

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

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS E DE
COMPOSTOS EMPREGANDO POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

Suzan Aline Casarin

**São Carlos – SP
2004**

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

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS E DE
COMPOSTOS EMPREGANDO POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

Suzan Aline Casarin

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

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Co-Orientadora: Dra. Sônia Maria Malmonge

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos – SP

2004

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

C335dc

Casarin, Suzan Aline.

Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis / Suzan Aline Casarin. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

112 p.

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

1. Polímeros. 2. Poli (hidroxibutirato). 3. Polímeros biodegradáveis. 4. Eastar Bio. 5. Ecoflex. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

A Deus, pois sem Ele não somos ninguém.

Aos meus pais, Osvaldo e Deodete, aos meus irmãos Robson e Helbert e as minhas cunhadas e amigas Ana Paula e Andréa pelo amor, carinho, apoio e compreensão.

Aos meus verdadeiros amigos que me deram suporte e incentivo durante este percurso.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira Química pela Universidade Metodista de Piracicaba (2001).

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE**

SUZAN ALINE CASARIN

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 25 DE OUTUBRO DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof^a. Dr^a. Sônia Maria Malmonge
Co-Orientadora
FEAU – UNIMEP

Prof^a. Dr^a. Sati Manrich
PPG-CEM – UFSCar

Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira
Universidade Presbiteriana Mackenzie

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli, pela orientação, pela amizade e dedicação.

A Prof^a. Dra. Sônia Maria Malmonge, pela co-orientação, pela amizade, pelo apoio e incentivo.

A PHB Industrial S.A. pelo fornecimento dos polímeros em estudo.

Aos técnicos e amigos do DEMa, principalmente da área de polímeros, pela ajuda.

Ao CCDM, pela realização das análises de TG e MEV.

Ao laboratório de processos químicos da UNIMEP, pela utilização do equipamento para análise de biodegradação.

A FAPESP, pelo suporte financeiro durante o mestrado.

A Malú por ser sempre prestativa e atenciosa e principalmente pela amizade.

As meninas que moram comigo (Marcela, Leila e Luana), pela grande amizade.

Aos familiares queridos, pela compreensão e grande incentivo.

RESUMO

Este trabalho apresenta informações teóricas e dados experimentais sobre o comportamento de polímeros biodegradáveis e de blendas do polímero biodegradável com copoliésteres também biodegradáveis. Efetuou-se a mistura binária do polímero biodegradável poli(hidroxibutirato) – PHB e copoliésteres biodegradáveis, Eastar Bio[®] e Ecoflex[®], nas composições PHB/copoliéster (100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 0/100). Para a blenda PHB/copoliéster (75/25) foram estudadas modificações com 30% de pó-de-madeira, em duas granulometrias diferentes. Após preparadas, as blendas poliméricas foram avaliadas segundo as propriedades mecânicas e térmicas, e a morfologia. Foi realizada também análise de biodegradação em solo. Foi verificado que para melhorar as propriedades mecânicas do polímero PHB é necessário incorporar 50% de copoliéster na blenda polimérica. Verificou-se também através das análises de índice de fluidez, que os três polímeros estudados são instáveis e degradam ao longo do tempo, sendo que para o Eastar Bio este comportamento é muito acentuado. Através da análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial notou-se que os polímeros possuem uma taxa de cristalização bem lenta. Pode-se perceber que as blendas formadas são imiscíveis, caracterizando-as pela técnica de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica, isto é, há formação de dois picos de Tg distintos e bem próximos aos valores de Tg dos polímeros puros. Nos ensaios de biodegradação em solo, pode-se verificar que todos os polímeros submetidos ao teste degradaram-se com perda de massa, porém, para o tempo avaliado (90 dias) somente houve alteração superficial, não interferindo em suas propriedades mecânicas.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC BLENDS AND COMPOSITES USING BIODEGRADABLE POLYMERS

ABSTRACT

This work presents theoretical information and experimental data on the behavior of biodegradable polymers and blends of biodegradable PHB polymer with copolyesters that are also biodegradable. Binary mixtures were made of the biodegradable polymer poly(hydroxybutyrate) – PHB and biodegradable copolyesters, Eastar Bio[®] and Ecoflex[®], in the following PHB/copolyester compositions: 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, and 0/100. For the PHB/copolyester blend of 75/25, modifications with 30% of wood powder in two different grain sizes were studied. The polymeric blends were prepared and their mechanical and thermal properties and morphology evaluated. An analysis of their biodegradation in soil was also made. It was found that the mechanical properties of PHB polymer are improved by incorporating 50% of copolyester into the polymeric blend. Analyses of the melt flow index also revealed that the three polymers studied here are unstable and degrade along time, a behavior displayed particularly strongly by Easter Bio. A thermal analysis by Differential Scanning Calorimetry indicated that these polymers have a very slow crystallization rate. A Dynamic Mechanical Thermal Analysis of the blends indicated they are immiscible, as indicated by two different T_g peaks very close to the T_g of the pure polymers. All the polymers subjected to the soil biodegradation tests underwent degradation with a loss in mass, although only superficial alterations which did not interfere in their mechanical properties occurred during the 90-day evaluation period.

PUBLICAÇÕES

Congressos Nacionais:

CASARIN, S. A., MALMONGE, S. M. e AGNELLI, J. A. M. Preparação e Caracterização das Blendas com Polímeros Biodegradáveis: Poli(hidroxibutirato) – PHB / Eastar Bio. In: 2º CONGRESSO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS DO MERCOSUL, Joinville – SC, Setembro / 2004.

CASARIN, S. A., MALMONGE, S. M. e AGNELLI, J. A. M. Preparation and characterization of blends with biodegradable polymers: poly(hydroxybutyrate) – PHB / Ecoflex. In: PPS 2004 AMÉRICAS REGIONAL MEETING PROCEEDINGS, Florianópolis – SC, Novembro / 2004.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | |
|--|-----|
| BANCA EXAMINADORA..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT..... | vii |
| PUBLICAÇÕES..... | ix |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS..... | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | xiv |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xvi |
| | |
| 1 – INTRODUÇÃO..... | 1 |
| | |
| 2 – REVISÃO DA LITERATURA..... | 5 |
| 2.2 – Degradação de Polímeros..... | 7 |
| 2.3 – Métodos de avaliação de biodegradação de polímeros..... | 8 |
| 2.4 – Blendas Poliméricas..... | 9 |
| 2.5 – Miscibilidade em Blendas..... | 10 |
| 2.6 – Poli(hidroxibutirato) – PHB..... | 11 |
| 2.6.1– Processo de Produção de Poli (ácido 3-hidroxibutírico) – PHB..... | 13 |
| 2.7 – Copoliésteres..... | 16 |
| 2.7.1 – Eastar Bio..... | 16 |
| 2.7.2 – Ecoflex..... | 17 |
| 2.8 – Madeira..... | 19 |
| 2.8.1 – Celulose..... | 21 |
| 2.8.2 – Poliose (hemicelulose) | 21 |
| 2.8.3 - Lignina..... | 22 |
| 2.8.4 – Extrativos e cinzas..... | 23 |

