletizado..... | 90 |
| Figura 4.17 | Curvas (aquecimento/resfriamento/aquecimento) para o PLA..... | 91 |
| Figura 4.18 | Curva de DSC do pó de madeira seco a 70°C por 4 dias em estufa com circulação de ar..... | 93 |
| Figura 4.19 | Curvas de perda de massa em função da temperatura para o pó de madeira submetido a diferentes tempos e temperaturas de secagem em estufa com circulação de ar..... | 97 |
| Figura 4.20 | Curvas de termogravimetria obtidas para: (a) PHB em pó, (b) PHB em pellets, (c) PLA..... | 99 |
| Figura 4.21 | Curvas de termogravimetria comparativas: (a) massa residual em função da temperatura para o PHB (pó e pellet) e PLA, (b) Derivada da massa residual em função da temperatura para o PHB (pó e pellet) e PLA..... | 100 |
| Figura 4.22 | Curvas de termogravimetria para as blendas PHB/PLA: (a)75/25, (b) 50/50..... | 101 |
| Figura 4.23 | Comparação entre o comportamento do PHB, PLA e suas blendas..... | 102 |
| Figura 4.24 | Curvas de termogravimetria para os compostos PHB/PM: (a) 60/40 e (b) 70/30..... | 103 |
| Figura 4.25 | Comparação entre o comportamento do PHB, PM e compostos..... | 104 |
| Figura 4.26 | Curvas de termogravimetria para os compostos PHB/PLA/PM: (a) 52,5/17,5/30 e (b) 35/35/30..... | 105 |
| Figura 4.27 | Comparação entre o comportamento do PHB, PLA, PM e compostos..... | 106 |

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.28 | Comportamento de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura obtidas para: (a) PHB e (b) PLA..... | 107 |
| Figura 4.29 | Comportamento de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura obtidas para: (a) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a 30 cm^3/s , (b) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a 6 cm^3/s , (c) blenda PHB/PLA (50/50)..... | 108 |
| Figura 4.30 | Comportamento de E' e $\tan \delta$ em função da temperatura obtidas para: (a) sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30), (b) sistema PHB/PLA/PM (35/35/30). | 111 |
| Figura 4.31 | Curvas de módulo de armazenamento versus temperatura..... | 113 |
| Figura 4.32 | Curvas do amortecimento ($\tan \delta$) versus temperatura | 113 |
| Figura 4.33 | Curvas tensão deformação para: (a) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a uma vazão de 30 cm^3/s ; (b) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a uma vazão de 6 cm^3/s ; (c) blenda PHB/PLA (50/50)..... | 116 |
| Figura 4.34 | Curvas tensão x deformação para: (a) sistema PHB/PM (60/40); (b) sistema PHB/PM (70/30)..... | 119 |
| Figura 4.35 | Curvas tensão x deformação para: (a) sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30); (b) sistema PHB/PLA/PM (35/35/30)..... | 121 |
| Figura 4.36 | Curvas tensão x deformação para os sistemas em estudo: blendas PHB/PLA (75/25 e 50/50), sistemas PHB/PM (60/40 e 70/30), sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30 e 35/35/30)..... | 123 |
| Figura 4.37 | Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a 30 cm^3/s , obtida a um aumento nominal de 5.000X..... | 129 |
| Figura 4.38 | Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a 30 cm^3/s , obtida a um aumento nominal de 10.000X..... | 129 |

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.39 | Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30\text{cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 200X..... | 130 |
| Figura 4.40 | Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30\text{cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 5.000X..... | 131 |
| Figura 4.41 | Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30\text{cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 10.000X..... | 131 |
| Figura 4.42 | Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico de tração da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30\text{cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 200X..... | 132 |
| Figura 4.43 | Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6\text{ cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 5.000X..... | 133 |
| Figura 4.44 | Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6\text{ cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 10.000X..... | 133 |
| Figura 4.45 | Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6\text{ cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 1.500X..... | 134 |
| Figura 4.46 | Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico de tração da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6\text{ cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 200X..... | 135 |
| Figura 4.47 | Micrografia de uma seção longitudinal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 500X..... | 136 |
| Figura 4.48 | Micrografia de uma seção longitudinal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 1.500X..... | 137 |

| | | | |
|--------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura | 4.49 | Micrografia de uma seção transversal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 200X..... | 138 |
| Figura | 4.50 | Micrografia de uma seção transversal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 1.500X..... | 138 |
| Figura | 4.51 | Micrografia de uma seção transversal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 10.000X..... | 139 |
| Figura | 4.52 | Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 500X..... | 140 |
| Figura | 4.53 | Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 1.500X..... | 140 |
| Figura | 4.54 | Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 5.000X..... | 141 |
| Figura | A1 | Perfil de rosca empregado na preparação das blendas e compostos (Extrusora Werner & Pfleiderer ZSK 30)..... | 161 |
| Figura | C1 | Curva de DSC obtida para a blenda PHB/PLA 75/25 extrudada..... | 165 |
| Figura | C2 | Curva de DSC obtida para a blenda PHB/PLA 50/50 extrudada..... | 165 |
| Figura | C3 | Curva de DSC obtida para o composto PHB/PM 60/40 extrudado..... | 166 |
| Figura | C4 | Curva de DSC obtida para o composto PHB/PM 70/30 extrudado..... | 166 |
| Figura | C5 | Curva de DSC obtida para o composto PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30 extrudado..... | 167 |

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura C6 | Curva de DSC obtida para o composto PHB/PLA/PM 35/35/30 extrudado..... | 167 |
| Figura D1 | Curva de DSC obtida para filmes finos da blenda PHB/PLA 50/50..... | 169 |
| Figura D2 | Curva de DSC obtida para filmes finos da blenda PHB/PLA 75/25 injetada a uma vazão de 30cm ³ /s..... | 170 |
| Figura D3 | Curva de DSC obtida para filmes finos da blenda PHB/PLA 75/25 injetada a uma vazão de 6cm ³ /s..... | 170 |
| Figura D4 | Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PM 60/40..... | 171 |
| Figura D5 | Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PM 70/30..... | 171 |
| Figura D6 | Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30..... | 172 |
| Figura D7 | Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PLA/PM 35/35/30..... | 172 |

1 INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia obtiveram um extraordinário progresso após a Segunda Guerra Mundial. Uma grande variedade de polímeros sintéticos foi desenvolvida e utilizada no lugar de fibras naturais, madeira, borracha natural, substituindo os materiais tradicionalmente utilizados, desenvolvendo-se como uma indústria de base nos países desenvolvidos a partir do início do século XX. Com o passar do tempo, os materiais poliméricos tornaram-se cada vez mais e mais presentes na vida das pessoas: objetos nos meios de transporte, artigos domésticos, roupas, eletro-eletrônicos, embalagens em geral; enfim, uma infinidade de produtos passaram a utilizar os materiais poliméricos como matéria-prima [1].

O aumento no consumo destes materiais aliado ao aumento da população é um dos fatores responsáveis por problemas como falta de energia, poluição ambiental entre outros. Isto, poderá tornar-se mais agravante, considerando-se que no início deste século, a população mundial correspondente a cerca de 6 bilhões de pessoas, segundo estimativas poderá atingir até a metade do mesmo cerca de 10 bilhões. Assim, lembrando-se que os principais materiais poliméricos são de origem petrolífera, com o aumento da população há aumento no consumo de petróleo o que poderá ocasionar a exaustão do mesmo como recurso natural [1].

Outro problema é a poluição ambiental causada pelo descarte dos materiais poliméricos, os quais podem levar centenas de anos para se decompor. Tal fato aliado à crescente conscientização ambiental (década de 80), faz com que a característica de não deterioração desejada para o uso, seja um inconveniente durante o descarte do material. Como solucionar o problema? O que fazer então com todo o material depositado nos aterros sanitários? Aonde colocar o material a ser descartado?

Uma tentativa para solucionar o problema ambiental foi através da utilização das técnicas de reciclagem, a qual se tornou bastante popular por todo o mundo. Entretanto, apesar da sua grande aceitabilidade, pôde-se

perceber que isoladamente a reciclagem não era capaz de solucionar os problemas ambientais. Deve-se observar que não é possível recuperar todo o plástico através deste processo (nos materiais carregados e em multicomponentes em geral a reciclagem é mais complexa). Além disso, é necessária uma estrutura eficiente para a reciclagem de materiais e um mercado capaz de absorver os materiais reciclados lembrando que a mesma se constitui em um processo que consome considerável quantidade de energia [1, 2].

Outro método para tratamento de resíduos sólidos (plásticos descartados), se dá através da incineração, principalmente em países orientais, onde o espaço disponível para a utilização como aterros sanitários é pequeno. Entretanto, a utilização deste meio gera problemas ambientais como poluição do ar e da água, devido a liberação de agentes químicos agressivos e aquecimento global causado pela liberação de dióxido de carbono, sendo que tais efeitos não se restringem apenas ao local de utilização da técnica, mas difundem-se pelo mundo [1, 2].

Assim, a questão ambiental deve ser levada em consideração. Atualmente cerca de 150 milhões de toneladas de plástico são produzidos anualmente por todo o mundo, e a tendência é que o consumo aumente ainda mais [1]. Segundo dados estatísticos, no Brasil, são despejados de 240 a 300 mil toneladas diárias de resíduos urbanos, sendo que cerca de 19% são plásticos. A produção anual de plásticos é de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas, dos quais 40% destinam-se à indústria de embalagens [3, 4]. Futuramente estes materiais serão dispostos nos aterros sanitários. Assim, deve-se buscar alternativas que propiciem a solução ou mesmo a minimização destes problemas.

Em meio a esse contexto, na busca de um material com durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte, surgem os polímeros biodegradáveis. Estes se constituem em materiais que, devido a ação de microorganismos (bactérias, fungos) e macroorganismos são degradados a compostos de baixa massa molar [5]. Além da biodegradabilidade, é importante ressaltar que os mesmos são provenientes de fontes renováveis.

Inicialmente, os materiais biodegradáveis, encontraram aplicações na área médica como fios de sutura, complemento de estruturas faltantes (implantes), sistemas de liberação controlada de drogas, enxerto vascular entre outras, devido a sua biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas adequadas a tais aplicações. Com o tempo, percebeu-se que tais materiais, em decorrência de suas propriedades poderiam encontrar também aplicações em outras áreas como por exemplo: setor de embalagens, setor agrícola (containers de plantas, liberação controlada de substâncias químicas, etc), entre outros [6].

Os principais polímeros biodegradáveis são poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos. Entre eles pode-se citar: PHB – poli(hidroxibutirato), PLA – poli(ácido láctico), PCL – poli(ϵ -caprolactona) e PGA – poli(ácido glicólico). Algumas propriedades dos principais polímeros biodegradáveis (PLA, PGA, PCL, PHB) são encontradas na referência [7].

Segundo Urs J. Hänggi [8], os polímeros biodegradáveis, devido ao custo mais elevado, não devem ser utilizados para substituir os materiais tradicionais, mas sim, devem ser utilizados em aplicações onde os polímeros tradicionais não são adequados. Pode-se citar como exemplos: sacos de lixo, fraldas infantis, embalagens multicamadas utilizadas para armazenar leites e frutas, copos de iogurte, plásticos reforçados com fibras de vidro utilizados em automóveis, produtos que são facilmente descartados, como cartões telefônicos, cartões de banco, enfim, há uma infinidade de itens onde os polímeros biodegradáveis podem atuar.

Torna-se importante ressaltar que estes materiais ainda não conseguem competir com os plásticos tradicionais, pois possuem maior preço, desempenho inferior, e alguns polímeros são limitados a produtos com menos de 1 ano de armazenamento [8]. Entretanto, nos últimos anos houve um grande interesse nestes, visto que os mesmos são considerados como “ambientalmente corretos”. Tal fato aliado à maior conscientização ambiental, levou a um expressivo aumento em pesquisas, buscando viabilizar o uso dos mesmos (diminuição de custos, melhora nas propriedades) utilizando-se para tal, modificadores como amido e pó de madeira, também biodegradáveis,

misturas (blendas) com outros polímeros biodegradáveis ou não. Foram obtidos avanços como: descoberta de novos materiais, novos métodos de preparação, entendimento dos processos de degradação, entre outros.

Por exemplo, no final de 2003, a fabricante de produtos eletroeletrônicos japonesa, Sanyo, lançou no mercado, um CD virgem que tem como matéria-prima o PLA, conhecido como MildDisk [9]. Outros materiais também estão sendo utilizados para produzir objetos biodegradáveis como substitutos aos plásticos tradicionais. É o caso dos copos de plástico produzidos a partir do pó de carnaúba e a fécula (goma) extraída da mandioca; espumas à base de óleo de mamona ou de amido substituindo o isopor tradicional [3].

Assim, em meio a toda a situação exposta, visando a obtenção de sistemas com propriedades físicas e mecânicas que viabilizem aplicações práticas e com um custo mais baixo (sistemas com os modificadores), esta dissertação de mestrado foi desenvolvida tendo em vista:

- Caracterizações mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas de PHB/PLA – poli(hidroxi-butilato)/poli(ácido láctico) em duas proporções (75/25, 50/50), as quais foram preparadas de forma a simular um processamento industrial. Em nenhuma das composições em estudo utilizou-se o PLA em maior quantidade, pois o mesmo constitui-se em material importado diferente do PHB, material nacional.
- Avaliação das propriedades do PHB puro e com o pó de madeira, na proporção de 30% e 40% em massa, de forma a verificar a possibilidade de incorporação de carga a um teor mais alto.
- Avaliação das propriedades das blendas PHB/PLA utilizando-se pó de madeira, na proporção de 30% em massa.
- Avaliação comparativa das propriedades do PHB puro e com vários modificadores: pó de madeira, amido, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar, todos na proporção de 30% em massa.

Principalmente o pó de madeira e o amido, devido a ocorrência natural em plantas, abundância, baixo custo, processabilidade razoável, biodegradabilidade foram utilizados como modificadores neste trabalho, com o

intuito de verificar o impacto causado sobre as propriedades dos polímeros biodegradáveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais associados à biodegradabilidade

É importante que estejam bem definidos os conceitos de degradação e de biodegradação. Segundo a norma ASTM D-833 (norma para terminologia da American Society for Testing and Materials) tem-se [10]:

Plástico degradável: plástico que sob condições ambientais específicas, irá apresentar significativa mudança em sua estrutura química, o que resultará em perdas de algumas propriedades as quais podem variar de acordo com as medidas realizadas pelos métodos de teste padronizados, e de acordo com a aplicação do mesmo durante um período de tempo.

Plástico biodegradável: um plástico degradável, onde a degradação resulta também da ação de microorganismos naturais tais como: bactérias, fungos, algas.

Na Figura 2.1 pode-se observar a estrutura química de um dos polímeros biodegradáveis utilizados no presente trabalho: o PHB.

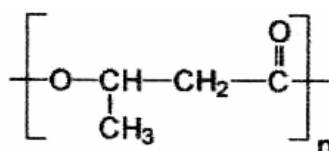


Figura 2.1 Estrutura química do PHB.

Os polímeros biodegradáveis precisam inicialmente ser quebrados em fragmentos de baixa massa molar através de reações químicas, para posteriormente serem absorvidos pelos microorganismos, pois em sua forma original são inertes ao ataque dos mesmos [2]. Essas reações podem ser:

- Induzidas por enzimas oxidativas, as quais irão gerar uma erosão superficial.
- Induzidas por mecanismos abióticos (sem a presença de seres vivos) através de reações de hidrólise ou reações de oxidação.

Na primeira situação, uma colonização de bactérias ou fungos, presentes na superfície do material, irá liberar uma enzima de degradação extracelular, a qual irá quebrar o polímero em unidades menores (monômeros ou oligômeros), as quais serão então absorvidas pelas paredes celulares dos microorganismos e metabolizadas como fonte de nutriente (carbono). Foi proposto que esse mecanismo primeiramente hidrolisa as cadeias da fase amorfa do PHB, e posteriormente ataca as cadeias no estado cristalino. A taxa de degradação enzimática diminui com o aumento da cristalinidade [11, 12].

Já na segunda situação, os mecanismos de hidrólise e oxidação ocorrem na ausência de seres vivos e são restritos à fase amorfa e bordas dos cristais, já que as regiões cristalinas são praticamente impermeáveis à água e ao oxigênio. Após a quebra das cadeias poliméricas os microorganismos irão atuar.

Embora o fenômeno de biodegradação pareça simples, pode-se afirmar que o mesmo é bastante complexo, pois vários fatores o afetam e algumas vezes os mesmos estão inter-relacionados. A taxa de biodegradação dos materiais pode variar com o tempo e irá depender de fatores materiais e ambientais como: tipo de unidade repetitiva (natureza do grupo funcional e grau de complexidade), morfologia (grau de cristalinidade, tamanho dos esferulitos), hidrofobicidade, área superficial, presença de aditivos, ambiente (nível de umidade, temperatura, pH, etc) [5, 12]. Entender os processos degradativos é de grande importância, entretanto, visto sua complexidade os mesmos estão sendo permanentemente estudados. Gatenholm e Mathiasson ressaltaram esta importância estudando compostos de PHB com fibras de celulose. Observaram que o subproduto gerado da degradação do PHB, o ácido crotonico, propiciou a hidrólise das fibras de celulose, sendo que isto possibilitou uma diminuição no tamanho das fibras após a mistura com o PHB e melhor dispersão com o tempo de mistura. Assim ressaltaram, que com o completo entendimento do processo degradativo será possível otimizar as propriedades dos materiais obtidos [13].

Os produtos resultantes do processo de biodegradação são [14]:

Dióxido de carbono + água → em condições aeróbicas

Dióxido de carbono + metano → em condições anaeróbicas

Embora esses materiais sejam ambientalmente vantajosos, é importante mencionar que a processabilidade dos mesmos, em geral é mais difícil do que a processabilidade dos polímeros não pertencentes a essa classe, devido a sensibilidade a temperaturas elevadas e devido a baixa resistência à hidrólise [5].

Os polímeros biodegradáveis são classificados em 3 grandes grupos:

- polímeros produzidos por microorganismos: nesta classe tem-se como exemplo o PHB – poli(hidroxibutirato).
- polissacarídeos naturais e outros biopolímeros: o amido, pertence a esta classe sendo utilizado como modificador para os polímeros biodegradáveis.
- polímeros sintéticos especialmente os poliésteres alifáticos: nesta classe tem-se como exemplos: PHB – poli(hidroxibutirato), PLA – poli(ácido láctico), PGA – poli(ácido glicólico) entre outros.

Após esta introdução, será realizada uma breve discussão sobre as principais características dos materiais que serão utilizados neste trabalho: PHB – poli(hidroxibutirato), PLA – poli(ácido láctico), amido e pó de madeira e finalmente será ressaltada a importância das blendas e dos compostos poliméricos.

2.2 O PHB: poli(hidroxibutirato)

O PHB é um polímero ambientalmente degradável, pertencente à família dos polihidroxialcanoatos, classe geral dos poliésteres microbiais. Este material pode ser sintetizado quimicamente ou então pode ser sintetizado e acumulado como substância de reserva de carbono e energia, por uma grande variedade de microorganismos, sendo que esta é a principal rota de obtenção do mesmo [15]. Pertence quimicamente à classe dos poliésteres de ácidos alcanóicos tendo sido descrito pela primeira vez em 1926 por Lemoigne.

Trata-se de um material que possui uma característica única entre os termoplásticos, por apresentar um ciclo completo: a partir do açúcar da cana e síntese fermentativa bacteriana, o mesmo é produzido, moldado, após um certo tempo de uso descartado e compostado, retornando ao ciclo natural.

2.2.1 Características gerais do PHB – poli(hidroxi-butilato) e PHBV – poli(hidroxi-butilato-co-hidroxi-valerato)

Entre as várias características do PHB, tem-se que: é um material biocompatível; 100% biodegradável; pode ser processado como termoplástico; é hidrofóbico; é 100% estereoespecífico; possui elevada massa molar; é altamente cristalino (55 a 80%); possui boa resistência química e as suas propriedades de barreira propiciam aplicações práticas [16, 17]. As suas principais características físicas e térmicas são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades referentes ao PHB [11, 15, 17, 18].

| Propriedades | Unidades | Valores de referência |
|---------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Temperatura de fusão cristalina (T_m) | °C | 180 |
| Temperatura de transição vítrea (T_g) | °C | 0 a 4° |
| Densidade teórica do PHB cristalino (g/cm^3) | g/cm^3 | 1,26 |
| Densidade do PHB amorfo | g/cm^3 | 1,18 |

Este material possui célula unitária com estrutura ortorrômbica, com os seguintes parâmetros de rede: $a = 5,76 \text{ \AA}$, $b = 13,20 \text{ \AA}$, $c = 5,96 \text{ \AA}$ [17].

Para que seja possível uma melhor visualização do comportamento do PHB é importante mencionar que o mesmo possui características físicas e mecânicas semelhantes ao Polipropileno (PP) entre elas [11]:

- Módulo de Young: 3,5 GPa (comparável ao PP ou ao PET).

- Resistência à tração: 20-45 MPa .
- Elongação na ruptura: $\approx 5\%$ (1/7 a 1/8 da elongação do PP e 1/20 da elongação do PET).

Em relação a degradabilidade do PHB, pode-se dizer que a mesma ocorre praticamente devido ao ataque de microorganismos, sendo que, a hidrólise deste material em ambientes aquosos torna-se lenta na ausência dos mesmos, devido a sua hidrofobicidade. Assim, o tempo de vida de um produto de PHB armazenado é em princípio ilimitado, mas após o descarte o PHB torna-se claramente biodegradável em sistemas de tratamento de efluentes domésticos [19].

Entretanto, em meio a todas as características citadas, a dureza, a baixa deformação, a alta suscetibilidade a uma degradação térmica rápida, a processabilidade limitada (devido a rápida degradação térmica) e o elevado custo de produção limitam as aplicações práticas deste material.

Uma questão ainda mais agravante é que a dureza aumenta com o tempo. Vários fatores podem explicar este comportamento [20]:

- Cristalização secundária, a qual ocorre à temperatura ambiente.
- Temperatura de transição vítrea próxima à temperatura ambiente.
- Baixa densidade de nucleação (material de elevada pureza), exibindo desta forma esferulitos grandes com vazios entre eles, fazendo com que o material trinque facilmente.

Através do tratamento térmico de recozimento para o PHB, pode-se, entretanto, prevenir a fragilidade em grande extensão [21]. Segundo um estudo realizado por Theobald, El-Hadi e Pechhold, para avaliar as características mecânicas do PHB processado (prensado) a 178°C e submetido ao recozimento por 1 hora a 150°C, foi observado que o tratamento de recozimento (alívio de tensões) aumentou a deformação na ruptura do material, sendo, entretanto que a mesma diminuiu com o tempo de armazenamento como se encontra ilustrado na Figura 2.2 [22].

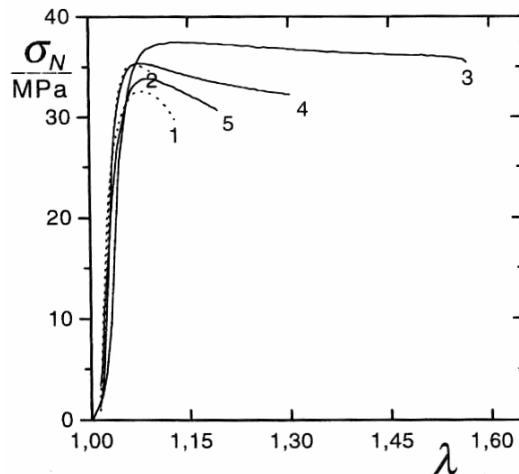


Figura 2.2 Curvas tensão x deformação do PHB: (1) - amostra sem recozimento 1 hora após a preparação; (2) - amostra sem recozimento 1 dia após a preparação; (3) - 1 hora após o recozimento a 150°C; (4) - 7 dias após o recozimento a 150°C; (5) - 21 dias após o recozimento a 150°C [22].

Além da fragilidade, também é importante mencionar que a processabilidade do PHB é limitada, pois a temperatura de degradação do mesmo, encontra-se ao redor da temperatura de fusão cristalina (T_m). Segundo Kunioka e Doi, o PHB possui boa estabilidade térmica a temperaturas abaixo de 160°C, mas acima de 170°C a degradação térmica do PHB ocorre rapidamente, através do processo de cisão de cadeia aleatória [23, 24].

Assim, as características de processabilidade, a elevada cristalinidade, elevada T_m , podem ser alteradas através da produção de blendas, ou copolímeros obtidos a partir de ácidos alcanóicos com o processo de fermentação bacteriana.

Entre os vários copoliésteres pode-se citar:

Copoliéster aleatório de (R)-3-hidroxi-butirato com (R)-3-hidroxi-valerato: P(3HB-co-3HV).

Copoliéster aleatório de (R)-3-hidroxi-butirato com (R)-4-hidroxi-butirato: P(3HB-co-4HB).

Os copoliésteres têm como características: menor ponto de fusão cristalina, menor dureza, menor resistência à tração, menor taxa de

cristalização (conseqüentemente, maior ductilidade e elasticidade) que o PHB puro. Suas propriedades físicas e térmicas podem ser ajustadas variando o teor de HV para o P(3HB-co-3HV) e o teor de 4-HB para o P(3HB-co-4HB). Assim, várias propriedades podem ser obtidas, desde um material no estado rígido com elevada cristalinidade até um material com características elastoméricas, apenas variando-se a composição do copolímero [12, 17].

Para o P(3HB-co-3HV), em geral a taxa de cristalização diminui com o aumento do teor de HV. Tem-se que a T_m do P(3HB) correspondente a aproximadamente 180°C diminui para 71°C para P(3HB-co-3HV) com 40% molar de 3 HV, mostra um mínimo e então aumenta até 107 – 112°C, a T_m do P(3HV). A T_g correspondente ao P(3HV) varia de -10 a -12 °C [11].

Com os copolímeros, alto nível de cristalinidade pode ser obtido, mantendo-se a resistência química e à hidrólise exibidas pelo PHB. Vale ressaltar que esses materiais exibem co-cristalização: para os copolímeros com teores de HV menores do que o teor correspondente ao ponto de fusão mínimo, as unidades de 3HV cristalizam na rede do PHB, enquanto que o oposto ocorre para materiais com teores de HV maiores do que o teor correspondente ao ponto de fusão mínimo [12, 17].

É importante mencionar, que embora copolímeros como PHBV possam ser utilizados a fim de se evitar a degradação térmica (menor ponto de fusão), é necessário que o comonomero seja inserido homoganeamente nas cadeias poliméricas. Por exemplo, para um teor de comonomero de 16% molar de HV inserido homoganeamente nas cadeias poliméricas, a T_m correspondente será de $\approx 140^\circ\text{C}$, e o copolímero apresentará um único pico de fusão em curvas térmicas de DSC. Entretanto, caso o comonomero não seja inserido uniformemente nas cadeias de PHB, aparecerão picos múltiplos de fusão, sendo que o pico de fusão mais alto entre os picos múltiplos, estará em uma temperatura superior à temperatura onde o material apresenta estabilidade térmica (abaixo de 160°C). Assim, não somente o teor de HV é importante para a redução da T_m do sistema, mas também a redução da heterogeneidade do teor de HV no copolímero [24].

Mediante o exposto anteriormente, vale ressaltar que embora as propriedades físicas destes materiais (PHBV/P3HB4HB) possam ser alteradas variando o teor de 3HV/4HB, o uso de blendas e plastificantes é preferido, pois permite maior versatilidade na modificação de propriedades e, além disso, a síntese de um material (copolímero) é um processo mais complexo.

No Brasil, o desenvolvimento de um projeto da Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo) em conjunto com o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) e com o Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, possibilitou a obtenção desses polímeros através da fermentação bacteriana por *Alcaligenes eutrophus* a qual é capaz de produzir o polímero PHB em grandes quantidades (80% do seu peso celular seco).

Hoje, o PHB é produzido na PHB Industrial S/A (única empresa da América Latina que produz PHAs de fontes renováveis) localizada em Serrana-SP.

2.2.2 Biossíntese do PHB

Através deste processo é possível a obtenção do polímero opticamente ativo, ou seja, o Poli[(R)-3-hidroxi-butirato] - (P[(R)-3HB]) o qual é 100% estereoespecífico).

Este consiste basicamente de 2 etapas:

- Etapa fermentativa, onde o microorganismo irá metabolizar o açúcar disponível no meio e acumular o polímero (PHB) na forma granular no interior do seu organismo como fonte de carbono e energia, quando o fornecimento de nutriente (por exemplo nitrogênio) for limitado. A Figura 2.3 ilustra esta etapa.

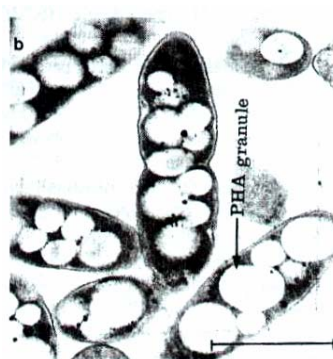


Figura 2.3 Micrografia eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria [25].

- Etapa de extração, onde o polímero no interior da bactéria é retirado e purificado, sendo que posteriormente o produto final sólido e seco pode ser utilizado em processos convencionais de transformação de termoplásticos.

Dentre as etapas do processo de produção do PHB são de grande importância:

- Fermentação, pois é durante esta etapa que a massa molar final do polímero será obtida.
- Extração, etapa esta responsável pelo grau de pureza do polímero obtido.

No projeto desenvolvido pela Copersucar em conjunto com a PHB Industrial S/A, os processos utilizados, obedecem às chamadas tecnologias ecologicamente corretas pois:

- O açúcar da cana se constitui no principal componente do meio fermentativo.
- Um determinado subproduto da fabricação do álcool (óleo fusel) é utilizado para a extração do polímero.
- O bagaço da cana de açúcar é utilizado para gerar energia para esses processos.

2.2.3 Síntese química do PHB

A síntese química pode ser efetuada através da polimerização por abertura de anel de 3-butirolactona (3-BL) utilizando-se catalisadores baseados em alumínio ou zinco.

Se a polimerização da mistura racêmica de (R,S)-3-BL for efetuada com o catalisador $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$, haverá a formação de uma mistura de poli[(R,S)-3-hidroxi-butirato] isotático cristalino com poli[(R,S)-3-hidroxi-butirato] atático amorfo. Entretanto, se o catalisador utilizado for o $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$, será produzido somente o P[(R,S)-3-HB] atático amorfo. Para a obtenção da forma opticamente ativa [P(S)-3HB], é necessário a polimerização da forma opticamente ativa de 3-BL ((S)-3-BL) com o catalisador $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ [15].

É importante mencionar que com a mudança da estereorregularidade do polímero, as suas propriedades também serão alteradas. Por exemplo: o P[(R,S)-3-HB] sindiotático, o qual também pode ser obtido sinteticamente, possui menor grau de cristalinidade ($\approx 40\%$) que o PHB bacteriano (isotático). Já o P[(R,S)-3-HB] atático, devido ao arranjo das configurações R e S aleatórias do carbono assimétrico, é um material não cristalino e borrachoso. Assim, pensa-se que este material possa ser um possível plastificante para o PHB estereorregular [17].

2.3 O PLA: poli(ácido láctico)

O PLA é um poliéster alifático biodegradável, de alto módulo e alta resistência mecânica podendo ser produzido a partir de fontes renováveis. É utilizado para fins médicos como suturas, fixação de fratura, implante oral, microesferas de liberação de drogas, encontrando também aplicações no setor

de embalagens, containers termoformados, artigos moldados por injeção [26, 27].

Tem-se um polímero linear com baixa elasticidade do fundido se comparado as poliolefinas, por exemplo. Tal fato pode levar a problemas durante o processamento (em processos de extrusão, extrusão por sopro). Esta característica de baixa elasticidade advém da falta de emaranhamento molecular e pode ser melhorada através da introdução de ramificações na cadeia polimérica ou introdução de ligações cruzadas. Ambas as técnicas levam a um aumento da elasticidade do fundido, entretanto, a primeira leva à redução da viscosidade do fundido (bom para o processamento) e a segunda leva a um aumento da viscosidade do fundido [26].

Os tipos de PLA comercialmente disponíveis são: [P(L)-LA] e o [P(D,L)-LA] os quais são produzidos a partir de L-lactídeo e D,L-lactídeo respectivamente [28].

Existe uma variedade de PLAs, desde polímeros vítreos amorfos com T_g de 60°C a polímeros semi ou altamente cristalinos com T_m variando de 130 a 180°C, devido a facilidade com que a estrutura estereoquímica pode ser modificada pela polimerização de um mistura controlada dos isômeros L e D. O PLA enantiomericamente puro, possui uma T_g de 55°C e uma T_m de aproximadamente 180°C [27; 29].

O PLA pode se apresentar em 2 formas cristalinas: α e β . A forma α possui uma estrutura cristalina pseudo-ortorrômbica com as seguintes dimensões: $a=10,7\text{Å}$, $b=6,126\text{Å}$ e $c=28,939\text{Å}$. Já a forma β possui uma célula unitária ortorrômbica com $a=10,31\text{Å}$, $b=18,21\text{Å}$ e $c=9,0\text{Å}$. A forma α apresenta uma T_m de 185°C, em relação a uma T_m de 175°C para a forma β , ilustrando tal fato que a forma α é mais estável que a forma β . Como comparação ilustrativa pode-se dizer que as propriedades básicas do PLA são similares às do PS (Poliestireno) [27].

Algumas características mecânicas relativas ao PLA semi-cristalino encontradas na literatura [29] são citadas abaixo:

- Módulo elástico correspondente a aproximadamente 3 GPa.
- Resistência à tração: 20 a 70 MPa.

- Resistência à flexão: 70 a 100 MPa.
- Elongação na ruptura de 4%.

Entre as várias características deste material pode-se mencionar: boa capacidade de lacre mediante a presença de calor, excelente barreira a aroma e sabor, alta energia superficial permitindo fácil impressão, resistência a alimentos gordurosos equivalente ao PET, módulo de flexão maior que o PS (Poliestireno), entre outras [26].

Com propriedades mecânicas semelhantes ao PS, o PLA poderia substituir polímeros convencionais na área de embalagens. Entretanto, a baixa deformação na ruptura e o elevado custo do PLA são limitantes para tais aplicações. Assim, várias tentativas têm sido feitas para melhorar as propriedades deste, com o uso de plastificantes [28] ou através de blendas com outros polímeros não-biodegradáveis e biodegradáveis.

É também importante mencionar que em temperaturas acima de 200°C o PLA irá ser degradado termicamente por hidrólise, reforma do lactídeo, cisão oxidativa da cadeia principal e reações de transesterificação inter ou intramolecular. Este processo de degradação irá depender do tempo, temperatura, impurezas de baixa massa molar, concentração do catalisador. Assim, considerando-se esta temperatura e a temperatura de fusão cristalina do PLA pode-se dizer que este material apresenta uma janela de processabilidade muito estreita. Um método desenvolvido para melhorar a processabilidade do PLA consiste na redução da T_m pela incorporação aleatória de pequenas quantidades de enantiômeros de lactídeo de configuração oposta. Por outro lado a redução na T_m é acompanhada por uma redução na taxa de cristalização e na cristalinidade [27].

Em relação a biodegradabilidade, tem-se que, em ambientes de alta umidade e elevada temperatura (55 a 70°C) o PLA se degrada rapidamente. Entretanto, a baixas temperaturas e/ou baixa umidade, a estabilidade de armazenamento é aceitável. Isto, pois a degradação do PLA ocorre em duas etapas: hidrólise do material, seguida pelo ataque de microorganismos aos oligômeros de ácido láctico. De uma forma geral, o tempo de degradação no

ambiente varia de 6 meses a 2 anos dependendo das condições a que o material é submetido [27].

2.3.1 Síntese do PLA

O PLA é obtido a partir do ácido láctico, uma das mais simples moléculas quirais, a qual existe como 2 estéreos isômeros: L-ácido láctico e o D-ácido láctico.

O ácido láctico pode ser obtido por duas rotas [26; 27]:

- Rota petroquímica a qual irá produzir uma mistura (50/50) opticamente inativa das formas L e D.
- Fermentação bacteriana de D-glucose ($C_6H_{12}O_6$) obtida a partir de amido de milho. Este processo, além de ser mais barato que o anterior, contribui para a formação quase que exclusivamente de L-ácido láctico.

Assim, a obtenção do PLA pode ocorrer por duas rotas [27]:

- Polimerização por condensação direta do ácido láctico, que embora seja a rota menos cara irá produzir um polímero de baixa massa molar, vítreo e frágil, inapropriado para algumas aplicações, sendo necessário o uso de agentes de acoplagem externos para aumentar a massa molar do PLA obtido.
- Polimerização por abertura de anel do lactídeo. Este é obtido após a depolimerização controlada do poli(ácido láctico) de baixa massa molar obtido por policondensação, para produzir o cíclico dímero conhecido como lactídeo. Este processo, o qual é utilizado pela Cargill Dow, irá gerar polímeros com \overline{M}_w (massa molar ponderal média) >100.000 g/mol. Este era o método disponível para produzir PLAs de alta massa molar até que recentemente Mitsui Chemicals desenvolveu um processo em que o ácido láctico e os catalisadores são azeotropicamente desidratados produzindo por condensação PLAs com $\overline{M}_w >300.000$ g/mol.

Na Figura 2.4 pode-se visualizar a estrutura do poli(ácido láctico) com as respectivas rotas de obtenção.

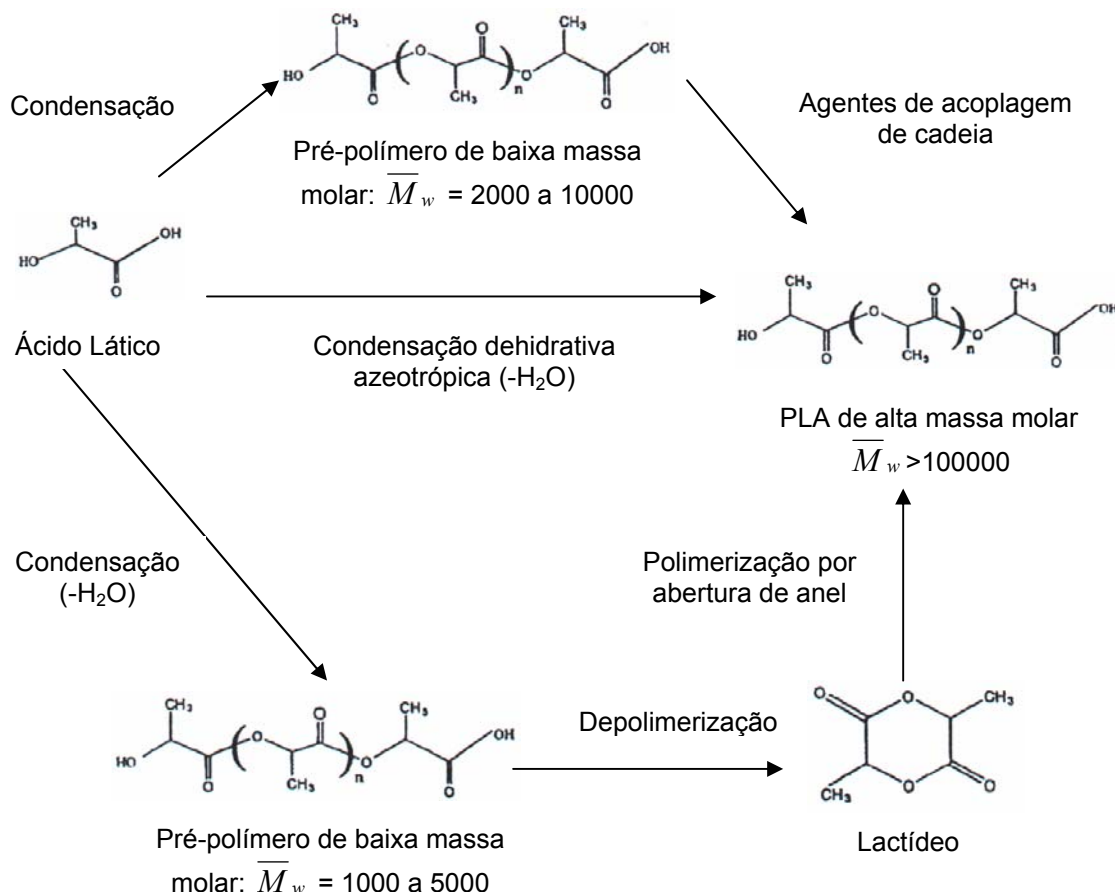


Figura 2.4 Rotas de obtenção do Poli(ácido láctico) [26, 27].

A vantagem da polimerização por abertura de anel é que através desta rota pode-se produzir PLAs de massas molares controladas.

O controle de parâmetros de processo como: tempo de residência, temperatura, tipo e concentração do catalisador podem levar a um controle da razão e seqüência das unidades D e L de ácido láctico no polímero final. Este controle é importante, pois características como cinética de cristalização e cristalinidade são afetadas pela composição ótica, e conseqüentemente propriedades mecânicas, térmicas entre outras irão variar [26].