| | |
|---|----|
| 3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... | 25 |
| 3.1 – Materiais..... | 25 |
| 3.1.1 – Poli(hidroxitirato) – PHB..... | 25 |
| 3.1.2 – Copoliésteres..... | 26 |
| 3.1.3 – Pó de madeira..... | 26 |
| 3.2 – Metodologia..... | 27 |
| 3.2.1 – Processamento dos materiais..... | 27 |
| 3.2.1.1 – Processamento por Extrusão..... | 27 |
| 3.2.1.2 – Moldagem por Injeção..... | 31 |
| 3.2.2 – Medida de Índice de Fluidez..... | 34 |
| 3.2.3 – Análises Reológicas..... | 34 |
| 3.2.3.1 – Reometria de Torque..... | 34 |
| 3.2.4 – Análises Térmicas..... | 35 |
| 3.2.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC..... | 35 |
| 3.2.4.2 – Termogravimetria – TG..... | 36 |
| 3.2.4.3 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA..... | 36 |
| 3.2.4.4 – Ensaio de Temperatura de deformação ao calor sob carga – HDT..... | 36 |
| 3.2.5 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV..... | 37 |
| 3.2.6 – Ensaio Mecânicos..... | 37 |
| 3.2.6.1 – Ensaio de Impacto..... | 37 |
| 3.2.6.2 – Ensaio de Tração..... | 38 |
| 3.2.6.3 – Ensaio de Flexão..... | 38 |
| 3.2.7 – Análise de Biodegradação..... | 39 |
| | |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 41 |
| 4.1 – Processamento dos materiais poliméricos biodegradáveis..... | 41 |
| 4.1.1 – Processamento por Extrusão..... | 41 |
| 4.1.2 – Moldagem por Injeção..... | 42 |
| 4.2 – Medida de Índice de Fluidez..... | 42 |
| 4.3 – Análises Reológicas..... | 44 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1 – Reometria de Torque..... | 44 |
| 4.4 – Análises Térmicas..... | 46 |
| 4.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC..... | 46 |
| 4.4.2 – Termogravimetria – TG..... | 51 |
| 4.4.3 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA..... | 54 |
| 4.4.4 – Ensaio de Temperatura de deformação ao calor sob carga – HDT..... | 57 |
| 4.5 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV..... | 58 |
| 4.6 – Ensaio Mecânicos..... | 63 |
| 4.6.1 – Ensaio de Impacto..... | 63 |
| 4.6.2 – Ensaio de Tração..... | 65 |
| 4.6.3 – Ensaio de Flexão..... | 68 |
| 4.7 – Análise de Biodegradação..... | 69 |
| 4.7.1 – Análise Macroscopia..... | 69 |
| 4.7.2 – Perda de massa..... | 77 |
| 4.7.3 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV..... | 78 |
| 4.7.4 – Ensaio de Impacto..... | 80 |
| | |
| 5 - CONCLUSÕES..... | 81 |
| | |
| 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 83 |
| | |
| 7 – BIBLIOGRAFIA..... | 85 |
| | |
| 8 – ANEXOS..... | 93 |
| Anexo I – Condições de Processamento por Injeção..... | 93 |
| Anexo II – Gráficos de Reometria de Torque..... | 95 |
| Anexo III – Gráficos DSC..... | 98 |
| Anexo IV – Gráficos da Análise Termogravimétrica..... | 104 |
| Anexo V – Gráficos da Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA..... | 110 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Aplicações dos dois copoliésteres Eastar Bio..... | 17 |
| Tabela 3.1 – Propriedades genéricas do PHB..... | 25 |
| Tabela 3.2 – Propriedades genéricas do copoliéster Eastar Bio..... | 26 |
| Tabela 3.3 – Propriedades genéricas do copoliéster Ecoflex..... | 26 |
| Tabela 3.4 – Condições de processamento do PHB – Extrusão..... | 28 |
| Tabela 3.5 – Definição dos elementos de rosca..... | 29 |
| Tabela 3.6 – Condições de processamento das composições poliméricas..... | 30 |
| Tabela 3.7 – Temperaturas de processamento das composições poliméricas..... | 31 |
| Tabela 3.8 – Condições de processamento por Injeção..... | 33 |
| Tabela 3.9 – Perfil de Temperatura de injeção e definição dos sistemas..... | 33 |
| Tabela 3.10 – Condições de ensaio de reometria de torque..... | 34 |
| Tabela 3.11 – Condições da análise por calorimetria exploratória diferencial..... | 35 |
| Tabela 4.1 – Resultados das análises de índice de fluidez..... | 43 |
| Tabela 4.2 – Valores de T_m , T_g , ΔH_f e cristalinidade..... | 50 |
| Tabela 4.3 – Valores de T_g dos polímeros..... | 55 |
| Tabela 4.4 – Valores de $\tan \delta$ dos polímeros..... | 55 |
| Tabela 4.5 – Resultados da análise de HDT..... | 57 |
| Tabela 4.6 – Resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe..... | 64 |
| Tabela 4.7 – Resultados do ensaio de tração..... | 65 |
| Tabela 4.8 – Resultados do ensaio de flexão..... | 69 |
| Tabela 4.9 – Perda de massa..... | 77 |
| Tabela 4.10 – Resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe após teste de biodegradação..... | 80 |
| Tabela A.1 – Condições de processamento por injeção para o molde de HDT.... | 93 |
| Tabela A.2 – Perfil de temperatura de injeção e definição dos sistemas para o molde de HDT..... | 93 |

| | |
|--|----|
| Tabela A.3 – Condições de injeção para o molde de flexão..... | 94 |
| Tabela A.4 – Perfil de temperatura de injeção e definição dos sistemas para o molde de flexão..... | 94 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Estrutura Química do mero que forma as macromoléculas do poli(hidroxibutirato) – PHB..... | 11 |
| Figura 2.2 – Estrutura Química dos meros que formam as macromoléculas do poli(hidroxibutirato-valerato) – PHBV..... | 12 |
| Figura 2.3 – Processo de Produção do Poli(hidroxibutirato) – PHB..... | 14 |
| Figura 2.4 – Exemplos de aplicações do copoliéster Eastar Bio..... | 17 |
| Figura 2.5 – Estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster Ecoflex..... | 18 |
| Figura 2.6 – Exemplos de aplicações do Ecoflex..... | 19 |
| Figura 2.7 – Esquema geral dos componentes químicos da madeira..... | 20 |
| Figura 2.8 – Representação estereoquímica da celulose..... | 21 |
| Figura 3.1 – Perfil de rosca montado para o desenvolvimento do Projeto..... | 29 |
| Figura 4.1 – Curva de reometria de torque para PHB/Estar Bio (75/25)..... | 45 |
| Figura 4.2 – Curva de reometria de torque para PHB/Ecoflex (75/25)..... | 45 |
| Figura 4.3 – Curva DSC para o PHB em “pellet”..... | 47 |
| Figura 4.4 – Curva DSC para os copolíesteres Eastar Bio e Ecoflex..... | 48 |
| Figura 4.5 – Curva DSC para o sistema PHB/Estar Bio (75/25) com uma taxa de aquecimento de 10C/min (a) e com uma taxa de 2C/min (b)..... | 49 |
| Figura 4.6 – Curva TG para o PHB em “pellet”..... | 51 |
| Figura 4.7 – Curva TG do copoliéster Eastar Bio..... | 52 |
| Figura 4.8 – Curva TG do copoliéster Ecoflex..... | 52 |
| Figura 4.9 – Curva TG da blenda PHB/Estar Bio (75/25)..... | 53 |
| Figura 4.10 – Curva TG da blenda PHB/Ecoflex (75/25)..... | 54 |
| Figura 4.11 – Curva de DMTA do PHB..... | 56 |
| Figura 4.12 – Curva de DMTA dos copolíesteres (a) Eastar Bio e (b) Ecoflex..... | 56 |
| Figura 4.13 – PHB/Estar Bio (50/50) aumento de 5000x (a) e 10000x (b)..... | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.14 – PHB/Ecoflex (50/50) aumento de 5000x (a) e 10000x (b)..... | 58 |
| Figura 4.15 – PHB/Eastar Bio (75/25) aumento de 100x (a) e 5000x (b)..... | 59 |
| Figura 4.16 – PHB/Ecoflex (75/25) aumento de 100x (a) e 5000x (b)..... | 59 |
| Figura 4.17 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 100x..... | 60 |
| Figura 4.18 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 1000x..... | 60 |
| Figura 4.19 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 5000x..... | 61 |
| Figura 4.20 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 100x..... | 61 |
| Figura 4.21 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 1000x..... | 62 |
| Figura 4.22 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 5000x..... | 62 |
| Figura 4.23 – Curva tensão / deformação, em tração, do Copoliéster Eastar Bio e suas blendas..... | 66 |
| Figura 4.24 – Curva tensão / deformação, em tração, do Copoliéster Ecoflex e suas blendas..... | 67 |
| Figura 4.25 – Curva tensão / deformação, em tração, das blendas modificadas com pó de madeira..... | 68 |
| Figura 4.26 – Foto do equipamento para teste de biodegradação..... | 69 |
| Figura 4.27 – Corpos de provas do PHB puro no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo..... | 70 |
| Figura 4.28 – Corpos de provas do copoliéster Eastar Bio puro no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo..... | 71 |
| Figura 4.29 – Corpos de provas do copoliéster Ecoflex puro no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.30 – Corpos de provas das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) no tempo zero (a), apos 30 dias (b), apos 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo..... | 73 |
| Figura 4.31 – Corpos de provas das blendas PHB/Ecoflex (75/25) no tempo zero (a), apos 30 dias (b), apos 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo..... | 74 |
| Figura 4.32 – Corpos de provas das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 no tempo zero (a), apos 30 dias (b), apos 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo..... | 75 |
| Figura 4.33 – Corpos de provas das blendas PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 no tempo zero (a), apos 30 dias (b), apos 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo..... | 76 |
| Figura 4.34 – PHB/Eastar Bio (75/25) (a) aumento de 1000x e (b) 5000x..... | 78 |
| Figura 4.35 – PHB/Ecoflex (75/25) (a) aumento de 1000x e (b) 5000x..... | 78 |
| Figura 4.36 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de p.d.m. 1 (a) aumento de 500x e (b) 5000x..... | 79 |
| Figura 4.37 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de p.d.m. 1 (a) aumento de 500x e (b) 5000x..... | 79 |
| Figura A.1 – Curva de reometria de torque para PHB em pellet..... | 95 |
| Figura A.2 – Curva de reometria de torque para PHB em pó..... | 95 |
| Figura A.3 – Curva de reometria de torque para o copoliéster Eastar Bio..... | 96 |
| Figura A.4 – Curva de reometria de torque para o copoliéster Ecoflex..... | 96 |
| Figura A.5 – Curva de reometria de torque para PHB/Eastar Bio (50/50)..... | 97 |
| Figura A.6 – Curva de reometria de torque para PHB/Ecoflex (50/50)..... | 97 |
| Figura A.7 – Curva DSC para o PHB em pó..... | 98 |
| Figura A.8 – Curva DSC para o sistema PHB/Ecoflex (75/25)..... | 98 |
| Figura A.9 – Curva DSC para o sistema PHB MP/Ecoflex (75/25)..... | 99 |
| Figura A.10 – Curva DSC para o sistema PHB MP/EastarBio (75/25)..... | 99 |
| Figura A.11 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (90/10)..... | 100 |
| Figura A.12 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (90/10)..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.13 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (50/50)..... | 101 |
| Figura A.14 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (50/50)..... | 101 |
| Figura A.15 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó de madeira 1..... | 102 |
| Figura A.16 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó de madeira 2..... | 102 |
| Figura A.17 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó de madeira 1..... | 103 |
| Figura A.18 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó de madeira 2..... | 103 |
| Figura A.19 – Curva TGA para o PHB em pó..... | 104 |
| Figura A.20 – Curva TGA para o pó de madeira malha 60..... | 104 |
| Figura A.21 – Curva TGA para o pó de madeira malha 100..... | 105 |
| Figura A.22 – Curva TGA para a blenda PHB/Eastar Bio (90/10)..... | 105 |
| Figura A.23 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex (90/10)..... | 106 |
| Figura A.24 – Curva TGA para a blenda PHB/Eastar Bio (50/50)..... | 106 |
| Figura A.25 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex (50/50)..... | 107 |
| Figura A.26 – Curva TGA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó de madeira 1..... | 107 |
| Figura A.27 – Curva TGA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó de madeira 2..... | 108 |
| Figura A.28 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó de madeira 1..... | 108 |
| Figura A.29 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó de madeira 2..... | 109 |
| Figura A.30 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25)..... | 110 |
| Figura A.31 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25)..... | 110 |
| Figura A.32 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.33 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2..... | 111 |
| Figura A.34 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1..... | 112 |
| Figura A.35 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2..... | 112 |