Os recentes avanços na síntese do PLA e do PHB podem ser verificados na referência [1].

2.4 Amido

O amido é um polissacarídeo natural biodegradável presente em uma ampla variedade de plantas, constituído por unidades repetitivas de D-glicopiranoose, onde as unidades de D-glicose são unidas por ligações α -1,4 [30]. As principais fontes de origem deste material são: batata, milho e arroz, sendo que o milho se constitui na maior fonte do mesmo. É obtido na forma granular podendo variar em tamanho (2 a 50 microns) e composição de planta para planta [6, 31].

É composto de 2 polímeros: amilose e a amilopectina. A razão de ambos os componentes varia de acordo com a origem e a natureza do amido. A amilose é um polímero linear, solúvel em água fervente e possui uma massa molar de cerca de 1 milhão. Já a amilopectina possui uma cadeia ramificada, sendo insolúvel em água fervente e a sua massa molar é equivalente a 10 milhões. Ambos os componentes são hidrolisáveis por enzimas como amilase e a glucosidase e estão arrançados de forma ordenada no grânulo dando cristalinidade ao mesmo [6, 31]. Na Figura 2.5 pode-se observar a estrutura de ambos os componentes do amido.

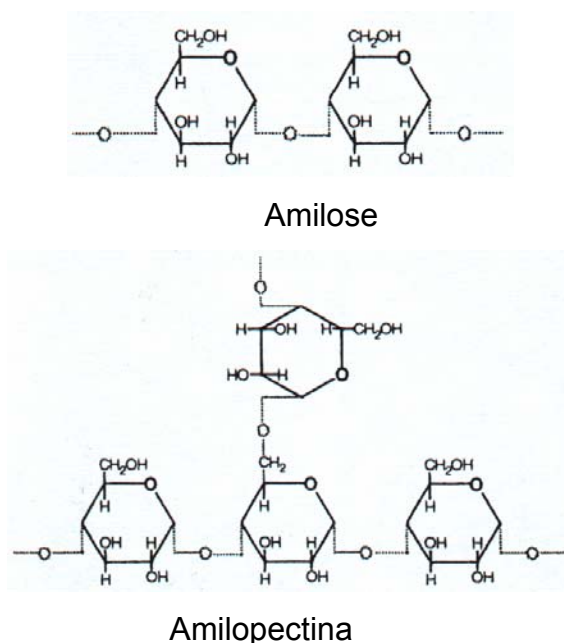


Figura 2.5 Estrutura dos componentes do amido [31].

O amido possui como principais características: baixa estabilidade sob tensão, ausência de plasticidade, hidrofiliçidade e sensibilidade térmica. Essa sensibilidade pode ser explicada em termos das fortes associações intermoleculares via pontes de hidrogênio devido a presença dos grupos hidroxilas na superfície dos grânulos. Devido a essa forte interação molecular e a cristalização tem-se um material onde a temperatura de fusão cristalina é maior do que a temperatura de decomposição térmica ($\approx 260^{\circ}\text{C}$). Entretanto, a possibilidade de produção em grande escala, a um baixo custo, o torna uma matéria-prima atraente, sendo utilizada principalmente como carga reforçante após modificações químicas e/ou como blendas com polímeros convencionais ou biodegradáveis sintéticos.

Entre as suas aplicações, este material têm sido bastante utilizado na produção de filmes, os quais em geral são caracterizados por baixa permeabilidade sendo atrativos para embalagens de alimentos. Outro setor de aplicabilidade dos filmes de amido é o setor agrícola.

Como pode-se observar na Figura 2.5 a molécula de amido possui dois grupos funcionais importantes: o grupo hidroxila (-OH) o qual é susceptível à

reações de substituição e o grupo éter (C-O-C) o qual é susceptível à quebra de cadeia, ocasionando a degradação do mesmo.

É importante mencionar que em geral, o amido é utilizado em sua forma nativa como uma carga. Devido às diferenças estruturais entre o amido e os polímeros utilizados, tem-se uma pobre adesão entre as partículas do mesmo e a matriz polimérica. Estudo realizado, em 1996 por I. Koller e A. J. Owen [32] para avaliar a estrutura e as propriedades mecânicas de PHB e PHBV (com 27% de HV), contendo diversos teores de amido de milho granular, ilustra a pobre adesão entre as partículas do mesmo e a matriz polimérica. Conseguiram obter uma mistura homogênea adicionando amido em até 20% e 40%, para o PHB e PHBV, respectivamente. A análise da micrografia da superfície de uma placa de PHB/amido fraturado sob tensão ilustra a pobre adesão entre a matriz de PHB e o amido, onde a trinca se propagou de partícula a partícula como ilustra a Figura 2.6.



Figura 2.6 Micrografia de um filme fraturado de PHB carregado com amido (fator de aumento x1500) [32].

Entretanto, esta característica de baixa adesão partícula/matriz pode ser melhorada através do tratamento superficial do amido. Assim, a substituição dos grupos hidroxilas pode levar à obtenção de diferentes tipos de amido com diferentes características. Entre os vários tipos de amido pode-se citar: amido acetilado e o amido estereificado como o amido propionato. As propriedades de cada tipo de amido podem ser alteradas, variando-se o grau de substituição.

O amido acetilado, por exemplo, é obtido a partir da acetilização do amido e possui várias vantagens em relação ao amido nativo, sendo que entre

elas pode-se citar: maior hidrofobicidade, melhor retenção das propriedades mecânicas em ambientes aquosos, melhor solubilidade.

O amido éster, por exemplo, pode ser obtido pela esterificação química dos grupos –OH. Neste caso pode-se obter um material com plasticidade e resistência à água.

Outro tipo de amido existente é o amido termoplástico ou desestruturado [30]. Este é obtido através do processamento do amido em presença de algum solvente como água, glicerol, mediante a aplicação de forças de cisalhamento, onde sua estrutura cristalina será destruída, possibilitando a obtenção de um material amorfo, o qual é conhecido como amido termoplástico ou amido desestruturado.

Assim, o processo de obtenção de um material amorfo ou parcialmente amorfo consiste basicamente de 2 etapas. A primeira é conhecida como gelatinização, e está associada a um processo de inchamento do grânulo de amido, com perda de cristalinidade do mesmo, na presença de água ou outro agente plastificante. A temperatura deste processo é independente da quantidade de plastificante presente. A segunda etapa, associada à total desordenação do grânulo, ocorre em temperaturas maiores, na presença de forças de cisalhamento. Esta está associada à fusão do grânulo, e diferentemente da etapa anterior, a temperatura deste processo depende da quantidade de plastificante. O processo de desestruturação do amido pode ocorrer durante o processamento do mesmo em extrusoras ou misturadores intensivos [30]. O amido termoplástico contém cerca de 70 a 90% de amido, sendo o restante composto de plastificante e/ou aditivos degradáveis [33]. Embora o amido plastificado seja um material atraente e promissor, sua utilização como um material plástico puro é ainda limitada devido suas baixas propriedades mecânicas e susceptibilidade à água.

A vantagem na utilização de amido termoplástico segundo S. Godbole, S. Gote, M. Latkar, T. Chakrabart [34] é que o mesmo pode ser reprocessado a elevadas temperaturas não perdendo a flexibilidade, sendo que também pode ser deformado e distribuído durante o processo de mistura. Também os pesquisadores I. Koller e A. J. Owen [32] utilizando-se do sistema

(PHB/PHBV)/amido de milho granular mostraram que o efeito reforçante do mesmo é muito maior do que o do amido não tratado. Atribuíram tal fato a uma superfície mais rugosa, forma irregular e partículas dispersas de menor tamanho (maior área interfacial) em relação ao amido nativo.

A utilização do amido têm sido muito mencionada com polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis como: PHB, PLA, PCL, PE (Polietileno) [32, 34, 35-50], PVAI – poli(álcool vinílico), PVC – poli(cloreto de vinila) [6].

2.5 Madeira

A madeira é uma matéria-prima muito antiga sendo que atualmente, seu estudo e utilização estão crescendo. As árvores, fonte de madeira, constituem-se em vegetais superiores de grande complexidade fisiológica e anatômica, e pertencem à classe das Fanerógamas [51].

A madeira possui uma variedade de elementos químicos (Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio, elementos minerais (Cálcio, Potássio, Magnésio, entre outros)), os quais compõem a estrutura anisotrópica da mesma.

Um esquema ilustrativo da composição da madeira é mostrado na Figura 2.7.

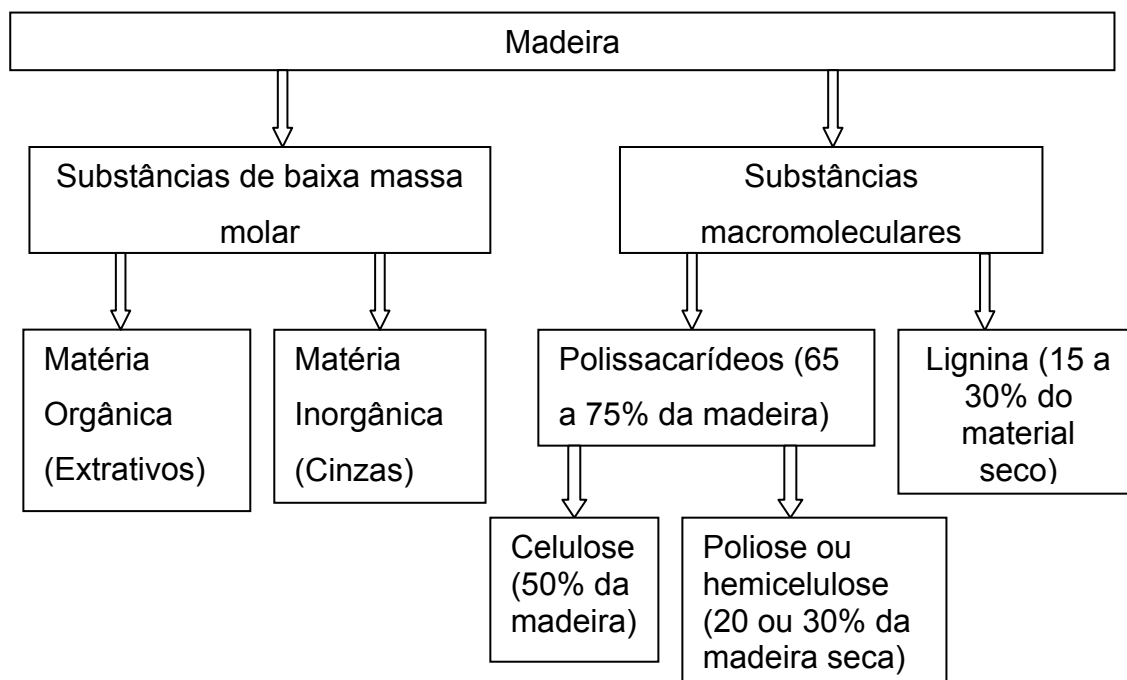


Figura 2.7 Esquema geral dos componentes químicos da madeira [52].

Destes componentes, a celulose, poliose e lignina encontram-se presentes em todas as madeiras, entretanto, as substâncias de baixa massa molar irão variar em tipo e quantidade de acordo com o tipo de madeira. A quantidade e proporção de poliose e lignina diferem em madeiras moles e duras, sendo que a celulose é um componente uniforme em todas as madeiras. Cerca de 65 a 75% da madeira é constituída de polissacarídeos.

2.5.1 Componentes da madeira

2.5.1.1 Celulose

Esta se constitui no principal componente estrutural dos vegetais, compondo cerca de 50% da madeira. É constituída por moléculas lineares, sendo também, como o amido, constituída de unidades repetitivas de D-

glicopirranose. Entretanto, para a celulose, estas unidades estão unidas por ligações β -1,4. Suas cadeias são alongadas com as unidades monoméricas dispostas em um plano [30, 51, 52]. Sua estrutura encontra-se ilustrada na Figura 2.8.

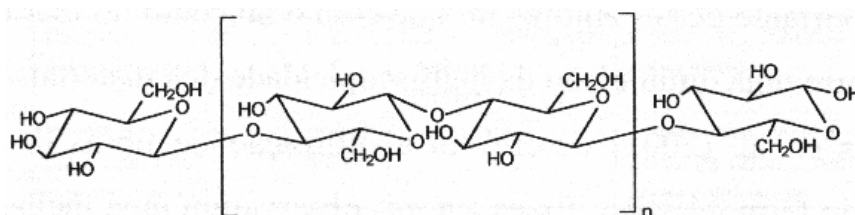


Figura 2.8 Representação estereo química da celulose [30].

As unidades repetitivas da celulose (celobiose) possuem um comprimento de 1,03nm. O esqueleto da mesma é organizado em fibrilas elementares (associações de moléculas de celulose com regiões ordenadas e desordenadas com diâmetro de 1,2 a 4,8nm), sendo que estas se unem em feixes maiores (diâmetro de 10 a 35nm) formando as microfibrilas [51].

A maior parte das fibras celulósicas é constituída por regiões cristalinas (do total de celulose cerca de 65% é cristalina). Tal fato aliado às associações intermoleculares via pontes de hidrogênio conferem à celulose alta resistência à tração e à solventes [30, 51, 52]. A massa molar da celulose varia bastante: 50.000 g/mol a 2,5 milhões g/mol, de acordo com a origem da mesma.

2.5.1.2 Poliose (hemicelulose)

A poliose pode ser considerada como uma matriz entre as fibrilas de celulose, atuando como um agente de acoplagem entre a celulose e a lignina. É este componente que irá propiciar flexibilidade às plantas. Correspondem a cerca de 20 ou 30% da madeira seca. As polioses diferem da celulose por

serem constituídas de vários açúcares e possuírem cadeias celulares mais curtas e ramificadas [51].

É importante mencionar que as madeiras em geral diferem não somente na quantidade de poliose, mas também na porcentagem de polioses individuais e composição destas. Os principais açúcares que compõem as polioses são: pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos [52].

2.5.1.3 Lignina

Esta irá conferir rigidez à parede celular interpenetrando as fibrilas. É o último componente a ser incorporado pelas paredes celulares [52].

Como a poliose, é um componente amorfo, correspondendo a cerca de 15 a 30% do material seco, de acordo com o tipo de vegetal. Está localizada nas paredes secundárias das células vegetais e nas lamelas médias (região entre as células). Quimicamente, tem-se um material constituído por um sistema aromático com unidades fenilpropânicas [30]. Possui uma estrutura bastante heterogênea e complexa a qual varia de vegetal para vegetal (não é constituída de ligações simples unindo os meros). Vários modelos são utilizados para ilustrar a molécula de lignina, conforme mostrado em [52].

Uma perfeita caracterização deste elemento é algo bastante complicado, pois pode ocorrer degradação das macromoléculas durante o isolamento, o comportamento das mesmas em solução ainda não é bem entendido, entre outros fatores [52].

2.5.1.4 Extrativos e cinzas

Estes compostos de baixa massa molar, embora presentes em pequena quantidade, podem exercer grande influência nas propriedades e processabilidade da madeira [51, 52].

Entre os principais extrativos pode-se mencionar: compostos aromáticos, terpenos, ácidos alifáticos, álcoois, entre outros. Estes variam em composição e quantidade de acordo com a localização geográfica da madeira e o tipo de madeira.

Já os materiais inorgânicos são determinados pelo teor de cinzas (queima a 600°C – 850°C), sendo que os principais são: potássio, cálcio, magnésio. A composição e quantidade desses materiais variam de acordo com as condições ambientais e a posição dentro da árvore. Para as madeiras provenientes da zona temperada, a quantidade de sais minerais varia de 0,2% a 0,5% sendo muito maior para madeiras tropicais [52].

2.5.1.5 Resíduos de madeira

Observando-se as principais características da madeira é importante mencionar que o rendimento do processo de conversão de toras de madeira em madeira serrada é de somente 50%, sendo os resíduos como costaneiras e cavacos maiores reaproveitados e o restante geralmente queimado ou descartado no ambiente. O aproveitamento dos resíduos no Brasil é baixo, sendo necessário pesquisas para otimização das aplicações dos mesmos. O pó de madeira, por exemplo, material a ser utilizado no presente trabalho, é obtido da serragem da madeira (resíduo), após o peneiramento e secagem da mesma [51]. Trata-se de um material utilizado como reforço para polímeros termoplásticos, pois apresenta baixa densidade, baixo custo, processabilidade

razoável, biodegradabilidade, sendo também proveniente de uma fonte renovável [53]. Estudos associados ao sistema PHB/pó de madeira e PHB/fibras naturais são reportados por Caraschi e Leão [53, 54].

2.6 Composições poliméricas

Através da utilização de blendas, síntese de novos materiais, copolimerização, utilização de reforços e cargas, é possível obter materiais com um balanço de propriedades, ou seja, materiais com outras características térmicas, mecânicas, de degradação, permeabilidade, etc, se comparados aos componentes puros.

É necessário observar que tanto para a obtenção de blendas como para a obtenção de compostos, a mistura faz-se presente, e torna-se importante definir a mesma. Esta é então definida como um processo que visa a redução de não uniformidades em concentração, temperatura, tamanho da fase dispersa, visando a homogeneização do sistema, sendo o controle deste processo de fundamental importância, influenciando na morfologia e propriedades do material obtido.

2.7 Blendas poliméricas

As blendas poliméricas são originadas da mistura física de 2 ou mais polímeros (homopolímeros ou copolímeros) sem que haja a ocorrência de um elevado grau de reação química entre eles, e tem como principal finalidade modificar as propriedades de um de seus componentes (resistência ao impacto, módulo de elasticidade, entre outras) e/ou reduzir custos [55].

2.7.1 Métodos de obtenção

Uma das técnicas para a obtenção de blendas, restrita a laboratórios, é denominada **solução**. Consiste primeiramente na dissolução de ambos os materiais em solventes adequados, preferencialmente o mesmo solvente, misturando-os na proporção desejada até que se obtenha uma mistura homogênea. A etapa seguinte consistirá na evaporação do solvente, que é mais facilmente obtida através da formação de um filme da blenda. Entretanto, deve-se observar que a presença de solventes residuais na blenda pode prejudicar suas propriedades mecânicas. Já na **mistura mecânica sob fusão**, método utilizado neste trabalho, o polímero é misturado no estado fundido ou amolecido (alta viscosidade) usualmente através de um processo de extrusão, sendo de grande importância encontrar um balanço entre as condições de processo para ambos os polímeros.

Há ainda uma outra técnica onde um sistema de reação química independente força a reticulação em ambas as fases, sendo que os reticulados se interpenetram sem que haja qualquer grau de reação química entre eles formando o **IPN** (reticulado polimérico interpenetrante). Quando apenas uma das fases apresenta reticulação tem-se o semi-IPN.

Não se pode deixar de citar alguns conceitos associados à miscibilidade e compatibilidade das blendas, uma vez que os mesmos dependem dos materiais utilizados, influenciando na morfologia e propriedades das mesmas, conforme referências [56, 57] .

2.7.2 Miscibilidade

A miscibilidade é um aspecto termodinâmico que representa o estado de mistura de polímeros, tal que os segmentos moleculares dos componentes

da blenda se misturam não havendo qualquer segregação entre eles, formando um sistema com uma única fase [56; 57].

$$\text{Um sistema é dito miscível se: } \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (2.1)$$

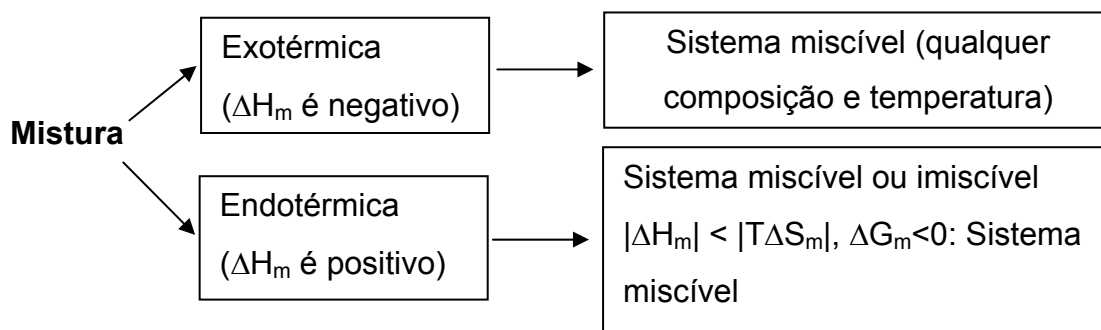
Onde:

ΔG_m : energia livre de mistura

ΔH_m : entalpia de mistura

ΔS_m : entropia de mistura

T: temperatura



Entretanto, o critério apresentado na equação 2.1 é uma condição necessária para o desenvolvimento da miscibilidade, porém não é suficiente. O critério de estabilidade de fases é satisfeito se [57]:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2} \right)_{T,P} \geq 0 \quad (2.2)$$

É importante ressaltar que a presença de interações específicas entre dois polímeros como pontes de hidrogênio, por exemplo, irá contribuir para a obtenção de um sistema miscível. Em um trabalho desenvolvido por L. Zhang, C. Xiong e X. Deng [58] para várias blendas poliméricas: PLA/PCL, PELA/PECL (poli(d,l-lactídeo) - co - poli(etileno glicol)/poli(ε-caprolactona) - co - poli(etileno glicol)), PHB/PLA, PHB/PELA, PHB/PCL, PHB/PECL foi possível observar que o sistema PHB bacterial e P[(D,L)-LA] mostrou-se imiscível por toda a faixa de composição estudada (o pico de fusão do PHB permaneceu a 175°C, e as duas T_{gs} observadas foram de 10 e 53°C respectivamente). Já o

sistema PHB/PELA, apresentou-se miscível, com somente uma T_g , de valor intermediário às T_{gs} dos componentes puros. Essa diferença, foi explicada em termos de interações entre os grupos carbonilas do PHB e o hidrogênio do grupo $-CH_2$ do PEG (poli(etileno glicol)) o que induziu à miscibilidade para o respectivo sistema.

Também, ao se fazer referência sobre a miscibilidade do sistema, deve-se mencionar a composição e a temperatura, pois sistemas mais complexos podem apresentar tanto a UCST (Temperatura crítica superior de solução) como a LCST (Temperatura crítica inferior de solução) [57].

O modelo mais simples para o tratamento do comportamento de fases para blendas foi desenvolvido por Flory e Huggins originalmente para o tratamento de soluções poliméricas. A contribuição entrópica da equação 2.1 (entropia de mistura) é aproximada por [57]:

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{v_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{v_B} \ln \phi_B \right] \quad (2.3)$$

Onde:

ΔS_m : entropia de mistura

R : constante dos gases

V_A, V_B : volume dos polímeros A e B respectivamente

ϕ_A, ϕ_B : fração volumétrica dos polímeros A e B na blenda

v_A, v_B : volume molar dos polímeros A e B

O volume molar (v_i) de um polímero está relacionado a sua massa molar e a densidade pela seguinte relação:

$$v_i = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (2.4)$$

Onde:

v_i : volume molar do polímero i

M_i : massa molar do polímero i

ρ_i : densidade do polímero i

Já a contribuição entálpica da relação 2.1 segue a seguinte relação [57]:

$$\Delta H_m = (V_A + V_B)B\phi_A\phi_B \quad (2.5)$$

Onde B corresponde a energia de interação para os segmentos dos dois componentes da blenda.

Pode-se perceber que o termo entálpico independe da massa molar dos polímeros utilizados, entretanto, o oposto ocorre para o termo entrópico como pode-se visualizar nas equações 2.3, 2.4 e 2.5. Assim, para uma mistura endotérmica ($B > 0$) a miscibilidade não é favorecida. Nesta situação o termo entrópico deve ser grande o bastante para que a energia livre de mistura seja negativa. Entretanto, conforme a massa molar aumenta, um estágio será alcançado onde o termo entálpico será maior que o entrópico fazendo com que ocorra a separação de fase ($\Delta G_m > 0$). Caso a mistura seja exotérmica ($B < 0$), o sistema obtido será miscível, mesmo para polímeros de alta massa molar [57].

Pode-se prever em uma blenda polimérica binária, que componente irá compor a fase contínua e a fase dispersa conhecendo-se a viscosidade dos componentes (η_i), assim como a fração volumétrica (ϕ_i) dos componentes na blenda através da relação 2.6 [55]:

$$\frac{\phi_1 \eta_2}{\phi_2 \eta_1} = C \quad (2.6)$$

Se:

$C > 1$, sistema onde a fase 1 é contínua

$C \approx 1$, sistema onde as 2 fases são co-contínuas

$C < 1$, sistema onde a fase 2 é contínua

2.7.3 Critérios para avaliar miscibilidade

Os principais critérios para avaliar miscibilidade são: termodinâmicos (métodos calorimétricos, cromatográficos), transparência (espalhamento de luz) e transições térmicas [55].

O critério de avaliação por transições térmicas por ser muito utilizado será brevemente descrito. Esta caracterização pode ser realizada via T_g (temperatura de transição vítrea) ou T_m (temperatura de fusão cristalina).

2.7.3.1 Avaliação via T_g

Uma blenda polimérica **imiscível** usualmente terá duas T_{gs} , as quais serão idênticas às T_{gs} dos componentes individuais. Caso o sistema seja **miscível**, a blenda apresentará uma única T_g com um valor intermediário às T_{gs} dos componentes individuais. Um sistema **parcialmente miscível** também possuirá duas T_{gs} , mas com valores compreendidos entre as T_{gs} dos componentes puros [56, 57].

Faz-se necessário ressaltar que esta técnica é de aplicação prática importante, desde que as transições vítreas de ambos os polímeros não sejam muito próximas, pois neste caso, não poderão ser adequadamente distinguidas. Também, polímeros altamente cristalinos podem ter a mudança de linha base da T_g reduzida tornando difícil detectar esta transição [57].

Várias equações são utilizadas na tentativa de relacionar a T_g de blendas miscíveis à composição, entre elas a equação de Fox [56].

$$\frac{1}{T_{g12}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (2.7)$$

Onde:

W_1 e W_2 : frações em peso dos componentes 1 e 2 na fase

T_{g1} e T_{g2} : temperatura de transição vítrea dos componentes individuais 1 e 2

T_{g12} : temperatura de transição vítrea da blenda

2.7.3.2 Avaliação via T_m

A temperatura de fusão cristalina (T_m) também fornece indícios sobre a miscibilidade do sistema. Quando a mistura de polímeros cristalinos e amorfos exibe miscibilidade no estado fundido, a T_m do componente cristalino é reduzida em relação à T_m do mesmo puro. Isto porque, a presença da segunda fase pode dificultar ou mesmo inibir a cristalização do componente cristalino. Assim, quando é possível observar uma depressão na T_m com a composição, tem-se um indício de miscibilidade no estado fundido [55; 57].

2.7.4 Compatibilidade

Compatibilidade, diferente de miscibilidade, se constitui em um termo mais tecnológico, associado às propriedades do sistema. Um sistema é dito compatível quando as propriedades finais do mesmo estão de acordo com os valores desejados.

No caso de blendas imiscíveis e incompatíveis, estas podem se tornar compatíveis através da adição de agentes compatibilizantes (copolímeros em bloco ou grafitizados) os quais irão contribuir para melhorar a interação interfacial entre os componentes da mesma, diminuindo a tensão interfacial e conseqüentemente melhorando o grau de dispersão dos componentes [57].

Assim, a compatibilização consiste na modificação das propriedades interfaciais dessas blendas poliméricas [56].

A tecnologia das blendas permite a obtenção de materiais com uma ampla faixa de propriedades e características. Alterando-se a composição do sistema, pode-se modificar, por exemplo, grau de cristalinidade, miscibilidade do sistema, morfologia, tamanho da fase dispersa, degradabilidade e conseqüentemente, pode-se obter materiais com propriedades diversas [56, 57].

Várias blendas empregando polímeros biodegradáveis têm sido citadas na literatura: PHB/PLA [58-64], PHB/poli(vinilfenol) [65], (PHB ou PLA)/PVAc - poli(acetato de vinila) [66, 67], (PHB ou PLA)/PCL [68-71], PHB/PVB - poli(vinil butiral) [72], PHB/poli(etileno glicol) [73]; PHB/PHB funcionalizados e PHB/PHB com baixa massa molar [74].

2.7.5 Blendas poliméricas PHB/PLA

Diversos estudos foram realizados para avaliar o efeito da composição e da massa molar de um dado componente sobre o comportamento do sistema PHB/PLA (comportamento térmico, mecânico e morfológico) [60, 61, 62, 63].

1995: E. Blümm e A. J. Owen [60], caracterizaram blendas de P[(D)-3HB] bacterial e P[(L)-LA] em relação à sua miscibilidade, fusão e cristalinidade através de filmes preparados pela mistura dos componentes e prensagem a várias composições (PHB/PLA: 0/100; 10/90; 25/75; 50/50; 75/25; 90/10; 100/0). Foram utilizados o PHB com \bar{M}_n : 222.000 g/mol e 2 tipos de PLA: de baixa massa molar (\bar{M}_n : 1.759 g/mol) e de alta massa molar (\bar{M}_n : 159.400 g/mol).

Os autores mostraram através de análise via microscopia ótica que o sistema PHB/(PLA com \bar{M}_n correspondente a 1.759 g/mol) foi miscível para

todas as composições estudadas. Entretanto a blenda PHB/(PLA com \bar{M}_n correspondente a 159.400 g/mol) apresentou uma estrutura bifásica no estado fundido.

Para cada composição estudada, foi avaliada também a T_m de cada componente da blenda, via microscopia ótica. A diminuição da T_m do PHB com o aumento do teor de PLA foi atribuída à menor espessura da lamela de PHB na presença do PLA, ou então à presença de PLA na estrutura cristalina do PHB, atuando como um defeito. Em contrapartida o aumento da T_m do PLA com o aumento do teor de PHB, indicou que o PHB co-cristalizou em certa extensão com o PLA. Estes dados são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Temperaturas de fusão para os esferulitos PHB/P[(L)-LA] [60].

| PHB (wt%) | 100 | 90 | 75 | 50 | 25 | 10 | 0 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PHB T_m (°C) | 178,7 | 177,7 | 176,4 | 171,7 | 170,0 | 166,6 | - |
| PLA T_m (°C) | - | - | - | 151,2 | 149,6 | 149,0 | 147,3 |

1997: Koyama e Doi [62], se dedicaram à avaliação do comportamento de blendas de P[(R)-3HB] - \bar{M}_w : 650.000 g/mol com P[(S)-LA], com as massas molares de P[(S)-LA] variadas (\bar{M}_w : 9.900 g/mol a 530.000 g/mol). Para cada blenda PHB/PLA, foram estudadas várias composições (100/0; 75/25; 50/50; 25/75; 0/100). A T_g do PHB puro foi de 4°C, ao passo que a T_g do PLA puro variou de 45 a 62°C com o aumento da massa molar do mesmo.

Foi verificado que as blendas PHB/PLA, contendo PLA com \bar{M}_w inferior a 18.000 g/mol eram miscíveis no estado fundido apresentando então um único valor de T_g e um único valor de T_c (temperatura de cristalização). Já as blendas com PLA de massa molar maior que 20.000 g/mol foram caracterizadas por 2 T_{gs} e 2 T_{cs} , caracterizando a imiscibilidade para esse sistema no estado fundido. Para os sistemas com PLA de massa molar entre 20.000 g/mol e 39.000 g/mol, apesar da imiscibilidade do sistema, pôde-se dizer que segmentos de PLA encontraram-se dispersos em PHB, pois para cada composição PHB/PLA, a T_g da fase rica em PHB aumentou levemente com o

teor de PLA. Para as blendas com PLA de \bar{M}_w variando entre 80.000 g/mol a 530.000 g/mol, a T_g e a T_c para cada sistema PHB/PLA variou de forma independente da composição, não sendo portanto possível se fazer as afirmações anteriormente mencionadas.

Os resultados mencionados foram confirmados com a construção do diagrama de equilíbrio de fases para o PLA, como pode ser visualizado na Figura 2.9. Observa-se que o sistema contendo PLA com \bar{M}_w de 530.000 g/mol irá apresentar uma estrutura bifásica no estado fundido por toda a faixa de composição estudada. Já para o sistema com PLA de \bar{M}_w correspondente a 20.000 g/mol a blenda formará uma única fase dependendo da composição.

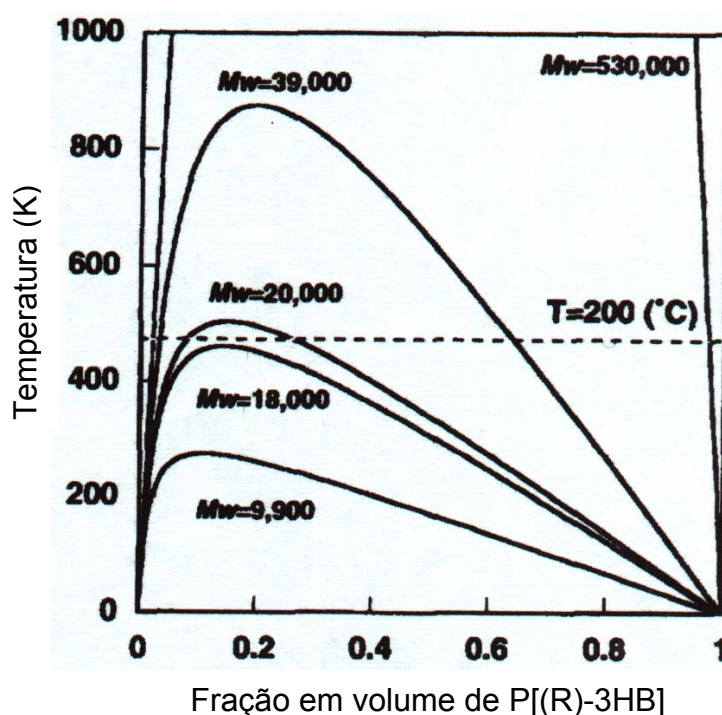


Figura 2.9 Curva “spinodal” para as blendas P[(R)-3HB] com P[(S)-LA] de vários pesos moleculares obtidas usando a equação de Flory-Huggins com a diferença no parâmetro de solubilidade ($\delta_1 - \delta_2$) de $0,34 \text{ (Jcm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ [62].

Assim, com este trabalho, os autores ressaltaram que a miscibilidade das blendas PHB/PLA é muito dependente da massa molar do PLA.

2000: I. Ohkoshi, H. Abe, Y. Doi [63] avaliaram a miscibilidade e estrutura no estado sólido de filmes de blendas de P[(S)-LA] ($\bar{M}_w = 680.000$ g/mol) e P[(R,S)-HB] atático, preparadas por solução e o comportamento das mesmas cristalizadas isotermicamente por 3 dias. Para este estudo, PHB de várias massas molares foram utilizados: $\bar{M}_w = 140.000$ g/mol (1), $\bar{M}_w = 21.000$ g/mol (2), $\bar{M}_w = 9.400$ g/mol (3).

As blendas PLA/PHB(1) mostraram-se imiscíveis no estado fundido (200°C) por toda a faixa de composição estudada (apresentaram 2 valores de T_g independentes da composição da blenda). Entretanto, as blendas PLA/PHB(3) mostraram-se miscíveis (um único valor de T_g) para as composições contendo até 50% de PHB(3). As blendas PLA/PHB(2) mostraram-se imiscíveis, sendo que a dispersão parcial do PHB em PLA foi verificada para blendas com até 15% de PHB(2) (diminuição da T_g do PLA com a adição de PHB(2)).

Quanto às morfologias esferulíticas obtidas para o PLA puro e para as blendas PLA/PHB(3) (75/25), os autores sugeriram que o PHB(3) atático, induziu à torsão das lamelas de PLA, levando à obtenção de uma morfologia tipo “banding”.

Um resultado interessante foi a observação de que a taxa de crescimento dos esferulitos de PLA, foi acelerada pela adição de até 50% de PHB(3) atático. Tal fato foi atribuído ao aumento na mobilidade das cadeias de PLA com a adição do PHB(3), pois a viscosidade do PHB(3) ($\bar{M}_w = 9.400$ g/mol) é muito menor que a do PLA ($\bar{M}_w = 680.000$ g/mol). Tem-se então neste trabalho o comportamento típico de um sistema, onde a adição de um dado componente auxiliou na cristalização do outro componente, diferente dos demais trabalhos analisados. Tal situação pode ser visualizada na Figura 2.10.

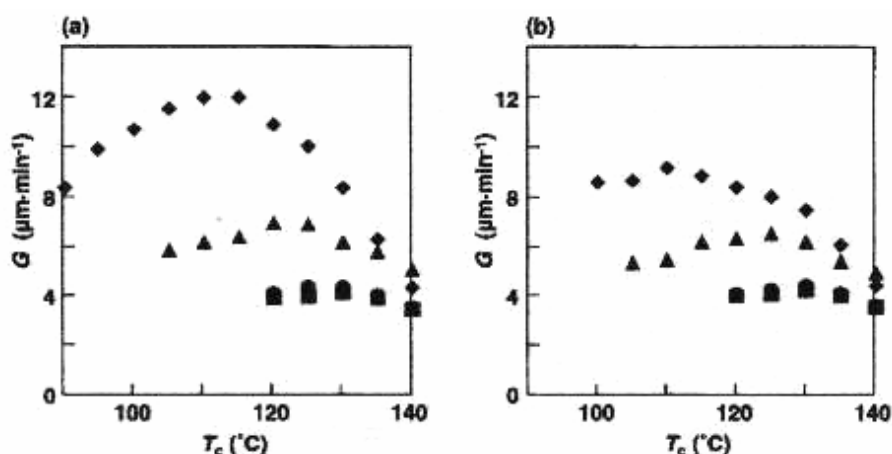


Figura 2.10 Taxa de crescimento radial dos esferulitos (G) de PLA em função da temperatura de cristalização (T_c) para: (a) blendas de PLA/PHB atático 50/50 e (b) blendas de PLA/PHB atático 75/25: (■)PLA, (●) PLA/PHB atático 1, (▲) PLA/PHB atático 2, (◆)PLA/PHB atático 3 [63].

Vale ressaltar que para os filmes das blendas cristalizadas isotermicamente por 3 dias, os autores realizaram um estudo das blendas PLA/PHB(3) miscíveis e avaliaram as características térmicas e a estrutura no estado sólido das mesmas. Os dados de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), sugeriram uma diminuição na espessura lamelar dos cristais de PLA com a adição de PHB(3) (a T_m do PLA diminuiu com a adição de PHB(3)), sendo tais resultados confirmados por SAXS (Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo). A análise via WAXD (Difração de Raio-X de Alto Ângulo) mostrou que o aumento do teor de PHB(3), levou a um aumento na cristalinidade do PLA.

A análise de DMTA para as blendas com 15% e 25% de PHB(3), cristalizadas a 120°C por 3 dias, mostraram que as mesmas apresentaram separação de fase parcial, na fase amorfa, diferente do que é mostrado no diagrama de equilíbrio (Figura 2.11) onde as blendas contendo de 0 a 25% de PHB(3), apresentariam uma única fase. Os autores obtiveram o teor de PLA na fase amorfa: 84%, 53%, 29% para blendas PLA/PHB(3) 95/5, 85/15, 75/25, respectivamente. Avaliando o resultado juntamente com o diagrama de equilíbrio de fases, atribuíram tal fato ao baixo teor de PLA nas blendas com

15% e 25% de PHB(3) para que houvesse a formação de uma fase homogênea a 120°C.

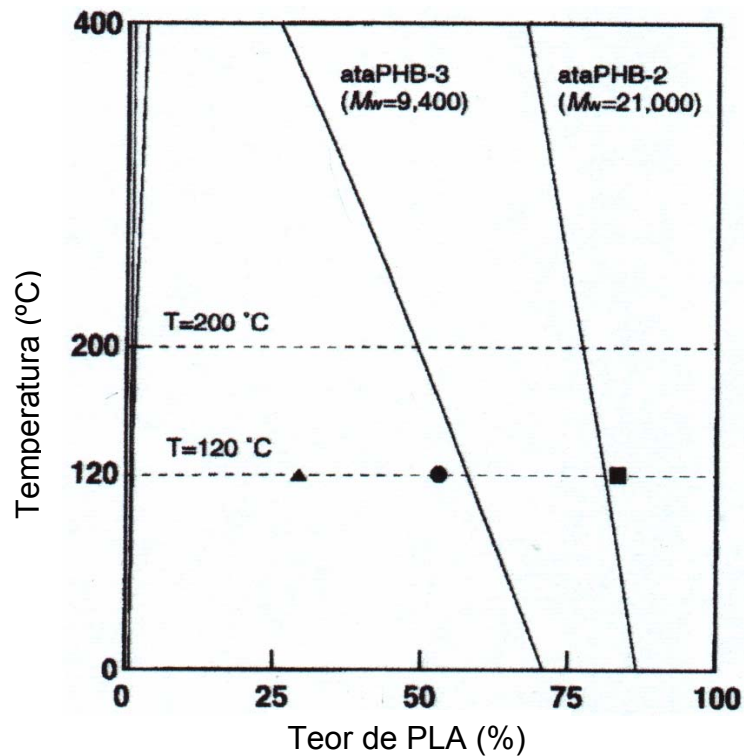


Figura 2.11 Curvas Spinodal para as blends binários de PLA com PHB(3) obtidos utilizando a equação de Flory-Huggins com a diferença no parâmetro de solubilidade de $0,58\text{ (J cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$. O teor de PLA na fase amorfa das amorfas cristalizadas isotermicamente por 3 dias: PLA/PHB(3) \rightarrow 95/5-w/w (■), 85/15-w/w (●), 75/25-w/w (▲) [63].