1 – INTRODUÇÃO

Os polímeros revolucionaram o mundo após a II Guerra Mundial, possibilitando a fabricação de produtos com leveza e durabilidade, sem problemas de deterioração e de custo reduzido, que poderiam facilmente substituir o aço, o vidro e a madeira no uso cotidiano [1]. O sistema atual de produção dos materiais poliméricos, que tem no petróleo a sua principal matéria-prima, desenvolveu-se como uma indústria de base nos países industrializados a partir de meados do século 20. Este sistema possibilitou a produção de polímeros em grande escala, mas por outro lado, ajuda a ocasionar dois sérios problemas: a exaustão do petróleo como recurso natural e a degradação ambiental do planeta.

Dentro do suprimento de energia, a proporção ocupada pelo petróleo em 1997 foi de 39%, ocupando o primeiro lugar entre as várias fontes energéticas, e com uma previsão de que em 2020 o petróleo continue fornecendo 38% da energia, mantendo a sua posição de liderança. Assim, ao menos até a primeira metade do século 21, o consumo energético mundial continuará dependendo do petróleo como fonte energética principal, exatamente como na segunda metade do século 20 [2]. Estimativas prevêm, porém, que as reservas petrolíferas do planeta, se extinguirão até o final do século 21, tornando este material de uso restrito e de custo extremamente elevado [2].

A partir da década de 80, com o advento da conscientização ambiental, os aspectos negativos do material polimérico inerte começaram a ser percebidos. Assim, características desejáveis durante o uso, como de alta resistência e não deterioração, são identificadas como inconvenientes no descarte ou liberação na natureza, já que tais materiais poderiam levar centenas de anos para serem totalmente destruídos. Encontrou-se assim na incineração uma alternativa de gerenciamento deste lixo polimérico (principalmente em países como o Japão, de pequeno espaço territorial para aterros sanitários). Entretanto, tornaram-se também evidentes os problemas ambientais conseqüentes da incineração. A

destruição ambiental causada pela queima de recursos fósseis tem um efeito composto de aquecimento global gerado pelo dióxido de carbono e poluição causada pela liberação de agentes químicos agressivos na atmosfera, com estes efeitos danosos ao meio ambiente não se restringindo somente ao local ou país poluidor, mas se difundindo pelo mundo todo [3].

Visando atender esta necessidade, na década de 90 várias empresas começaram a investir em pesquisas, buscando novas alternativas tecnológicas e novas sínteses a partir de matérias primas oriundas da indústria petroquímica ou não. Em 1995 a Basf desenvolveu o Ecoflex, um plástico biodegradável para ser utilizado na confecção de sacos de lixo orgânico, filmes agrícolas, revestimentos e materiais descartáveis, que representam na Europa, um consumo de duzentas mil toneladas / ano.

Segundo Krauss [4], da Bayer, o emprego do plástico biodegradável aumenta em função das exigências legais que vem sendo adotadas. A Bayer apresentou ao mercado o plástico biodegradável, BAK, que na Alemanha é empregado na confecção de sacolas, talheres, copos e pratos descartáveis.

No Brasil as pesquisas nesta área começaram em 1992, com o convênio do Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e a Copersucar. A transferência de tecnologia possibilitou a criação da PHB Industrial S/A, em Serrana – SP, que esta produzindo em escala industrial o poli(hidroxibutirato) – PHB, a partir da fermentação da sacarose proveniente da cana de açúcar [5].

Atualmente o mercado dos plásticos biodegradáveis está limitado à aplicações específicas, pois os mesmos ainda não possuem condições de concorrer com os plásticos de grande utilização tais como os polietilenos – PE, polipropileno – PP ou poli(tereftalato de etileno) – PET, uma vez que apresentam ainda custos elevados e não possuem as mesmas características.

No entanto, segundo a expectativa do IPT a demanda anual de plásticos biodegradáveis, no Brasil, pode alcançar a marca de 20 mil toneladas nos próximos cinco anos, e aponta para a substituição de 5% a 10% do volume total de plástico convencional fabricado no mundo, até o meio do século [6].

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos. Os poliésteres biodegradáveis ainda apresentam um custo muito excessivo, mas já despertam grande interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis [7]. Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos, destacam-se o poli(hidroxibutirato) - PHB, a poli(ϵ -caprolactona) – PCL, o poli(ácido láctico) – PLA e copoliésteres biodegradáveis comerciais (Ecoflex, da BASF, e Eastar Bio GP, da Eastman Chemical Company) [8-31].

Deste modo, esta dissertação foi realizada com o objetivo de desenvolver blendas do polímero biodegradável PHB, (produzido pela PHB Industrial S/A), com os copoliésteres biodegradáveis Eastar Bio[®] (produzido pela Eastman Chemical Company) e o Ecoflex[®] (produzido pela BASF), sendo que os dois copoliésteres são novos e não foram encontrados dados na literatura sobre a blenda dos dois com o polímero PHB.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas, e a morfologia das blendas poliméricas nas composições PHB/copoliéster (100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 0/100), preparadas de maneira a simular o seu processamento industrial.

Verificou-se o efeito da incorporação do pó-de-madeira (farinha de madeira) em composições pré-selecionadas das blendas PHB/copoliéster, e avaliou-se a biodegradação das blendas poliméricas desenvolvidas.

2 – REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Polímeros Ambientalmente Degradáveis [32]

A palavra biodegradação ultimamente está sendo muito empregada. Porém, é importante determinar e controlar o tempo de vida dos polímeros para poder prever o que acontecerá e quando. Se um material é biodegradável espera-se que seu produto decomposto não seja tóxico, mas isto nem sempre é verdade, principalmente no caso dos polímeros.

O termo biodegradação está freqüentemente sendo usado sem definição clara. No campo de biomateriais o termo biodegradação pressupõe degradação por hidrólise. Por outro lado, para plásticos ambientalmente biodegradáveis, o termo biodegradação pode significar fragmentação, perda de propriedades mecânicas ou às vezes degradação pela ação de organismos vivos.

As definições gerais têm que cobrir todas as situações possíveis. A definição seguinte é geral e exclui outros tipos de degradação: Biodegradação é a transformação e deterioração de polímeros somente devido a ação de organismos vivos (inclusive microorganismos e/ou enzimas excretadas por estes).

Alguns pesquisadores definem a biodegradação como sendo a diferença que ocorre na degradação em um ambiente biótico e em um ambiente abiótico. Após muitas discussões sobre a terminologia foram propostos dois conjuntos de definições padronizadas, uma geral e a outra mais específica. As definições sugeridas foram:

Definição geral

Plásticos degradáveis: Materiais plásticos que se desintegram sob condições ambientais em um período razoável e demonstrável de tempo.

Plásticos biodegradáveis: Materiais plásticos que se desintegram sob condições ambientais em um período razoável e demonstrável de tempo, onde o mecanismo principal é pela ação de microorganismos como bactérias, fungos de fermento e algas.

Plásticos Fotodegradáveis: Materiais plásticos que se desintegram sob condições ambientais em um período razoável e demonstrável de tempo onde o mecanismo principal é pela ação de luz solar.

Definição específica

Plásticos degradáveis: Materiais plásticos que sofrem quebra na cadeia do polímero por ação de substância química, biológica e/ou forças físicas do ambiente a uma taxa que seja razoavelmente acelerada, como comparado a um controle, e que conduz fragmentação ou desintegração dos plásticos.

Plásticos biodegradáveis: Plásticos degradáveis onde o mecanismo principal de degradação é pela ação de microorganismos como bactérias, fungos, algas e fermentos.

Plásticos Fotodegradáveis: Plásticos degradáveis onde o mecanismo primário de degradação é pela ação de luz solar.

Estas definições ainda estão sendo discutidas pela American Society for Testing and Materials – ASTM e podem acabar sendo modificadas, porém elas são pontos de partida para uma definição de consenso.

2.2 - Degradação de polímeros

A degradação de um polímero é um processo irreversível ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de suas propriedades. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão da cadeia polimérica e também a alteração estrutural causada por outros mecanismos. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos [33].

Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores que também influenciam a velocidade de degradação. Na celulose, a alta porcentagem de cristalinidade determina uma velocidade de degradação menor se comparada a do amido, que apresenta baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, pelo menor empacotamento das cadeias [33].

A ação de microorganismo sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos microorganismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos microorganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz [33].

Os principais mecanismos de degradação de um polímero são: degradação por macroorganismos; fotodegradação; degradação química; degradação abiótica; degradação por hidrólise; degradação por oxidação e a degradação microbiológica [33].

2.3 - Métodos de avaliação de biodegradação de polímeros

Um problema que surge com o uso e a comercialização de polímeros biodegradáveis é a ausência de métodos padronizados que avaliem a biodegradação desse tipo de material e que sejam reconhecidos nos diversos países e comunidades [33].

Para um polímero biodegradável ser utilizado para uma certa aplicação, ele deve degradar no meio em que terá o seu destino final, após descarte, e não necessariamente degradar em qualquer outro meio. Desta forma, um bom método para se avaliar a biodegradabilidade de um polímero deve levar em consideração a destinação final do polímero, ou seja, o ambiente a que esse será destinado após descarte [34].

Vários métodos de medição e avaliação da biodegradação de polímeros têm sido utilizados para avaliar a mudança estrutural do material. A ASTM, através do Comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente, tem proposto vários métodos de análises e acompanhamento da biodegradação de polímeros. Para cada um desses métodos propostos, normas têm sido estabelecidas visando a padronização de procedimentos relacionados à biodegradação [33].

Alguns desses métodos são [33]:

- Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- Degradação *in situ* dos plásticos;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de “aterro”;
- Degradação dos plásticos num ambiente marítimo simulado;
- Determinação da biodegradação aeróbia dos plásticos (Teste de Sturm);
- Determinação da biodegradação anaeróbia dos plásticos;
- Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Determinação da degradação dos plásticos por microorganismos.

Nestes métodos, diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados, tais como: consumo de O₂, produção de CO₂, análise de superfície e perda de massa entre outros [33].

2.4 - Blendas Poliméricas [35]

Blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais polímeros, preparada a partir da solução dos polímeros constituintes em solvente comum, seguida da evaporação do solvente, ou da mistura mecânica dos constituintes, seguida da fusão e posterior resfriamento. Normalmente, as propriedades resultantes da mistura são associações entre as propriedades dos polímeros puros, e por isso, normalmente o preparo de uma blenda pode atender a diferentes propósitos, tais como associar propriedades apresentadas por diferentes polímeros ou reduzir custo de um material sem alterar de forma crítica as propriedades de interesse para uma determinada aplicação [35].

Do ponto de vista do desenvolvimento e aplicações comerciais, as blendas poliméricas representam um crescente segmento da tecnologia de polímeros. Uma vez que o desenvolvimento de novos polímeros tornou-se um processo dispendioso e, tendo em vista a vasta gama de homopolímeros e copolímeros já existentes, muita atenção tem sido dispensada à preparação de blendas como técnica para a modificação de propriedades de materiais poliméricos.

Normalmente, a escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedades em questão. Além destes, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, processabilidade, equipamentos e necessidade de aditivos.

Quanto ao estado de mistura entre os polímeros envolvidos, as blendas poliméricas podem ser classificadas como: totalmente miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis.

Do ponto de vista tecnológico as blendas são normalmente classificadas em compatíveis ou incompatíveis. Diz-se que uma blenda é compatível quando suas propriedades finais apresentam um comportamento aditivo ou sinérgico em relação aos valores apresentados pelos componentes individuais. Já um sistema incompatível é aquele que apresenta valores de propriedades inferiores aos apresentados pelos componentes em separado, tratando-se neste caso de efeito antagônico. Uma blenda pode ser imiscível, porém compatível, isto é, apesar de apresentar segregação de fases, as propriedades de interesse apresentam comportamento satisfatório, desejado comercialmente.

2.5 – Miscibilidade em Blendas

Para qualquer sistema de multicomponentes a propriedade mais importante é a miscibilidade. Isto porque todas as outras propriedades do sistema dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. O termo miscibilidade está diretamente relacionado com a solubilidade. Polímeros serem miscíveis significa que eles se dissolvem mutuamente, portanto, os termos miscíveis e imiscíveis referem-se a um estado termodinâmico [36].

A miscibilidade de uma mistura é influenciada por vários fatores como a temperatura, a pressão, a composição, etc. Misturas de substâncias de baixa massa molar que são heterogêneas a temperatura ambiente apresentam a tendência a se tornarem homogêneas com o aumento da temperatura. Já misturas envolvendo macromoléculas que são homogêneas a temperatura ambiente, quando aquecidas tendem a separar as fases. Dependendo das condições de aquecimento e da temperatura máxima atingida, o mecanismo de separação de fases pode ser diferente: espinodal ou binodal. A separação de fases através destes dois mecanismos origina materiais com diferentes morfologias. O mecanismo binodal em seus primeiros estágios origina uma morfologia em que uma das fases descontínua está dispersa em uma fase contínua. Já através do mecanismo espinodal a morfologia resultante é a de duas fases contínuas. A

morfologia por sua vez exerce forte influência sobre as propriedades do material [36].

2.6 - Poli(hidroxiacetato) – PHA

Há muitos anos o polímero biodegradável PHB está presente no ambiente. Foi identificado primeiro pelo Instituto Pasteur em Paris, em 1925, onde classificou-se suas propriedades físicas e suas características. Encontraram dificuldades na estabilidade térmica, na fragilidade e na facilidade de fabricação do homopolímero, poli(hidroxiacetato) – PHA, cuja estrutura química está ilustrado na Figura 2.1.

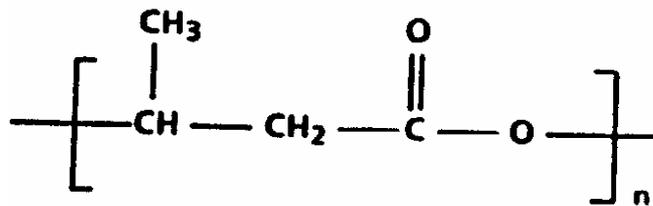


Figura 2.1 – Estrutura Química do mero que forma as macromoléculas do poli(hidroxiacetato) – PHA.

O poli(hidroxiacetato) ou poli (ácido 3- hidróxiacetico) - PHA é um polímero ambientalmente biodegradável, da família dos polihidroxiácidoacetatos (PHAs), sintetizado e acumulado, como substância de reserva, por uma grande variedade de microorganismos. Pertence quimicamente à classe dos poliésteres de ácidos alcanoicos (PHAs), possuindo propriedades termoplásticas e características físicas e mecânicas semelhantes às do polipropileno. Apresenta, porém, a particularidade de ser altamente biodegradável quando exposto a ambientes biologicamente ativos, o que o torna muito atraente como substituto de plásticos tradicionais em situações de descarte no meio ambiente.

Além do mercado associado a sua biodegradabilidade, o PHB têm um amplo mercado a ser explorado, decorrente de sua biocompatibilidade, alta regularidade da cadeia polimérica linear e elevada massa molar. Inúmeras aplicações industriais já propostas ou ainda em estudo, indicam um futuro promissor para este material junto à engenharia de produtos e processos na área de materiais poliméricos.

Apesar de diversos PHAs, incluindo-se PHB, poderem ser sintetizados quimicamente, a alternativa de produção biotecnológica, empregando recursos renováveis, certamente se impõe, principalmente em situações onde a matéria-prima para o processo fermentativo esteja disponível a um custo reduzido. Partindo-se de açúcar de cana, a síntese fermentativa de PHB, a extração e purificação com solventes naturais, a moldagem do produto final, o descarte, a compostagem e o retorno do composto ao campo representam um ciclo completo, permitindo classificar o PHB como produto natural, com característica única entre os termoplásticos.

No Brasil e em toda a América Latina, a Empresa pioneira no desenvolvimento da tecnologia para a produção do homopolímero PHB e do copolímero Poli (ácido 3-hidróxibutírico - co - ácido 3-hidróxivalérico) – PHBV (Ver Figura 2.2), também biodegradável, foi a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo), a qual realizou um projeto conjunto com o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) para obter tais polímeros por fermentação bacteriana de *Alcaligenes eutrophus*.

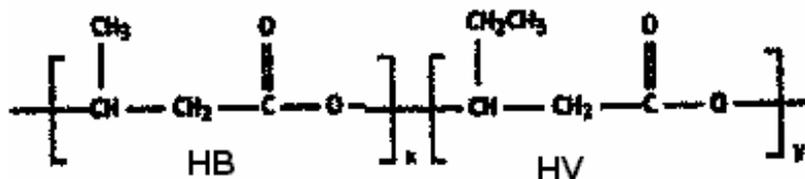


Figura 2.2 – Estrutura Química dos meros que formam as macromoléculas do poli(hidroxi-butirato-valerato) – PHBV.

2.6.1 - Processo de Produção de Poli(hidroxibutirato) - PHB

No Brasil, o PHB é produzido na PHB Industrial S/A, a única Empresa da América Latina que produz PHAs de fontes renováveis. O processo de produção do PHB constitui-se basicamente de duas etapas: uma etapa fermentativa, onde o microorganismo metaboliza o açúcar disponível no meio e acumula o PHB no interior da célula, como fonte de reserva; e uma etapa posterior, onde o polímero acumulado no interior da célula do microorganismo é extraído e purificado até a obtenção do produto final sólido e seco, pronto para ser utilizado em processos convencionais de transformação de termoplásticos.

O projeto desenvolvido pela Copersucar, em parceria com a PHB Industrial S/A, permitiu utilizar o açúcar e/ou melaço como constituinte básico do meio fermentativo; o óleo fusel (solvente orgânico – subproduto da fabricação do álcool) como sistema de extração do polímero sintetizado pelos microorganismos e permitiu também o aproveitamento do excedente de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de energia (geração de vapor) para estes processos. Este desenho de projeto permitiu uma perfeita integração vertical com a máxima utilização de subprodutos gerados na fabricação de açúcar e álcool, gerando processos que utilizam as chamadas *tecnologias limpas* e ecologicamente corretas.

O processo de produção do PHB (Tecnologia Copersucar) pode ser melhor visualizado através da Figura 2.3.

Dentre as várias etapas que compõem o processo de produção do PHB, destacam-se a etapa de fermentação, que determina a massa molar final do polímero obtido, e a etapa de extração, onde muitas propriedades do produto final são obtidas. Esta última etapa é crítica para a processabilidade do material, uma vez que ela é responsável pelo grau de pureza do polímero obtido.

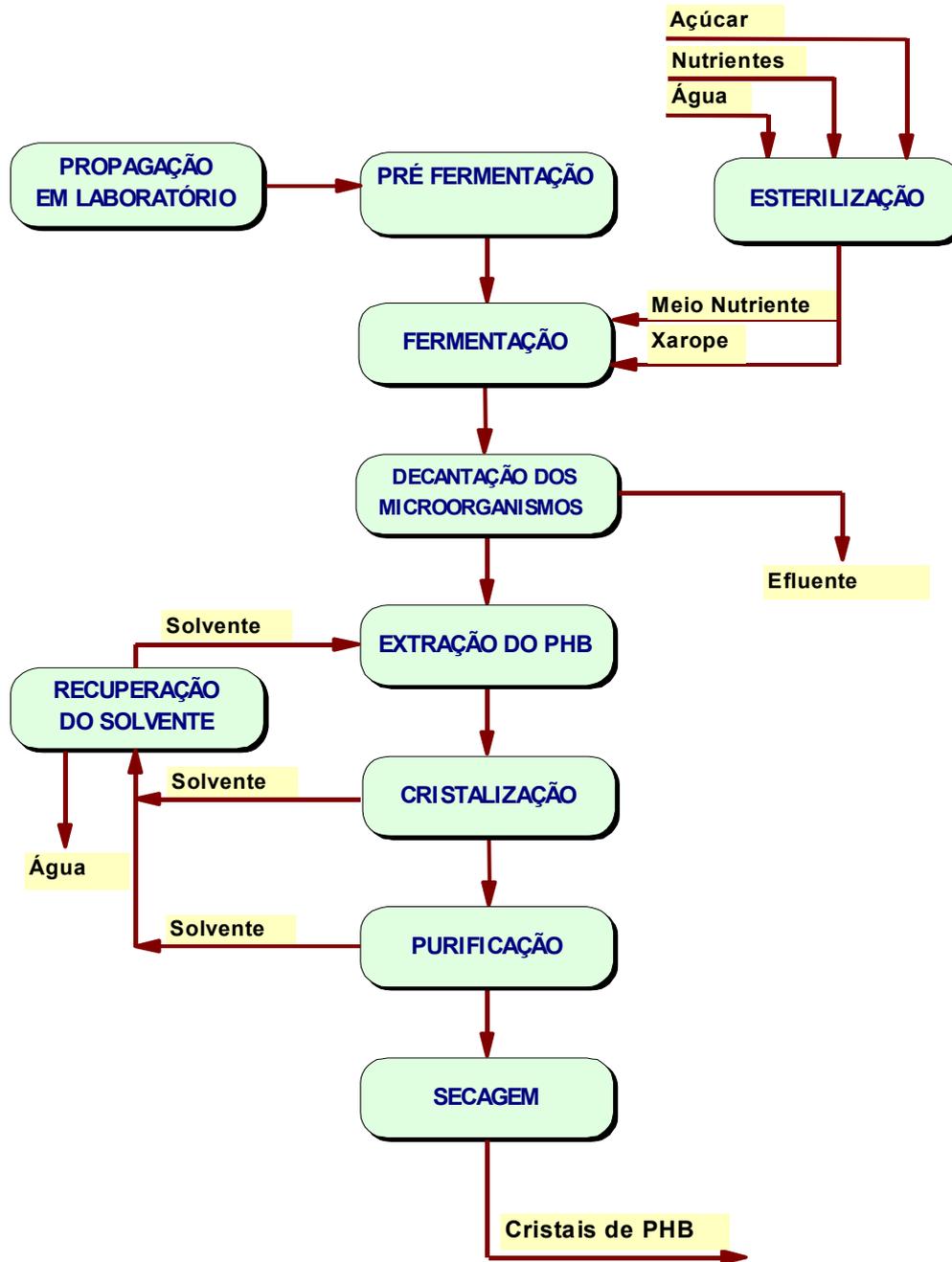


Figura 2.3 – Processo de Produção do Poli(hidroxibutirato) - PHB [31]

No mercado encontram-se disponíveis para aplicações industriais formulações para processamento por injeção e extrusão. Os campos de aplicação em desenvolvimento para PHB ou misturas de PHB e outros polímeros biodegradáveis envolvem:

- Vasilhames para defensivos agrícolas;
- Vasilhames e filmes para alimentos;
- Produtos injetados, tais como brinquedos, materiais escolar, etc;
- Materiais descartáveis, tais como pentes, escovas, barbeadores;
- Recobrimento ou encapsulamento de produtos para o uso agrícola.

O consumo mundial de resinas termoplásticas situa-se em torno de 150-200 milhões de toneladas/ano, com consumo característico de 70 Kg/ano por habitante nos Estados Unidos e 50 Kg/ano por habitante no Japão. No Brasil são 2,5 milhões de toneladas/ano e 15 Kg/ano por habitante [5]. Comparado aos plásticos de origem petroquímica, o PHB sempre terá maior preço, considerando-se que sua produção envolve um número maior de etapas complexas e o uso de matéria-prima de custo elevado (açúcar). Estima-se, porém, que estes nichos de mercado onde plásticos biodegradáveis são mais desejáveis venham a representar cerca de 2 a 5% do total. Para o próximo quinquênio, existe a previsão de se chegar a uma demanda anual de 20.000 ton/ano para plásticos biodegradáveis, com uma parcela significativa de PHB [5].

2.7 - Copoliésteres

2.7.1 - Eastar Bio [37,38]

Eastar Bio é um copoliéster biodegradável desenvolvido pela Eastman Chemical Company para enfrentar o mercado mundial como material biodegradável. Patentado em agosto de 1995 e introduzido comercialmente em novembro de 1997, Eastar Bio foi projetado para ser soprado, para extrusão de filmes, extrusão para recobrimentos de fibras e aplicações de não-tecido. O copoliéster pode ser processado em equipamento de extrusão de polietileno convencional e atende os requisitos de todas as normas ASTM e DIN exigidas para padrões de polímeros biodegradáveis. Produtos feitos com o copoliéster Eastar Bio são pouco permeáveis ao vapor de água, durarão a vida do produto e então se biodegradarão completamente no ambiente.

Existem dois tipos de copoliésteres, o Eastar Bio GP e o Eastar Bio Ultra. Os dois possuem as mesmas características, porém o copoliéster Eastar Bio Ultra tem algumas aplicações a mais do que o Eastar Bio GP, como mostra a Tabela 2.1.

Suas características são: rígido e elástico, baixa permeabilidade e completamente biodegradável. O polímero é projetado para a vida útil do produto e então se desintegra, não deixando nenhum resíduo ambiental. Pode ser misturado com materiais de recursos renováveis (goma, madeira, amido) ou pode ser usado em extrusão com aplicações em camadas. O produto também pode ser utilizado sem aditivos.

Tabela 2.1 – Aplicações dos dois copoliésteres Eastar Bio [37,38].

| Eastar Bio GP | Eastar Bio Ultra |
|--|--|
| Produtos descartáveis | Filme Soprado |
| Embalagens e Containers para Fast-food | Cast film |
| Filmes | Produtos descartáveis |
| Embalagens para alimentos | Embalagens e Containers para Fast-food |
| Aplicações para contato com alimento | Filmes |
| Coberturas para plasticultura | Embalagens para alimentos |

A Figura 2.4 apresenta alguns exemplos destas aplicações.

**Figura 2.4 – Exemplos de aplicações do copoliéster Eastar Bio [37,38].**

2.7.2 - Ecoflex [39]

Ecoflex é um plástico completamente biodegradável da BASF. É ideal para sacos de lixo ou embalagens, Ecoflex se decompõe no solo ou em compostagem dentro de algumas semanas, sem deixar qualquer resíduo. A BASF introduziu este plástico no mercado em 1998. Hoje, graças a suas propriedades excelentes, é um material sintético biodegradável encontrado no mercado mundial. Quando misturado com outros materiais degradáveis baseados em recursos renováveis, Ecoflex é altamente satisfatório para embalagens de alimentos e para embalar alimentos que serão congelados. A Figura 2.5 mostra a representação da estrutura química do copoliéster Ecoflex, sendo que o M são os componentes modulares, que funcionam como extensores de cadeias.