Mediante os estudos apresentados e os resultados obtidos pelos estudiosos, pode-se perceber a importância de vários fatores, os quais irão apresentar influência direta sobre as propriedades dos sistemas obtidos. Entre eles pode-se mencionar: presença de interações específicas entre os componentes, composição da blenda, massas molares dos componentes da blenda, viscosidade dos componentes, condições de processamento.

2.8 Dispersão de aditivos sólidos

Este processo está associado à incorporação de aditivos e desaglomeração dos mesmos, os quais podem ser incorporados à matriz polimérica na forma de partículas isoladas sem interação ou então como “clusters” (aglomerados) de partículas. Na primeira situação, o papel da mistura é apenas distribuir uniformemente essas partículas através da matriz. Já na segunda situação, os “clusters” (aglomerados) deverão ser quebrados em partículas isoladas, as quais devem ser distribuídas na matriz pelos mecanismos de mistura distributiva [75].

Os “clusters” podem ser classificados em 2 tipos de acordo com o tamanho das partículas e sua capacidade de interagir uma com a outra: sem coesão e com coesão [75]. Os “clusters” sem coesão são formados por partículas que não possuem interação umas com as outras ou partículas grandes (>1mm), sendo que a dispersão irá depender da deformação da matriz. Já os “clusters” com coesão são constituídos por partículas muito pequenas ou então partículas dispersas em um outro meio que não seja a matriz polimérica, as quais possuem interação umas com as outras. Neste caso a dispersão irá depender da tensão aplicada (taxa de deformação).

Entretanto, de uma forma geral, as forças atrativas não podem ser desprezadas. Nos “clusters” as forças de van der Waals mantêm as partículas unidas. Quanto menor o tamanho das partículas que compõem os “clusters”, mais difícil será a quebra dos aglomerados, pois maior será a área interfacial e maior será o efeito das forças atrativas.

Consequentemente pode-se dizer que a mistura dispersiva de aditivos sólidos advém de uma competição entre as forças hidrodinâmicas e as forças coesivas. Quando as primeiras superam as forças coesivas ocorre a dispersão do agregado. O processo de dispersão de aditivos sólidos consiste em dois mecanismos [76]:

- Erosão, o qual ocorre pela emissão de partículas a partir da superfície do aglomerado a baixas tensões de cisalhamento.

- Ruptura, onde há quebra abrupta dos aglomerados. Em geral, ocorre a altas tensões de cisalhamento, produzindo uma ampla distribuição de tamanho de fragmentos.

Vale ressaltar, que embora o processo de dispersão de aditivos pareça simples, é bastante complexo e depende de vários fatores, sendo que entre eles pode-se citar: tipo de fluxo (cisalhante, elongacional); tamanho da partícula que compõem o “cluster”; estrutura do aglomerado; interação do aglomerado com o meio [76].

É importante mencionar que existem vários modelos [76] utilizados para a descrição deste processo. A opção para a utilização de um dos modelos depende das informações sobre os vários parâmetros do sistema e das ferramentas computacionais disponíveis. Entretanto, nenhum dos modelos descreve todos os aspectos da dispersão, devido a complexidade envolvida no assunto.

Mediante tudo o que já foi exposto, pode-se perceber que não somente fatores termodinâmicos têm importância, mas também: geometria do equipamento de mistura; parâmetros materiais como densidade, viscosidade, tensão interfacial, forças atrativas para materiais sólidos; condições de operação como temperatura, velocidade de rotação da rosca, tempo de residência, entre outros, são muito importantes durante a fabricação de blendas e compostos. Esses fatores irão afetar diretamente o grau de mistura, morfologia do sistema e conseqüentemente as propriedades obtidas.

Em 1996, Zhang, Xiong e Deng [61], se propuseram a estudar blendas de PHB bacterial e P[(D,L)-LA] amorfo a várias composições, avaliando para uma dada composição da blenda, a influência do método de preparação sobre a miscibilidade.

As blendas, preparadas por solução, foram caracterizadas como imiscíveis na fase amorfa: apresentaram 2 valores de T_g praticamente constantes, a cristalinidade do PHB nas blendas mostrou-se constante ($\approx 55\%$), assim como a T_m do PHB ($\approx 175^\circ\text{C}$) para todas as composições estudadas. A análise morfológica foi caracterizada por um sistema com 2 fases (PLA foi a fase dispersa).

Para a composição PHB/PLA (40/60), os autores avaliaram o comportamento das blendas preparadas por 3 formas distintas: obtida por solução; obtida pela precipitação da solução de clorofórmio com metanol; preparada por fusão (4M). Avaliando a T_g e a T_m os autores chegaram à conclusão que a blenda 4M apresentou maior miscibilidade do que a preparada por solução. Explicaram tal fato pela transesterificação, que ocorreu durante a preparação das amostras a 190°C onde os copolímeros em bloco PHB/PLA formados “in situ”, atuaram como compatibilizante para o sistema, reduzindo a T_g e a T_m da blenda 4M. Pode-se notar através dos resultados obtidos neste trabalho que, conforme já mencionado anteriormente, não somente os fatores termodinâmicos são relevantes, mas também o método de preparação das blendas, condições de processo, irão influenciar no comportamento das mesmas.

2.8.1 Sistemas: PHB/amido e PLA/amido

Dentre os materiais naturais existentes, o amido e o pó de madeira têm sido amplamente utilizados como reforço ou carga de enchimento em polímeros sintéticos e biodegradáveis. Isto, visando modificar as propriedades e reduzir custos dos mesmos sem que percam a biodegradabilidade.

2001: H. Wang, X. Sun e P. Seib [36] avaliaram o comportamento de blendas PLA/amido de trigo na proporção 55/45 (w/w) variando o teor de 4,4'-difênil metano diisocianato (MDI): 0,25%; 0,5%; 1,0%; 2,0% e compararam os resultados obtidos para o PLA puro e a blenda PLA/amido sem MDI. Foi mostrado com este trabalho, a possibilidade de obtenção de um sistema PLA/amido com boas propriedades, utilizando-se para tal um agente de acoplagem (MDI).

O estudo da superfície de fratura via Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que: as blendas PLA/amido sem MDI apresentaram uma pobre adesão interfacial o oposto ocorrendo para o sistema PLA/amido com 0,5% de MDI. Em relação às propriedades mecânicas, as blendas com MDI mostraram maior resistência à tração e maior alongação na ruptura que as mesmas sem o MDI. As blendas com 0,5% de MDI apresentaram propriedades similares ao PLA puro, e aquelas com MDI acima de 0,5% não apresentaram mudança significativa nas propriedades. Tais resultados evidenciaram a atuação do MDI como um agente de acoplamento, sendo isto coerente, na medida em que o mesmo é reativo com grupos carbonilas e hidroxilas, formando ligações uretanas, unindo o PLA e o amido.

A análise via DMTA (Análise Térmica Dinâmico-Mecânica) mostrou que a blenda com 0,5% de MDI foi a que apresentou o maior módulo de armazenamento e maior rigidez e o PLA puro o menor módulo de armazenamento. Um resultado bastante interessante, e que ressaltou a rigidez da blenda com MDI, foi o de que mesmo o módulo de armazenamento diminuindo com a temperatura, o mesmo para alta temperatura (120°C), mostrou-se alto o bastante, similar ao da blenda sem MDI à temperatura ambiente.

Outra característica de grande importância analisada em relação às blendas foi a absorção de água. A absorção de água das blendas com e sem MDI mostrou-se superior à absorção de água do PLA puro. Este comportamento não foi alterado significativamente pela presença de MDI, indicando que o teor de amido, o qual é hidrofílico, é o fator de maior influência sobre a absorção de água.

Posteriormente (2002), os mesmos autores avaliaram o comportamento de PLA/amido de trigo com 0,5% de MDI, variando o teor de amido (20%, 30%, 45%, 50%, 60%) [37].

A resistência à tração das blendas a todos os níveis de amido foi próxima à resistência do PLA puro - 62,70 MPa (compatibilização causada pelo MDI), sendo que a blenda com 20% de amido foi a que apresentou a mais

baixa resistência à tração (58,25 MPa) e a com 45% de amido a mais alta (68,06 MPa).

A análise microestrutural mostrou que para cada blenda há um teor de MDI ideal. Aquelas com teor de amido inferior a 45% apresentaram uma fratura ocorrendo na interface PLA/amido, indicando a pouca molhabilidade do amido pela matriz PLA. Tal fato foi atribuído à depolimerização do PLA durante a mistura (4 minutos), pois tendo o PLA maior condutividade térmica que o amido, o tempo para esses sistemas alcançarem a temperatura estabelecida foi curto. Conseqüentemente, as cadeias curtas de PLA aumentaram o número de grupos hidroxilas e carbonilas competindo com os grupos hidroxilas do amido pelo MDI. Já a níveis de amido superior a 45% um tempo de mistura adicional foi necessário para que as blendas atingissem a temperatura estabelecida. Assim, menos PLA foi degradado, mas, a quantidade de MDI para intermediar o molhamento do amido foi insuficiente.

A análise de DMA mostrou que o valor do pico de amortecimento diminuiu com o aumento do teor de amido (maior rigidez da blenda em relação ao material puro). O módulo de armazenamento aumentou com o teor de amido para as blendas contendo entre 20% e 45%. Tal fato já não foi observado para as blendas contendo de 45% a 60% de amido.

Com estes trabalhos, os autores concluíram que a blenda PLA/amido (55/45) com 0,5% de MDI, entre todas as blendas estudadas, foi a que mostrou uma combinação ideal de propriedades.

2003: No trabalho [34], S. Godbole, S. Gote, M. Latkar, T. Chakrabart estudaram o comportamento térmico e mecânico de blendas de PHB e amido de batata obtidas por solução a várias composições (w/w) (10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0). O estudo teve como objetivo verificar a possibilidade de obtenção de um material totalmente biodegradável, apresentando as propriedades físicas desejadas a um baixo custo. Além das composições PHB/amido nativo, os pesquisadores também avaliaram as propriedades de blendas PHB/amido termoplástico (TS) para as composições (50/50, 70/30).

Em relação às propriedades mecânicas, o sistema PHB/amido termoplástico 70/30 foi o que apresentou a maior resistência à tração (31,45 MPa) se comparado ao mesmo sistema mas com amido natural (19,23 MPa) e ao PHB puro (18,29 MPa). As blendas com teores de amido superiores apresentaram uma significativa diminuição na resistência à tração.

A estabilidade térmica das blendas com amido natural variou de 203 a 223°C (para a blenda PHB/amido natural (70/30) esta foi correspondente a 217°C e para o PHB puro 223,3°C). É também importante ressaltar que para as blendas PHB/amido termoplástico (TS), a estabilidade térmica aumentou cerca de 30°C, sendo que a blenda 70/30 foi a que apresentou a maior estabilidade térmica (260,3°C). A análise da temperatura de fusão das blendas (165 a 168°C), indicou que não houve interação entre os dois polímeros.

Assim, foi concluído que a adição de amido em até 30% ao PHB, pode contribuir para a obtenção de um material de menor custo, sem prejudicar muito as propriedades do mesmo. Este sistema com 30% de amido, segundo o texto, poderia ser utilizado para o revestimento de papel ou caixa de papelão utilizadas para embalar alimentos.

2.8.2 Sistemas: PHB/pó de madeira e PHBV/pó de madeira

2000: J. C. Carashi e A. L. Leão estudaram sistemas PHB/pó de madeira, variando o teor de madeira de 0 a 40%, avaliando a influência do teor de madeira sobre as características dos sistemas, assim como a influência do tratamento corona (descarga de 7,5 kv por períodos de 2 horas) e álcali (pó de madeira tratado com solução de hidróxido de sódio 10%) em relação à adesão fibra/matriz, dada a sua importância para um bom reforçamento [53].

Em relação às propriedades mecânicas, o comportamento foi típico ao observado para sistemas carregados em geral, conforme a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Propriedades mecânicas dos compósitos PHB/pó de madeira com diferentes teores de pó de madeira e tratamentos [53].

| Pó de Madeira | Formulação (%) | σ (MPa) | E (GPa) | Elongação - ε (%) | Dureza Shore D |
|---------------|----------------|----------------|--------------|-------------------------------|----------------|
| Não Tratada | PHB puro | 27.82 (0.60) | 3.26 (0.074) | 1.88 (0.26) | 79.5 (0.35) |
| | 10% WF | 24.20 (0.73) | 4.14 (0.074) | 0.98 (0.07) | 80.0 (0.71) |
| | 20% WF | 22.17 (0.52) | 4.36 (0.238) | 0.99 (0.15) | 81.0 (0.71) |
| | 30% WF | 19.70 (0.38) | 4.64 (0.323) | 0.87 (0.15) | 81.0 (0.35) |
| | 40% WF | 17.94 (0.73) | 5.32 (0.461) | 0.67 (0.10) | 81.1 (0.74) |
| Tratada | | | | | |
| NaOH | 20% WF | 22.62 (0.64) | 4.48 (0.186) | 0.94 (0.10) | 81.0 (0.35) |
| Corona | 20% WF | 22.48 (0.54) | 4.37 (0.212) | 0.98 (0.21) | 80.0 (0.35) |

(): Desvio padrão

A resistência à tração (σ) diminuiu com o aumento do teor de pó de madeira, sendo tal fato atribuído à baixa adesão interfacial carga-matriz. O módulo de Young (E) aumentou e a elongação na ruptura (ε) diminuiu. A dureza do PHB não foi muito afetada pela incorporação da carga. Em relação aos compostos com pó de madeira tratado, percebeu-se que as propriedades mecânicas foram similares ao sistema não tratado, indicando que o tratamento não contribuiu para melhorar as mesmas.

Os autores concluíram com este trabalho que mesmo havendo uma diminuição nas propriedades do PHB com o pó de madeira, o mesmo se constitui em um bom material de enchimento para a produção de compósitos de baixo custo, devido às características típicas da madeira, que já foram mencionadas.

2001: J. C. Caraschi e A. L. Leão realizaram um estudo comparando as propriedades de PHB carregado com diferentes fibras naturais: amido de mandioca, pó de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, polpa celulósica obtida do bagaço da cana-de-açúcar (integral: BI e pré-hidrolisada: BIH), avaliando as

propriedades mecânicas (tração, flexão), absorção de água e estabilidade dimensional dos compósitos PHB/fibras naturais na proporção 70/30 [54].

As propriedades mecânicas obtidas são mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Propriedades em tração para o PHB puro e compósitos [54].

| Materiais | Fibra (%) | σ (MPa) | E (GPa) | ε (%) |
|--------------------------------------|-----------|----------------|--------------|-------------------|
| PHB | *** | 25.80 (0.94) | 2.64 (0.108) | 1.82 (0.17) |
| PHB/amido | 30 | 15.78 (0.63) | 2.86 (0.111) | 0.88 (0.21) |
| PHB/amido-20%/CaCO ₃ -10% | 20/10 | 20.65 (0.79) | 3.43 (0.152) | 1.24 (0.22) |
| PHB/madeira | 30 | 21.63 (0.34) | 4.49 (0.151) | 0.91 (0.09) |
| PHB/ bagaço BI | 30 | 21.78 (0.42) | 3.43 (0.191) | 1.10 (0.08) |
| PHB/polpa BI | 30 | 22.75 (0.31) | 4.33 (0.030) | 2.55 (0.41) |
| PHB/polpa BIH | 30 | 23.39 (0.27) | 4.10 (0.214) | 3.84 (0.34) |

(): Desvio padrão

Os compósitos com pó de madeira e bagaço de cana-de-açúcar obtiveram um leve decréscimo nas propriedades (resistência à tração e alongamento na ruptura) em relação ao PHB puro. Já os compósitos de PHB com polpa celulósica (integral e pré hidrolisada), apresentaram propriedades mecânicas superiores aos demais compósitos, embora ainda inferiores às propriedades do PHB puro. Os autores avaliaram que os compósitos de PHB reforçados com amido foram os que apresentaram propriedades mais baixas se comparados aos demais, sendo tal fato atribuído à incompatibilidade do amido com a matriz PHB. Em relação à dureza, o tipo de carga não foi tão influente. Todos os compósitos apresentaram alta estabilidade dimensional (variações nas dimensões da ordem de 0,5%).

Quanto às medidas de absorção de umidade após imersão por 24 horas e saturação, que no caso ocorreu depois de 8 semanas, verificou-se que a presença das fibras naturais afetou significativamente a absorção de água, sendo tal fato atribuído à natureza hidrofílica dos materiais utilizados como

reforço. Os resultados obtidos após a imersão durante 24 horas mostraram que pouca umidade foi absorvida (menos que 1%). Entretanto, os resultados de absorção de umidade após a saturação depois de 8 semanas, mostraram que esta variou de 4,7 a 7,8%, com exceção do PHB puro, o qual ainda apresentou um teor de umidade inferior a 1% (0,71%). De todos os compósitos analisados os que continham amido foram os que apresentaram a menor absorção após a saturação (PHB/amido- 4,71%, PHB/amido/CaCO₃ na proporção 70%, 20%, 10% - 4,33%). Através desta análise foi ressaltado que em ambientes úmidos os materiais compósitos poderão ter suas propriedades alteradas, o que pode ser benéfico em aplicações de curto prazo como embalagens e utensílios descartáveis em geral.

Assim, verificou-se a possibilidade de obtenção de compósitos de baixo custo com propriedades adequadas a algumas aplicações, observando que tal fato é possível, e ainda mais, que a presença das cargas irá contribuir para aumentar a taxa de degradação dos mesmos quando da exposição em ambientes úmidos.

Diante das avaliações e estudos realizados, já mencionados neste trabalho, é possível notar a ampla variação de materiais com propriedades e características diversas que podem ser obtidos.

3.0 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para este trabalho foram utilizados PHB, PLA, amido, pó de madeira, palha de arroz e fibra de bagaço de cana de açúcar.

O PHB (lote FE-63PN) foi fabricado pela PHB Industrial S/A, sendo preparado a partir da fermentação da sacarose (obtida através da cana de açúcar) por bactérias do tipo “Alcaligenes Eutrophus”. O PLA utilizado neste trabalho foi também fornecido pela PHB Industrial e fabricado pela Mitsubishi Chemical Co.

Quanto aos materiais utilizados como carga tem-se o pó de madeira fornecido pela Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda e os amidos pela Corn Products Brasil.

As especificações do pó de madeira (PM) e dos amidos obtidas através dos fornecedores, encontram-se respectivamente nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 Especificações referentes ao pó de madeira (PM) da Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda [77].

| Propriedade | Valor |
|-----------------------------------------------------|--------|
| Teor máximo de umidade (%) | 7 |
| Densidade aparente – DIN 53466 (g/cm ³) | 0,2504 |
| Teor de cinzas – 600°C | 0,34 |
| Teor de Silício – SiO ₂ (%) | <0,03 |
| pH do extrato (água 6,2) | 5,00 |

Tabela 3.2 Especificações gerais referentes aos amidos Faramil 6, Faramil OL e Penetrose 80, da Corn Products Brasil [78].

| Propriedade/Característica | Especificação |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Origem | Amidos de milho, com grau alimentício, obtidos através de tecnologia de industrialização de milho por via úmida |
| Proporção da mistura dos dois polissacarídeos que formam o amido | 25% de amilose (amido solúvel) 75% de amilopectina |
| pH | 4,5 – 5,5 |
| Umidade (%) | 5 - 7 |
| Aspecto | pó |

A Fibra de bagaço de cana de açúcar foi fornecida pela Edra Eco Sistemas Ltda, sendo atualmente produzida em escala de laboratório, com tecnologia suíça desenvolvida pela empresa Bagasse Biorefining AG.

Na Edra Eco Sistemas Ltda as fibras secas passam por desfibrilação, desmedulação e corte, possuindo uma faixa de tamanhos entre 4mm e 12mm.

A palha de arroz foi cedida pela PHB Industrial S/A e não foi possível obter informações sobre sua origem e sobre as suas especificações.

Foi realizado um breve estudo no reômetro de torque Haake, para avaliar o efeito da introdução de um agente dispersante para os sistemas PHB/pó de madeira. Utilizou-se para tal, do Struktol TPW0012 (lote:06) fornecido pela Parabor Ltda.

3.2 Métodos

3.2.1 Análise de distribuição do tamanho de partícula do pó de madeira

Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

Foi utilizado o equipamento Mastersize Malvern Microplus MAF 5001, sendo seu princípio de funcionamento baseado na difração de laser. A faixa de sensibilidade deste, varia de 0,5 a 2000 micras. O equipamento Malvern mede o volume da partícula, utilizando este volume para determinar o seu tamanho.

Também se utilizou o APS (Aerodynamic Particle Sizer) cuja faixa de sensibilidade varia de 0,5 a 20 micras. Esta técnica baseia-se na medida de tamanho de partícula aerodinâmico.

3.2.2 Peletização do PHB

O PHB foi fornecido em pó, sendo então peletizado para posterior extrusão das blendas e compostos. Utilizou-se uma extrusora de bancada dupla rosca da B&P Process Equipment and Systems do tipo MP-19TC 25:1. As condições para a peletização do PHB estão na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Condições para a peletização do PHB.

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|-------------------------|
| Vazão no funil de alimentação (kg/h) | 2,0 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 125, 141, 152, 142, 153 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 125, 141, 150, 141, 153 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 140 |
| Torque (%) | 75 a 80% |

3.2.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A análise da distribuição de massa molar do PHB foi realizada pela empresa Tosoh Corporation, a 40°C, utilizando clorofórmio como solvente e um equipamento de SEC empregando detector de índice de refração.

Para o PLA, a análise por SEC foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar/UNESP). Para a obtenção da curva de calibração utilizou-se 15 padrões de Poliestireno. Esta análise foi realizada em um Cromatógrafo Líquido Waters, modelo 150C, sendo a amostra de PLA solubilizada a 140°C em 1,2,4 Triclorobenzeno (grau HPLC), com antioxidante Irganox 1010, utilizando-se as condições mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Condições de análise (distribuição de massa molar) do PLA.

| Condições | Valor |
|-------------------------------------|------------------------|
| Concentração da amostra (%) | 0,2 (m/V) |
| Volume de Injeção (μL) | 200 |
| Vazão (mL/min) | 1 |
| Temperatura (°C) | 140 |
| Colunas (Waters) | HT-3, HT-4, HT-5, HT-6 |
| Detector | Refratômetro |

3.2.4 Análises reológicas

3.2.4.1 Reometria de torque

Ensaio de reometria de torque foram realizados em Reômetro Haake, com câmara Rheomix 610p, utilizando-se do reômetro PolyLab System 9000.

Este ensaio foi realizado para o PHB puro (em pó e peletizado) e para os sistemas PHB com pó de madeira, na proporção de 30% e 40% de pó de madeira. Avaliou-se também, para estes sistemas carregados, a influência da introdução de 1% de Struktol (agente dispersante) sobre o torque, para um determinado tempo de mistura. As condições de ensaio são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Condições do ensaio de reometria de torque.

| Condições | Valor |
|-----------------------------|-------|
| Temperatura (°C) | 180 |
| Velocidade de rotação (rpm) | 60 |
| Tempo de mistura (min) | 10 |

Para os sistemas PHB/pó de madeira inicialmente o PHB foi adicionado na câmara de ensaio, e posteriormente, após a fusão do mesmo (cerca de 1,8 minutos) o pó de madeira. Este mesmo sistema de análise foi utilizado para os sistemas PHB/pó de madeira + Struktol.

3.2.4.2 Reometria capilar

Foi utilizado o Reômetro capilar Instron, modelo 4467, para verificar o comportamento reológico do PHB e do PLA. Os ensaios foram realizados a duas temperaturas distintas (180 e 190°C). Para cada temperatura de ensaio utilizou-se tanto o PHB como o PLA secos a 70°C por 3 dias em estufa com circulação de ar.

Foi utilizado o capilar de comprimento (L) 1,0047 in, diâmetro (D) de 0,03 in, com L/D correspondente a 33,49. Foram realizadas medidas para 12 taxas de cisalhamento distintas que variaram de $60s^{-1}$ a aproximadamente $7000s^{-1}$, sendo que ao final do ensaio, com o material que restou no barril

repetiu-se a análise para as taxas de 60 e 200s⁻¹. O perfil de velocidades foi escolhido de forma a cobrir a faixa de taxa de cisalhamento presente nos processos de extrusão e injeção.

3.2.5 Extrusão das blendas poliméricas e dos compostos poliméricos

Os materiais PHB, PLA, pó de madeira foram previamente secos em estufa com circulação de ar a uma temperatura de aproximadamente 50°C. O processamento destes compostos foi efetuado em uma Extrusora dupla rosca co-rotacional Werner-Pfleiderer ZSK 30. Utilizou-se para tal, uma rosca de baixo cisalhamento e média capacidade distributiva com o perfil mostrado no Anexo A.

Nas Tabelas 3.6 a 3.11 encontram-se as condições de processamento para os diversos sistemas em estudo.

Tabela 3.6 Condições de extrusão para a blenda PHB/PLA (75/25).

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|------------------------------|
| Vazão (kg/h) | 6,5 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 152, 154, 164, 164, 154, 150 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 151, 154, 164, 164, 154, 149 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 148-150 |
| Torque (%) | 53-64 |
| Pressão do cabeçote (psi) | 370 a 440 |
| Temperatura do fundido (°C) | 154 |

Tabela 3.7 Condições de extrusão para a blenda PHB/PLA (50/50).

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|------------------------------|
| Vazão (kg/h) | 6,5 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 152, 154, 164, 164, 154, 150 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 151, 154, 164, 164, 154, 150 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 148-150 |
| Torque (%) | 57-62 |
| Pressão do cabeçote (psi) | 380 a 460 |
| Temperatura do fundido (°C) | 155 |

Tabela 3.8 Condições de extrusão para o sistema PHB/PM (60/40).

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|------------------------------|
| Vazão (kg/h) | 5,0 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 152, 172, 158, 158, 156, 154 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 153, 172, 152, 157, 156, 154 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 200-201 |
| Torque (%) | 43-50 |
| Pressão do cabeçote (psi) | 290 a 370 |
| Temperatura do fundido (°C) | 162 |

Tabela 3.9 Condições de extrusão para o sistema PHB/PM (70/30).

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|------------------------------|
| Vazão (kg/h) | 6,0 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 152, 170, 156, 156, 154, 152 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 150, 171, 157, 156, 154, 152 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 200 |
| Torque (%) | 45-51 |
| Pressão do cabeçote (psi) | 320 a 390 |
| Temperatura do fundido (°C) | 160 |

Tabela 3.10 Condições de extrusão para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30).

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|------------------------------|
| Vazão (kg/h) | 6,0 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 142, 170, 158, 158, 158, 160 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 139, 170, 158, 158, 158, 160 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 200-201 |
| Torque (%) | 49-56 |
| Pressão do cabeçote (psi) | 290 a 360 |
| Temperatura do fundido (°C) | 168 |

Tabela 3.11 Condições de extrusão para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30).

| Condições | Valores |
|-----------------------------------------|------------------------------|
| Vazão (kg/h) | 6,0 |
| Perfil de temperatura estabelecido (°C) | 142, 170, 158, 158, 158, 160 |
| Perfil de temperatura real (°C) | 140, 170, 158, 159, 158, 160 |
| Velocidade da rosca (rpm) | 200-201 |
| Torque (%) | 53-62 |
| Pressão do cabeçote (psi) | 360 a 440 |
| Temperatura do fundido (°C) | 169 |

3.2.6 Injeção das blendas poliméricas e dos compostos poliméricos

A injeção dos materiais extrudados foi realizada após a secagem dos mesmos em estufa com circulação de ar a aproximadamente 50°C. Foi utilizada a injetora Arburg All Rounder modelo 270V 300-120, com um molde para a injeção de corpos de prova de tração e impacto Izod segundo a norma ASTM D-638 [79] e D-256 [80], respectivamente.

As condições de injeção dos sistemas em estudo encontram-se nas Tabelas 3.12 a 3.17. Estas condições foram determinadas de acordo com a processabilidade dos sistemas em estudo. Vale mencionar que para a blenda PHB/PLA 75/25 a injeção de corpos de prova foi realizada a duas vazões de injeção distintas ($30 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $6 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Tabela 3.12 Condições de injeção para a blenda PHB/PLA (75/25).

| Condições | Valores | |
|----------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Perfil médio de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 155/160/175/175/170 | 155/160/175/175/170 |
| Vazão de injeção (cm^3/s) | 30 | 6,0 |
| Pressão de injeção (bar) | 620 | 527 |
| Velocidade de injeção (cm/s) | 20 | 20 |
| Pressão de recalque (bar) | 560 | 560 |
| Tempo de recalque (s) | 12 | 12 |
| Tempo de resfriamento (s) | 48 | 48 |
| Temperatura do molde ($^{\circ}\text{C}$) | 40 | 40 |

Tabela 3.13 Condições de injeção para a blenda PHB/PLA (50/50).

| Condições | Valores |
|----------------------------------------------------|---------------------|
| Perfil médio de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 155/160/175/175/170 |
| Vazão de injeção (cm^3/s) | 20 |
| Pressão de injeção (bar) | 620 |
| Velocidade de injeção (cm/s) | 20 |
| Pressão de recalque (bar) | 560 |
| Tempo de recalque (s) | 12 |
| Tempo de resfriamento (s) | 48 |
| Temperatura do molde ($^{\circ}\text{C}$) | 40 |

Tabela 3.14 Condições de injeção para o sistema PHB/PM (60/40).

| Condições | Valores |
|---------------------------------------|---------------------|
| Perfil médio de temperatura (°C) | 155/160/175/175/170 |
| Vazão de injeção (cm ³ /s) | 30 |
| Pressão de injeção (bar) | 620 |
| Velocidade de injeção (cm/s) | 20 |
| Pressão de recalque (bar) | 540 |
| Tempo de recalque (s) | 12 |
| Tempo de resfriamento (s) | 32 |
| Temperatura do molde (°C) | 40 |

Tabela 3.15 Condições de injeção para o sistema PHB/PM (70/30).

| Condições | Valores |
|---------------------------------------|---------------------|
| Perfil médio de temperatura (°C) | 155/160/175/175/170 |
| Vazão de injeção (cm ³ /s) | 20 |
| Pressão de injeção (bar) | 580 |
| Velocidade de injeção (cm/s) | 20 |
| Pressão de recalque (bar) | 420 |
| Tempo de recalque (s) | 12 |
| Tempo de resfriamento (s) | 32 |
| Temperatura do molde (°C) | 40 |

Tabela 3.16 Condições de injeção para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30).

| Condições | Valores |
|---------------------------------------|---------------------|
| Perfil médio de temperatura (°C) | 155/160/175/175/170 |
| Vazão de injeção (cm ³ /s) | 20 |
| Pressão de injeção (bar) | 650 |
| Velocidade de injeção (cm/s) | 20 |
| Pressão de recalque (bar) | 490 |
| Tempo de recalque (s) | 12 |
| Tempo de resfriamento (s) | 32 |
| Temperatura do molde (°C) | 40 |

Tabela 3.17 Condições de injeção para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30).

| Condições | Valores |
|---------------------------------------|---------------------|
| Perfil médio de temperatura (°C) | 155/160/175/175/170 |
| Vazão de injeção (cm ³ /s) | 20 |
| Pressão de injeção (bar) | 650 |
| Velocidade de injeção (cm/s) | 20 |
| Pressão de recalque (bar) | 490 |
| Tempo de recalque (s) | 12 |
| Tempo de resfriamento (s) | 32 |
| Temperatura do molde (°C) | 40 |

É importante mencionar que para as caracterizações mecânicas, térmicas e reológicas dos materiais extrudados/injetados aguarda-se um tempo mínimo de 72 horas após o processo de extrusão/injeção para a estabilização do PHB, pois, como se sabe, o mesmo exibe um processo de cristalização secundária, espontâneo na temperatura ambiente. Embora a blenda PHB/PLA 75/25 tenha sido injetada em duas condições distintas e caracterizada em ambas as condições, comparações foram realizadas em relação à blenda injetada a uma vazão de 30 cm³/s, devido a similaridade entre estas condições de injeção e demais sistemas.

3.2.7 Índice de Fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez foram efetuadas em um aparelho da DSM modelo MI-1 nas condições sugeridas pela norma ASTM D-1238 [81] para os polietilenos. O resultado de cada corrida foi obtido a partir da média do índice de fluidez de 3 cortes.

As condições utilizadas encontram-se na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 Condições utilizadas para a medida do índice de fluidez.

| Sistema | Temperatura (°C) | Carga (Kg) | Tempo de corte (s) |
|------------------------------|------------------|------------|--------------------|
| PHB | 190 | 2,16 | 10 |
| PLA | 190 | 2,16 | 15 |
| PHB/PLA (75/25) | 190 | 2,16 | 15 |
| PHB/PLA (50/50) | 190 | 2,16 | 15 |
| PHB/PM (60/40) | 190 | 2,16 | 10 |
| PHB/PM (70/30) | 190 | 2,16 | 10 |
| PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) | 190 | 2,16 | 10 |
| PHB/PLA/PM (35/35/30) | 190 | 2,16 | 10 |

3.2.8 Análises térmicas

3.2.8.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram efetuadas utilizando-se o aparelho da TA QS100. Esta análise foi realizada para os materiais puros (PHB, PLA) e para as blendas e compostos em estudo: PHB/PLA (75/25), PHB/PLA (50/50), PHB/PM

(60/40); PHB/PM (70/30); PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30); PHB/PLA/PM (35/35/30). Para as blendas e compostos esta análise foi realizada com os pellets extrudados e também com filmes finos obtidos a partir de corpos de prova injetados para posterior comparação. Estes filmes finos foram obtidos utilizando-se o micrótomo.

Para o PHB e o PLA realizou-se uma corrida com 3 etapas: aquecimento, resfriamento e aquecimento, sendo que para o PHB realizou-se a análise tanto para o material em pó, como fornecido, como para o PHB peletizado. Para as blendas e compostos foi realizado apenas o aquecimento de -30 a 200°C. Para todas as corridas efetuadas, a taxa de aquecimento/resfriamento foi de 10°C/minuto.

As condições utilizadas para o PHB e para o PLA encontram-se na Tabela 3.19.

Tabela 3.19 Condições de análise para o PHB e PLA via DSC.

| Material | 1º aquecimento | Isoterma | Resfriamento | 2º aquecimento |
|----------|----------------|-----------|--------------|----------------|
| PHB | -30 a 200 °C | 3 minutos | 200 a -30°C | -30 a 200°C |
| PLA | 30 a 200 °C | 3 minutos | 200 a 30°C | 30 a 200°C |

3.2.8.2 Termogravimetria (TG)

Esta análise foi realizada para a caracterização dos materiais puros (PHB, PLA, pó de madeira), em relação à eficácia do tempo de secagem:

- 24 horas para o PHB e PLA em estufa com circulação de ar a $\approx 50^{\circ}\text{C}$
- 24 h, 48 h e 72 horas para o pó de madeira em estufa com circulação de ar a $\approx 50^{\circ}\text{C}$
- 72 horas em estufa com circulação de ar a aproximadamente 70°C para o pó de madeira

Esta técnica foi também utilizada para a realização de uma análise quantitativa para as blendas e compostos, comparando estes valores com os valores nominais.

Esta análise foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar/UNESP) com o equipamento TGA 2950 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/minutos em uma atmosfera inerte.

3.2.8.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A caracterização por DMTA foi realizada no equipamento PL da Thermal Sciences no modo flexão, segundo a norma ASTM D 5023 [83]. Isto foi feito para avaliar o comportamento dinâmico-mecânico dos materiais em estudo (PHB, PLA, blendas e compostos) e posterior comparação entre os dados obtidos.

Na Tabela 3.20 encontram-se as condições de realização do experimento.

Tabela 3.20 Condições de ensaio utilizando o DMTA.

| | |
|------------------------------|--------------------|
| Faixa de Temperatura (°C) | (-50) a (130 -150) |
| Frequência (Hz) | 1 |
| Taxa de aquecimento (°C/min) | 2 |

Dados referentes ao princípio da técnica, interpretação a nível molecular, etc encontram-se em Murayama [84].

3.2.9 Ensaios físico-mecânicos

3.2.9.1 Ensaio Tensão/Deformação por tração

Este ensaio foi realizado utilizando-se a Máquina Universal de ensaios Instron, modelo 5569, segundo a norma ASTM D-638 [79], com a distância entre garras l_0 correspondente a 115 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min, célula de carga de 50kN.

Os corpos de prova, segundo a norma, apresentam as seguintes dimensões:

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------------------|
| Comprimento (mm): 165 | Largura da seção estreita (mm): $13,0 \pm 0,5$ |
| Comprimento útil (mm): $57,0 \pm 0,5$ | Espessura (mm): $3,28 \pm 0,04$ |

O número de amostras testadas por composição variou de 5 a 8 corpos de prova.

3.2.9.2 Ensaio de impacto Izod, com entalhe

O ensaio de impacto Izod foi realizado em uma Máquina de impacto Ceast code 6545/000 modelo RESIL com um martelo de 2J seguindo a norma ASTM D-256 [80]. Para cada composição, este ensaio foi realizado com 8 corpos de prova, sendo, que o valor de resistência ao impacto foi tomado pela média da resistência do total de amostras ensaiadas.

Os corpos de prova, na forma de barras retangulares, segundo a norma, apresentam as dimensões:

Comprimento (mm): $61,9 \pm 2,3$

Largura (mm): $12,70 \pm 0,15$

Espessura (mm): $3,25 \pm 0,03$

3.2.9.3 Temperatura de distorção ao calor (HDT)

Este ensaio foi realizado utilizando-se o HDT-CEAST modelo HDT6VICAT P/N 6911.000, seguindo a norma ASTM D 648 [82]. A taxa de aquecimento utilizada para todos os sistemas em estudo foi de 120°C/hora e a tensão aplicada foi de 0,45 MPa. Entretanto, para o PHB, este ensaio foi realizado utilizando-se duas tensões distintas: 0,45 MPa e 1,8 MPa.

3.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram feitas micrografias do pó de madeira utilizando-se do Microscópio Eletrônico FEG XL 30, para que fosse possível a observação estrutural do mesmo. Também foi analisada a microestrutura da blenda PHB/PLA (75/25) e do sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) utilizando-se do Microscópio Eletrônico Leica, modelo Stereoscan 440. A análise da blenda e do composto foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar/UNESP), utilizando-se para tal amostras retiradas dos corpos de prova do ensaio de tração. A fratura criogênica foi feita em duas direções: na direção do fluxo e na direção perpendicular ao fluxo.

Avaliou-se tanto a superfície de fratura do ensaio mecânico, buscando caracterizar o tipo de falha, assim como a superfície de fratura criogênica, observando aspectos morfológicos gerais. Para o sistema PHB com pó de madeira buscou-se avaliar a interface (adesão) fibra/matriz.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos através de caracterizações físico-mecânicas, térmicas, químicas e morfológicas para os polímeros puros (PHB e PLA), pó de madeira, blendas e compostos serão apresentados neste capítulo. Através das diversas técnicas utilizadas, buscou-se correlacionar as propriedades obtidas com a composição (blendas e compostos), tipo de carga utilizada (pó de madeira, amido, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar) e estrutura dos sistemas em estudo.

4.1 Caracterização do PHB

Na Tabela 4.1, tem-se os dados referentes às características físicas e químicas do PHB (lote 63 PN).

Tabela 4.1 Características químicas e físicas do PHB.

| Características | Valores |
|--------------------------------------------------------------|-------------|
| Massa molar ponderal média - \overline{M}_w (g/mol) | 349.555 (*) |
| Polidispersividade - $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ | 3,8 (*) |
| Fração de baixa massa molar (%) | 15,45 |
| Solvente residual (mg/kg) | 29,70 |
| Umidade – água (%) | 0,57 |
| PHB (%) | 98,40 |
| PHBV (%) | 1,00 |
| Teor de Cinzas (%) | 0,12 |
| Pureza em base úmida (%) | 99,31 |
| Pureza em base seca (%) | 99,88 |

(*) Fornecido pela PHB Industrial S/A

Pode-se observar que o PHB (lote 63 PN) apresenta uma massa molar ponderal média elevada (349.555 g/mol) e uma fração de baixa massa molar alta, sendo que esta é uma característica que merece atenção, pois, pode afetar o comportamento de degradação termooxidativa e as propriedades físicas e mecânicas deste material. Por outro lado, no processamento por extrusão, a fração de baixa massa molar pode atuar como auxiliar de processamento para o PHB.

Quanto ao nível de umidade notou-se que este, se encontra um pouco acima do nível recomendado para polímeros similares (max 0,50%), sendo que esta característica deve ser levada em consideração, pois durante o processamento do material, a presença de umidade, poderá influenciar no comportamento de degradação hidrolítica. Portanto, a secagem pré-processamento para remoção da água absorvida é obrigatória, deixando a porcentagem de água residual sempre inferior a 0,5%.

O teor de PHB homopolímero é elevado, visto que é baixa a fração de copolímero presente (1%). Nesta situação, esta fração de copolímero não contribuirá para diminuir a temperatura de fusão do PHB, pois mediante o que já foi discutido por Yamaguchi [24], a T_m do PHB apenas será diminuída se o comonômero estiver distribuído homogeneamente nas cadeias do mesmo.

Quanto ao teor de cinzas, tem-se que este se encontra com um valor mínimo acima do estipulado (max 0,1%). A análise de teor de cinzas é importante, pois a presença de determinados elementos acima de um dado valor, pode atuar como catalisador de reações de degradação, aumentando a velocidade de decomposição de peróxidos.

De um modo geral, tem-se através dos dados apresentados na Tabela 4.1 e da discussão realizada, que apesar do PHB apresentar pequenas diferenças entre os números obtidos e os desejados, este se apresenta com boas características para ser utilizado.

4.2 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (GPC) do PLA

A curva de distribuição de massa molar do PLA pode ser observada na Figura 4.1. Analisando esta Figura em conjunto com os resultados obtidos na Tabela 4.2, observou-se que a polidispersividade do PLA pode ser considerada pequena, isto é, o polímero apresenta uma distribuição de massa molar estreita.

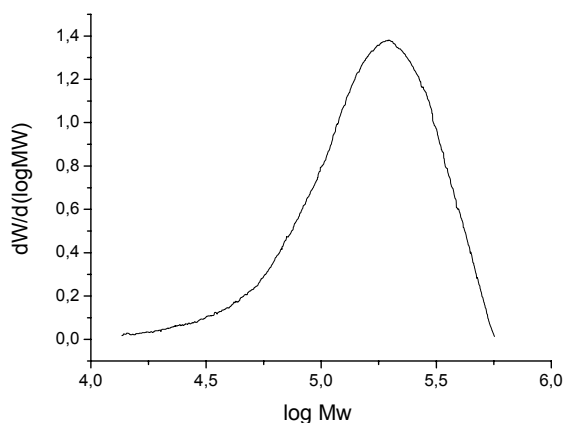


Figura 4.1 Curva de distribuição de massa molar do PLA.

Tabela 4.2 Resultados de massas molares obtidos via GPC para o PLA.

| Amostra | M_n (g/mol) | MP (g/mol) | M_w (g/mol) | M_z (g/mol) | M_z/M_w | Polidispersividade |
|---------|------------------|---------------|------------------|------------------|-----------|--------------------|
| PLA | 100.533 | 173.997 | 167.107 | 230.129 | 1,3771 | 1,66 |

Este material possui uma massa molar equivalente à de um polímero comercial normal, embora, bastante inferior à do PHB, como se pode observar comparando este resultado (Tabela 4.2) com a Tabela 4.1. Isto se deve basicamente às diferenças no processo de obtenção de ambos os materiais e às características intrínsecas de cada polímero.

4.3 Pó de madeira

A caracterização do pó de madeira foi realizada através do Microscópio Eletrônico de Varredura e de uma análise de distribuição de tamanho de partícula por difração de laser.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 têm-se as micrografias obtidas para o pó de madeira a diferentes aumentos nominais (100, 200, 400 e 1000X).



Figura 4.2 Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 100X.

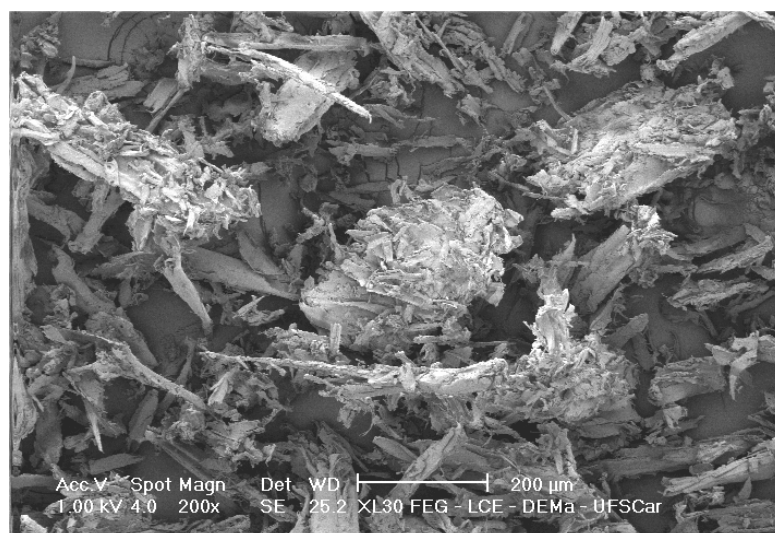


Figura 4.3 Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 200X.

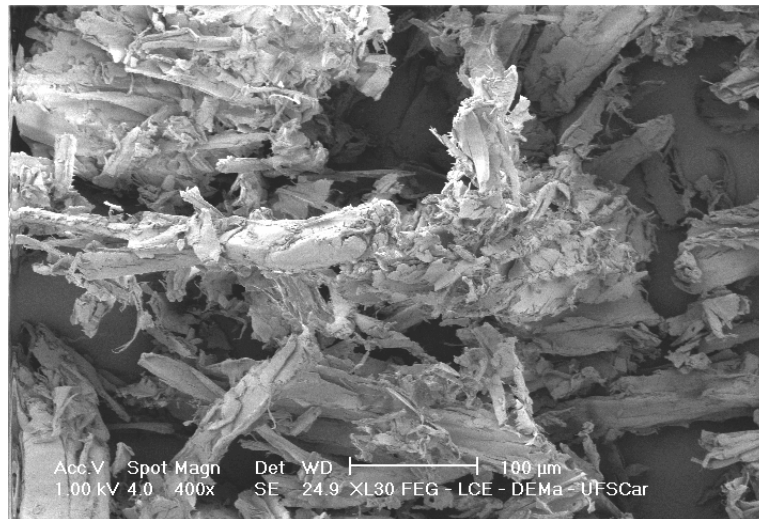


Figura 4.4 Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 400X.

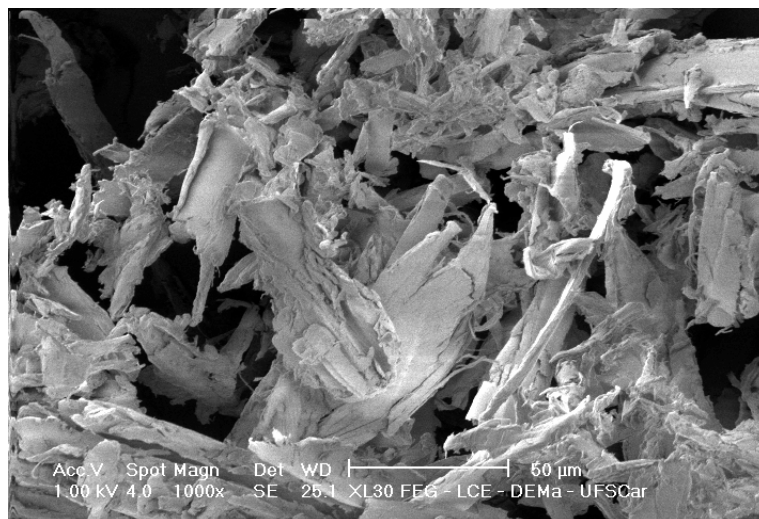


Figura 4.5 Micrografia do pó de madeira - aumento nominal de 1.000X.

É importante observar que, mesmo após o processo de moagem para a produção do pó de madeira, a mesma manteve a forma preferencial de microfibrilas.

Através das micrografias obtidas em diversos aumentos nominais, visualiza-se que, a farinha de madeira a ser utilizada neste trabalho, apresenta uma estrutura bastante heterogênea, com a predominância de fibras curtas e irregulares, além de aglomerados. Esta observação da estrutura do pó de madeira é de grande importância, pois estas características poderão influenciar negativamente as propriedades mecânicas dos compostos obtidos.

4.3.2 Distribuição de tamanho de partícula

Na análise de distribuição de tamanho de partícula realizada com o equipamento Malvern, observou-se que o pó de madeira utilizado neste trabalho possui um tamanho de partícula médio de 94,11 μm . No anexo B, encontra-se na Tabela B1 o conjunto de resultados obtidos durante este experimento. A Figura 4.6 ilustra a curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira.

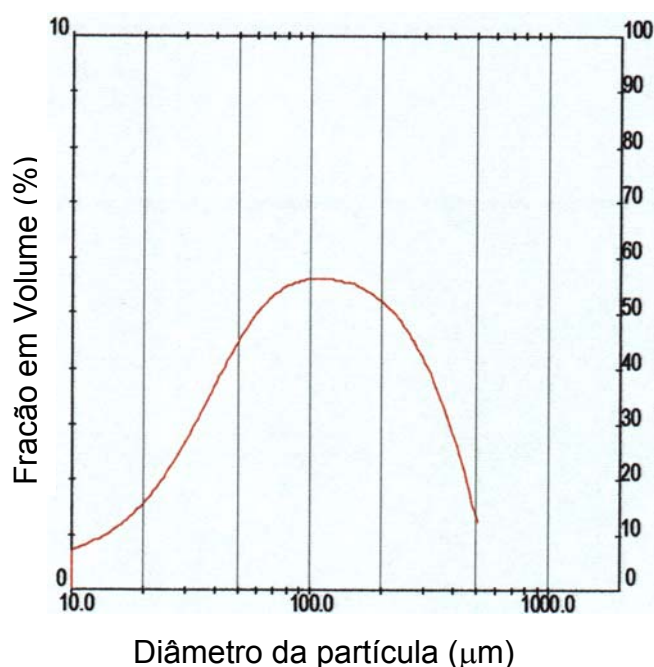


Figura 4.6 Distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira.

Tem-se ainda que:

$D(V;0,1) = 18,13 \mu\text{m}$, ou seja, 10% do pó de madeira contém partículas com diâmetro inferior a 18,13 μm .

$D(V;0,9) = 302,75 \mu\text{m}$, ou seja, 90% do pó de madeira contém partículas com diâmetro inferior a 302,75 μm .

Mediante os resultados obtidos através da análise da Figura 4.6, confirma-se a heterogeneidade do pó de madeira utilizado, cuja distribuição de tamanho de partícula mostrou-se larga.

Esta análise também foi realizada utilizando-se de um outro equipamento: o APS (Aerodynamic Particle Sizer). Esta técnica forneceu um resultado muito diferente do anterior, onde o diâmetro médio obtido foi correspondente a 0,89 μm . Esta discrepância pode ser atribuída entre outros fatores ao princípio da técnica, que considera as partículas submetidas ao método como esféricas. Entretanto, como pode ser observado através do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), as partículas de madeira não são esféricas, mas se apresentam na forma de fibras. A sensibilidade do equipamento é outro fator a ser considerado, pois no caso do Malvern, esta varia de 0,2 a 2000 micras, ao passo que para o APS a variação desta é de 0,2 a 20 micras.

4.4 Análises reológicas

Para analisar o comportamento reológico do PHB e verificar a influência do teor de pó de madeira, utilizou-se a Reometria de Torque. A variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi avaliada utilizando-se a Reometria Capilar em condições já mencionadas no item 3.2.4.2.

4.4.1 Reometria de Torque

4.4.1.1 PHB

A Figura 4.7 ilustra as curvas de Reometria de Torque obtidas para o PHB em pó e para o PHB em grânulos.

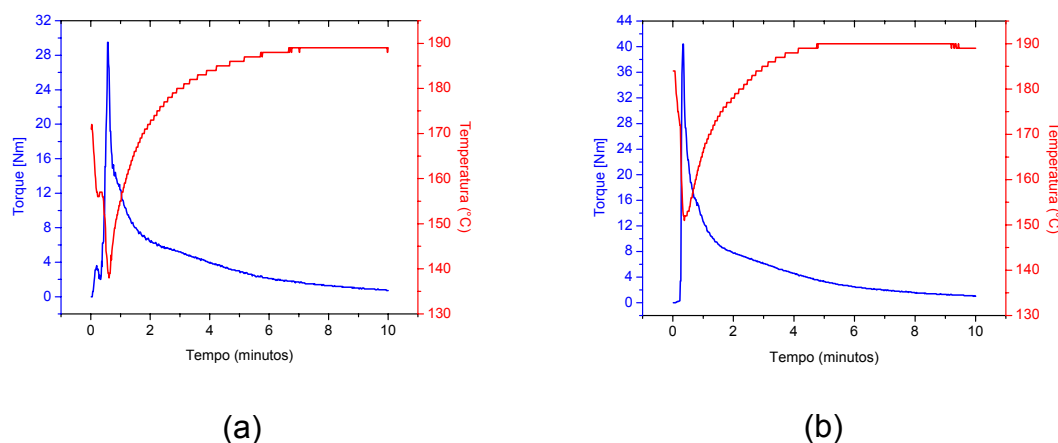


Figura 4.7 Curvas de Reometria de Torque: (a) PHB em pó, (b) PHB em grânulos.

A análise da Figura 4.7 evidencia que o PHB, nas condições de realização do ensaio (180°C, 60rpm, 10 minutos), não apresentou estabilidade térmica, pois durante o tempo de ensaio o torque não se estabilizou, mas diminuiu continuamente. Tal fato mostra-se coerente, pois conforme discutido por Kunioka e Doi, acima de 170°C a degradação térmica do PHB ocorre de maneira rápida, através do processo de cisão de cadeia aleatória [23, 24].

4.4.1.2 Sistemas PHB/pó de madeira e PHB/pó de madeira/struktol

A Figura 4.8 ilustra as curvas de reometria de torque obtidas para os sistemas PHB/pó de madeira (60/40), PHB/pó de madeira (60/40) com 1% de Struktol, PHB/pó de madeira (70/30), PHB/pó de madeira (70/30) com 1% de Struktol.

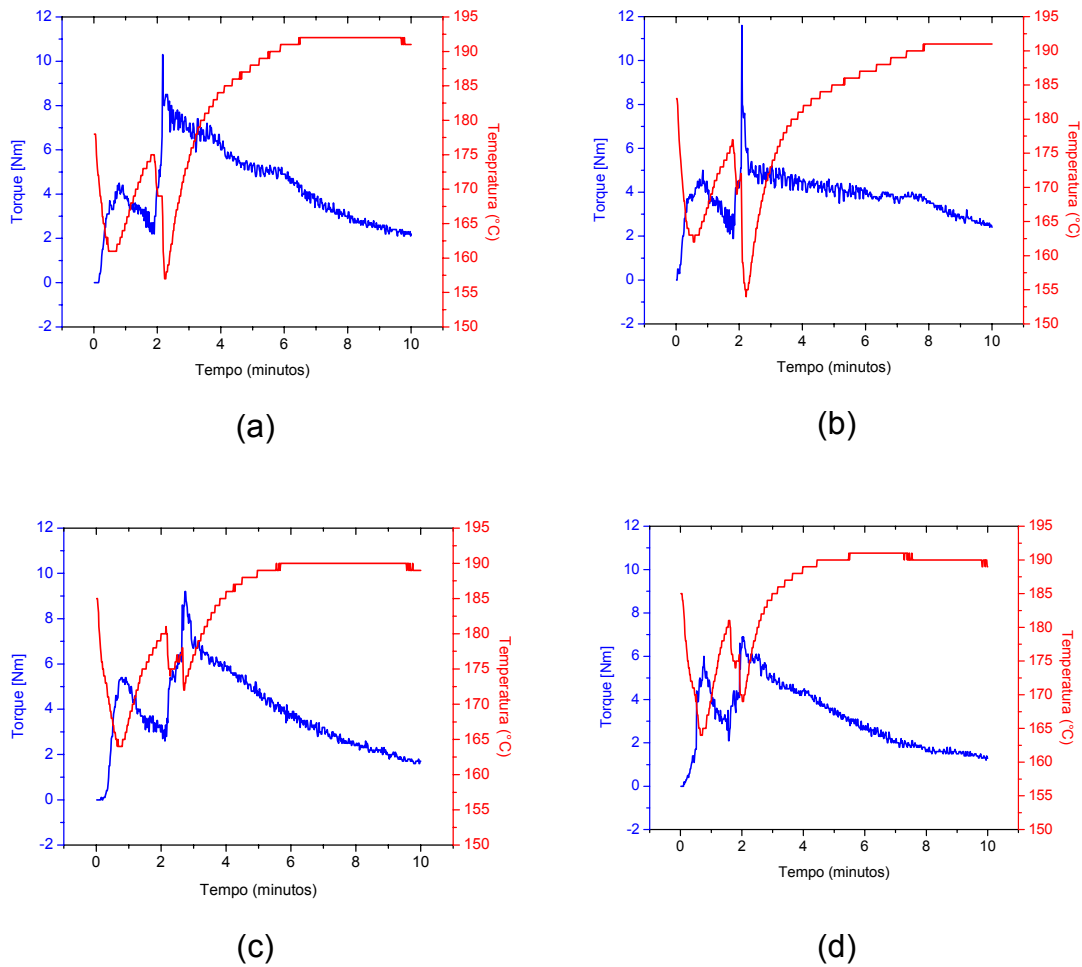


Figura 4.8 Curvas de Reometria de torque: (a) PHB/PM (60/40); (b) PHB/PM (60/40) com 1% de Struktol; (c) PHB/PM (70/30); (d) PHB/PM (70/30) com 1% de Struktol.

Para facilitar a análise e entendimento dos gráficos, alguns valores comparativos se encontram na Tabela 4.4. Entretanto, para que seja possível um completo entendimento desta, encontra-se na Tabela 4.3 a nomenclatura utilizada.

Tabela 4.3 Sistemas em estudo com as respectivas nomenclaturas utilizadas.

| Nomenclatura utilizada | Sistema |
|------------------------|-----------------------------------------------|
| PHB | PHB granulado |
| PHB30PM | PHB com 30% de pó de madeira |
| PHB40PM | PHB com 40% de pó de madeira |
| PHB30PMS | PHB com 30% de pó de madeira + 1% de Struktol |
| PHB40PMS | PHB com 40% de pó de madeira + 1% de Struktol |

Tabela 4.4 Comportamento relativo de torque com a composição para o tempo de 6 minutos para os sistemas em estudo.

| Sistema em estudo/Sistema de referência | Varição no torque (%) |
|-----------------------------------------|-----------------------|
| PHB30PM/PHB | Aumento de 52 |
| PHB40PM/PHB | Aumento de 96 |
| PHB30PMS/PHB | Aumento de 8 |
| PHB40PMS/PHB | Aumento de 56 |
| PHB40PM/PHB30PM | Aumento de 28,9 |
| PHB30PMS/PHB30PM | Diminuição de 28,9 |
| PHB40PMS/PHB40PM | Diminuição de 20,4 |
| PHB40PMS/PHB30PMS | Aumento de 44,4 |

Pode-se notar que a adição de 30% e 40% de pó de madeira ao PHB induziu a um aumento no torque de 52% e 96% respectivamente para um tempo de ensaio correspondente a 6 minutos. Em contrapartida, quando ao sistema com 30% de pó de madeira foi adicionado 1% de Struktol o aumento no torque em relação ao PHB foi de apenas 8%. Já o sistema com 40% de pó de madeira e 1% de Struktol apresentou um aumento no torque de 56% em relação ao PHB. As observações acima feitas ilustram nitidamente, que o Struktol apresentou-se mais efetivo para o sistema com 30% de pó de madeira, o que é coerente.

Comparando-se também, o sistema PHB com 30% de pó de madeira e 1% de Struktol ao mesmo sistema, mas sem Struktol, observou-se uma queda no torque de aproximadamente 29%. Já com maior quantidade de pó de

madeira (40%), a queda no torque do sistema com Struktol em relação ao sistema sem Struktol foi de aproximadamente 20%.

Em relação ao sistema PHB/PM (60/40) para o sistema PHB/PM (70/30) pode-se observar que o aumento no torque foi correspondente a cerca de 29% para um tempo de 6 minutos.

Assim, os estudos realizados no Reômetro de Torque Haake ilustram a possibilidade de obtenção de um sistema com 40% de pó de madeira, sendo tal fato ainda mais fácil caso seja utilizado o auxiliar de processamento/dispersante Struktol. Neste ponto, vale ressaltar que esses agentes dispersantes, além de melhorar características de fluxo, propriedades físicas e aparência superficial, permitem a introdução de teores de carga maiores sem sacrificar a processabilidade, desempenho ou aparência superficial.

4.4.2 Reometria capilar

A Reometria Capilar confirmou a complexidade observada para o comportamento reológico do PHB, o qual mostrou-se extremamente instável termicamente durante a realização do experimento, pois não houve estabilização da carga em função do deslocamento do pistão para todas as taxas de cisalhamento analisadas. No entanto o PLA mostrou um comportamento um pouco mais regular conforme verificado durante a realização do mesmo.

A repetição de algumas taxas de cisalhamento ao final do ensaio, tornou possível avaliar a influência do tempo de permanência dos materiais dentro do barril, sendo tal fato interessante, pois, a análise foi realizada com materiais biodegradáveis que, conforme já mencionado, mostram-se sensíveis a temperaturas elevadas.

4.4.2.1 Comportamento do PHB a 180°C e 190°C.

Quando da realização do ensaio de Reometria Capilar a 180°C, o material (PHB) que saia do barril apresentou uma superfície bastante irregular. Provavelmente isto ocorreu em virtude do PHB não se encontrar totalmente fundido a esta temperatura. Sendo assim, o ensaio foi também realizado a 190°C para comparações. A esta temperatura o PHB apresentou uma superfície menos irregular.

As Figuras 4.9 e 4.10 ilustram o comportamento do PHB, seco por 3 dias a 70°C em estufa com circulação de ar, no ensaio realizado a 180°C e 190°C, respectivamente.

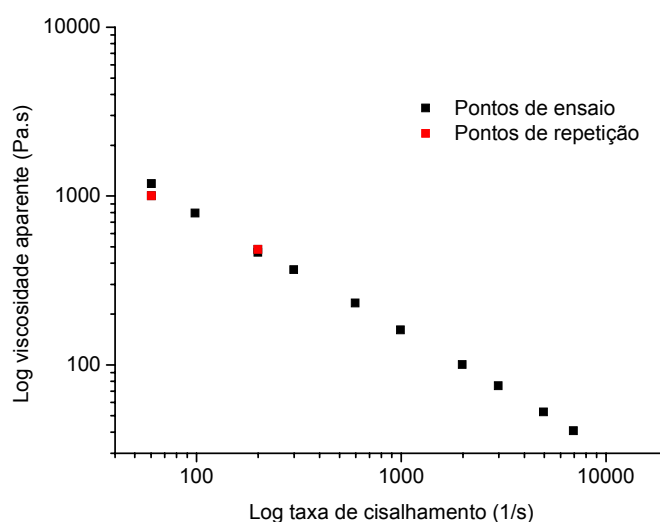


Figura 4.9 Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 180°C para o PHB.

No ensaio a 180°C com o PHB, o resultado obtido ilustrou a dificuldade da realização deste. O primeiro ponto de repetição (taxa de cisalhamento correspondente a 60s^{-1}) apresentou um valor de viscosidade de aproximadamente 15,2% menor do que o ponto de ensaio. Já, o segundo ponto

de repetição (taxa de cisalhamento correspondente a 199s^{-1}), apresentou uma viscosidade com um valor de 4,1% maior do que o respectivo ponto de ensaio.

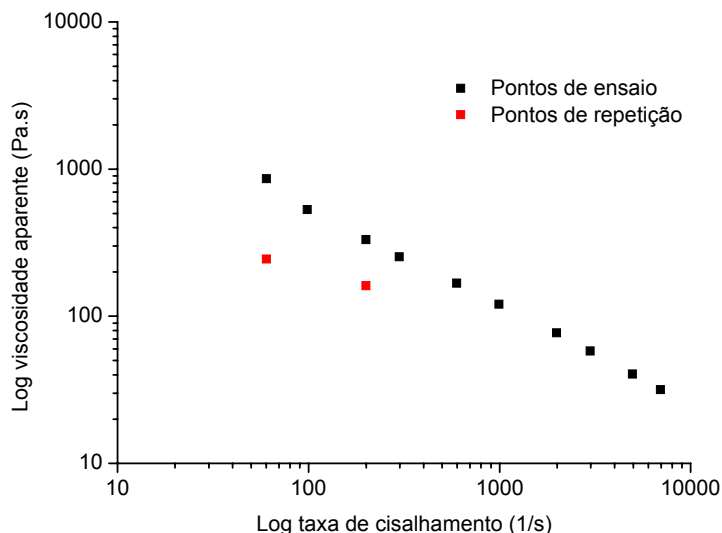


Figura 4.10 Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 190°C para o PHB.

A 190°C o primeiro ponto de repetição apresentou uma queda na viscosidade de aproximadamente 71,6% em relação ao respectivo ponto de ensaio. O segundo ponto de repetição apresentou uma queda de 51,3% em relação ao ponto de ensaio. É de se observar que a queda na viscosidade durante a repetição do ensaio foi maior para uma taxa de cisalhamento menor, o que mostra o comportamento irregular do PHB. Comparando estes dados com os resultados do ensaio realizado a 180°C verificou-se que, a 190°C a queda da viscosidade para os pontos de repetição foi maior, ilustrando tal fato a sensibilidade do PHB ao aumento da temperatura. Relacionado com o processamento do PHB, tal comportamento comprova como a janela de processamento é estreita.

Na Figura 4.11 pode-se observar de modo comparativo os resultados obtidos para o ensaio realizado a 180°C e 190°C .

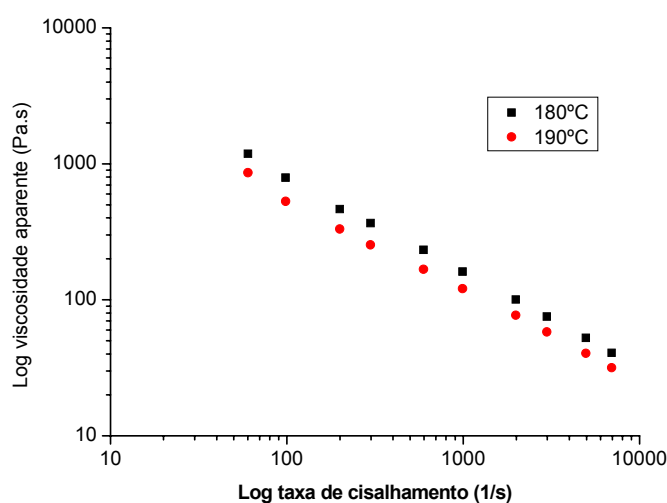


Figura 4.11 Comparação entre o comportamento do PHB a duas temperaturas distintas: 180°C e 190°C.

É válido notar que, o efeito degradativo ao se aumentar a temperatura para 190°C foi significativo, havendo uma diminuição no valor médio da viscosidade de aproximadamente 26,4%.

Embora, a 190°C o efeito degradativo fosse maior, o aspecto superficial apresentado pelo material na saída do barril foi muito melhor. Analisando a Figura 4.11 nota-se uma queda na viscosidade aparente, como uma consequência da temperatura e da taxa de cisalhamento.

4.4.2.2 Comportamento do PLA a 180°C e 190°C

As Figuras 4.12 e 4.13 ilustram o comportamento do PLA (seco por 3 dias a 70°C em estufa com circulação de ar) a 180°C e 190°C respectivamente.

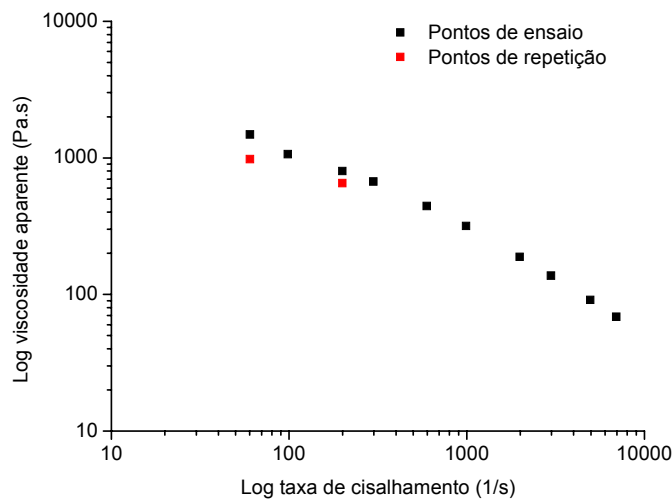


Figura 4.12 Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 180°C para o PLA.

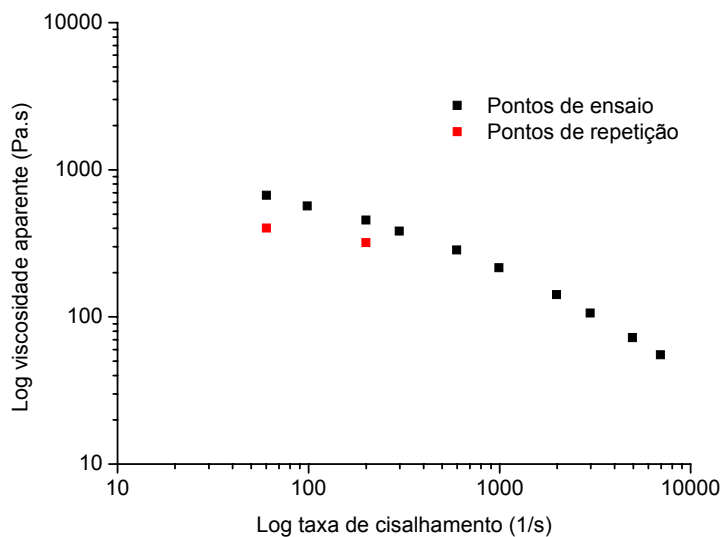


Figura 4.13 Curva do log da viscosidade aparente X log da taxa de cisalhamento aparente obtida a 190°C para o PLA.

A 180°C o primeiro e o segundo pontos de repetição apresentaram respectivamente uma viscosidade 34,1% e 18,2% menor do que os pontos de ensaio. A 190°C o primeiro e o segundo pontos de repetição apresentaram

uma viscosidade 40,1% e 16,7% menor do que os pontos de ensaio. Como para o PHB, o PLA em ambas as temperaturas, apresentou uma viscosidade para o segundo ponto de repetição (taxa de cisalhamento: 199s^{-1}) maior do que para o primeiro ponto de repetição (taxa de cisalhamento: 60s^{-1}).

A forma comparativa da queda da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o ensaio realizado a 180°C e 190°C é mostrada na Figura 4.14.

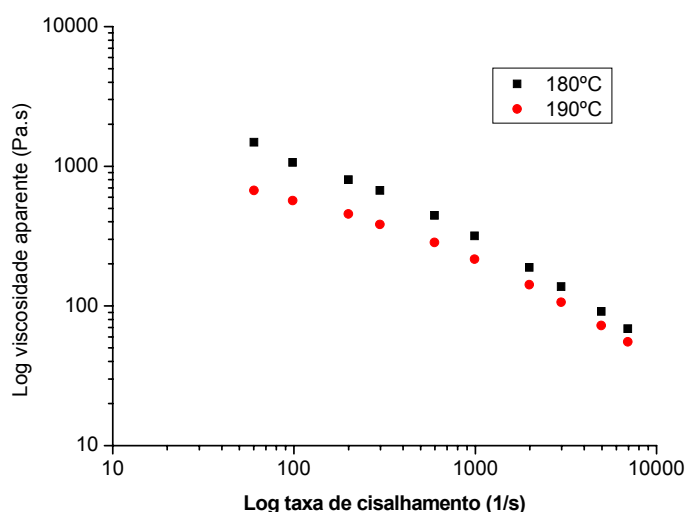


Figura 4.14 Comparação entre o comportamento do PLA a duas temperaturas distintas: 180°C e 190°C .

A 190°C a viscosidade média do PLA diminuiu 34,3% em relação ao ensaio realizado a 180°C , ilustrando tal fato a maior dependência da viscosidade com a temperatura como pode ser observado na Figura 4.14.

A Figura 4.15 ilustra de maneira comparativa o comportamento do PHB e do PLA a 180°C e 190°C .

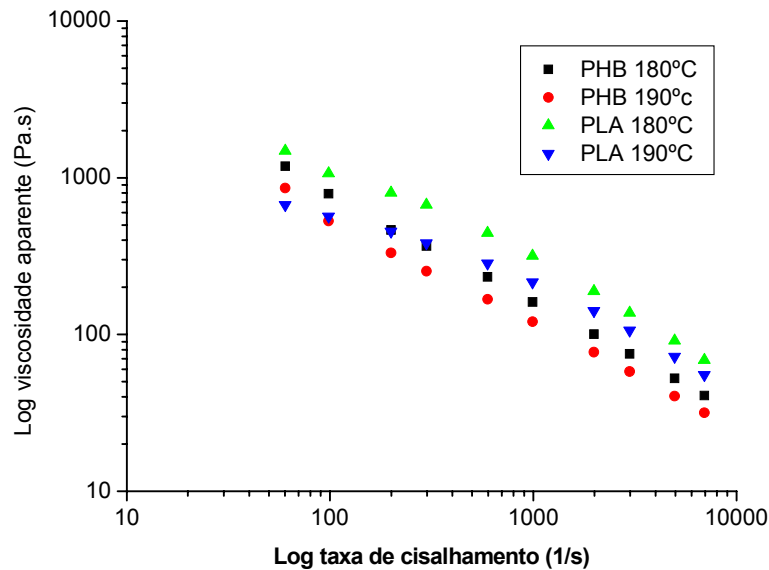


Figura 4.15 Comportamento comparativo do PHB e do PLA a 180°C e 190°C.

É válido notar que o comportamento do PLA mostra-se menos linear do que o do PHB. Pelos resultados obtidos neste ensaio, em conjunto com a análise da Figura 4.15, verificou-se que o PLA mostrou-se mais sensível ao aumento de 10°C na temperatura em relação ao PHB, apresentando um decréscimo médio na viscosidade de 34,3% quando a temperatura de ensaio foi elevada a 190°C. Entretanto, o PHB mostrou-se mais sensível ao tempo de permanência no barril, especialmente no ensaio realizado a 190°C, como pode ser visualizado através dos pontos de repetição.

A razão de viscosidades ($\eta_{\text{PHB}}/\eta_{\text{PLA}}$) foi sempre inferior a 1, para toda a faixa de taxas de cisalhamento avaliada, e nas duas temperaturas (180°C e 190°C).

4.4 Processabilidade dos sistemas em estudo (extrusão e injeção)

Para a realização do presente trabalho, a idéia inicial estava associada à utilização de um teor de madeira correspondente a 40%. Entretanto, a composição com este teor de madeira mostrou-se de difícil processamento. Tal fato pode ser atribuído a uma granulação muito fina do pó de madeira utilizado no presente estudo, sendo que neste teor, o mesmo se aglomerava na parede do funil. Às vezes, este caía de uma só vez para a rosca levando a um aumento no torque e ainda mais, na medida em que isto acontecia, eliminava-se a possibilidade de obtenção de um sistema de composição homogênea. Tentou-se resolver o problema diminuindo a vazão, mas a dificuldade persistiu. Assim, optou-se por utilizar um teor de pó de madeira correspondente a 30% a fim de eliminar estes problemas.

Em relação à injeção dos corpos de prova, a blenda PHB/PLA 50/50 foi a mais difícil de ser processada. Isto, não só pela dificuldade em se obter um corpo de prova com superfície homogênea como também pela difícil liberação do material injetado do molde. Para os demais sistemas em estudo não houve problemas durante a injeção.

Para a blenda PHB/PLA (75/25) foram utilizadas duas vazões para a injeção ($30 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $6 \text{ cm}^3/\text{s}$). Para a vazão de $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ foi possível observar, visualmente nos corpos de prova, a separação de fases. Utilizando-se, entretanto, uma vazão de $6 \text{ cm}^3/\text{s}$ não foi mais possível notar esta separação. Entretanto, o material injetado a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ foi utilizado como referência neste trabalho, em virtude de apresentar condições de injeção similares aos demais sistemas em estudo.

4.5 Índice de Fluidez

De um modo indireto e superficial, a análise da massa molar de um material polimérico sem aditivos assim como sua degradação torna-se possível através do ensaio índice de fluidez. Para o estudo da degradação termooxidativa a avaliação pode ser estendida às blendas e aos polímeros contendo pó de madeira. A Tabela 4.5 apresenta os resultados das medidas de índice de fluidez para os vários sistemas em estudo.

Tabela 4.5 Resultados de índice de fluidez obtidos para os vários sistemas em estudo.

| Sistema | Composição (%) | Índice de Fluidez (g/10minutos) |
|-----------------|----------------|---------------------------------|
| PHB em pó | 100 | 15,6 ± 0,4 |
| PHB em grânulos | 100 | 22,8 ± 0,6 |
| PLA | 100 | 8,4 ± 0,2 |
| PHB/PM | 60/40 | 17,1 ± 0,5 |
| PHB/PM | 70/30 | 17,2 ± 1,0 |
| PHB/PLA | 75/25 | 20,7 ± 1,2 |
| PHB/PLA | 50/50 | 17,2 ± 0,7 |
| PHB/PLA/PM | 52,5/17,5/30 | 14,6 ± 0,6 |
| PHB/PLA/PM | 35/35/30 | 9,1 ± 0,2 |

Pelos dados obtidos, na Tabela 4.5, nota-se a grande diferença entre o índice de fluidez do PHB em pó e do PHB granulado (o PHB granulado apresenta um índice de fluidez cerca de 46% maior que o PHB em pó). Isto pode ser explicado pela cisão das cadeias poliméricas do PHB em pó durante o processamento (granulação). É válido ressaltar também a diferença acentuada entre os resultados correspondentes ao PHB e PLA, pois tais polímeros foram utilizados para a produção das blendas e compostos em estudo.

As blendas apresentaram um valor de índice de fluidez intermediário aos dos polímeros puros, sendo que os valores obtidos assemelharam-se àqueles que seriam obtidos por uma regra de aditividade (19,2 g/10 minutos para a blenda PHB/PLA 75/25; 15,6 g/10 minutos para a blenda PHB/PLA 50/50).

A adição do pó de madeira ao PHB levou a uma diminuição do índice de fluidez, sendo que aparentemente esta diminuição mostrou-se independente do teor de pó de madeira (para o composto com 40% de pó de madeira obteve-se uma diminuição no índice de fluidez de aproximadamente 24,7%; para o sistema com 30% de pó de madeira esta foi correspondente a aproximadamente 24,5%).

Comparando-se as blendas PHB/PLA aos sistemas PHB/PLA carregados com pó de madeira, pode-se observar que a adição do pó de madeira levou a uma diminuição do índice de fluidez (cerca de 29,6% para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e cerca de 47,2% para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30) em relação às mesmas blendas, mas sem o pó de madeira). Tal fato ilustra em conjunto, com o resultado obtido pela adição de pó de madeira ao PHB, a atuação do pó de madeira como equivalente ao de uma carga tradicional, sendo, entretanto menos abrasivo nas condições de processamento.

4.6 Análises térmicas

4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.6.1.1 PHB e PLA

A Figura 4.16 ilustra as curvas de DSC obtidas para o PHB (em pó e peletizado).

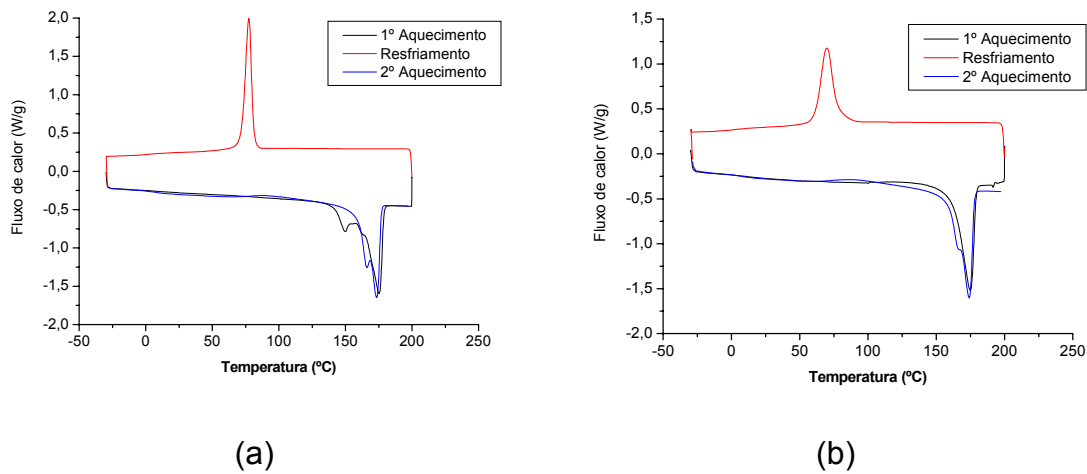


Figura 4.16 Curvas (aquecimento/resfriamento/aquecimento) para: (a) PHB em pó; (b) PHB peletizado.