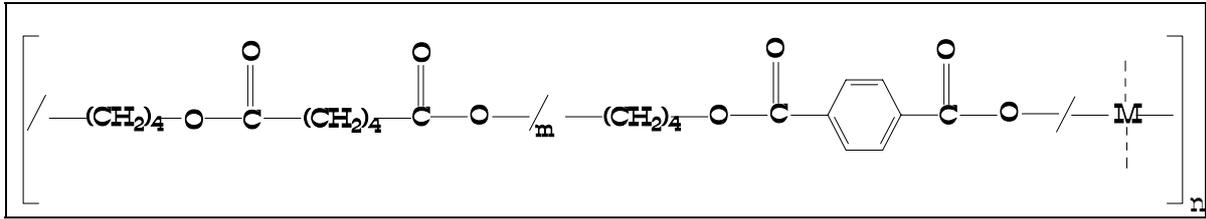


Figura 2.5 – Estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster Ecoflex [40].

Embalagens

Uma camada de Ecoflex protege a embalagem de isopor, reduzindo sua suscetibilidade para danificar-se através de fratura ou rachando e ainda melhora sua resistência a gordura, umidade e variação de temperatura.

Ecoflex tem as qualidades certas para embalagens de alimentos, retendo o frescor, gosto e aroma. Por exemplo: caixas de hambúrguer, bandejas de lanches, xícaras de café descartáveis, pacotes para carne ou frutas, embalagem para fast-food. Ecoflex melhora o desempenho destes produtos obedecendo às exigências da legislação de alimentos.

Um exemplo dessa aplicação pode ser visualizado na Figura 2.6 (a).

Aplicações para filmes

Ecoflex foi desenvolvido especificamente para aplicações no setor de filmes flexíveis. Filmes de Ecoflex são completamente biodegradáveis e assim abrem rotas de disposição de novas embalagens.

As propriedades de filmes de Ecoflex, monofilmes ou combinações com papel, são bem similares a esses filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE). A vantagem principal do Ecoflex é que o filme pode ser produzido e obtido através da planta de processo do polietileno convencional. Igual ao LDPE o Ecoflex é resistente á água, resistente ao rasgo, é flexível, permite impressão e é

termossoldável. Assim, Ecoflex oferece variações de técnicas de processamento, incluindo filme soprado, extrusão em camadas ou filme plano, como no exemplo da Figura 2.6 (b).

Versatilidade

Ecoflex tem uma versatilidade enorme para produtos de recursos renováveis. Ecoflex é igualmente valioso como um filme protetor no cultivo do milho, alface ou morangos e em aplicações como embalagens de fast-food ou revestimentos para xícaras descartáveis. As propriedades combinadas do Ecoflex, como alta resistência a umidade e a gordura, permitem o seu emprego em diferentes aplicações. Combinações com outros produtos biodegradáveis para embalagens ou camadas com Ecoflex têm a vantagem de disposição por compostagem, sem apresentar problemas.

Na Figura 2.6 (c) pode ser visto um exemplo desta aplicação.



(a)



(b)



(c)

Figuras 2.6 (a), (b) e (c) – Exemplos de aplicações do Ecoflex [39].

2.8 - Madeira

A madeira é uma matéria-prima muito antiga sendo que hoje, 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 [41].

A madeira possui uma variedade de elementos químicos (Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio, elementos minerais (Cálcio, Potássio, Magnésio, entre outros)), os quais compõe a estrutura anisotrópica da mesma. Um esquema ilustrativo da composição da madeira é mostrado na Figura 2.7.

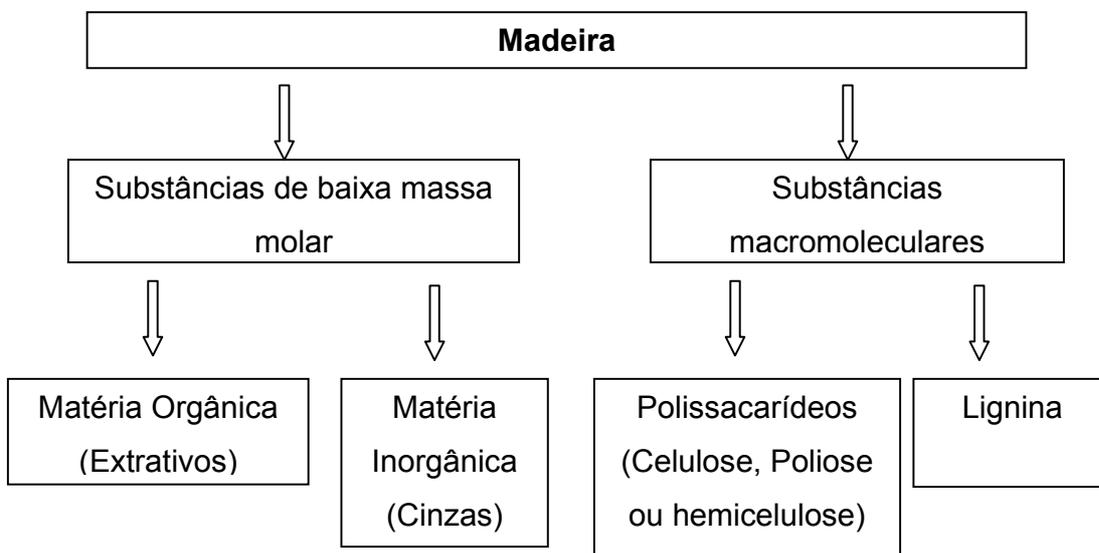


Figura 2.7 - Esquema geral dos componentes químicos da madeira [42].

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. Uma breve descrição sobre os componentes da madeira e a celulose encontram-se respectivamente em [41] e [42] e uma descrição detalhada dos componentes da madeira encontra-se na referência [42].

2.8.1 - 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 talvez prolongadas com as unidades monoméricas dispostas em um plano [41, 42 e 43]. Sua estrutura encontra-se ilustrada na Figura 2.8.

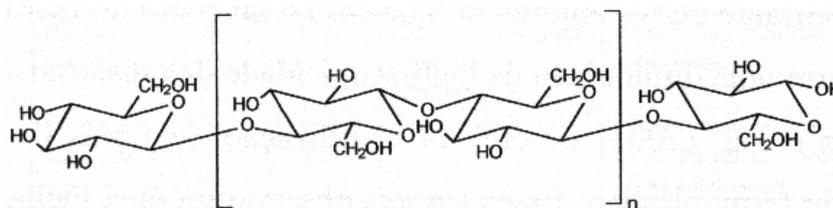


Figura 2.8 - Representação estereoquímica da celulose [41].

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 [42].

A maior parte das fibras celulósicas é constituída por regiões cristalinas (do total de celulose cerca de 65% é cristalina). Tal fato associado às associações intermoleculares via pontes de hidrogênio conferem à celulose alta resistência à tração e à solventes [41, 42 e 43]. A massa molar da celulose varia bastante: 50.000 a 2,5 milhões, de acordo com a origem da mesma.

2.8.2 - Poliose (hemicelulose)

A poliose pode ser considerada como uma matriz entre as fibrilas de celulose, atuando como um agente de acoplamento 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 poliozes diferem da celulose por serem constituídas de vários açúcares e possuem cadeias celulares mais curtas e ramificadas [42].

É importante mencionar que as madeiras em geral diferem não somente na quantidade de polioze, mas também na porcentagem de poliozes individuais e composição destas. Os principais açúcares que compõem as poliozes são: pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos [43].

2.8.3 - Lignina

Esta irá conferir rigidez à parede celular interpenetrando as fibrilas. É o último componente a ser incorporado pelas paredes celulares [43].

Como a polioze 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 [41]. Possui uma estrutura bastante heterogênea e complexa a qual varia de vegetal para vegetal (não é constituída de ligações simples unindo os monômeros). Vários modelos são utilizados para ilustrar a molécula de lignina, conforme mostrado em [43].

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 [43].

2.8.4 - Extrativos e cinzas

Estes compostos de baixa massa molar, embora presentes em pequena quantidade, podem exercer grande influência nas propriedades e processabilidade da madeira [42 e 43].

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 – 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 de zona temperada, a quantidade de sais minerais varia de 0,2 a 0,5% sendo muito maior para madeiras tropicais [43].

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 ou farinha de madeira, por exemplo, material a ser utilizado neste trabalho, é obtido da serragem da madeira (resíduo), após micronização, peneiramento e secagem da mesma [42].

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

Foram preparadas blendas poliméricas com os polímeros biodegradáveis PHB/copolíéster Ecoflex e PHB/copolíéster Eastar Bio GP, nas seguintes composições de PHB/Copolíéster: (100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 0,100).

Nas composições de PHB/Copolíésteres (75/25) foram incorporados 30% de pó-de-madeira de malha 100 e 30% de pó-de-madeira de malha 60.