Pode-se observar através da Figura 4.16, que tanto no primeiro como no segundo aquecimento, o PHB em pó mostrou a existência de picos de fusão múltiplos, sendo este fenômeno já observado por Yamaguchi [24]. No segundo aquecimento o PHB em pó apresentou um estreitamento do pico de fusão.

Já o PHB peletizado, apresentou picos múltiplos de fusão, menos acentuados, apenas no segundo aquecimento. É possível que o processo de extrusão do PHB em pó, tenha induzido a um processo de cristalização mais homogêneo.

É importante notar que não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB por DSC, devido sua elevada cristalinidade e limitação apresentada pela própria técnica.

O comportamento térmico do PLA pode ser visualizado na Figura 4.17.

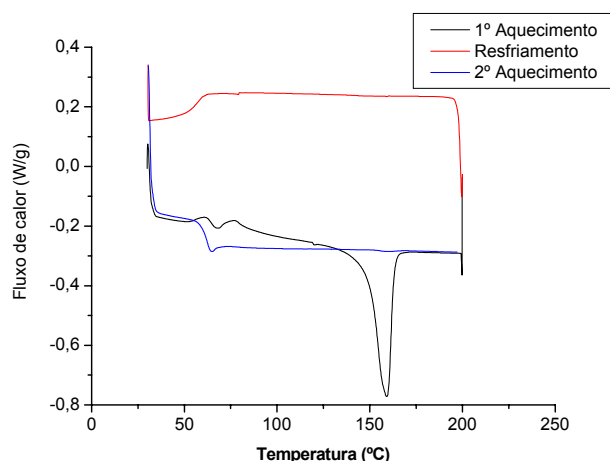


Figura 4.17 Curvas (aquecimento/resfriamento/aquecimento) para o PLA.

Nota-se na Figura 4.17, que o PLA não cristalizou durante o resfriamento. Isto é indício de que o mesmo possui uma cinética de cristalização lenta, não cristalizando na taxa de realização da análise (10°C/minuto).

Nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 encontram-se os dados referentes a: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m), entalpia de cristalização (ΔH_c) e porcentagem de cristalinidade (% Cr) para o PHB em pó, em pellet e para o PLA respectivamente.

Para os cálculos de cristalinidade adotou-se os seguintes valores de referência:

- entalpia de fusão para o PHB hipoteticamente 100% cristalino: 146,0J/g [85]
- entalpia de fusão para o PLA hipoteticamente 100% cristalino: 93,7J/g [27]

Tabela 4.6 Características térmicas do PHB em pó.

| Etapas | T_g (°C) | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) | %Cr |
|----------------|------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------|
| 1º aquecimento | ** | ** | ** | 175,2 | 104,50 | 71,6 |
| Resfriamento | ** | 77,4 | 63,20 | ** | ** | ** |
| 2º aquecimento | ** | ** | ** | 173,4 | 88,50 | 60,6 |

Tabela 4.7 Características térmicas do PHB em pellet.

| Etapas | T_g (°C) | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) | %Cr |
|----------------|------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------|
| 1º aquecimento | ** | ** | ** | 174,8 | 82,47 | 56,5 |
| Resfriamento | ** | 69,7 | 59,97 | ** | ** | ** |
| 2º aquecimento | ** | ** | ** | 174,0 | 91,00 | 62,3 |

Na Tabela 4.7 pode-se observar que para o PHB em pellet a porcentagem de cristalinidade obtida no segundo aquecimento foi maior do que a mesma obtida no primeiro aquecimento, provavelmente como consequência da seqüência de processos de degradação térmica que provocam cisão de suas macromoléculas, gerando uma maior facilidade na sua cristalização [24].

Analisando a T_m do PHB (PHB em pó e em pellet) no 1º e 2º aquecimentos, pode-se dizer que, praticamente, não houve variação na temperatura de fusão cristalina.

Tabela 4.8 Características térmicas do PLA.

| Etapas | T_g (°C) | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) | %Cr |
|----------------|------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------|
| 1º aquecimento | 64,7 | ** | ** | 159,2 | 30,71 | 32,8 |
| Resfriamento | ** | ** | ** | ** | ** | ** |
| 2º aquecimento | 62,6 | ** | ** | ** | ** | ** |

Observa-se que o PLA apresentou uma porcentagem de cristalinidade bem inferior à do PHB, em virtude das características de sua estrutura química e de sua cinética de cristalização. Sua baixa cristalinidade permitiu detectar a T_g através desta técnica de análise.

É válido notar na Tabela 4.8 que a T_g do PLA ($\approx 64^\circ\text{C}$), apresenta-se com valor bem acima da temperatura ambiente, apresentando este material, comportamento frágil e vítreo na temperatura ambiente, o que pode ser confirmado através dos dados referentes às suas propriedades mecânicas.

4.6.1.2 PHB, PLA, blendas e compostos

As curvas térmicas de DSC com os pontos característicos das blendas e compostos encontram-se nos Anexos C e D. É importante ressaltar que para os sistemas com pó de madeira, observou-se a presença de uma acentuada ondulação nas curvas de DSC, na faixa de temperatura de aproximadamente 0°C a 145°C.

Um estudo foi então realizado com o pó de madeira, submetido a diversos processos de secagem. Observou-se o comportamento do mesmo, através do processo mais severo (4 dias a 70°C, em estufa com circulação de ar) e ainda notou-se a presença desta ondulação. Isto pode ser atribuído à presença de reações intrínsecas da própria madeira na faixa de temperatura mencionada. Este comportamento do pó de madeira pode ser visualizado na Figura 4.18.

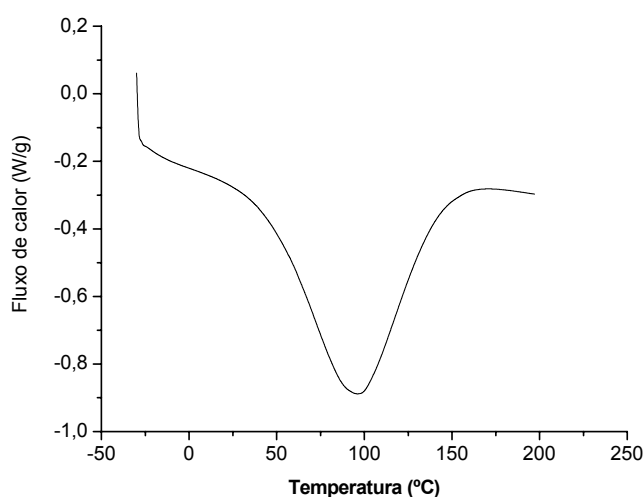


Figura 4.18 Curva de DSC do pó de madeira seco a 70°C por 4 dias em estufa com circulação de ar.

A Tabela 4.9 ilustra os valores característicos (T_g , T_m) do PHB, PLA e blendas em estudo. Para o PHB foram adotados os valores obtidos no primeiro

aquecimento, visto que para todos os sistemas em estudo foi realizado apenas um aquecimento. Nesta Tabela, as numerações 1 e 2 indicam:

(1) Ensaio realizado com pellet de amostras extrudadas.

(2) Ensaio realizado com filmes finos de amostras injetadas.

(2-a) Ensaio realizado com filmes finos da blenda PHB/PLA 75/25 injetada a $30\text{cm}^3/\text{s}$.

(2-b) Ensaio realizado com filmes finos da blenda PHB/PLA 75/25 injetada a $6\text{cm}^3/\text{s}$.

Tabela 4.9 Características térmicas do PHB, PLA, blendas.

| Polímeros e blendas | T_g ($^{\circ}\text{C}$) PLA | T_m ($^{\circ}\text{C}$) PHB | T_m ($^{\circ}\text{C}$) PLA |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| PHB pó | ** | 175,2 | ** |
| PHB pellet | ** | 174,8 | ** |
| PLA | 64,7 | ** | 159,2 |
| PHB/PLA 75/25 (1) | 61,8 | 174,6 | 156,7 |
| PHB/PLA 50/50 (1) | 60,7 | 173,6 | 157,4 |
| PHB/PLA 75/25 (2-a) | 58,8 | 170,3 | 155,5 |
| PHB/PLA 75/25 (2-b) | 59,7 | 170,0 | 155,8 |
| PHB/PLA 50/50 (2) | 61,0 | 169,6 | 158,2 |

Analisando as características das blendas poliméricas, pode-se observar que, de uma forma geral, houve uma diminuição da T_g do PLA nas blendas, a qual mostrou-se independente do teor de PHB presente. Esta diminuição na T_g do PLA pode ser atribuída à incorporação em nível molecular do PHB (principalmente da sua fração de baixa massa molar) no PLA, devendo-se notar, que esta diminuição nos valores de T_g foi pequena indicando assim, uma limitada incorporação em nível molecular do PHB na fase rica em PLA.

Comparando-se os valores de T_g obtidos para os filmes extrudados e injetados pode-se dizer que os resultados obtidos foram muito próximos.

Pode-se observar nas curvas do anexo C e D que houve uma sobreposição parcial dos picos de fusão do PHB e do PLA. A deconvolução através do Programa Origin não apresentou resultados coerentes e optou-se

por não utilizá-la na análise quantitativa dos valores de entalpias de fusão e de porcentagens de cristalinidade normalizadas.

Em relação à T_m das blendas, nota-se que a T_m do PHB para os sistemas extrudados permaneceu praticamente constante, ao passo que a T_m do PLA apresentou uma leve redução. Isto pode ser atribuído à menor espessura da lamela do PLA na presença do PHB ou então à presença do PHB atuando como um defeito na estrutura cristalina do mesmo [60].

Quanto às blendas injetadas, pôde-se perceber uma redução na T_m e na entalpia de fusão do PHB em relação ao valor apresentado por este, indicando tal fato incorporação em nível molecular de segmentos de PLA na fase rica em PHB. É provável que o processo de injeção tenha induzido a uma maior interação entre os segmentos de PLA com a fase rica em PHB. Já os valores da T_m do PLA das blendas injetadas, apresentaram um valor próximo aos valores apresentados pelas blendas extrudadas.

Assim, de acordo com os resultados de DSC as blendas apresentaram-se imiscíveis com pequena incorporação em nível molecular do PHB na fase rica em PLA e vice-versa.

As características térmicas obtidas para os compostos PHB/PM estão apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Características térmicas dos compostos PHB/PM.

| Compostos | T_m (°C) PHB | ΔH_m (J/g) PHB* | %Cr* |
|------------------|----------------|-------------------------|------|
| PHB/PM 60/40 (1) | 174,1 | 77,97 | 53,4 |
| PHB/PM 70/30 (1) | 174,3 | 74,50 | 51,0 |
| PHB/PM 60/40 (2) | 168,6 | 74,93 | 51,3 |
| PHB/PM 70/30 (2) | 169,0 | 75,70 | 51,8 |

* Valores normalizados em função do teor de PHB

A análise dos sistemas PHB/pó de madeira permite observar, que a adição de pó de madeira, independentemente do teor, não afetou a T_m do PHB para os sistemas extrudados. Entretanto, para os sistemas injetados foi possível notar uma leve redução na T_m do PHB, em relação ao PHB puro e aos

compostos extrudados, a qual mostrou-se similar para os sistemas com 30% e 40% de pó de madeira. Pode ser que a madeira, durante o processo de injeção, tenha influenciado o processo de cristalização, atuando de forma a diminuir a espessura lamelar dos cristais ou como um defeito na estrutura cristalina.

Pelos dados apresentados nesta análise na Tabela 4.10 nota-se que quanto à cristalinidade esta se mostrou independente do teor de pó de madeira. É importante observar que o processo de injeção, praticamente não afetou as características de cristalinidade dos compostos.

Analisando as curvas dos sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30 e 35/35/30) em anexo (C e D), obteve-se os dados referentes às características térmicas dos mesmos, as quais estão na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Características térmicas dos compostos PHB/PLA/PM.

| Compostos | T_g (°C) PLA | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) |
|-----------------------------|----------------|------------|--------------------|
| PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30 (1) | 62,0 | 173,5 | 46,29 |
| PHB/PLA/PM 35/35/30 (1) | 61,1 | 172,4 | 39,26 |
| PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30 (2) | 57,2 | 169,2 | 44,48 |
| PHB/PLA/PM 35/35/30 (2) | 57,8 | 169,8 | 40,44 |

Analisando a T_g dos compostos extrudados e injetados, observou-se que a T_g da fase rica em PLA apresentou uma diminuição em relação à apresentada pelo PLA puro, sendo esta diminuição maior para os compostos injetados. Esta diminuição na T_g dos compostos, como exposto também para as blendas, pode ser atribuída à incorporação em nível molecular do PHB na fase rica em PLA. Tanto para os sistemas extrudados como para os injetados, a diminuição na T_g mostrou-se independente da composição das blendas.

Diferente das blendas estes compostos apresentaram apenas um pico de fusão em uma faixa de temperatura intermediária à apresentada pelos polímeros puros.

O processo de injeção não afetou o comportamento de cristalização dos compostos.

4.6.2 Termogravimetria (TG)

Este experimento foi realizado com os objetivos de verificar a eficácia do tempo de secagem dos materiais puros (PHB, PLA, PM) e de analisar quantitativamente as composições das blends e dos compostos.

4.6.2.1 Pó de madeira

Na Figura 4.19 pode-se visualizar o comportamento do pó de madeira, seco por 24 horas, 48 horas e 72 horas em estufa com circulação de ar a 50°C, e também seco por 72 horas a 70°C.

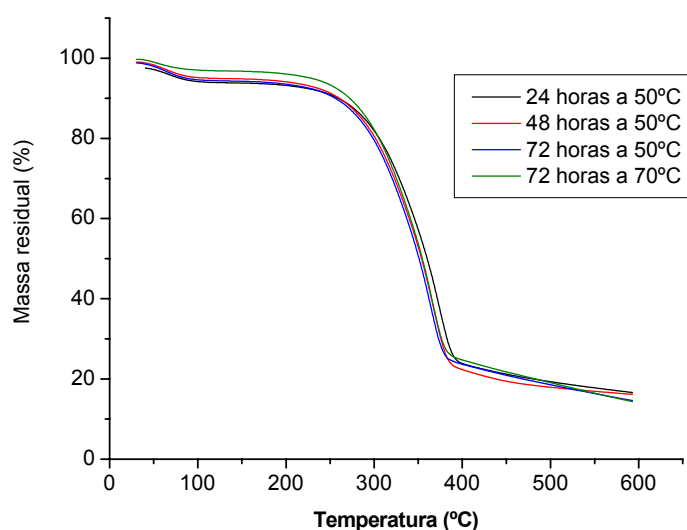


Figura 4.19 Curvas de perda de massa em função da temperatura para o pó de madeira submetido a diferentes tempos e temperaturas de secagem em estufa com circulação de ar.

A análise destas curvas ilustra que o tempo de secagem mostrou-se adequado, não havendo praticamente diferença nos valores de massa residual entre a secagem realizada a 24 h, 48 h ou 72 horas a 50°C ou 70°C.

Para os cálculos de análise quantitativa dos compostos, utilizou-se como referência a curva obtida para o pó de madeira seco por 72 horas a 50°C em estufa com circulação de ar, pois este foi o método utilizado para a secagem do pó de madeira previamente à extrusão dos compostos e representa a condição de secagem que está sendo utilizada no processo industrial.

4.6.2.2 PHB, PLA e blendas PHB/PLA

As curvas de termogravimetria obtidas para o PHB (pó e pellet) e PLA encontram-se na Figura 4.20.

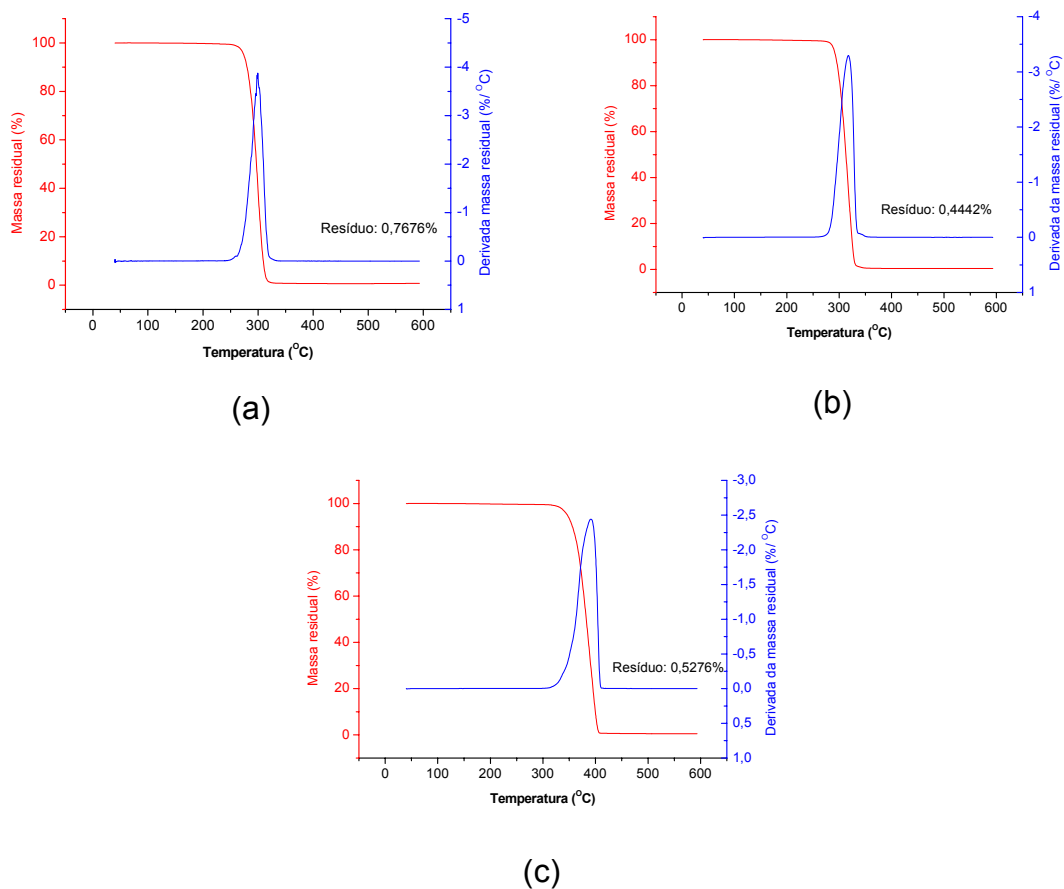


Figura 4.20 Curvas de termogravimetria obtidas para: (a) PHB em pó, (b) PHB em pellets, (c) PLA.

Na Figura 4.21 têm-se curvas comparativas de massa residual e derivada da massa residual em função da temperatura para estes materiais.

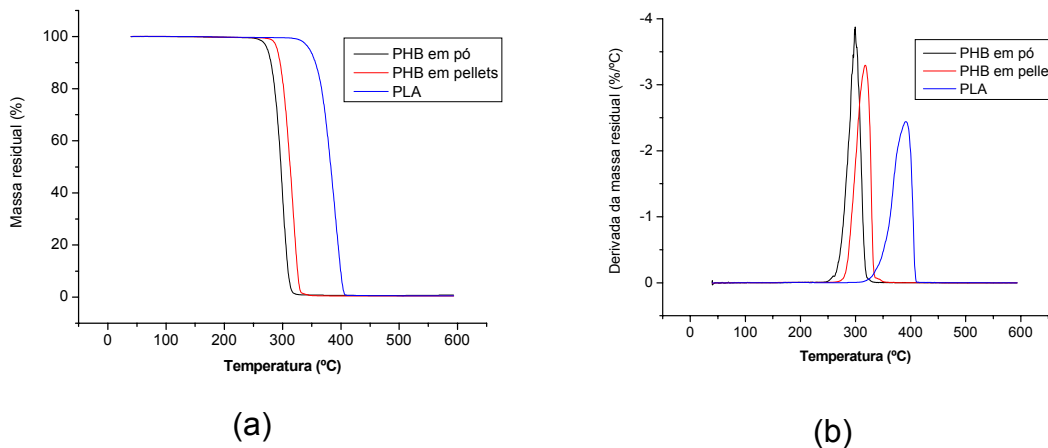


Figura 4.21 Curvas de termogravimetria comparativas: (a) massa residual em função da temperatura para o PHB (pó e pellet) e PLA, (b) Derivada da massa residual em função da temperatura para o PHB (pó e pellet) e PLA.

Analisando as curvas das Figuras 4.20 e 4.21, pode-se notar que a temperatura onde a taxa de decomposição é máxima variou para estes materiais. O PHB em pó foi o que apresentou esta temperatura mais baixa, 298°C, seguido pelo PHB em pellets a 317°C e posteriormente pelo PLA a 391°C. Observou-se que o PLA é o material que apresentou uma estabilidade térmica maior, conforme visualizado na Figura 4.21 (a), em que a perda de massa do PLA tem início a uma temperatura superior à do PHB.

Para o PHB em pó a perda de massa varia aproximadamente de 260°C até 320°C; para o PHB em pellets esta se inicia em 280°C e vai até 335°C, e para o PLA varia de aproximadamente 335°C até 405°C. Estes valores revelam que o processo de secagem para estes materiais foi eficiente.

Uma conseqüência extremamente importante das faixas de temperaturas diferentes de decomposição para o PHB e para o PLA é a possibilidade de cálculo quantitativo das composições das blendas PHB/PLA por Termogravimetria. Nesta Dissertação, como não houve a repetição dos experimentos e considerando a pequena quantidade de amostras o que diminui a sua representatividade, a Termogravimetria foi empregada como uma

estimativa para a avaliação de desvios experimentais da composição nominal das blendas PHB/PLA e dos compostos PHB/PLA/pó de madeira.

Em relação às blendas PHB/PLA, as curvas obtidas por termogravimetria encontram-se na Figura 4.22.

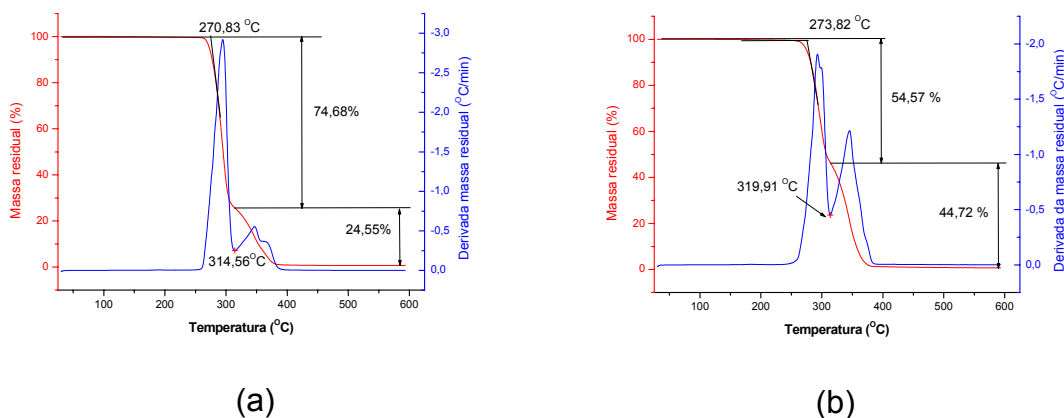


Figura 4.22 Curvas de termogravimetria para as blendas PHB/PLA: (a) 75/25, (b) 50/50.

Inicialmente, pode-se perceber que o processo de secagem das blendas mostrou-se também satisfatório. Comparando-se as Figuras 4.20 e 4.22 notou-se que o padrão de decomposição dos componentes das blendas foi similar ao padrão de decomposição obtido para os polímeros puros. Esta situação indicou a ausência de reações de transesterificação para os sistemas PHB/PLA. Esta similaridade entre o padrão de decomposição dos componentes das blendas com o dos polímeros puros pode ser facilmente verificada ao se analisar e comparar as temperaturas de início de decomposição térmica. Para a blenda PHB/PLA 75/25 a decomposição térmica correspondente ao PHB foi de 270,8°C a 314,6°C e a do PLA foi de 314,6°C a 380°C. Analisando a decomposição térmica da blenda PHB/PLA 50/50 verificou-se que para o PHB, esta decomposição foi de 273,8°C a 319,9°C e a do PLA foi de 319,9°C a 377 °C.

É possível concluir, para ambas as blendas, através dos dados de perda de massa de seus componentes, que a porcentagem real dos componentes da blenda foi muito próxima da porcentagem nominal.

Na Figura 4.23 pode-se visualizar de maneira comparativa, o comportamento de decomposição das blendas em relação ao comportamento dos polímeros puros.

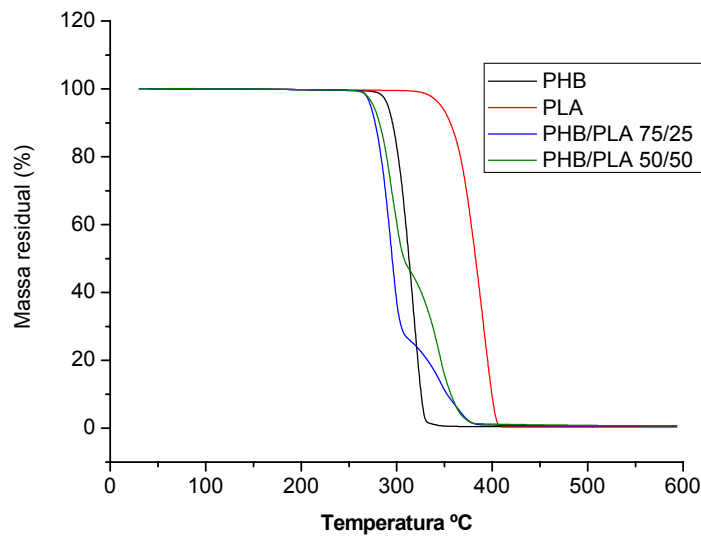


Figura 4.23 Comparação entre o comportamento do PHB, PLA e suas blendas.

4.6.2.3 Compostos PHB/PM: 60/40 e 70/30

O comportamento dos sistemas PHB/PM (60/40 e 70/30) estão mostrados na Figura 4.24.

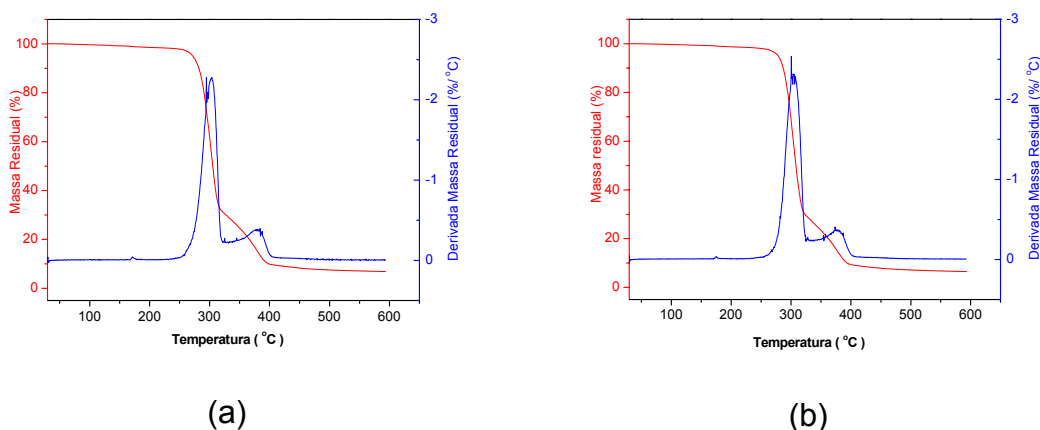


Figura 4.24 Curvas de termogravimetria para os compostos PHB/PM: (a) 60/40 e (b) 70/30.

Para estes sistemas a análise já não foi tão simples, pois se tem também a influência do padrão de decomposição do pó de madeira. O comportamento observado para os compostos mostrou-se diferente do comportamento do PHB puro e blendas. Ambos os compostos, PHB/PM apresentaram uma perda de massa gradual e muito pequena, quase imperceptível na faixa de temperatura de aproximadamente 120°C a 260°C. A seguir, observou-se uma perda de massa acentuada de aproximadamente 260°C a 323°C correspondente ao PHB + pó de madeira. A partir desta temperatura (323°C) observou-se uma outra perda de massa acentuada até 397°C, referente ao pó de madeira. Após esta temperatura observou-se uma queda, porém, não muito significativa até aproximadamente 600°C. Assim, tem-se que o padrão de decomposição destes compostos foi similar, diferindo em pequenas proporções apenas nas porcentagens de massa residual em cada fase da decomposição.

Na análise quantitativa dos sistemas PHB/PM (60/40) e (70/30), estimou-se em 2% e 7% respectivamente, as diferenças entre os valores nominais e os valores obtidos por Termogravimetria.

Na Figura 4.25 tem-se ilustrado o comportamento do pó de madeira, PHB e compostos PHB/PM.

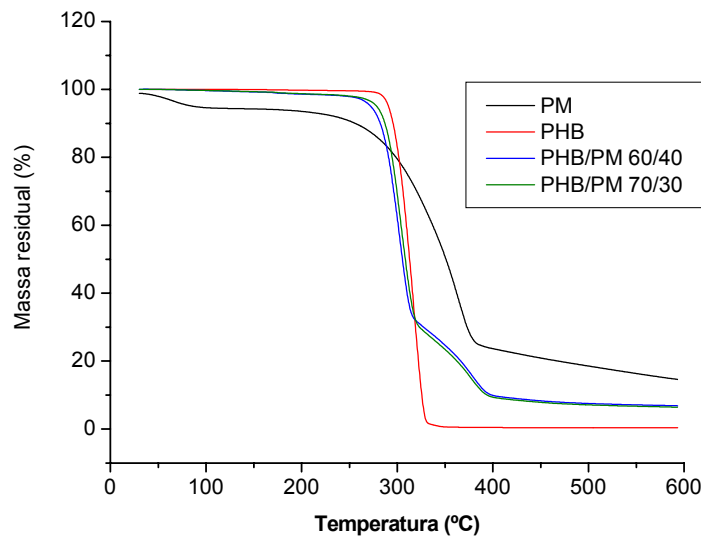


Figura 4.25 Comparação entre o comportamento do PHB, PM e compostos.

4.6.2.4 Compostos PHB/PLA/PM: 52,5/17,5/30 e 35/35/30

A análise do padrão de decomposição destes compostos é bastante complexa, pois agora, tem-se a influência do padrão de decomposição do pó de madeira sobre o padrão de decomposição do PHB e do PLA.

Na Figura 4.26, pode-se analisar o comportamento dos compostos PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30 e 35/35/35) em termos de perda de massa e derivada da perda de massa em função da temperatura.

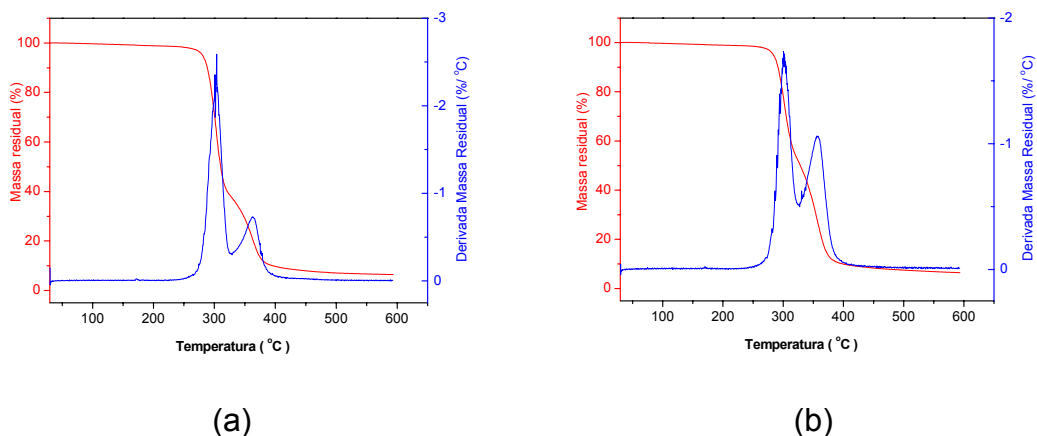


Figura 4.26 Curvas de termogravimetria para os compostos PHB/PLA/PM: (a) 52,5/17,5/30 e (b) 35/35/30.

Para estes compostos as temperaturas de decomposição foram similares, havendo, entretanto, uma notável diferença na porcentagem de massa residual entre um composto e outro. Na faixa de temperatura de aproximadamente 130°C a 270°C, observou-se uma decomposição gradual e pequena. A partir de então, a perda de massa mostrou-se acentuada até a temperatura de 326°C, decomposição esta atribuída ao PHB e ao pó de madeira. A partir desta temperatura observou-se um outro padrão de decomposição correspondente ao PLA e ao pó de madeira até 380°C, ocorrendo a partir desta temperatura uma perda de massa não acentuada até aproximadamente 600°C.

Na análise quantitativa dos sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e (35/35/30), estimou-se em 5% e 10%, respectivamente as diferenças entre os valores nominais e os valores obtidos por Termogravimetria.

Na Figura 4.27 pode-se visualizar o comportamento de decomposição do PHB, PLA, PM e compostos.

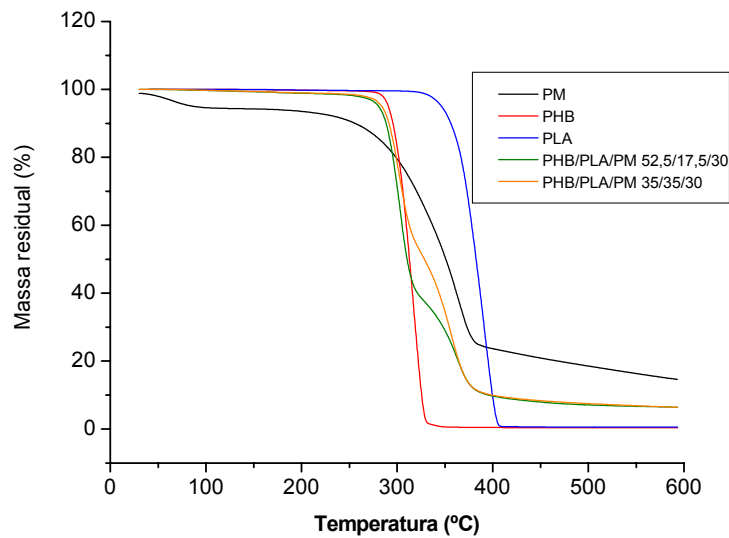


Figura 4.27 Comparação entre o comportamento do PHB, PLA, PM e compostos.

A Termogravimetria investigada com maior profundidade e com um número maior de medidas poderá ser extremamente útil na quantificação de sistemas poliméricos contendo o PHB e os seus modificadores, bem como poderá indicar eventuais reações de transesterificação nas blendas poliméricas PHB/poliésteres biodegradáveis.

4.6.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

4.6.3.1 PHB, PLA e blendas PHB/PLA

Conforme ilustrado na Figura 4.28, verifica-se que tanto para o PHB como para o PLA na faixa de temperatura de realização do ensaio (-50°C a 140°C para as blendas e compostos, e de -50°C a 160°C para o PHB) não se observou a presença de transições sub T_g .

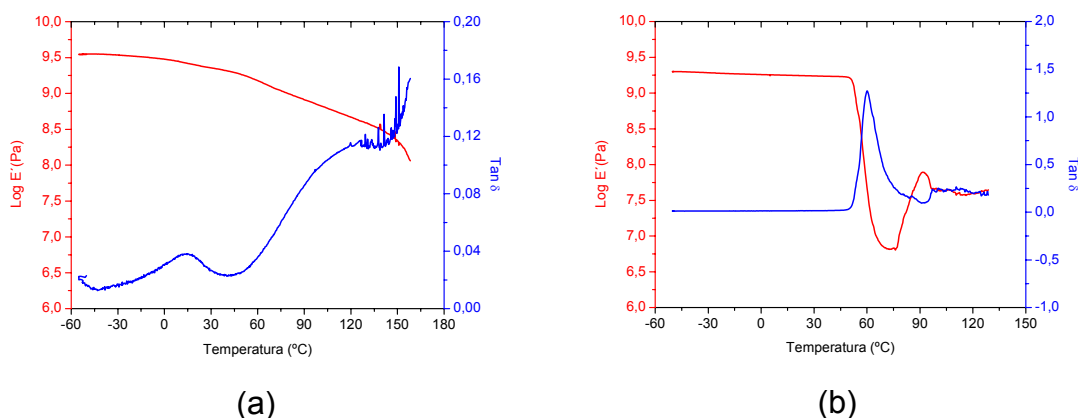


Figura 4.28 Comportamento de E' e $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura obtidas para: (a) PHB e (b) PLA.

Para o PHB o módulo de armazenamento (E') inicial de 3,2 GPa diminuiu levemente com a temperatura. Já para o PLA como ilustrado na Figura 4.28, pode-se notar que o módulo de armazenamento (E') inicial ($\approx 2,0$ GPa) manteve-se constante até aproximadamente 50°C . Em seguida, caiu significativamente com a temperatura a $\approx 6,3$ MPa, voltando a aumentar para uma temperatura de aproximadamente 76°C . Este aumento pode ser atribuído à cristalização do PLA na taxa de realização do ensaio ($2^\circ\text{C}/\text{minuto}$), pois ao término do mesmo observou-se que o PLA antes transparente tornou-se opaco. Este fato, em conjunto com os dados obtidos via DSC, deixam claro que o PLA irá cristalizar mediante taxas lentas de aquecimento/resfriamento (a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, taxa utilizada no DSC, verificou-se que este material não cristalizou).

Em relação à T_g , associada ao pico de $\text{Tan } \delta$ (amortecimento – tangente do ângulo de perda), pode-se observar através da Figura 4.28, que esta foi correspondente a aproximadamente 14°C para o PHB e 60°C para o PLA.

A comparação entre o comportamento dos módulos de armazenamento do PLA e do PHB, durante o tempo de realização do ensaio, ilustrou a menor cristalinidade e rigidez do PLA em relação ao PHB.

O comportamento das blendas PHB/PLA (75/25 e 50/50) pode ser notado na Figura 4.29.

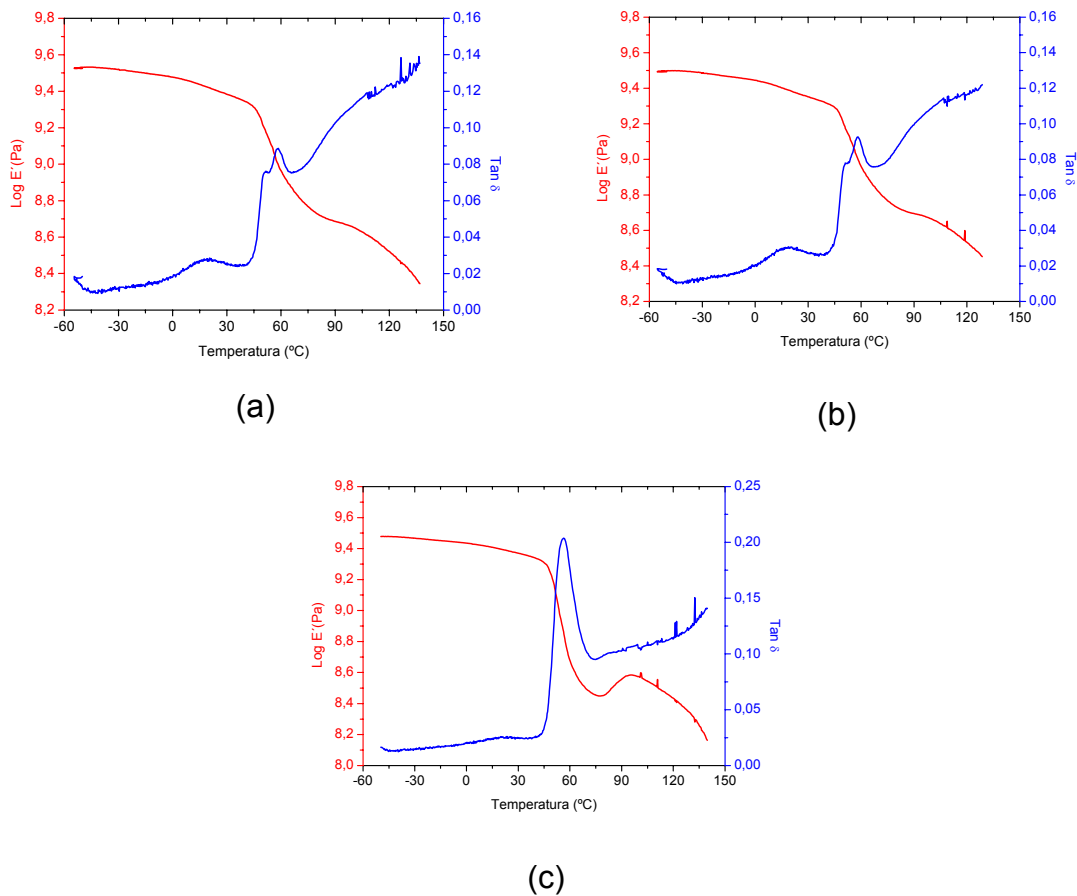


Figura 4.29 Comportamento de E' e $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura para: (a) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$, (b) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a $6 \text{ cm}^3/\text{s}$, (c) blenda PHB/PLA (50/50).

Analisando a Figura 4.29 em conjunto com a Figura 4.28, observou-se que as blendas apresentaram características intermediárias às dos polímeros puros.

Para a blenda PHB/PLA 75/25, inicialmente houve uma suave queda no módulo de armazenamento, não sendo possível observar após esta, um comportamento similar ao apresentado pelo PLA puro (aumento no módulo de armazenamento, subsequente à diminuição do mesmo). Tal fato pode ser indício de que, segmentos de PHB estavam incorporados em nível molecular na matriz de PLA, dificultando a cristalização do mesmo, e também, devido a proporção PHB/PLA apresentada (75/25).

Já para a blenda PHB/PLA 50/50, observou-se inicialmente uma queda suave no módulo de armazenamento e posteriormente uma queda abrupta. A seguir, houve um novo aumento não muito acentuado no mesmo, sendo este comportamento observado também para o PLA, porém, em maior intensidade. É importante notar que após a queda do módulo de armazenamento, o início no aumento do mesmo foi a aproximadamente 251,2 MPa. Este dado apresentado foi superior ao apresentado pelo PLA puro (aproximadamente 6,3 MPa). Este comportamento pode estar associado à maior rigidez da blenda PHB/PLA em relação ao PLA.

Os resultados de T_g obtidos através dos picos de amortecimento para os polímeros puros e blendas estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Valores obtidos para os picos de amortecimento ($\tan \delta$) dos polímeros puros e blendas.

| Polímeros puros e blendas | T_g PHB (°C) | T_g PLA (°C) |
|---------------------------|----------------|----------------|
| PHB | 14 | --- |
| PLA | --- | 60 |
| PHB/PLA (75/25) - 1 | 18 | 58 |
| PHB/PLA (75/25) - 2 | 18 | 58 |
| PHB/PLA (50/50) | * | 56 |

(1) Ensaio realizado com corpo de prova injetado a uma vazão de 30cm³/s.

(2) Ensaio realizado com corpo de prova injetado a uma vazão de 6cm³/s.

* Não foi possível visualizar a T_g do PHB para esta composição.

A análise feita utilizando-se a T_g , conforme dados da Tabela 4.12, ressaltou a imiscibilidade das blendas, pois apresentaram 2 valores de T_g similares aos dos polímeros puros. Analisando as blendas PHB/PLA (75/25) pode-se notar que para estas, independente da vazão de injeção, a T_g do PHB (aproximadamente 18°C) mostrou-se um pouco deslocada em relação à T_g do

PHB puro. Tal fato é indício de que segmentos de PLA encontraram-se incorporados em nível molecular na matriz de PHB.

Para a blenda PHB/PLA 50/50 a T_g do PHB tornou-se imperceptível por esta técnica de análise e a T_g do PLA (aproximadamente 56°C), mostrou-se menor que o respectivo valor para o PLA puro. Isto pode ser atribuído a segmentos de PHB incorporados em nível molecular no PLA, pois a T_g da fase rica em PLA foi diminuída na presença de PHB. A mesma tendência foi observada para a blenda PHB/PLA 75/25.

É importante salientar que esta imiscibilidade das blendas foi também observada utilizando-se da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Vários pesquisadores, estudando blendas PHB/[P(D, L)-LA] [61], PHBV/[P(L)-LA] [59] verificaram a imiscibilidade das mesmas.

4.6.3.2 Sistemas PHB/PLA/pó de madeira

A Figura 4.30 ilustra o comportamento dos sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e PHB/PLA/PM (35/35/30).

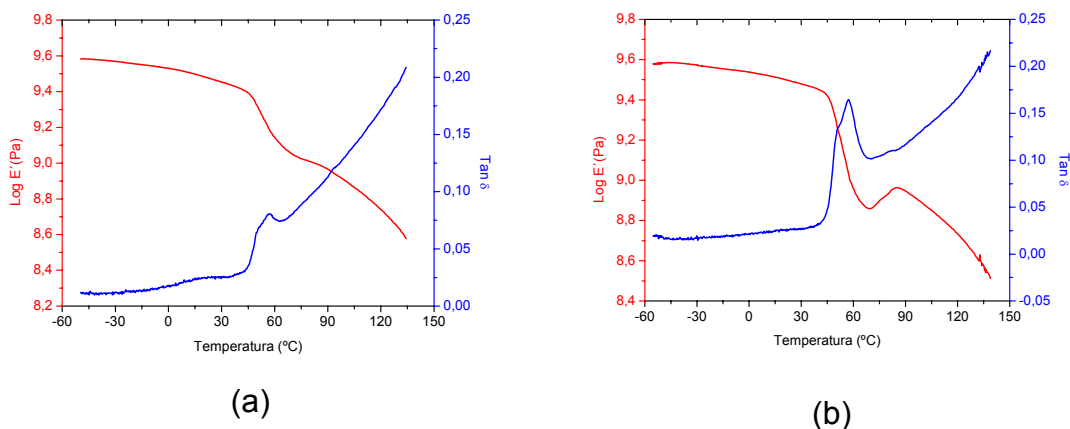


Figura 4.30 Comportamento de E' e $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura para: (a) sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30), (b) sistema PHB/PLA/PM (35/35/30).

Os sistemas PHB/PLA/PM apresentaram rigidez superior às blendas não modificadas, sendo tal fato evidenciado pelo comportamento do módulo de armazenamento, durante a realização do experimento, como pode ser observado comparando-se as Figuras 4.29 e 4.30.

Para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30) também foi possível notar o mesmo comportamento da blenda PHB/PLA (50/50), isto é, uma pequena diminuição no módulo de armazenamento, seguida por uma queda acentuada. Após esta queda houve um ligeiro aumento no módulo de armazenamento, seguido de uma nova queda. O início deste aumento no módulo de armazenamento ocorreu a aproximadamente 251,2 MPa e 77°C para a blenda e a 631 MPa e 69°C para o sistema com pó de madeira. Assim, nota-se que o sistema com pó de madeira começou a apresentar o aumento no módulo antes da blenda PHB/PLA (50/50). É provável que este fenômeno tenha ocorrido, devido a influência do pó de madeira sobre o processo de cristalização do PLA, acelerando o mesmo.

Quanto à segunda queda para o módulo de armazenamento, observou-se que esta ocorreu antes para o sistema PHB/PLA/PM 35/35/30 (aproximadamente 85°C, 794,3 MPa) do que para a blenda PHB/PLA 50/50 (95°C, 316,2 MPa), o que demonstra ser o sistema com o pó de madeira menos estável à temperatura e tensões dinâmicas.

Para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30), observou-se um pico de amortecimento de aproximadamente 57°C, correspondente à fase rica em PLA. Entretanto, não foi possível observar o pico de amortecimento do PHB para este sistema. Isto pode ter ocorrido devido a presença do pó de madeira e também devido a proporção PHB/PLA.

Para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) a T_g do PHB tornou-se quase imperceptível, podendo tal fato estar associado à influência do pó de madeira. Já a T_g do PLA foi observada (56°C), mas também de uma maneira muito menos significativa, se comparado à respectiva blenda sem o pó de madeira.

Comparando os sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e PHB/PLA/PM (35/35/30) às respectivas blendas PHB/PLA (75/25) e PHB/PLA (50/50),

observou-se que a adição de pó de madeira levou a um aumento na rigidez dos mesmos. Isto pode ser observado especialmente em relação ao sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30).

Para uma melhor visualização dos comportamentos dos diversos sistemas já discutidos, têm-se nas Figuras 4.31 e 4.32, os dados do módulo de armazenamento (E') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura.

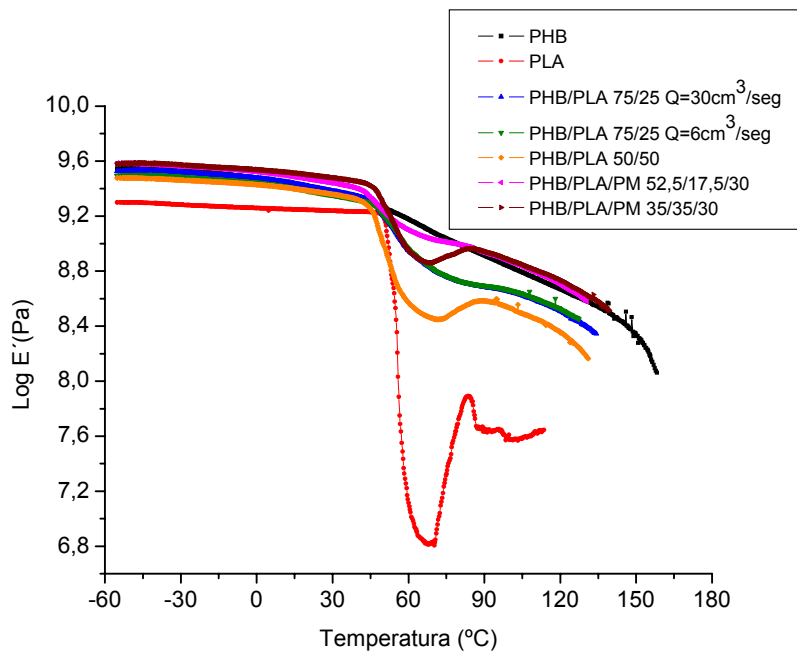


Figura 4.31 Curvas de módulo de armazenamento versus temperatura.

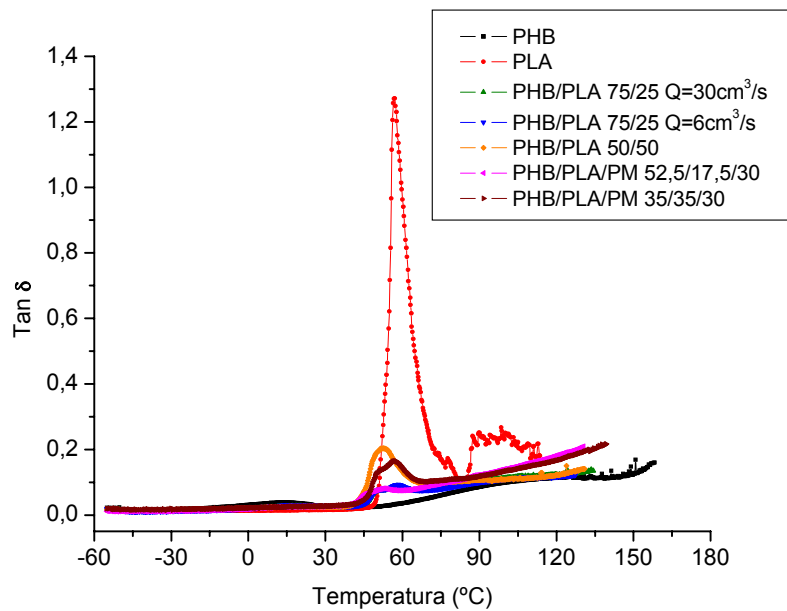


Figura 4.32 Curvas do amortecimento ($\tan \delta$) versus temperatura.

4.7 Ensaio físico-mecânicos

Para que se possa avaliar as características mecânicas dos materiais (resistência mecânica, características de deformação, etc) foram utilizados ensaios mecânicos de tração e de impacto. Vários trabalhos descrevem as propriedades mecânicas de poliésteres bacteriais, de suas blendas e compostos [7, 22, 34, 36, 37, 39, 53, 54, 59, 61].

4.7.1 Ensaio de tração

A resistência máxima à tração, (que ocorreu no escoamento ou na ruptura), módulo de elasticidade, deformação (no escoamento e/ou na ruptura), para os polímeros puros, blendas e compostos em estudo foram determinados por ensaios de tração.

4.7.1.1 PHB, PLA e sistemas PHB/PLA

Os resultados das propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração para o PHB e PLA estão mostrados na Tabela 4.13.

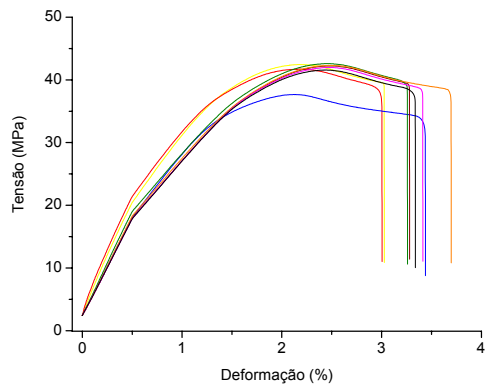
Tabela 4.13 Propriedades mecânicas do PHB e PLA, em tração.

| Propriedades | Materiais | |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| | PHB | PLA |
| Densidade (g/cm ³)* | 1,230 | 1,213 |
| Resistência à tração na ruptura (MPa) | 37,8 ± 0,8 | 40,2 ± 0,9 |
| Deformação na ruptura (%) | 3,1 ± 0,4 | 2,5 ± 0,3 |
| Módulo de elasticidade (GPa) | 2,66 ± 0,05 | 3,03 ± 0,11 |

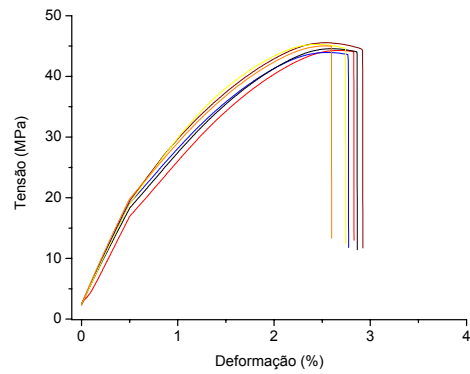
* A densidade foi obtida de acordo com a norma ASTM D792 [86].

Pode-se observar na Tabela 4.13 a ductilidade ligeiramente superior do PHB em relação ao PLA (deformação na ruptura cerca de 24% maior). O PHB também apresentou menor módulo elástico e menor resistência à tração na ruptura. Em relação à densidade ambos materiais mostram-se similares, ou seja, as propriedades específicas seguem o mesmo comportamento.

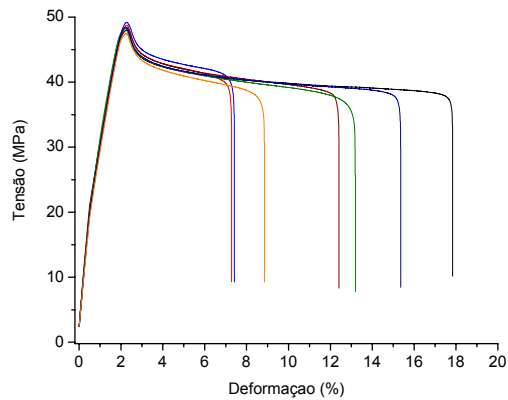
A Figura 4.33 ilustra o comportamento das curvas tensão x deformação das blendas PHB/PLA em estudo, e na Tabela 4.14 encontram-se as propriedades mecânicas das mesmas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.33 Curvas tensão x deformação para: (a) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a uma vazão de 30 cm³/s; (b) blenda PHB/PLA (75/25) injetada a uma vazão de 6,0 cm³/s; (c) blenda PHB/PLA (50/50).

Tabela 4.14 Propriedades mecânicas em tração das blendas PHB/PLA (75/25) e PHB/PLA (50/50).

| Propriedades | Sistemas | | |
|------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 75/25 (1) | 75/25 (2) | 50/50 |
| Resistência à tração no escoamento (MPa) | 41,6 ± 1,6 | 44,6 ± 0,5 | 48,4 ± 0,5 |
| Deformação no escoamento (%) | 2,4 ± 0,2 | 2,6 ± 0,1 | 2,2 ± 0,1 |
| Tensão de tração na ruptura (MPa) | 37,3 ± 2,4 | 44,3 ± 0,5 | 32,4 ± 2,1 |
| Deformação na ruptura (%) | 3,3 ± 0,2 | 2,8 ± 0,1 | 11,8 ± 4,1 |
| Módulo (GPa) | 3,50 ± 0,57 | 3,47 ± 0,19 | 3,71 ± 0,22 |

75/25 (1): Blenda PHB/PLA (75/25) injetada a uma vazão de injeção correspondente a 30 cm³/s.

75/25 (2): Blenda PHB/PLA (75/25) injetada a uma vazão de injeção correspondente a 6 cm³/s.

A Figura 4.33 ilustra o comportamento diferenciado entre as blendas PHB/PLA 75/25 e 50/50, mostrando-se a blenda 50/50 mais dúctil. Embora não seja o objetivo deste trabalho, torna-se também evidente a influência da vazão de injeção sobre as características dos sistemas obtidos.

Na Tabela 4.14, pode-se notar que a blenda PHB/PLA 75/25 (injetada a uma vazão de 30cm³/s) apresentou uma deformação na ruptura maior em relação ao PHB puro, cerca de aproximadamente 6,4%. Já para a mesma blenda, mas injetada a uma vazão de 6 cm³/s, pôde-se notar uma queda para a deformação na ruptura de 9,7%. A adição de PLA em 50% ao PHB aumentou acentuadamente a deformação na ruptura (cerca de 281% se comparado ao PHB puro). Entretanto, é importante notar que a blenda PHB/PLA 50/50 apresentou uma grande variação nos resultados de deformação na ruptura, conforme ilustra Figura 4.33 (c).

Também a adição de PLA em 25%, favoreceu um aumento no módulo de elasticidade de 31,6% e 30,4% em relação ao PHB puro, para as blendas injetadas a 30 e 6cm³/s, respectivamente. A adição de PLA em 50% favoreceu

um aumento no módulo correspondente a 39,5% em relação ao PHB. O aumento no módulo de elasticidade para a blenda 50/50 não foi tão elevado se comparado à blenda 75/25.

A resistência à tração no escoamento da blenda 50/50 apresentou-se cerca de 16,3% maior em relação à blenda 75/25 injetada a uma vazão de 30 cm³/s, e cerca de 8,5% maior em relação à blenda 75/25 injetada a uma vazão de 6 cm³/s.

A blenda PHB/PLA (50/50) apresentou um valor de resistência à tração cerca de 28% maior em relação ao PHB, ao passo que a blenda 75/25 (injetada a uma vazão de 30 cm³/s) apresentou um valor de resistência à tração 10% maior que o PHB.

A análise da composição PHB/PLA 50/50 conforme já discutido no item 4.4, do ponto de vista de processamento (injeção), mostra-se inconveniente, mas em termos de propriedades mecânicas esta se mostra bastante atraente.

Assim, de uma maneira geral, as blendas apresentaram características mecânicas em tração superiores ao PHB e até mesmo superiores ao PLA.

4.7.1.2 Sistemas PHB/pó de madeira

Na Figura 4.34 e na Tabela 4.15 encontram-se, respectivamente, o comportamento mecânico ilustrado através das curvas tensão x deformação e as características mecânicas do PHB com o pó de madeira nos teores em estudo (30% e 40%).

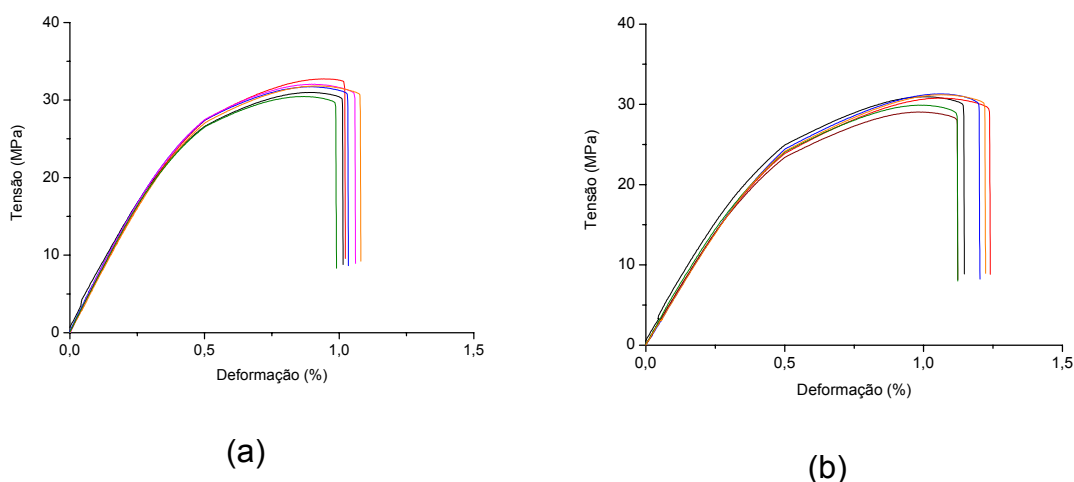


Figura 4.34 Curvas tensão x deformação para: (a) sistema PHB/PM (60/40); (b) sistema PHB/PM (70/30).

Analisando as curvas da Figura 4.34, pode-se notar a diferença existente entre os sistemas com 30% e 40% de pó de madeira, especialmente em relação à deformação na ruptura e no módulo de elasticidade.

Tabela 4.15 Propriedades mecânicas do PHB e dos sistemas PHB/PM (60/40) e (70/30).

| Propriedades | Sistemas | | |
|------------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | PHB | 60/40 | 70/30 |
| Resistência à tração no escoamento (MPa) | ** | $31,6 \pm 0,8$ | $30,5 \pm 0,9$ |
| Deformação no escoamento (%) | ** | $0,9 \pm 0,1$ | $1,0 \pm 0,1$ |
| Tensão na ruptura (MPa) | $37,8 \pm 0,9^*$ | $30,8 \pm 0,9$ | $29,5 \pm 0,8$ |
| Deformação na ruptura (%) | $3,1 \pm 0,5$ | $1,0 \pm 0,1$ | $1,2 \pm 0,1$ |
| Módulo (GPa) | $2,66 \pm 0,05$ | $6,79 \pm 0,14$ | $5,86 \pm 0,23$ |

* foi o valor máximo de tensão, sendo portanto, a resistência à tração.

A adição de 30% de pó de madeira ao PHB diminuiu a deformação na ruptura por cerca de 61% em relação ao mesmo, ao passo que, com 40% a deformação na ruptura foi diminuída em cerca de 68%. Esta característica para

o sistema com 40% de pó de madeira, mostrou-se aproximadamente 17% menor em relação ao sistema com 30% de pó de madeira. Esta diminuição da deformação na ruptura, quando da adição do pó de madeira é um indício da falta de interação entre a matriz polimérica PHB e o pó de madeira.

Em termos de módulo de elasticidade, a adição de 30% de pó de madeira induziu a um aumento no módulo de 120% em relação ao PHB e a adição de 40% de pó de madeira levou a um aumento de 155%. Este aumento expressivo no módulo de elasticidade com a introdução do pó de madeira revela que os sistemas carregados são muito mais rígidos na comparação com o PHB não modificado. O sistema com 40% de pó de madeira apresentou um aumento no módulo de cerca de 16% em relação ao sistema com 30% de pó de madeira.

As resistências à tração no escoamento dos sistemas com 30% e 40% de pó de madeira mostraram-se similares. Foi possível notar para os sistemas com 30% e com 40% de pó de madeira, uma diminuição na resistência à tração de 19% e 16%, respectivamente, em relação ao PHB não modificado

Comparando os resultados obtidos neste trabalho, com os resultados obtidos por Caraschi e Leão [53] (Tabela 2.3), nas mesmas proporções, observa-se a importância das características dos materiais utilizados: massa molar, pureza, cristalinidade, para o PHB e tamanho médio de partícula, densidade, composição para o pó de madeira, as quais irão afetar as propriedades mecânicas dos sistemas obtidos. Como exemplo pode-se citar, a deformação na ruptura, o módulo elástico, cujos resultados diferentes demonstram a influência dos materiais e do processamento utilizados. Caraschi e Leão, por exemplo, utilizaram um pó de madeira com tamanho de partícula muito inferior ao empregado neste trabalho.

4.7.1.3 Sistemas PHB/PLA/pó de madeira

Os resultados obtidos quanto às propriedades mecânicas para os sistemas PHB/PLA/PM podem ser observados na Figura 4.35 e na Tabela 4.16.

Analisando a Figura 4.35, onde estão ilustradas as curvas obtidas a partir dos ensaios mecânicos dos sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e (35/35/30), tem-se que o sistema com PHB/PLA na proporção 1/1 apresentou-se mais dúctil e com uma maior resistência à tração no escoamento. Também torna-se evidente a maior deformação na ruptura dos sistemas PHB/PLA/PM em relação aos sistemas PHB/PM, ao se comparar a Figura 4.35 com a Figura 4.34.

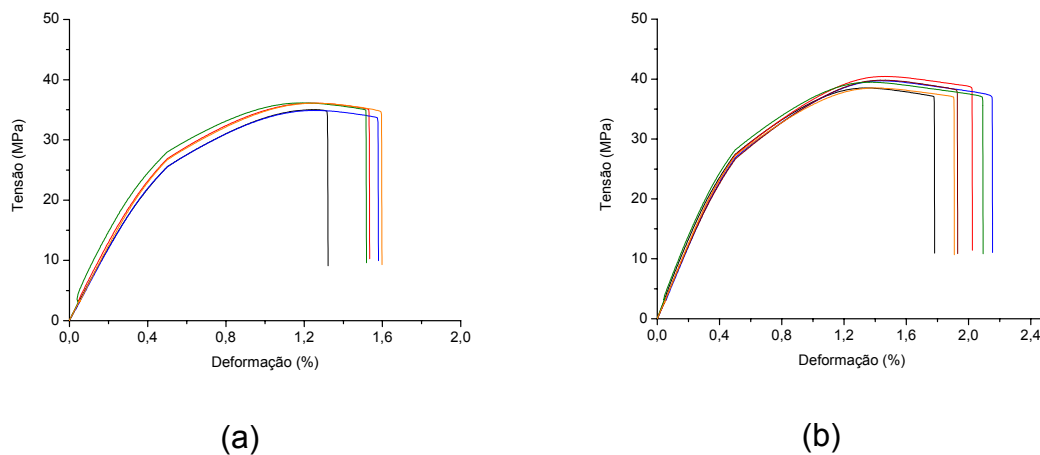


Figura 4.35 Curvas tensão x deformação para: (a) sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30); (b) sistema PHB/PLA/PM (35/35/30).

Tabela 4.16 Propriedades mecânicas dos sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) e (35/35/30).

| Propriedade | Sistema | |
|------------------------------------------|--------------|-------------|
| | 52,5/17,5/30 | 35/35/30 |
| Resistência à tração no escoamento (MPa) | 35,7 ± 0,6 | 39,4 ± 0,8 |
| Deformação no escoamento (%) | 1,2 ± 0,1 | 1,4 ± 0,1 |
| Tensão na ruptura (MPa) | 34,6 ± 0,6 | 37,5 ± 0,7 |
| Deformação na ruptura (%) | 1,5 ± 0,1 | 2,0 ± 0,1 |
| Módulo (GPa) | 6,46 ± 0,61 | 6,35 ± 0,28 |

Quando ao sistema contendo PHB e PLA na proporção 75/25 adicionou-se 30% de pó de madeira houve uma diminuição na resistência à tração no escoamento de aproximadamente 14% em relação à blenda 75/25 (injetada a 30 cm³/s). Para a blenda contendo PHB e PLA na proporção 50/50 a adição de 30% de pó de madeira levou a uma diminuição de aproximadamente 18% na resistência à tração.

A adição de 30% de pó de madeira ao sistema contendo PHB e PLA na proporção 75/25 levou a uma diminuição para a deformação na ruptura de 54% em relação à respectiva blenda. O composto PHB/PLA/PM 35/35/30 apresentou uma acentuada diminuição para a deformação na ruptura em relação à blenda 50/50 (queda de aproximadamente 83%). O pó de madeira alterou de maneira significativa a deformação na ruptura dos sistemas em estudo, fragilizando os materiais.

O aumento no módulo para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) foi de aproximadamente 84% em relação à blenda 75/25. Para o sistema PHB/PLA/PM (35/35/30) o aumento no módulo foi de aproximadamente 71% em comparação à blenda PHB/PLA (50/50).

Assim, embora o pó de madeira, de uma maneira geral, tenha induzido a uma diminuição das propriedades mecânicas da blenda PHB/PLA, pode-se dizer que o mesmo é uma boa carga de enchimento quando a intenção

tecnológica é a redução de custo de forma a obter materiais biodegradáveis viáveis em aplicações práticas, especialmente no setor de embalagens.

4.7.1.4 Comparação entre os vários sistemas em estudo

A Figura 4.36 ilustra de forma comparativa o comportamento dos sistemas PHB/PLA, PHB/PM e PHB/PLA/PM que foram estudados neste trabalho.

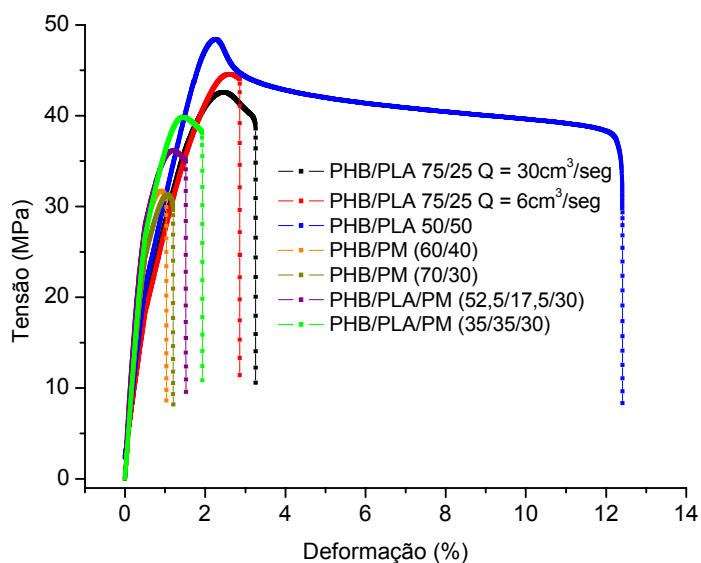


Figura 4.36 Curvas tensão x deformação para os sistemas em estudo: blendas PHB/PLA (75/25 e 50/50), sistemas PHB/PM (60/40 e 70/30), sistemas PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30 e 35/35/30).

Nota-se na Figura 4.36 que a blenda PHB/PLA 50/50 apresentou um comportamento diferenciado em relação aos demais sistemas, mostrando ser um material dúctil. Já a blenda PHB/PLA 75/25 apresentou uma fragilidade mais acentuada.

Os sistemas PHB/PM apresentaram comportamentos similares, independentemente do teor de pó de madeira. O sistema PHB/PLA/PM (35/35/30) apresentou características mecânicas (resistência à tração, deformação na ruptura) superiores ao sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30), sendo tal fato coerente na medida em que a blenda PHB/PLA 50/50 mostrou características de desempenho mecânico superiores à blenda PHB/PLA 75/25.

As comparações das curvas apresentadas na Figura 4.36 foram analisadas nos itens 4.7.1.1, 4.7.1.2, 4.7.1.3.

4.7.2 Ensaio de impacto

O conhecimento da resistência ao impacto é um importante aspecto do comportamento mecânico de polímeros rígidos, pois as conseqüências advindas de solicitações de impacto durante o uso de um dado material poderão ser freqüentes.

Na Tabela 4.17 encontram-se os resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe, para os diversos sistemas em estudo.

Tabela 4.17 Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto para os sistemas em estudo.

| Sistema | Resistência ao Impacto Izod, com entalhe (J/m) |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| PHB | 27,0 ± 1,6 |
| PLA | 16,9 ± 1,2 |
| PHB/PM (60/40) | 22,4 ± 0,8 |
| PHB/PM (70/30) | 23,8 ± 0,6 |
| PHB/PLA (75/25) Q: 30 cm ³ /s | 19,9 ± 2,2 |
| PHB/PLA (75/25) Q: 6 cm ³ /s | 20,2 ± 3,3 |
| PHB/PLA (50/50) | 28,5 ± 2,9 |
| PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) | 20,4 ± 0,7 |
| PHB/PLA/PM (35/35/30) | 24,1 ± 0,7 |

A resistência ao impacto do PHB mostrou-se maior do que a resistência ao impacto do PLA, pois a T_g do PHB encontra-se abaixo da temperatura ambiente enquanto a T_g do PLA encontra-se ao redor de 60°C. Como se sabe, a fase amorfa é a principal responsável pela absorção da energia de impacto.

Pode ser verificado que a adição de pó de madeira em 30% diminuiu levemente a resistência ao impacto (cerca de 12%) em relação ao PHB puro. Tal fato conforme já discutido em fundamentos teóricos (capítulo 2) pode ser atribuído à uma pobre adesão interfacial da carga (pó de madeira)/matriz (PHB). O sistema com 30% de pó de madeira apresentou um valor de resistência ao impacto um pouco maior (em torno de 6%) em relação ao sistema com 40% de pó de madeira.

Vale observar que, enquanto a blenda PHB/PLA 75/25 apresentou um valor de resistência ao impacto intermediário aos polímeros puros, a blenda PHB/PLA 50/50 apresentou um valor superior, um pouco acima do valor apresentado pelo PHB puro e superior à blenda 75/25 (injetada a 30cm³/s) em cerca de 43%.

O sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) apresentou um valor de resistência ao impacto praticamente igual à blenda PHB/PLA (75/25). Tal fato é interessante, na medida em que a adição de pó de madeira para este sistema não levou a uma diminuição na resistência ao impacto. Entretanto, para a blenda 50/50, a adição de pó de madeira levou a uma diminuição na resistência ao impacto de aproximadamente 15% em relação à mesma blenda, mas sem o pó de madeira.

Na análise da Tabela 4.17 notou-se que a blenda PHB/PLA 50/50 e o composto PHB/PLA/PM 35/35/30 apresentaram melhor desempenho em termos de resistência ao impacto.

4.7.3 Temperatura de Distorção ao Calor (HDT)

O ensaio termomecânico de Temperatura de Distorção ao Calor (HDT) é muito utilizado no controle de qualidade e na especificação industrial de materiais poliméricos. Nesta Dissertação de Mestrado o ensaio de HDT foi empregado para a avaliação tecnológica do comportamento térmico do PHB, do PLA, das blendas poliméricas PHB/PLA, dos compostos PHB/pó de madeira e das blendas PHB/PLA modificadas com pó de madeira. Na Tabela 4.18 encontram-se os resultados do ensaio de Temperatura de Distorção ao Calor (HDT).

Tabela 4.18 Resultados obtidos a partir do ensaio de Temperatura de Distorção ao calor (HDT) para os sistemas em estudo.

| Sistema | HDT (ASTM D 648, 0,45MPa/ 120°C/h) |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| PHB | 153°C |
| PHB | 75°C (para a tensão de 1,82MPa) |
| PLA | 98°C |
| PHB/PM (70/30) | 157°C |
| PHB/PLA (75/25) Q: 30cm ³ /s | 125°C |
| PHB/PLA (75/25) Q: 6cm ³ /s | 127°C |
| PHB/PLA (50/50) | 115°C |
| PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30) | 131°C |
| PHB/PLA/PM (35/35/30) | 142°C |

O resultado de HDT para o PHB está em torno de 35°C acima do valor mencionado na literatura para um polipropileno homopolímero de uso geral no processo de injeção. Normalmente o polipropileno é utilizado na comparação de desempenho com o PHB [11].

Para as blendas PHB/PLA foi observado um decréscimo no valor do HDT do PHB com a incorporação do PLA. Ou seja, para este comportamento a adição de PLA ao PHB não foi benéfica. Entretanto, espera-se que nas blendas poliméricas PLA/PHB, majoritárias em PLA, a adição do PHB melhore o desempenho térmico em comparação com o PLA.

Para os compostos PHB/pó de madeira foi constatada uma expressiva elevação do HDT. A influência do pó de madeira no PHB foi semelhante ao que se obtém no polipropileno modificado com pó de madeira e um pouco inferior ao efeito de uma carga inorgânica como o talco [54].

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da blenda PHB/PLA 75/25 (Vazão de injeção de 30 cm³/s e 6,0 cm³/s) e do composto PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30

Esta avaliação se voltou tanto para a caracterização da superfície de fratura criogênica (na direção do fluxo e na direção transversal ao mesmo) como para a superfície de fratura do ensaio mecânico de tração. A utilização do MEV teve como objetivo avaliar para as blendas e para o composto, aspectos morfológicos gerais e tipo de fratura.

4.8.1 Blenda PHB/PLA 75/25 injetada a 30 cm³/s

As Figuras 4.37 e 4.38, ilustram as micrografias para a blenda PHB/PLA 75/25 injetada a 30 cm³/s obtidas para a direção longitudinal (fratura criogênica realizada na direção do fluxo).

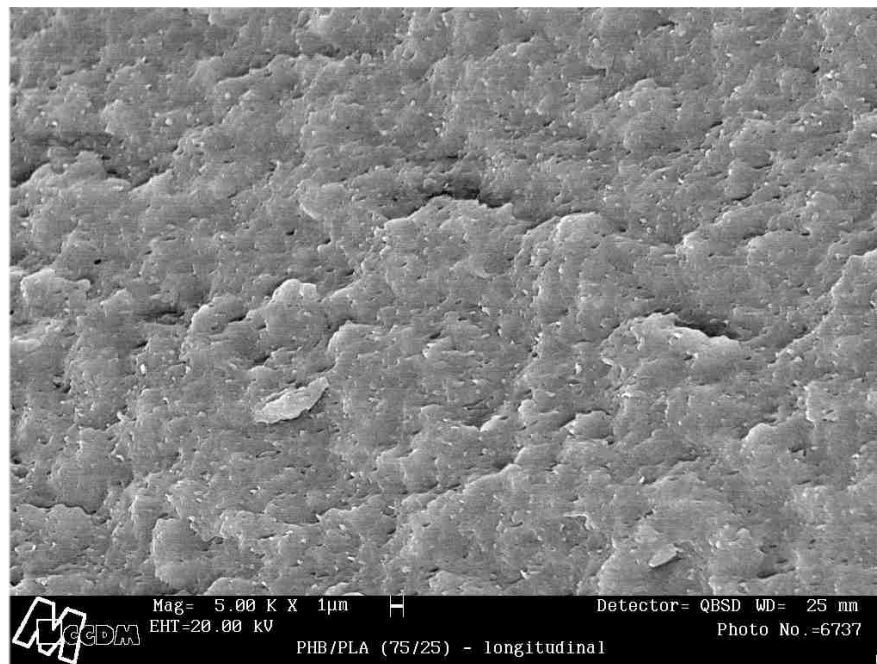


Figura 4.37 Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 5.000X.

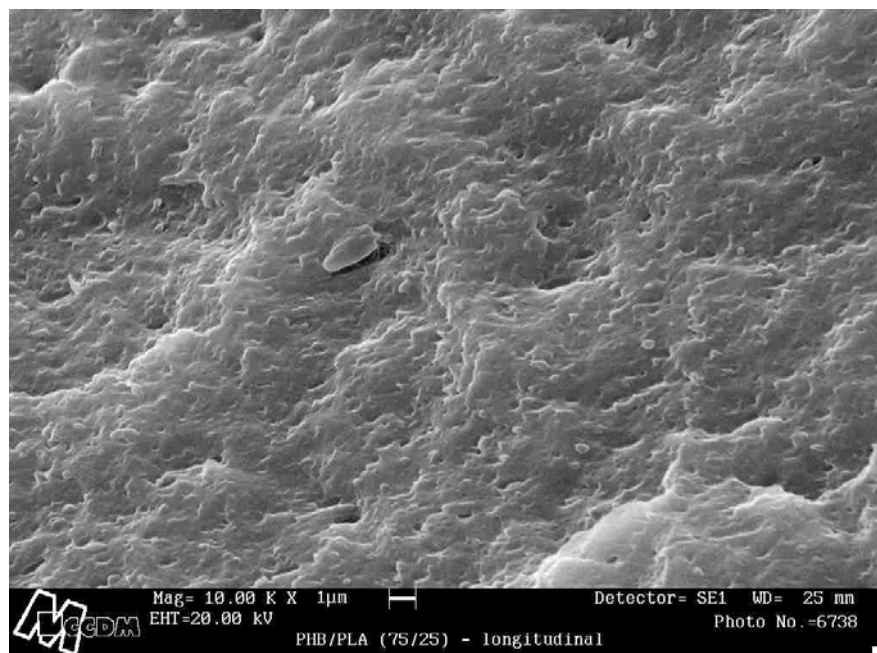


Figura 4.38 Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 10.000X.