3.1.1 - Poli-hidroxibutirato (PHB)

O PHB que foi utilizado no desenvolvimento do projeto foi fornecido pela PHB Industrial S/A, sendo que suas propriedades gerais encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades gerais do PHB [5].

| Propriedades | Valores | Propriedades | Valores |
|-------------------------|-------------------------|--|--------------------------|
| Massa molar | 250.000 a 600.000Da | Ponto de fusão | 169 – 172°C |
| Pureza | > 99,5% | Temperatura de transição vítrea | 1 – 5°C |
| Umidade | < 0,3% | Temperatura de Decomposição | 250°C |
| Nitrogênio | < 0,1% | Porcentagem de Cristalinidade | 70% |
| Cinzas | < 0,25% | Cor | Âmbar - branco |
| Solvente residual | < 2ppm | Resistência ao impacto Izod, com entalhe, 23°C | 25,4 J/m |
| Densidade | 1,200 Kg/m ³ | Tensão de ruptura, em tração | 31,5 Kgf/cm ² |
| Condutividade térmica | 0,156 W/m°C | Tensão no ponto de escoamento, em tração | 7,6 Kgf/cm ² |
| Calor específico (30°C) | 1,420 J/Kg°C | Alongamento na ruptura, em tração | 10,4% |

3.1.2 - Copoliésteres

Os copoliésteres utilizados foram o Ecoflex da BASF e o Eastar Bio da Eastman Chemical Company. As propriedades gerais do copoliéster Eastar Bio estão representadas na Tabela 3.2 e as propriedades do copoliéster Ecoflex na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Propriedades gerais do copoliéster Eastar Bio [37-38].

| Propriedades | Valores | Propriedades | Valores |
|---------------------|------------------------|------------------------------------|----------------|
| Densidade | 1,22 g/cm ³ | Temperatura de transição vítrea | - 30°C |
| Cor | Creme | Ponto de fusão | 108°C |
| Odor | Inodoro | Índice de fluidez (190°C / 2.16Kg) | 28g/10min |

Tabela 3.3 – Propriedades gerais do copoliéster Ecoflex [39].

| Propriedades | Valores | Propriedades | Valores |
|---------------------|------------------------|------------------------------------|----------------|
| Densidade | 1,26 g/cm ³ | Índice de fluidez (190°C / 2.16Kg) | 6,6g/10min |
| Cor | Creme | Ponto de fusão | 115°C |

3.1.3 - Pó de madeira

O pó-de-madeira ou farinha de madeira utilizado foi proveniente da Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda. Foram utilizados dois tipos de pó-de-madeira, um de malha 100 que será denominado de pó-de-madeira 1 (p.d.m. 1) e o outro de malha 60, que será denominado de pó-de-madeira 2 (p.d.m. 2). A diferença entre eles é a distribuição de tamanhos de partículas.

3.2 - Metodologia

3.2.1 – Processamento dos materiais

Para os materiais em estudo e suas respectivas blendas, os processos de transformação mais indicados são extrusão e moldagem por injeção, que foram utilizados neste Projeto.

Foram preparados doze tipos de misturas de PHB e copoliésteres. Misturas com 75% de PHB e 25% de copoliésteres, sendo que foi feito um sistema usando o PHB em pó (virgem) e outro com PHB em “pellet” ou grânulo (processado), com o objetivo de estudar diferenças causadas pela história térmica do PHB. As misturas foram designadas como PHB/Eastar Bio (75/25) e PHB/Ecoflex (75/25) para o PHB em “pellet” e, PHB MP/Eastar Bio (75/25) e PHB MP/Ecoflex (75/25) para o PHB em pó. Também foram preparadas blendas com 90% de PHB e 10% de copoliésteres, denominados PHB/Eastar Bio (90/10) e PHB/Ecoflex (90/10), e com 50% de PHB e 50% de copoliésteres, PHB/Eastar Bio (50/50) e PHB/Ecoflex (50/50). A pré-mistura foi feita manualmente em sacos plásticos, para as misturas em “pellet”, antes da extrusão.

Com o pó-de-madeira foram preparadas quatro composições, utilizando as blendas PHB/Eastar Bio (75/25) e PHB/Ecoflex (75/25), onde foram incorporados 30% de pó-de-madeira de malha 100 (p.d.m. 1) e malha 60 (p.d.m. 2).

A preparação inicial dos grânulos dos compostos poliméricos foi feita por extrusão. A moldagem de corpos de prova foi realizada através da moldagem por injeção.

3.2.1.1 – Processamento por Extrusão

O PHB puro foi processado inicialmente em uma extrusora rosca dupla de bancada (L/D =25, 19mm de diâmetro) marca B & P – Process Equipment and Systems modelo MP19-TC, sendo que as condições de processamento são

mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições de processamento do PHB – Extrusão, empregando a Extrusora B & P.

| Varáveis do processamento | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Zona 4 | Zona 5 |
|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Temperaturas no painel (°C) | 125 | 141 | 137 | 143 | 153 |
| Temperaturas reais - na massa (°C) | 125 | 141 | 135 | 142 | 153 |
| Rotação do funil – alimentador (rpm) | 2,3 | | | | |
| Rotação da rosca (rpm) | 140 | | | | |
| Torque (%) | 80 – 85 | | | | |
| Temperatura do fundido (°C) | 164 | | | | |
| Vazão de alimentação (Kg/h) | 2,5 | | | | |

Na preparação inicial dos grânulos das blendas poliméricas foi empregada uma extrusora de rosca dupla, modular, interpenetrante, co-rotacional, modelo ZSK 30 (diâmetro $D = 30\text{mm}$ e $(L/D) = 35$), da marca Werner & Pfleiderer.

Foi montado um perfil de rosca adequado para a incorporação de elevados teores de carga particulada em matrizes poliméricas termoplásticas. A Figura 3.1 mostra o perfil de rosca especialmente montado para o desenvolvimento deste Projeto.

O PHB e os copoliésteres em grânulos foram introduzidos no funil de alimentação da extrusora de rosca dupla, sendo a sua dosagem rigorosamente controlada por um alimentador vibratório (alimentador específico para polímeros na forma de grânulos). Foram preparados 3,0kg de cada blenda polimérica.

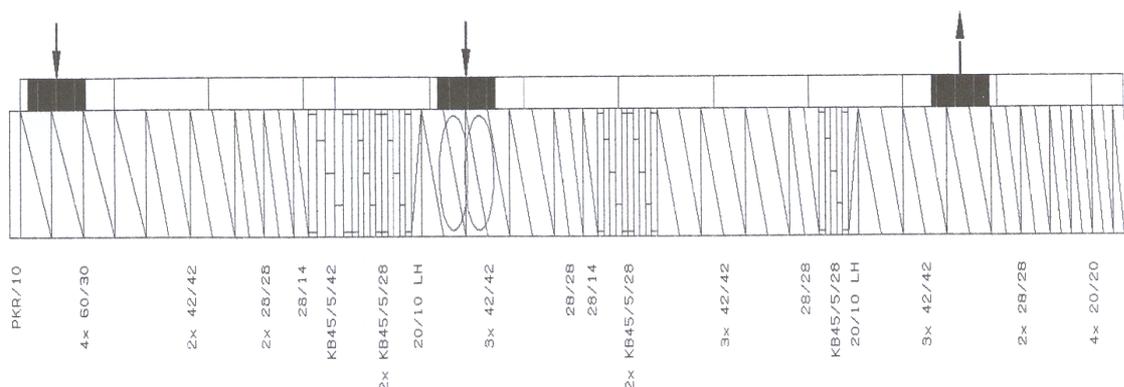


Figura 3.1 - Perfil de rosca montado para o desenvolvimento do Projeto, na Extrusora Werner & Pfleiderer.

Na Tabela 3.5 estão definidos os elementos da rosca utilizada para o desenvolvimento do Projeto, onde estão mencionados os símbolos empregados na Figura 3.1.

Tabela 3.5 – Definição dos elementos de rosca para o perfil utilizado na Extrusora Werner & Pfleiderer.

| Símbolos | Especificação |
|-----------------|---|
| PKR / 10 | Alimentação |
| 60 / 30 | Condução direito, filete simples, 60mm de passo e 30mm de comprimento |
| 42 / 42 | Condução direito, filete simples, 42mm de passo e 42mm de comprimento |
| 28 / 28 | Condução direito, filete simples, 28mm de passo e 28mm de comprimento |
| 28 / 14 | Condução direito, filete simples, 28mm de passo e 14mm de comprimento |
| KB45 / 5 / 42 | Mistura, 5 discos bi-lobulares, diferença angular 45° e 42mm de comprimento |
| KB45 / 5 / 28 | Mistura, 5 discos bi-lobulares, diferença angular 45° e 28mm de comprimento |
| 20 / 10 LH | Condução esquerdo, filete simples, 20mm de passo e 10mm de comprimento |
| 20 / 20 | Condução direito, filete simples, 60mm de passo e 30mm de comprimento |

A Tabela 3.6 descreve as condições de processamento para todas as misturas e na Tabela 3.7 estão listadas as temperaturas de processamento. Nos casos onde o PHB usado estava em “pellet”, foi utilizado somente o alimentador 1, com uma vazão de 6,5Kg/hora. Nos casos onde PHB estava em pó e os copoliésteres em “pellet”, foi usado o alimentador 1 para os copoliésteres com uma vazão de 1,62Kg/hora e o alimentador 2 para o PHB em pó com uma vazão de 4,88Kg/hora. A mesma vazão e alimentadores foram utilizados para as misturas com o pó-de-madeira.

Após a extrusão dos materiais todos foram granulados em um Picotador de Canais Jethro.