Uma característica notada foi a presença de algumas depressões (vazios). Tal fato pode ser atribuído à ausência de interações entre as partículas de PLA e a matriz de PHB, levando ao descolamento das mesmas.

As Figuras 4.39, 4.40 e 4.41 ilustram as micrografias obtidas para a seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25 (fratura criogênica).

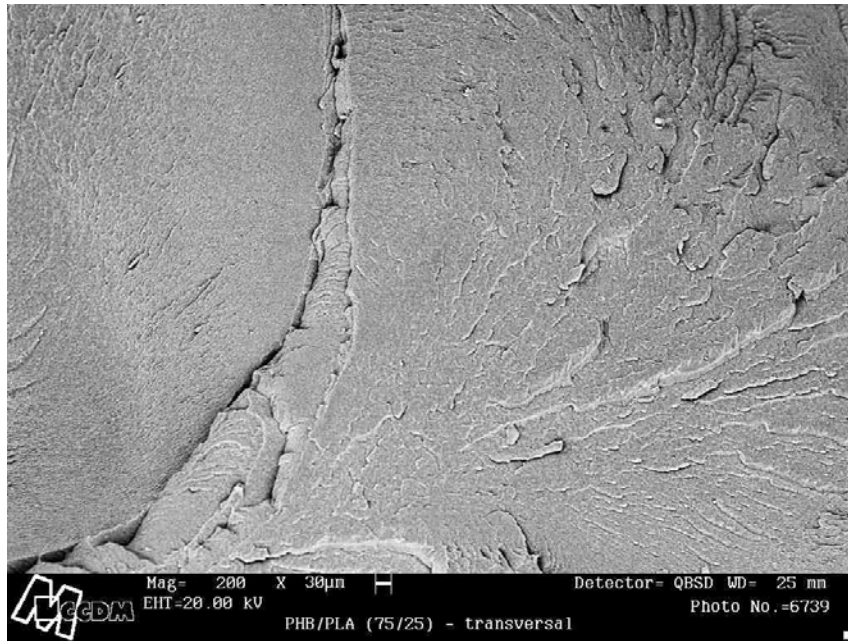


Figura 4.39 Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a 30 cm³/s obtida a um aumento nominal de 200X.

A micrografia mostrada na Figura 4.39 mostra-se interessante, pois ilustra o comportamento de fratura da blenda (PHB/PLA 75/25) quando submetida a uma fratura criogênica. Pode-se observar um comportamento de fratura frágil.

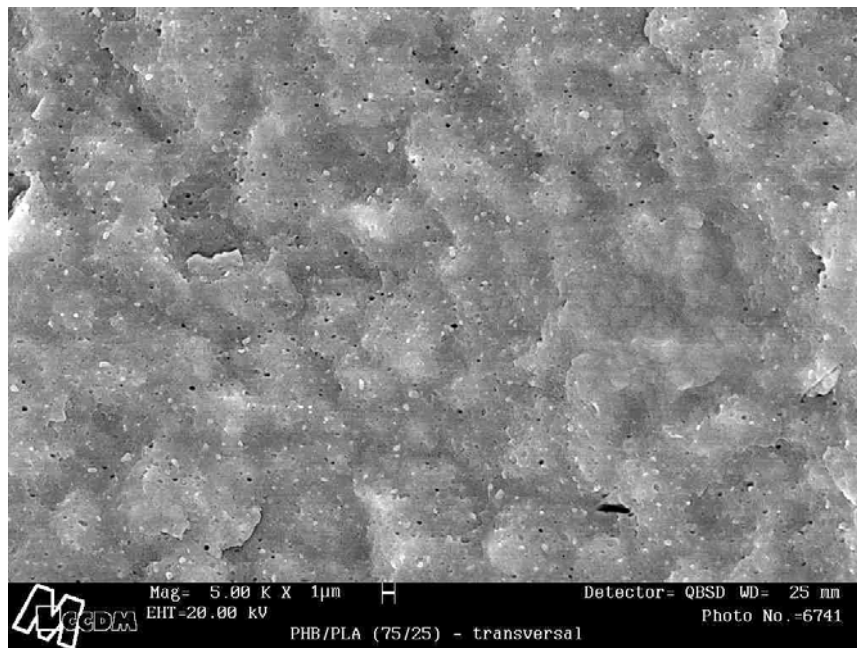


Figura 4.40 Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 5000X.

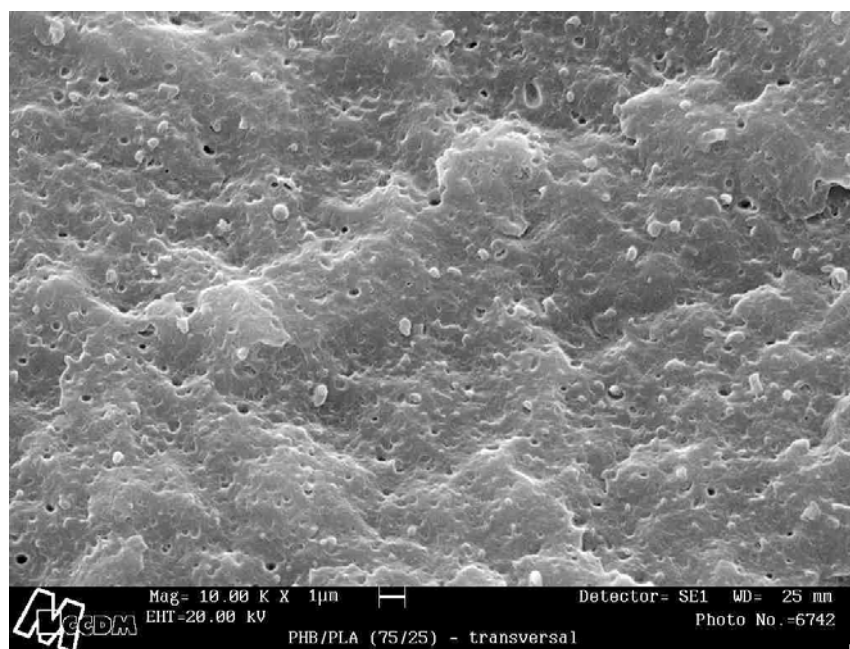


Figura 4.41 Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 10.000X.

As características obtidas para a superfície de fratura do ensaio mecânico de tração estão ilustradas na Figura 4.42.

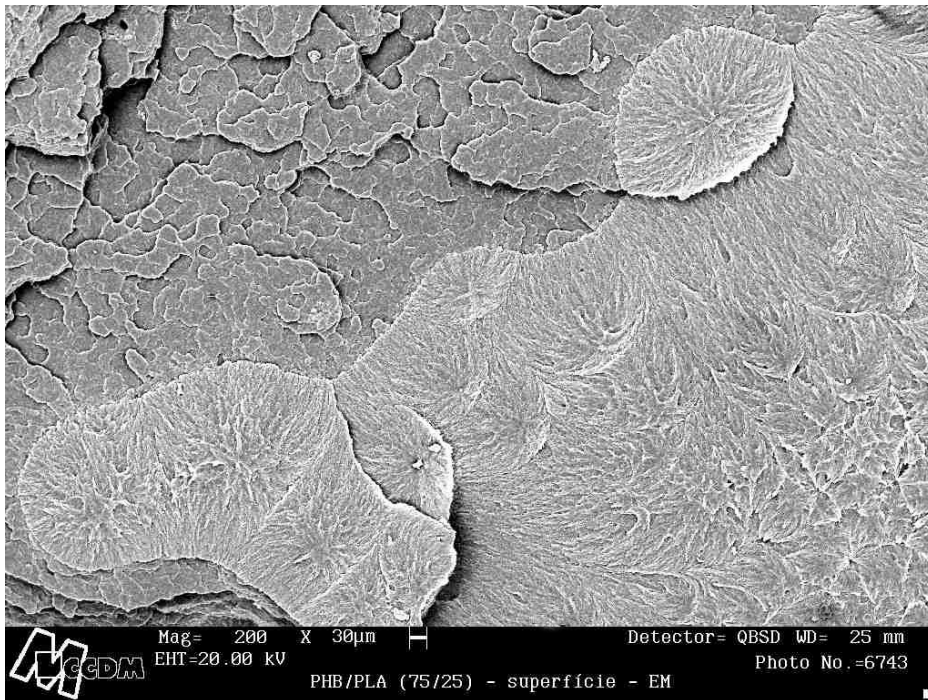


Figura 4.42 Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico de tração da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$, obtida a um aumento nominal de 200X.

Esta micrografia ilustra a presença de 2 regiões distintas. Não foi possível interpretar este comportamento.

4.8.2 Blenda PHB/PLA 75/25 injetada a $6,0 \text{ cm}^3/\text{s}$

As Figuras 4.43 e 4.44 ilustram as micrografias da seção longitudinal obtidas para a blenda PHB/PLA 75/25 injetadas a $6,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, através de fratura criogênica.

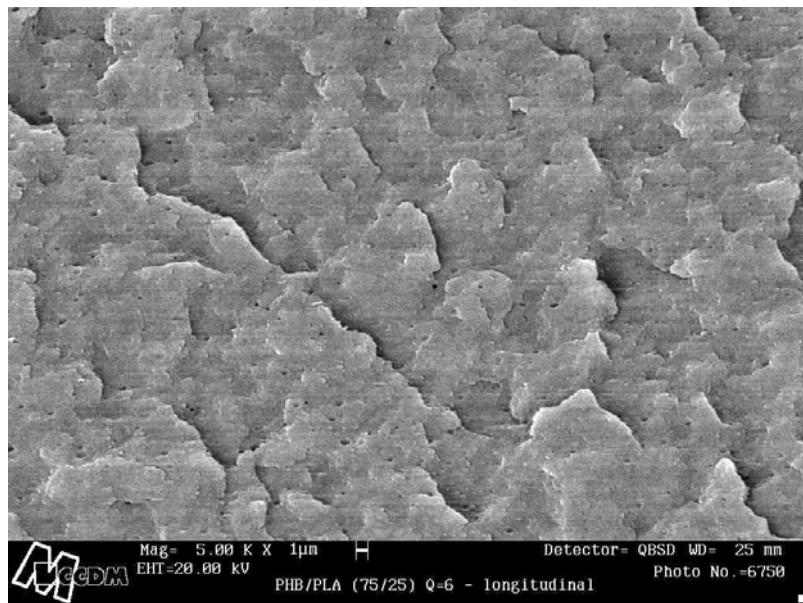


Figura 4.43 Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6 \text{ cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 5.000X.

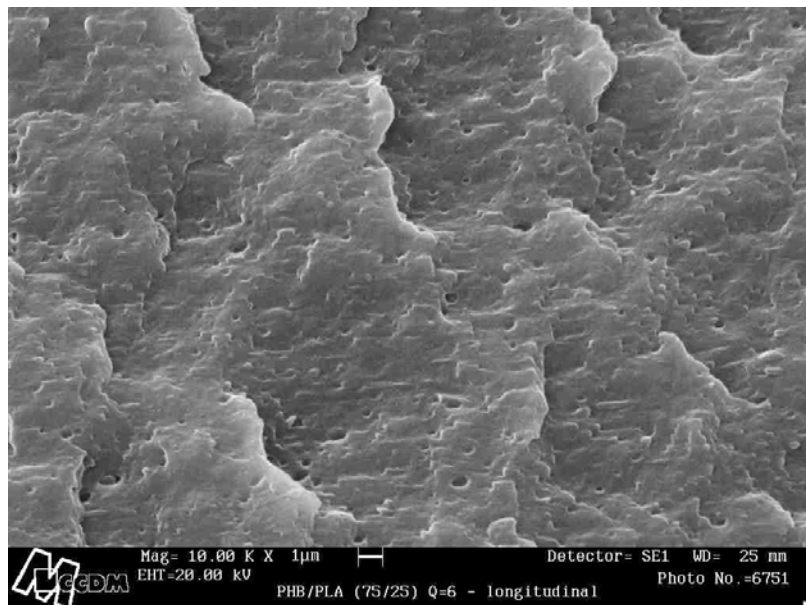


Figura 4.44 Micrografia de uma seção longitudinal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6 \text{ cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 10.000X.

Observou-se para esta blenda, o mesmo aspecto quando se analisou as amostras injetadas a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$. Notou-se a presença de depressões (“vazios”) com formato esférico, as quais, conforme já mencionado podem ser atribuídas a má adesão entre as fases.

A Figura 4.45 apresenta a micrografia da seção transversal da blenda em estudo.

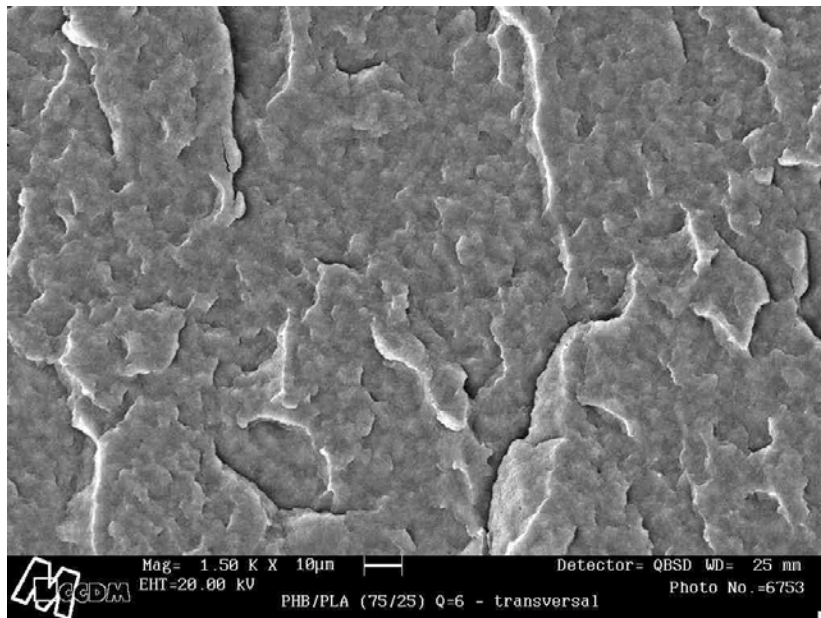


Figura 4.45 Micrografia de uma seção transversal da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a 6 cm³/s obtida a um aumento nominal de 1500X.

É importante notar que a vazão de injeção (6,0cm³/s em relação a 30 cm³/s) alterou as morfologias obtidas.

Quanto à superfície de fratura obtida criogenicamente, notou-se uma diferença entre a blenda injetada a 6,0 cm³/s e aquela injetada a 30 cm³/s, pois a primeira apresentou uma morfologia típica de um material mais frágil.

Outra diferença importante entre ambas as blendas foi observada ao se analisar a superfície de fratura do ensaio mecânico, ilustrada na Figura 4.46.

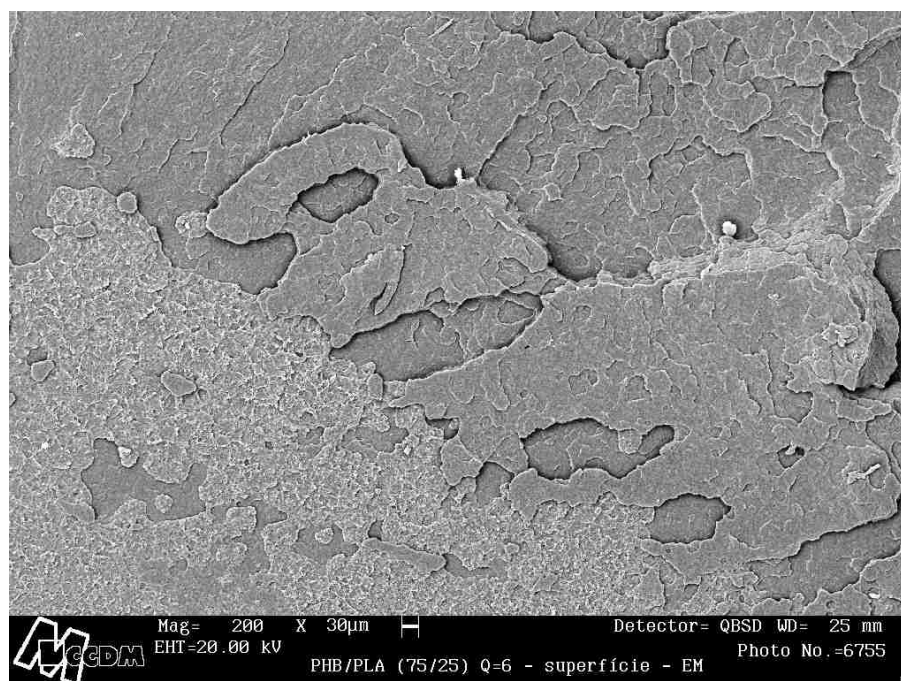


Figura 4.46 Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico da blenda PHB/PLA 75/25, injetada a $6 \text{ cm}^3/\text{s}$ obtida a um aumento nominal de 200X.

Tanto para a blenda injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ como para a blenda injetada a $6,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ pôde-se observar a presença de 2 regiões distintas decorrentes do ensaio mecânico. A influência da vazão de injeção mostrou-se significativa na morfologia obtida, como mostram as Figuras 4.42 e 4.46. Em relação à análise da fratura, através destas Figuras tem-se que a blenda injetada a $6,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ apresentou uma morfologia de um material mais frágil do que a blenda injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$. Esta característica é confirmada através da realização do ensaio mecânico de tração, onde a blenda injetada a $6,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ apresentou uma deformação na ruptura menor do que a blenda injetada a $30 \text{ cm}^3/\text{s}$.

No estudo feito por Zhang, Xiong e Deng [61], foi avaliado o comportamento de blendas PHB e [P(D,L)-LA] em diversas composições. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura, observaram a presença do PLA como uma fase dispersa para as diversas composições PHB/PLA: 80/20, 60/40, 40/60, 20/80. Verificaram ainda que o tamanho da fase dispersa (PLA) tornou-se maior na medida em que houve um aumento no teor de PLA.

Nesta dissertação de Mestrado como não foi possível a geração de um contraste por tingimento ou remoção de um dos polímeros, a interpretação das micrografias foi feita de forma bastante simplificada e superficial.

4.8.3 Sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30)

As Figuras 4.47 e 4.48 ilustram as micrografias da seção longitudinal obtidas por fratura criogênica para o sistema PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30).

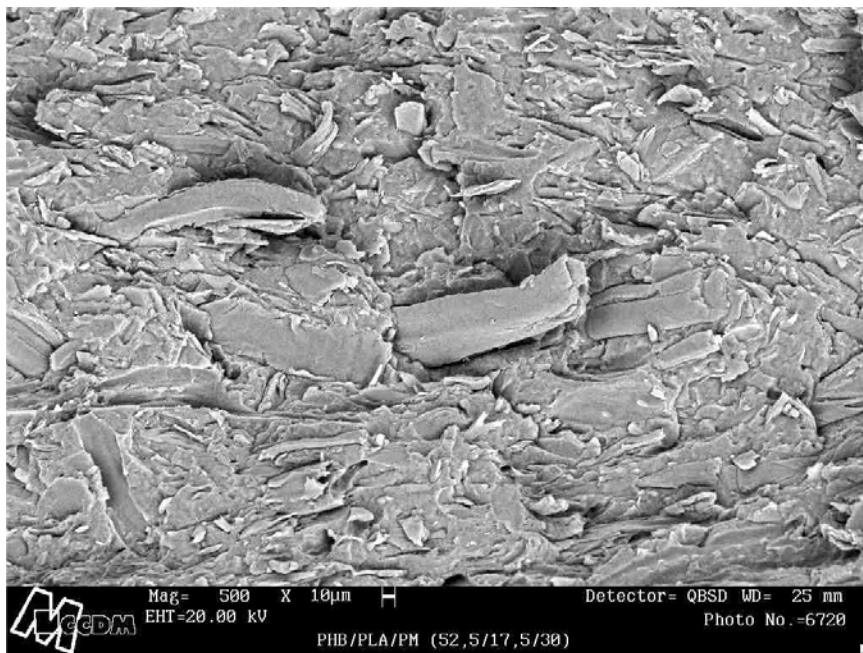


Figura 4.47 Micrografia de uma seção longitudinal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 500X.

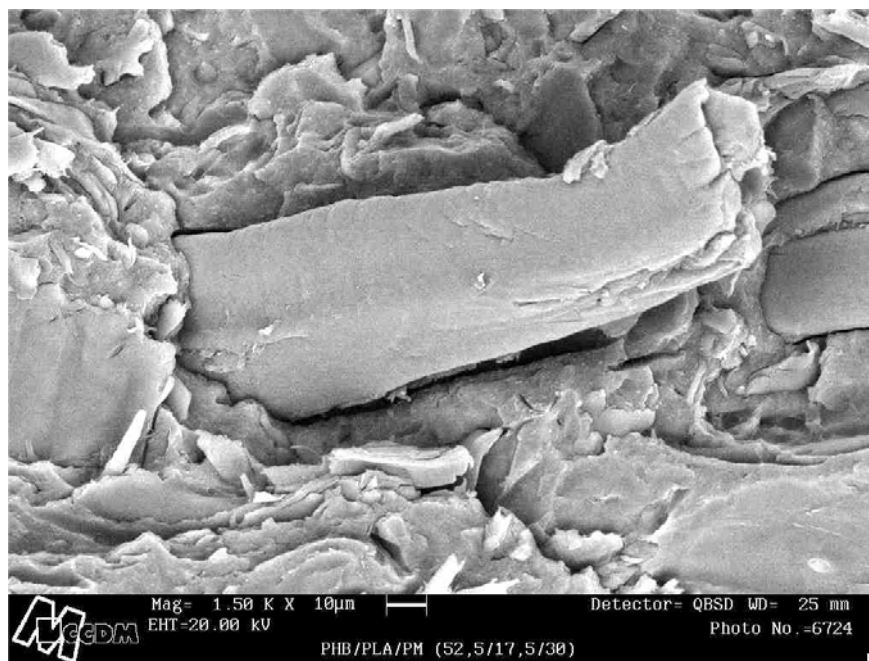


Figura 4.48 Micrografia de uma seção longitudinal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 1.500X.

Na Figura 4.47 tem-se um aspecto do sistema PHB/PLA/PM, ilustrando a distribuição do pó de madeira na matriz (PHB). Nesta, observou-se uma certa aleatoriedade na distribuição do pó de madeira e sutilmente a presença de depressões (“vazios”), associadas ao descolamento das fibrilas do pó de madeira durante a fratura.

Pode-se observar nitidamente, na Figura 4.48 a disposição de uma fibrila de pó de madeira na matriz de PHB evidenciando a ausência de interação fibra/matriz, o que pode induzir ao descolamento da fibra durante a fratura.

A análise das superfícies transversais das amostras pode ser visualizada nas Figuras 4.49, 4.50 e 4.51.

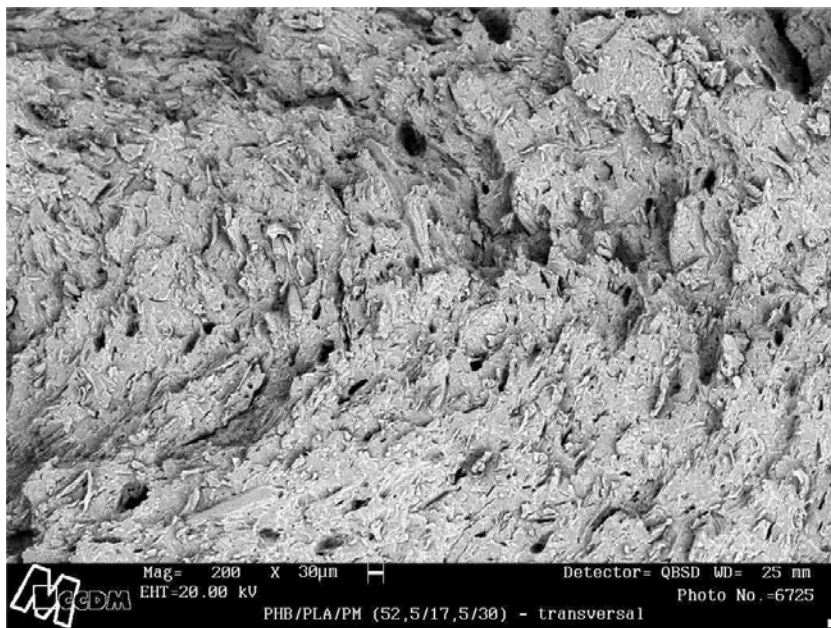


Figura 4.49 Micrografia de uma seção transversal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 200X.

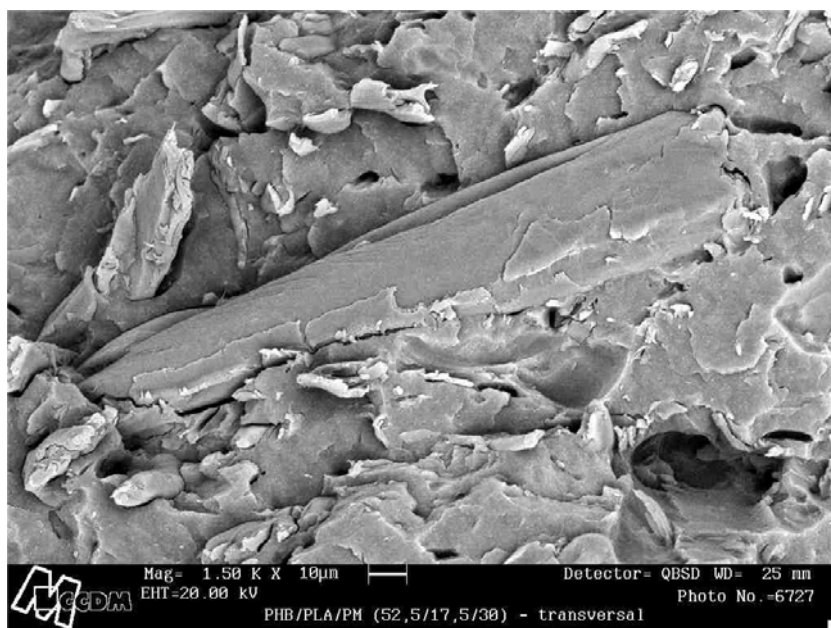


Figura 4.50 Micrografia de uma seção transversal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 1.500X.

De um modo geral, a Figura 4.49 mostra a matriz de PHB com as fibras de pó de madeira, onde pode-se observar de maneira acentuada a presença de alguns vazios (“buracos”), decorrentes do descolamento das fibras durante

a fratura do material, ilustrando a pobre adesão fibra-matriz, ou a não molhabilidade das fibras pela matriz de PHB. É importante observar estas características, pois poderão influenciar de maneira negativa as propriedades dos compostos.

Embora tenha-se notado também, uma certa aleatoriedade na distribuição do pó de madeira na matriz de PHB, pode-se dizer em virtude da distribuição acentuada de vazios, observados apenas para a seção transversal, que as fibras se mostraram preferencialmente orientadas na direção do fluxo, como pode ser observado na Figura 4.50.

Mediante a micrografia da Figura 4.51, retirada de uma região nas proximidades de uma fibra para se avaliar a matriz, nota-se o mesmo comportamento observado para a blenda PHB/PLA 75/25.

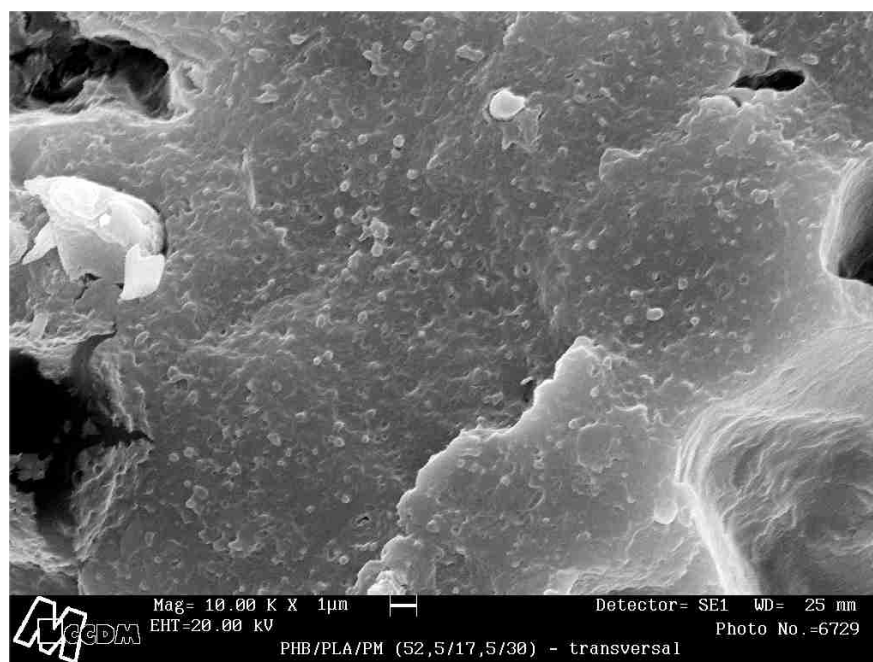


Figura 4.51 Micrografia de uma seção transversal do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 10.000X.

As Figuras 4.52, 4.53 e 4.54 ilustram o comportamento do composto PHB/PLA/PM obtido para a superfície de fratura proveniente do ensaio mecânico.

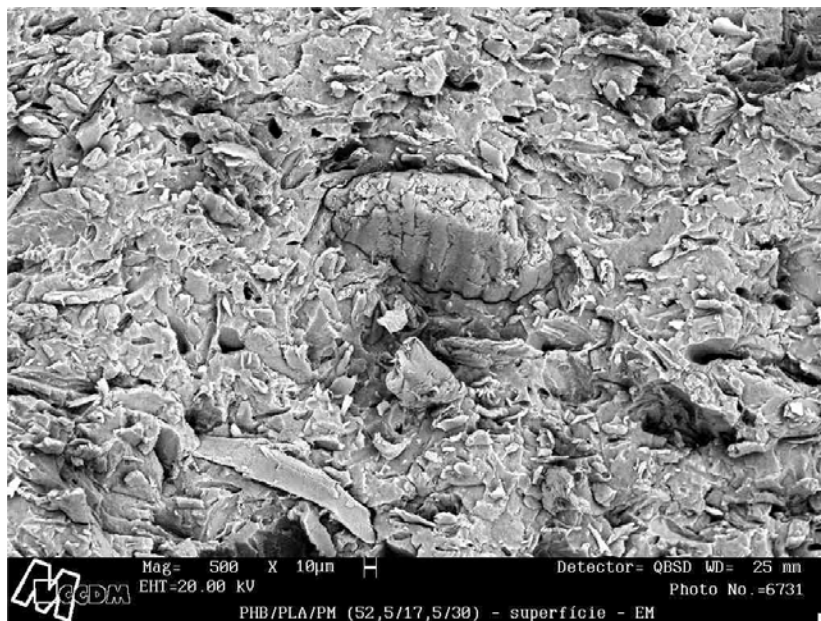


Figura 4.52 Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 500X.

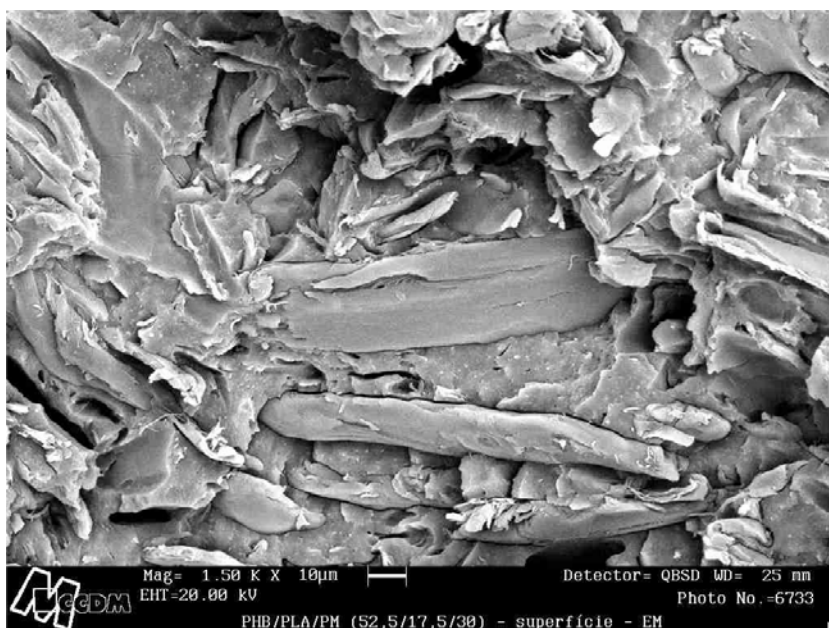


Figura 4.53 Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 1500X.

Analisando a Figura 4.52, torna-se evidente que durante a fratura houve o descolamento de algumas fibras de pó de madeira da matriz.

Este sistema (PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30) apresentou um comportamento de fratura típico ao observado para um material frágil, como ilustra as Figuras 4.52 e 4.53.

Complementando o que já fora discutido neste tópico, a micrografia observada na Figura 4.54, mostra-se bastante ilustrativa em relação à interface fibra/matriz e presença do PLA como segunda fase.

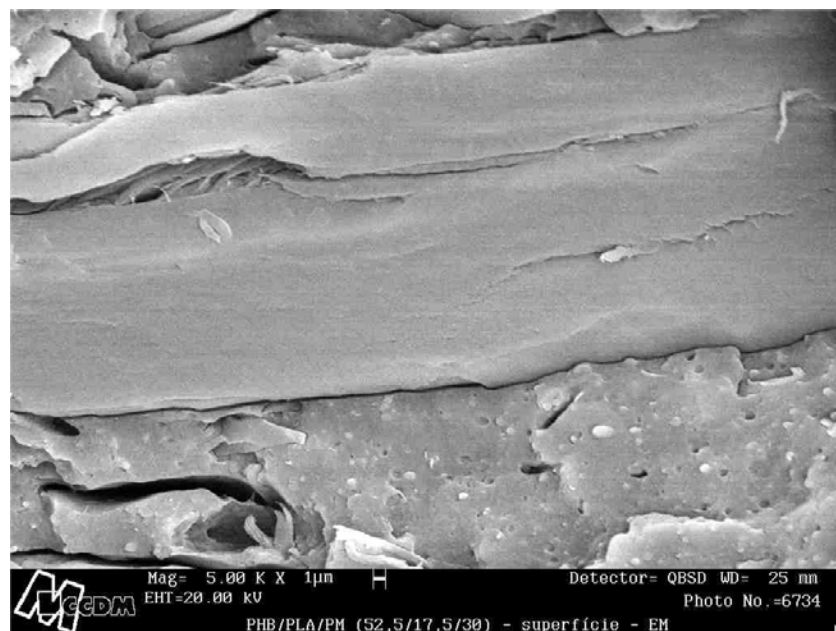


Figura 4.54 Micrografia de uma superfície de fratura do ensaio mecânico do sistema PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30, obtida a um aumento nominal de 5.000X.

4.9 Outros sistemas empregados para a modificação do PHB: PHB/pó de madeira, PHB/palha de arroz, PHB/bagaço de cana de açúcar e PHB/amido, na proporção 70/30.

As Tabelas 4.19 e 4.20 ilustram as propriedades obtidas para o PHB com diferentes modificadores: pó de madeira, palha de arroz, fibra de bagaço de cana de açúcar e amidos. Foram utilizados 3 tipos de amido: Faramil 6, Faramil OL e Penetrose 80).

Tabela 4.19 Propriedades dos sistemas PHB/pó de madeira, PHB/palha de arroz e PHB/fibra de bagaço de cana de açúcar na proporção 70/30.

| Propriedades | Sistemas PHB/modificadores (70/30) | | |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| | Pó de madeira | Palha de arroz | Fibra de bagaço de cana de açúcar |
| Índice de fluidez (g/10min) | 17,2 | 15,3 | * |
| Resistência à tração (MPa) | 30,5 ± 0,9 | 25,1 ± 1,6 | 25,1 ± 1,3 |
| Alongamento na ruptura em tração (%) | 1,2 ± 0,1 | 1,1 ± 0,1 | 1,7 ± 0,1 |
| Módulo de elasticidade em tração (GPa) | 5,9 ± 0,2 | 4,6 ± 0,1 | 4,8 ± 0,3 |
| Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m) | 23,8 ± 0,6 | 20,6 ± 0,9 | 49,1 ± 2,9 |
| % de cristalinidade do PHB, medida por DSC (**) | 51,0 | 56,8 | 52,6 |
| Temperatura de fusão (T _m) do PHB, medida por DSC | 174,3 | 171,2 | 171,6 |

(*) Não foi possível determinar

(**) Valor de referência para o “PHB hipoteticamente 100% cristalino”: 146,0J/g [85].

Tabela 4.20 Propriedades dos sistemas PHB/amido: PHB/Faramil 6, PHB/Faramil OL e PHB/Penetrose 80 na proporção 70/30.

| Propriedades | Sistemas PHB/amido (70/30) | | |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------|--------------|
| | Faramil 6 | Faramil OL | Penetrose 80 |
| Índice de fluidez (g/10min) | 31,6 | 22,1 | 33,1 |
| Resistência à tração (MPa) | 19,3 ± 0,5 | 19,7 ± 0,7 | 20,8 ± 1,2 |
| Alongamento na ruptura em tração (%) | 1,3 ± 0,1 | 1,5 ± 0,1 | 1,5 ± 0,1 |
| Módulo de elasticidade em tração (GPa) | 2,65 ± 0,24 | 2,55 ± 0,23 | 2,97 ± 0,19 |
| Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m) | 20,1 ± 1,0 | 20,4 ± 0,9 | 19,8 ± 0,7 |
| % de cristalinidade do PHB, medida por DSC (**) | 51,1 | 41,3 | 45,2 |
| Temperatura de fusão (T _m) do PHB, medida por DSC | 172,8 | 173,6 | 170,3 |

(**)Valor de referência para o “PHB hipoteticamente 100% cristalino”: 146,0J/g [85].

Analisando as propriedades mecânicas dos sistemas contendo amido, estas se mostraram similares, independentemente do tipo de amido utilizado. Entretanto, o sistema contendo amido Penetrose 80 apresentou características mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade) ligeiramente superiores aos demais sistemas, conforme os dados da Tabela 4.20. Diferenças mais significativas foram observadas em relação ao índice de fluidez e à cristalinidade.

Comparando-se as Tabelas 4.19 e 4.20 pode-se notar que os sistemas contendo amido foram os que apresentaram a menor resistência à tração, o menor módulo de elasticidade e a menor resistência ao impacto. Tal fato pode provavelmente ser atribuído à incompatibilidade entre o amido e a matriz polimérica (baixa adesão amido/matriz), conforme foi também observado no estudo realizado por I. Koller e A. J. Owen para sistemas PHB/amido de milho

granular [32], e por Caraschi e Leão no estudo para sistemas PHB/cargas naturais, onde uma das cargas utilizadas foi o amido de mandioca [54].

Da Tabela 4.19 pode-se observar que o sistema com pó de madeira foi o que apresentou a maior resistência à tração e o maior módulo elástico, sendo tais características similares para os sistemas carregados com palha de arroz e fibra de bagaço de cana de açúcar. Entretanto, em termos de resistência ao impacto e alongamento na ruptura, o PHB modificado com fibra de bagaço de cana de açúcar apresentou um valor bastante superior em relação aos demais. Isto pode ser explicado pelo tamanho das fibras (4mm a 12mm) e pela maior compatibilidade deste tipo de fibra com a matriz de PHB [54].

Em relação ao índice de fluidez, os sistemas PHB/amido apresentaram valores bastante superiores aos sistemas carregados com pó de madeira ou palha de arroz, característica esta que pode apresentar aspectos positivos em termos de processamento.

Quanto à porcentagem de cristalinidade, nos sistemas contendo amido o PHB apresentou os menores valores em relação aos demais sistemas. De uma maneira geral, nos sistemas carregados o PHB apresentou valores de cristalinidade inferiores ao valor apresentado pelo PHB puro. A redução nos valores de cristalinidade do PHB para os sistemas carregados pode ser explicada pela diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas do PHB na presença dos modificadores. Quanto à temperatura de fusão do PHB, a variação nos valores obtidos em relação ao PHB puro não foi significativa.

5.0 CONCLUSÕES

Esta Dissertação de Mestrado, associada à verificação das características físico - mecânicas do PHB, mediante a introdução de PLA, pó de madeira e outros modificadores, permitiu concluir que:

1. Os ensaios preliminares utilizando a Reometria de Torque e a Reometria Capilar mostraram-se muito relevantes, possibilitando constatar a elevada instabilidade térmica e o comportamento reológico complexo do PHB, causando uma janela de processamento extremamente estreita.
2. Em relação ao índice de fluidez, as blendas e os compostos apresentaram valores intermediários aos polímeros puros. O pó de madeira desempenhou um papel similar ao de uma carga tradicional, reduzindo os valores do índice de fluidez dos compostos.
3. As blendas PHB/PLA mostraram-se imiscíveis de acordo com os dados obtidos através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), complementados com os resultados de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).
4. Para os compostos PHB/PM, a cristalinidade do PHB mostrou-se independente do teor de pó de madeira, sendo menor do que a apresentada pelo PHB não modificado.
5. A Termogravimetria mostrou-se uma técnica importante, especialmente para análise quantitativa das blendas e compostos, permitindo também verificar a ausência de reações de transesterificação para as blendas PHB/PLA.

6. Os resultados obtidos por DMTA permitiram verificar um aumento na rigidez do PHB e das blendas PHB/PLA com a adição de pó de madeira.
7. As blendas PHB/PLA de uma forma geral apresentaram características mecânicas superiores às apresentadas pelos polímeros puros conforme verificado através dos ensaios de tração.
8. O composto PHB/PM (60/40) apresentou dificuldades no processamento, mas as suas propriedades mecânicas foram satisfatórias. O pó de madeira mostrou-se como uma boa carga de enchimento quando se almeja viabilizar o emprego de polímeros biodegradáveis.
9. As micrografias obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura ilustraram a má adesão entre as fases para as blendas PHB/PLA (75/25) e também a pobre adesão fibra/matriz ou a não molhabilidade das fibras de pó de madeira pela matriz de PHB para o composto PHB/PLA/PM (52,5/17,5/30). Enquanto as blendas apresentaram uma fratura típica de um material dúctil, o composto apresentou uma fratura típica de um material mais frágil.
10. De todos os modificadores incorporados ao PHB, o amido foi o que apresentou os valores de características mecânicas mais baixas, provavelmente devido à falta de afinidade entre o amido e a matriz polimérica. A fibra de bagaço de cana de açúcar mostrou-se um modificador muito interessante, na medida em que as características intrínsecas da fibra e a maior interação fibra/matriz induziram a valores de resistência ao impacto e alongamento na ruptura superiores aos demais sistemas.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar um estudo da blenda polimérica PHB/PLA, de forma detalhada e aprofundada, abrangendo principalmente: avaliação do comportamento reológico; processos de compatibilização e de mistura para modificação e controle das fases; estabelecimento de correlação desempenho–morfologia para as blendas, incluindo a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Eletrônica de Transmissão, com a geração de contraste entre as fases.
2. Avaliar o comportamento do PHB e das blendas PHB/PLA com o uso de um estabilizante térmico.
3. Estudar sistemas PHB/pó de madeira contendo agentes dispersantes, avaliando a influência do tipo e da concentração dos agentes dispersantes sobre as características estruturais e sobre as propriedades dos compostos obtidos.
4. Avaliar o potencial de utilização de outros modificadores do PHB.
5. Realizar ensaios de biodegradabilidade com as blendas e compostos estudados

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, n. 1, p. 88-133, fev. 2002.
- 2 - PACHEKOSKI, W. M. *Desenvolvimento de Blendas Poliméricas do Polímero Biodegradável Poli-Hidroxibutirato (PHB) com Polipropileno (PP)*. 2001. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2001.
- 3 - SOTERO, A. P. Plásticos Biodegradáveis trazem melhoria ambiental. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/jpago00/ago006.html>>. Acesso em: 06 jan. 2004.
- 4 - *Embanews*, São Paulo, n. 163, p. 34, 2004.
- 5 - KARLSSON, S.; ALBERTSON, A.- C. Biodegradable polymers and environmental interaction. *Polymer Engineering and Science*, Stanford, v. 38, n. 8, p. 1251-1254, ago. 1998.
- 6 - CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, nov. 1998.
- 7 - VAN de VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, Essex, v. 21, n. 4, p. 433-442, jun. 2002.
- 8 - HÄNGGI, U. J. Market opportunities for bioplastics in 1998 to 2002. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2., 1998, Atibaia. *Proceedings...* São Carlos: EMBRAPA, USP, UNESP, 1998. p. 309-310.

- 9 - Japoneses produzem CDs a partir do milho. *Plástico industrial*, São Paulo, ano 6, n. 64, p. 6, dez.2003.
- 10 - ASTM. *D883: Standards, Terminology relating to plastics*. Filadélfia, 1994, vol. 08.01.
- 11 - HA, C.- S.; CHO, W. J. Miscibility, properties and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, n. 4, p. 759-809, maio. 2002.
- 12 - COX, M. K. The effect of material parameters on the properties and biodegradation of "BIOPOL". In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 95-100.
- 13 - GATENHOLM, P.; MATHIASSEN, A. Biodegradable natural composites. II. Synergistic effects of Processing Cellulose with PHB. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York U.S., v. 51, n. 7, p. 1231-1237, fev. 1994.
- 14 - SWIFT, G. Expectations for Biodegradation Testing Methods. INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3., 1993, Osaka. *Proceedings...* Toquio: Elsevier, 1994. p. 228-236.
- 15 - DOI, Y. et al. Structural effects on biodegradation of microbial and synthetic poly(hydroxyalkanoates). In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 139-148.

- 16 - HRABAK, O. PHB – Part of a New Waste Management System. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 255-258.
- 17 - COX, M. C. Properties and applications of polyhydroxyalkanoates. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3., 1993, Osaka. *Proceedings...* Toquio: Elsevier, 1994. p. 120-135.
- 18 - SUDESH, H.; ABE, H.; DOI, Y. Syntheses, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 25, n. 10, p. 1503-1555, dez. 2000.
- 19 KONING, G. J. M. Synthesis and Features of Bacterial Poly[(R)-3-hydroxyalkanoates]. In: PROSPECTS OF BACTERIAL POLY[(R)-3-HYDROXYALKANOATES], 1993, p. 5-26, chapter 2.
- 20 - EL-HADI, A. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing*, Essex, v. 21, n. 6, p. 665-674, 2002.
- 21 - KONING, G. J. M. Embrittlement of Bacterial Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. In: PROSPECTS OF BACTERIAL POLY[(R)-3-HYDROXYALKANOATES], 1993, p. 51-70 chapter 5.
- 22 - THEOBALD, S.; EL-HADI, A.; PECHHOLD, W. Mechanical properties of Poly(3-Hidroxybutyrate) in relation to its crystallization behaviour. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2., 1998, Atibaia, *Proceedings...* São Carlos: EMBRAPA, USP, UNESP. 1998. p. 311-314.

- 23 - KUNIOKA, M.;DOI, Y. Thermal Degradation of Microbial Copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, Washington, v. 23, p. 1933-1936, 1990.
- 24 - YAMAGUCHI, M. Characterization of PHB and P(HB-HV). Report prepared by Yokkaichi Research Laboratory, 2002 (cedido pela PHB Industrial S/A).
- 25 - YOON, S. C.; SONG, J. J.; KIM, T. U. Isolation and characterization of *Pseudomonas putida* BM01 accumulating high amount of PHAMCL. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE PLASTICS AND POLYMERS, 3., 1993, Osaka. *Proceedings...Toquio: Elsevier*, 1994. p. 394-399.
- 26 - LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactid acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 59, n. 1-3, p. 145-152, 1998.
- 27 - GARLOTTA, D. A literature review of Poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, Nova York, v. 9, n. 2, p. 63-84, abr. 2002.
- 28 - MARTIN, O.; AVÉROUS L. Poly(lactid acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, Inglaterra, v. 42, n. 14, p. 6209-6219, jun. 2001.
- 29 - SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, Oxford, v. 27, n. 6, p. 1123-1163, 2002.

- 30 - CARVALHO, A. J. F.; *Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço*. 2002. 140p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.
- 31 - NARAYAN, R. Starch based biodegradable plastics & products. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES AND THE WORKSHOP ON PROGRESS IN PRODUCTION AND PROCESSIN OF CELLULOSIC FIBRES AND NATURAL POLYMERS, 2000, 3., São Pedro, *Proceedings...* São Carlos: EMBRAPA, USP, UNESP. 2000. p. 201-205.
- 32 - KOLLER, I., OWEN, A. J. Starch-filled PHB and PHB/HV copolymer. *Polymer International*, v. 39, n. 3, p. 175-181, mar. 1996.
- 33 - VAN DER ZEE, M. et al. PHB – Biodegradable Materials: Thermoplastic Starch. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC WORKSHOP ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS, 2., 1991, Montpellier. *Proceedings...* Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p. 283-284.
- 34 - GODBOLE, S. et al. Preparation and characterization of biodegradable poly-3 hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*, Essex, v. 86, n. 1, p. 33-37, jan. 2003.
- 35 - ZHANG, L. et al. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International*, v. 44, n. 1, p. 104-110, set. 1997.

- 36 - WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 82, n. 7, p. 1761-1767, nov. 2001.
- 37 - WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 84, n. 6, p. 1257-1262, maio 2002.
- 38 - KE, J. Y.; SU, X. Z. Physical properties of poly(lactid acid) and starch composites with various blending ratios. *Cereal chemistry*, Saint Paul, v. 77, n. 6, p. 761-768, nov.-dez. 2000.
- 39 - ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.
- 40 - AVELLA, M.; ERRICO, M. Preparation of PHBV/Starch blends by reactive blending and their characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 77, n. 1, p. 232-236, jul. 2000, note.
- 41 - MANI, R.; BHATTACHARYA. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European Polymer Journal*, Nova York, v. 37, n. 3, p. 515-526, mar. 2001.
- 42 - PARK, J. W. Biodegradable polymer blends of poly (l-lactid) and gelatinized starch. *Polymer Engineering and Science*, Stanford, v. 40, n. 12, p. 2539-2550, dez. 2000.
- 43 - KE, T.; XUN, X. Thermal and mechanical properties of poly(lactid acid) and starch blends with various plasticizers. *Transactions of the ASAE*, St. Joseph, v. 44, n. 4, p. 945-953, 2001.

- 44 - WANG, H.; SUN, X. Z.; SEIB, P. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactid acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Polymers and the Environment*, Nova York, v. 10, n. 4, p. 133-138, out. 2002.
- 45 - KE, T. Y.; SUN, X. Z. Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactid acid) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 81, n. 12, p. 3069-3082, 2001.
- 46 - AVELLA, M. et al. Preparation of biodegradable poliéster/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 83, n. 7, p. 1432-1442, fev. 2002.
- 47 - AVELLA, M. et al. Preparation and characterization of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, Inglaterra, v. 41, n. 10, p. 3875-3881, maio 2000.
- 48 - RAGHAVAN, D.; AMEKALAM, A. Characterization of starch/polyethylene and starch/polyethylene/poly(lactic acid) composites. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 72, n. 2, p. 509-517, jun. 2001.
- 49 - MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. *European Polymer Journal*, Nova York, v. 38, n. 9, p. 1713-1720, set. 2002.
- 50 - MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of starch/polycaprlactone products. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 77, n. 1, p. 17-24, 2002.

- 51 - DESIDERÁ, C. *Avaliação de compósitos de poliestireno de alto impacto reciclado e resíduos de madeira de reflorestamento*. 2003. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2003.
- 52 - FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood – Chemistry*, Ultrastructure, reactions. Nova York: Walter de Gruyter, 1984, 613p.
- 53 - CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Wood flour/Polyhydroxybutyrate composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES AND THE WORKSHOP ON PROGRESS IN PRODUCTION AND PROCESSING OF CELLULOSIC FIBRES AND NATURAL POLYMERS, 3., 2000, São Pedro. *Proceedings...*São Carlos: EMBRAPA, USP, UNESP, 2000. p.426-430.
- 54 - CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Composites of Polyhydroxybutyrate with Natural Fibers: Preparation and Characterization. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado. *Anais...*Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001, p. 1-4.
- 55 - HAGE Jr., E. *Blendas Poliméricas*. Notas de aula da disciplina *Blendas Poliméricas*. São Carlos, PPG-CEM/UFSCar, 2002.
- 56 - ULTRACKI, L. A. *Polymer Alloys and Blends*. Nova York: Hanser Publishers, 1989, 356p.
- 57 - PAUL, D. R. et al. *Polymer blends: encyclopedia of polymer science and engineering*. 2. ed. Universidade de Texas: John Wiley & Sons, 1988 vol. 12, p. 399-461.

- 58 - ZHANG L.; XIONG, C.; DENG, X. Biodegradable polyester blends for biomedical application. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 56, n. 1, p. 103-112, abr. 1995.
- 59 - IANNACE S. et al. Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)/Poly-l-lactide blends: thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 54, n. 10, p. 1525-1535, dez. 1994.
- 60 - BLÜMM E.; OWEN A. J. Miscibility, cristallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(l-lactide)blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 36, n. 21, p. 4077-4081, out. 1995.
- 61 - ZHANG, L.; XIONG, C.; DENG, X. Miscibility, cristallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d, l-lactide)blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 37, n. 2, p. 235-241, jan. 1996.
- 62 - KOYAMA N.; DOI, Y. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid). *Polymer*, Inglaterra, v. 38, n. 7, p. 1589-1593, mar. 1997.
- 63 - OHKOSHI, I.; ABE, H.; DOI, Y. Miscibility and solid-state structures for blends of poly[(S)-lactide] with atatic poly[(R, S)-3-hydroxybutyrate)]. *Polymer*, Inglaterra, v. 41, n. 15, p. 5985-5992, jul. 2000.
- 64 - KOYAMA, N; DOI Y. Morphology and biodegradability of a binary blend of poly((R)-3-hydroxybutyric acid) and poly ((R,S)-lactic acid). *Canadian Journal of microbiology*, Ottawa, v. 41, p. 316-322, 1995. Suplemento 1.

- 65 - IRIONDO, P.; IRUIN J. J.; FERNANDEZ-BERRIDE, M. J. Thermal and infra-red spectroscopic investigations of a miscible blend composed of poly(vinyl phenol) and poly(hydroxybutyrate). *Polymer*, Inglaterra, v. 36, n. 16, p. 3235-3237, ago. 1995.
- 66 - GAJRIA, A. M. et al. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactid acid) and poly(vinyl acetate). *Polymer*, Inglaterra, v. 37, n. 3, p. 437-444, 1996.
- 67 - HAY, J. N.; SHARMA L. Crystallisation of poly(3 hydroxybutyrate)/polyvinyl acetate blends. *Polymer*, Inglaterra, v. 41, n. 15, p. 5749-5757, jul. 2000.
- 68 - WANG, L. et al. Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactid acid) and poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 59, n. 1-3, p. 161-168, jan. 1998.
- 69 - LA CARA F. et al. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone)/poly- β -hydroxybutyrate blend. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 79, n. 1, p. 37-43, 2003.
- 70 - LISUARDI, A. et al. Miscibility of block copolymers of poly(epsilon-caprolactone) and poly(ethylene glycol) with poly (3-hydroxybutyrate) as well as the compatibilizing effect of these copolymers in blends of poly(epsilon-caprolactone) and poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*, Nova York, v. 80, n. 13, p. 2600-2608, jun. 2001.
- 71 - KOYAMA N.; DOI, Y. Miscibility, thermal properties and enzymatic degradability of binary blends of poly(R)-3-hydroxybutyric acid) with poly(epsilon-caprolactone-co-lactide). *Macromolecules*, Washington, v. 29, n. 18, p. 5843-5851, ago. 1996.

- 72 - CHEN, W. Miscibility and morphology of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl butyral). *Polymer*, Inglaterra, v. 42, n. 20, p. 8407-8414, set. 2001.
- 73 - YOU, JW; CHIU, HJ; DON, TM. Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide). *Polymer*, Inglaterra, v. 44, p. 4355-4362, 2003.
- 74 - EL-TAWHEEL, S. H. et al. Glass Transition and the rigid amorphous phase in semicrystalline blends of bacterial polyhydroxybutyrate PHB with low molecular mass atactic R, S-PHB-diol. *Polymer*, Inglaterra, v. 45, p. 983-992, 2004.
- 75 - BAIRD, D. G.; COLLIAS, D. I. Mixing. In: _____. *Polymer Processing Principles and Design*. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. p. 135-175.
- 76 - MANAS-ZLOCZOWER. Dispersive Mixing of solid additives. In: MANAS-ZLOCZOWER; TADMOR, Z. *Mixing and Compounding of Polymers*. Nova York: Hanser Publishers, 1994. p 54-83.
- 77 - PINHOPÓ MOAGEM DE MADEIRAS Ltda. *Product information* (WF).
- 78 - Product Information. Disponível em: <<http://www.corn.com.br>>. Acesso em: 14 abr. 2004.
- 79 - ASTM. *D638*: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Filadélfia, 2001, vol. 08.01.
- 80 - ASTM. *D256*: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact for Plastics. Filadélfia, 2001, vol. 08.01.

- 81 - ASTM. *D1238*: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Plastometer. Filadélfia, 2001, vol. 08.01.
- 82 - ASTM. *D648*: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under in the Edgewise Position, Filadélfia. 2001, vol. 08.01.
- 83 - ASTM. *D5023*: Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties Flexure (Three-Point Bending). Filadélfia, 2001, vol. 08.03.
- 84 - MURAYAMA, T. A. *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*. Nova York: Elsevier, 1978, 231p.
- 85 - ROSA, D. S. et al. Caracterização das propriedades térmicas e morfológicas de polímeros biodegradáveis. *Projeções*, Bragança Paulista, v. 17, p. 85-90, jan./dez. 1999.
- 86 - ASTM. *D792*: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density Plastics by Displacement). Filadélfia, 2000, vol. 08.01.

ANEXO A

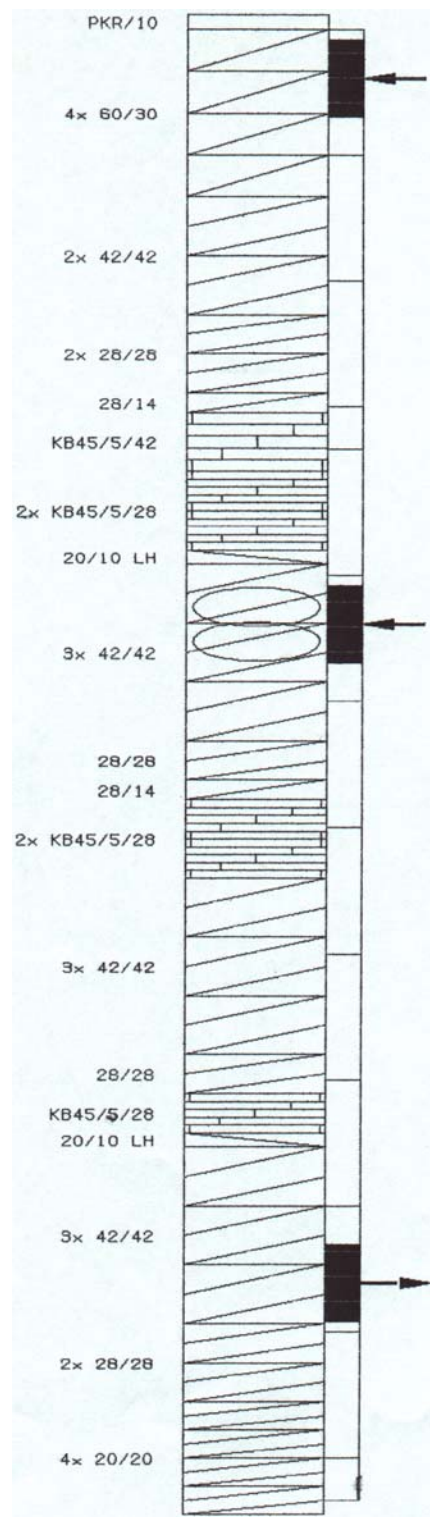


Figura A1 Perfil de rosca empregado na preparação das blendas e compostos (Extrusora Werner &Pfleiderer ZSK 30).

ANEXO B

Tabela B1 Resultados obtidos a partir da análise de distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira utilizando-se do equipamento Malvern.

Análise dos Resultados

| ID: pó de madeira | | Run No: 2 | | Measured: 1/1/90 | | | |
|------------------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------|-------------|
| File: MADEIRA | | Rec. No: 1 | | Analysed: 1/1/90 | | | |
| Path: :\\MEUSDO~1\BIA\ | | | | Source:Analysed | | | |
| Sampler: Internal | | | Measured Beam Obscuration: 24.4 | | | | |
| Presentation: 5OHD | | | Analysis: Polydisperse | | Residual: 0.647 | | |
| Modifications: None | | | | | | | |
| Conc. = 0.1093 %Vol | | Density = 0.250 g/cm ³ | | S.S.A = 2.2484 m ² /g | | | |
| Distribution: Volume | | D[4, 3] = 130.62 μm | | D[3, 2] = 10.67 μm | | | |
| D(v, 0.1) = 18.13 μm | | D(v, 0.5) = 94.11 μm | | D(v, 0.9) = 302.75 μm | | | |
| Span = 3.024E+00 | | Uniformity = 9.132E-01 | | | | | |
| Size (μm) | Volume In % | Size (μm) | Volume In % | Size (μm) | Volume In % | Size (μm) | Volume In % |
| 0.05 | 0.00 | 0.58 | 0.08 | 6.63 | 0.53 | 76.32 | 5.50 |
| 0.06 | 0.01 | 0.67 | 0.07 | 7.72 | 0.61 | 88.91 | 5.59 |
| 0.07 | 0.01 | 0.78 | 0.07 | 9.00 | 0.70 | 103.58 | 5.61 |
| 0.08 | 0.02 | 0.91 | 0.09 | 10.48 | 0.81 | 120.67 | 5.57 |
| 0.09 | 0.02 | 1.06 | 0.10 | 12.21 | 0.95 | 140.58 | 5.51 |
| 0.11 | 0.04 | 1.24 | 0.11 | 14.22 | 1.12 | 163.77 | 5.35 |
| 0.13 | 0.05 | 1.44 | 0.13 | 16.57 | 1.36 | 190.80 | 5.14 |
| 0.15 | 0.07 | 1.68 | 0.14 | 19.31 | 1.66 | 222.28 | 4.83 |
| 0.17 | 0.09 | 1.95 | 0.16 | 22.49 | 2.04 | 258.95 | 4.39 |
| 0.20 | 0.12 | 2.28 | 0.17 | 26.20 | 2.49 | 301.68 | 3.80 |
| 0.23 | 0.14 | 2.65 | 0.18 | 30.53 | 3.01 | 351.46 | 3.04 |
| 0.27 | 0.15 | 3.09 | 0.21 | 35.56 | 3.56 | 409.45 | 2.14 |
| 0.31 | 0.16 | 3.60 | 0.24 | 41.43 | 4.11 | 477.01 | 1.11 |
| 0.36 | 0.15 | 4.19 | 0.28 | 48.27 | 4.61 | 555.71 | |
| 0.42 | 0.13 | 4.88 | 0.33 | 56.23 | 5.03 | | |
| 0.49 | 0.12 | 5.69 | 0.39 | 65.51 | 5.32 | | |
| 0.58 | 0.10 | 6.63 | 0.46 | 76.32 | | | |

ANEXO C

As curvas via DSC obtidas para as blendas (PHB/PLA – 75/25 e 50/50) e compostos (PHB/PM – 60/40 e 70/30; PHB/PLA/PM – 52,5/17,5/30 e 35/35/30) em análise realizada para os materiais preparados por extrusão encontram-se nas Figuras C1, C2, C3, C4, C5, C6.

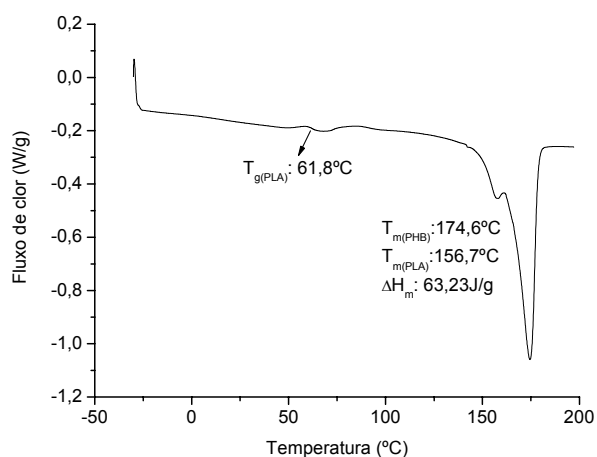


Figura C1 Curva de DSC obtida para a blenda PHB/PLA 75/25 extrudada.

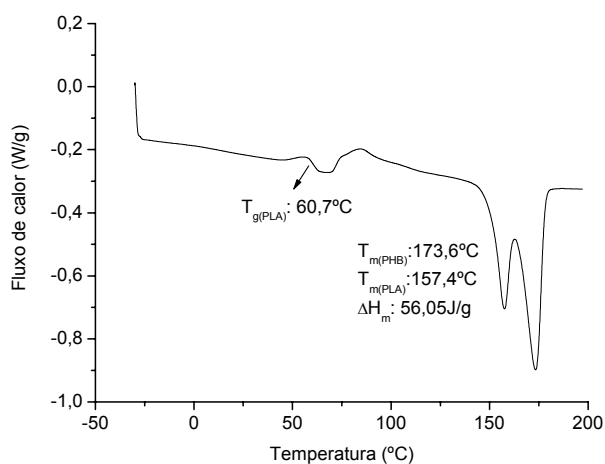


Figura C2 Curva de DSC obtida para a blenda PHB/PLA 50/50 extrudada.

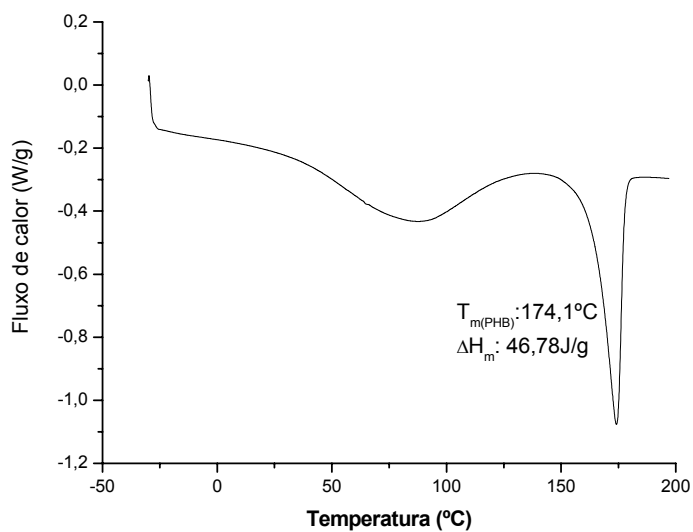


Figura C3 Curva de DSC obtida para o composto PHB/PM 60/40 extrudado.

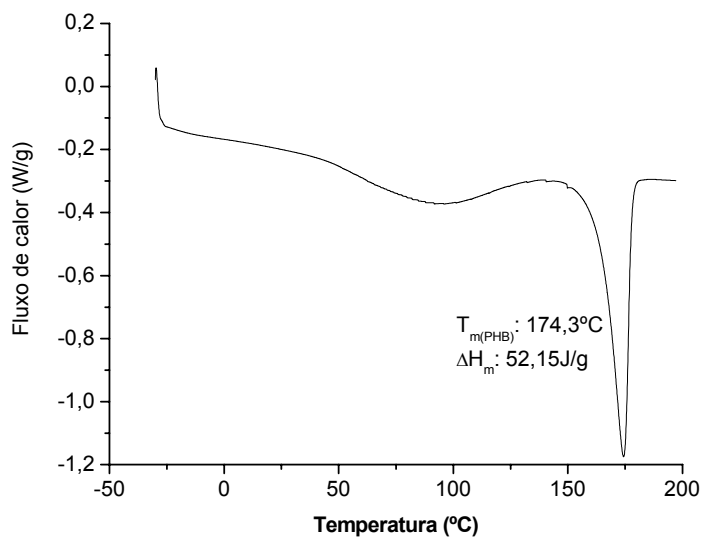


Figura C4 Curva de DSC obtida para o composto PHB/PM 70/30 extrudado.

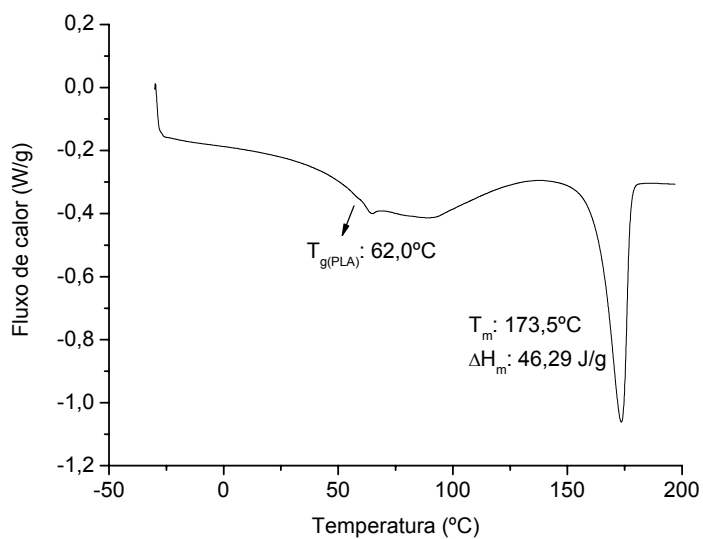


Figura C5 Curva de DSC obtida para o composto PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30 extrudado.

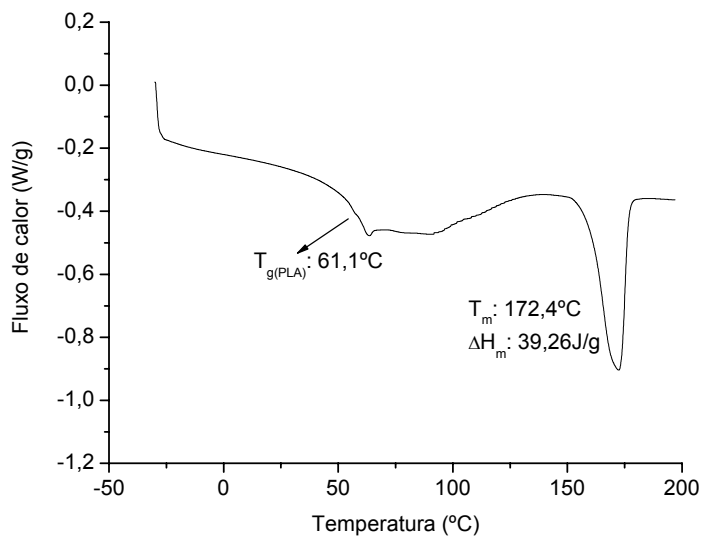


Figura C6 Curva de DSC obtida para o composto PHB/PLA/PM 35/35/30 extrudado.

ANEXO D

As curvas via DSC obtidas para as blendas (PHB/PLA – 75/25 e 50/50) e compostos (PHB/PM – 60/40 e 70/30; PHB/PLA/PM – 52,5/17,5/30 e 35/35/30) em análise realizada para filmes finos dos materiais injetados encontram-se nas Figuras D1, D2, D3, D4, D5, D6 e D7.

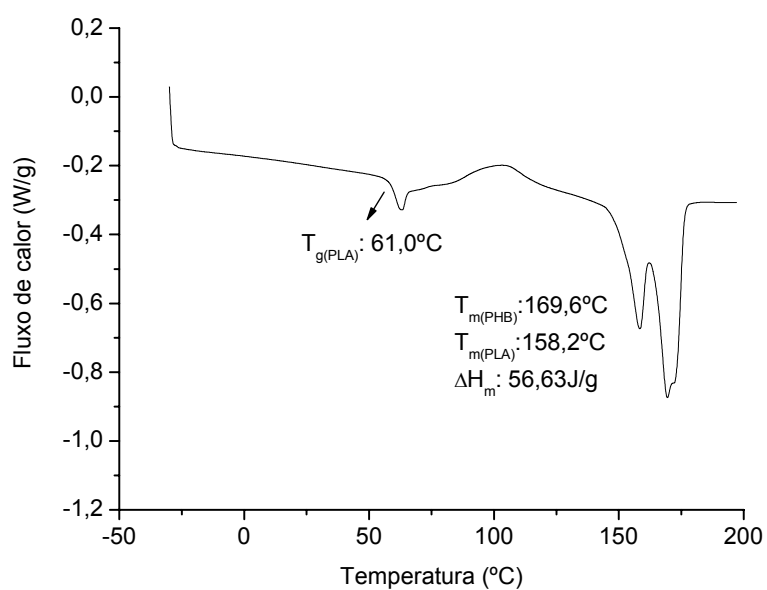


Figura D1 Curva de DSC obtida para filmes finos da blenda PHB/PLA 50/50.

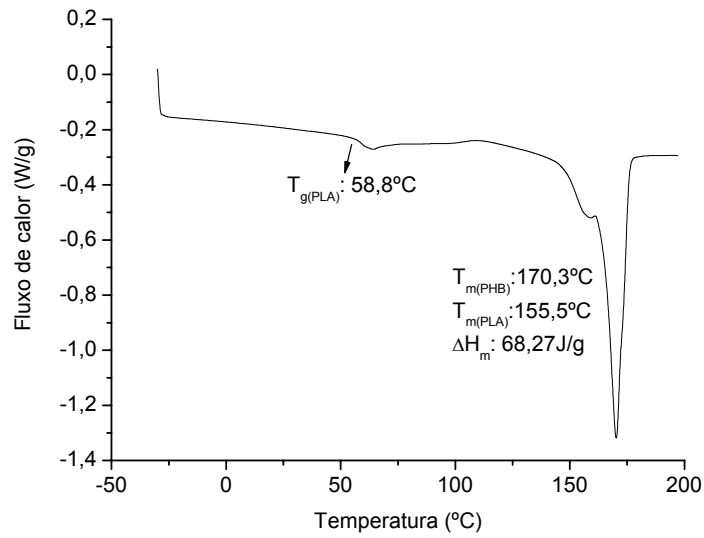


Figura D2 Curva de DSC obtida para filmes finos da blenda PHB/PLA 75/25 injetada a uma vazão de 30 cm³/s.

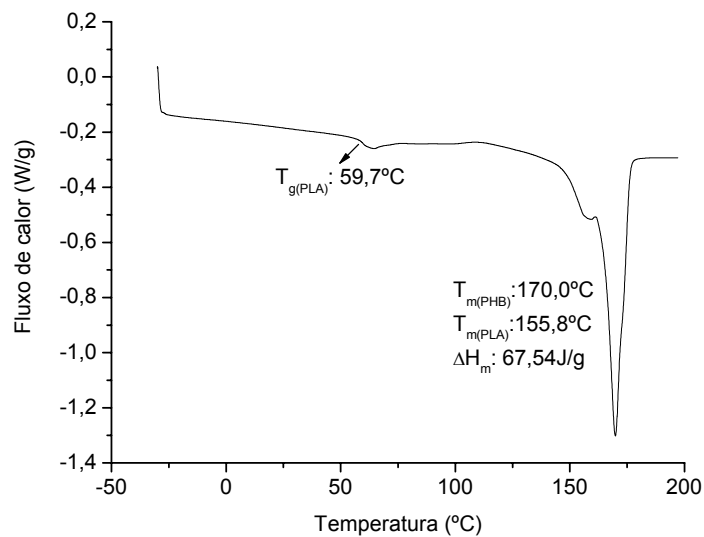


Figura D3 Curva de DSC obtida para filmes finos da blenda PHB/PLA 75/25 injetada a uma vazão de 6 cm³/s.

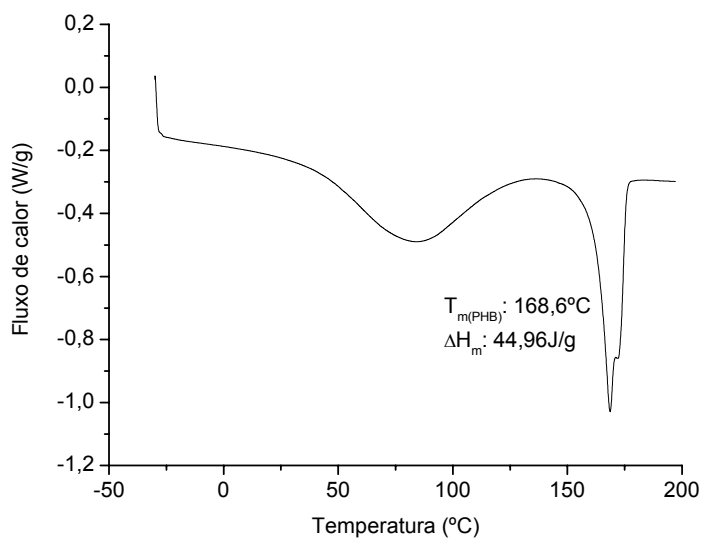


Figura D4 Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PM 60/40.

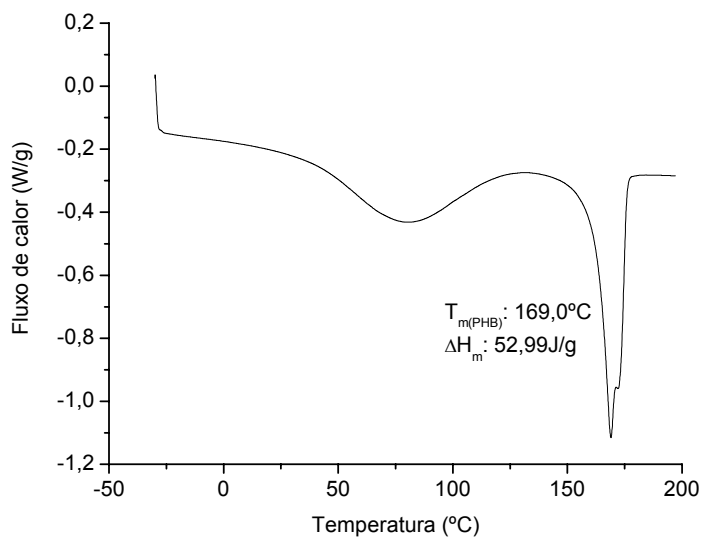


Figura D5 Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PM 70/30.

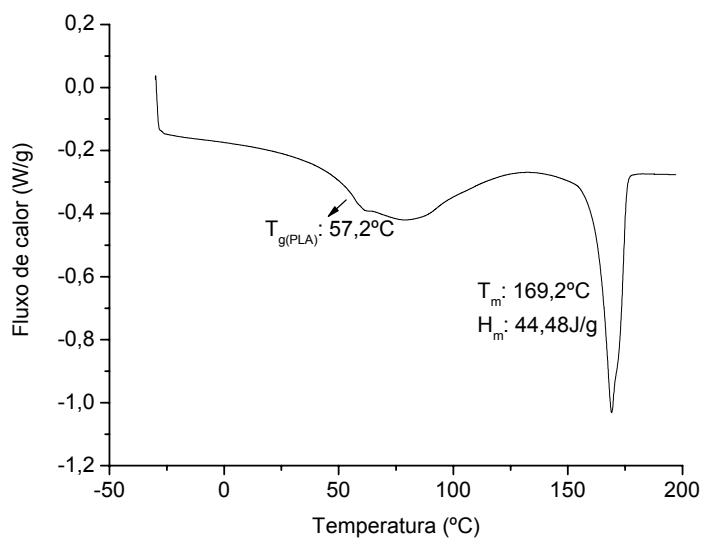


Figura D6 Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PLA/PM 52,5/17,5/30.

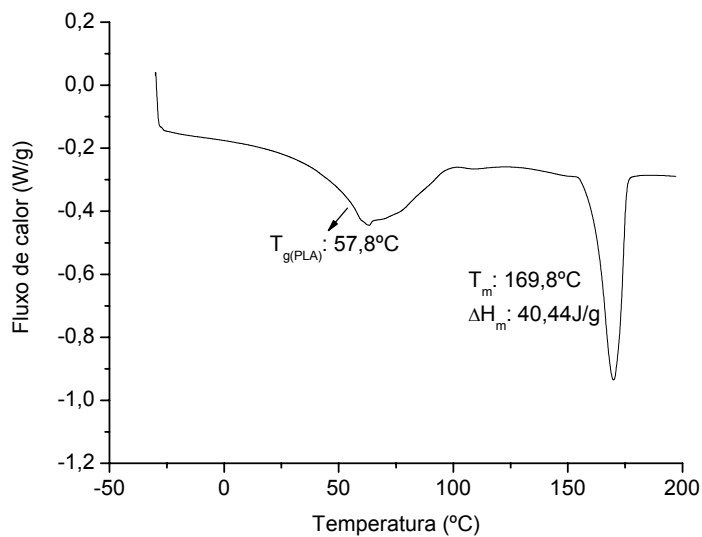


Figura D7 Curva de DSC obtida para filmes finos do composto PHB/PLA/PM 35/35/30.