Tabela 3.6 – Condições de processamento das composições poliméricas, na Extrusora Werner & Pfleiderer.

| Composições Poliméricas | Temperatura do fundido (°C) | Pressão no cabeçote (psi) | Torque (%) | Velocidade da rosca (rpm) |
|--|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| PHB/Eastar Bio (90/10) | * | 260 a 290 | 49 a 51 | 150 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | * | 290 a 310 | 51 a 53 | 150 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 155 a 158 | 190 a 220 | 48 a 54 | 150 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 150 | 340 a 360 | 55 a 58 | 150 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 153 | 150 a 220 | 45 a 50 | 150 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 142 | 550 a 590 | 60 a 65 | 150 |
| PHB MP/Eastar Bio (75/25) | 151 | 270 a 290 | 53 a 57 | 150 |
| PHBMP/Ecoflex (75/25) | 149 | 410 a 450 | 59 a 65 | 150 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% po de madeira (1) | * | 340 a 360 | 52 a 54 | 150 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% po de madeira (2) | * | 240 a 270 | 43 a 46 | 172 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% po de madeira (1) | * | 380 a 410 | 42 a 43 | 178 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% po de madeira (2) | * | 350 a 370 | 39 a 42 | 186 |

* Não foi possível obter a temperatura do fundido.

Tabela 3.7 – Temperaturas de processamento das composições poliméricas, na Extrusora Werner & Pfleiderer.

| Polímeros | Temperaturas (°C) | | | | | |
|--|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Zona 4 | Zona 5 | Zona 6 |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 140 | 150 | 159 | 160 | 151 | 154 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 140 | 150 | 160 | 160 | 150 | 147 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 142 | 150 | 161 | 161 | 150 | 154 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 135 | 148 | 151 | 149 | 146 | 150 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 136 | 151 | 161 | 160 | 150 | 149 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 138 | 141 | 160 | 147 | 141 | 138 |
| PHB MP/Eastar Bio (75/25) | 136 | 145 | 155 | 155 | 145 | 147 |
| PHBMP/Ecoflex (75/25) | 133 | 146 | 149 | 147 | 145 | 149 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% po de madeira (1) | 155 | 170 | 171 | 165 | 160 | 151 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% po de madeira (2) | 153 | 167 | 167 | 161 | 156 | 150 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% po de madeira (1) | 150 | 165 | 164 | 160 | 158 | 150 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% po de madeira (2) | 150 | 165 | 165 | 161 | 157 | 151 |

Para definir todas as temperaturas e o perfil da rosca, foram consideradas as características dos materiais e as análises reológicas de reometria de torque, que simula o comportamento do material ao ser processado em temperaturas elevadas.

3.2.1.2 – Moldagem por Injeção

O processo de moldagem por injeção consiste, essencialmente, no aquecimento e amolecimento a um estado de fluidez adequado do material polimérico num cilindro aquecido, e, sua conseqüente injeção em alta pressão para o interior de um molde. O material que preencheu a(s) cavidade(s) do molde é então resfriado, tomando a sua forma final.

O material polimérico granulado alimenta o cilindro que contém uma rosca no seu interior, onde é aquecido até amolecer ou plastificar, para então ser forçado, sob pressão, a ser injetado no molde, frio ou pouco aquecido, no qual o material preenche as cavidades ali alojadas. O processo é versátil e pode ser utilizado para a produção de artigos cujas massas podem variar de algumas gramas a muitos quilos.

Na injeção dos polímeros puros e suas blendas utilizou-se uma injetora Arburg Allrounder modelo 270V/300-120, completamente automatizada, com capacidade de injeção de 54cm³ e diâmetro de rosca de 25mm.

As condições para a injeção dos corpos de prova dos materiais em estudo, utilizando o molde para os ensaios de tração e impacto segundo as normas ASTM, estão apresentadas na Tabela 3.8. As demais condições para os outros moldes se encontram em anexo (ANEXO I).

Na Tabela 3.9 estão os perfis de temperatura de injeção dos polímeros puros e das blendas. Ainda na Tabela 3.9 estão definidos os sistemas que foram representados na Tabela 3.8 por letras.

Tabela 3.8 – Condições do Processamento por Injeção

| Condições | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | O |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pressão de Injeção (bar) | 692 | 450 | 810 | 633 | 625 | 600 | 600 | 700 | 700 | 657 | 671 | 685 | 692 | 678 | 682 |
| Velocidade de Injeção (cm/s) | 30 | 30 | 30 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Comutação (bar) | 650 | 480 | 800 | 550 | 550 | 715 | 715 | 785 | 785 | 550 | 550 | 650 | 650 | 650 | 650 |
| “Holding” (empacotamento / bar) | 490 | 350 | 480 | 420 | 420 | 500 | 500 | 500 | 500 | 420 | 420 | 490 | 490 | 490 | 490 |
| Tempo de “Holding” (seg) | 12 | 10 | 10 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Velocidade de dosagem (m/min) | 13 | 30 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| Contra-pressão (bar) | 30 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Tempo de resfriamento (seg) | 35 | 32 | 32 | 36 | 36 | 40 | 40 | 30 | 30 | 36 | 36 | 35 | 35 | 35 | 25 |
| Temperatura do molde (°C) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 28 | 30 | 26 | 27 |

Tabela 3.9 – Perfil de Temperatura de injeção e definição dos sistemas

| Sistemas | Polímeros e Blendas | Perfil de Temperatura (°C) |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|
| A | PHB | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| B | Eastar Bio | 105 / 115 / 130 / 130 / 130 |
| C | Ecoflex | 105 / 115 / 130 / 130 / 130 |
| D | PHB/Eastar Bio (90/10) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| E | PHB/Ecoflex (90/10) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| F | PHB-MP/Eastar Bio (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| G | PHB/Eastar Bio (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| H | PHB-MP/Ecoflex (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| I | PHB/Ecoflex (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| J | PHB/Eastar Bio (50/50) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| K | PHB/Ecoflex (50/50) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| L | PHB/Eastar Bio + pdm 1 | 155 / 160 / 174 / 174 / 170 |
| M | PHB/Ecoflex + pdm 1 | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| N | PHB/Eastar Bio + pdm 2 | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| O | PHB/Ecoflex + pdm 2 | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |

3.2.2 – Medida de Índice de Fluidez

A medida do índice de fluidez foi efetuada no aparelho DSM nas condições sugeridas para o polietileno segundo a norma ASTM D-1238 [44], com o seguinte procedimento: preenchimento do polímero ou da blenda no barril do Plastômetro de Extrusão à 190°C; após esse preenchimento, coloca-se a haste e o peso normalizado, sendo que ambos fornecem a massa total de 2.160g; aguarda-se o escoamento do material até que a haste atinja a região recomendada para os cortes; em seguida, utiliza-se o tempo de 10 segundos para efetuar os cortes. Para o Ecoflex puro foi empregado um tempo de corte de 5s. Espera-se resfriar e pesa-se. Os resultados de cada medida foram obtidos da média de 5 cortes.

3.2.3 – Análises Reológicas

3.2.3.1 – Reometria de Torque

Foram realizados ensaios de reometria de torque no Reômetro Haake, com câmara Rheomix 610p, numa temperatura de 180°C para todos os materiais em estudo. A Tabela 3.10 apresenta as condições dos ensaios efetuados.

Tabela 3.10 – Condições de ensaio de reometria de torque

| Material | Rotação (rpm) | Tempo (minuto) | Temperatura (°C) |
|------------------------|---------------|----------------|------------------|
| PHB – matéria prima | 60 | 10 | 180 |
| PHB | 60 | 10 | 180 |
| PHB | 150 | 10 | 180 |
| Eastar Bio | 60 | 10 | 180 |
| Ecoflex | 60 | 10 | 180 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 150 | 5 | 180 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 150 | 5 | 180 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 150 | 5 | 180 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 150 | 5 | 180 |

3.2.4 – Análises Térmicas

3.2.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento modelo DSC Q100 marca TA, tendo como referência uma panelinha tampada vazia, numa atmosfera de nitrogênio. A Tabela 3.11 apresenta as condições de análise e os materiais submetidos a esta análise.

Tabela 3.11 – Condições da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

| Material | Faixa de Temperatura | Taxa de Aquecimento | Atmosfera 10mL/min |
|--|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| PHB | - 30 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB – matéria prima | - 30 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| Eastar Bio | - 50 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| Ecoflex | - 50 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Ecoflex (90/10) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | - 50 a 200°C | 2°C/min | nitrogênio |
| PHB MP/Eastar Bio (75/25) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Ecoflex (75/25) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB MP/Ecoflex (75/25) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Ecoflex (50/50) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó de madeira (1) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó de madeira (2) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó de madeira (1) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó de madeira (2) | - 60 a 200°C | 10°C/min | nitrogênio |

3.2.4.2 – Termogravimetria – TG

As análises termogravimétricas nas amostras foram realizadas no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais / UFSCar - UNESP), nas condições de temperatura ambiente até 600°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 46mL/min para se obter uma atmosfera inerte, sendo que essas condições foram seguidas para todos materiais.

3.2.4.3 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA

As análises Térmica Dinâmico-Mecânica foram realizadas no equipamento Dynamic Mechanical Thermal Analyzer Polymer Laboratories. Os ensaios foram realizados com corpos de prova injetados, com dimensões especificadas segundo a norma ASTM D-256 [45] para ensaios de impacto. As análises foram realizadas seguindo a norma ASTM D 4065 [46] com uma faixa de temperatura de -50 à 150°C, com uma frequência de 1Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min.

A análise foi utilizada para caracterizar as blendas PHB/Eastar Bio (72/25) e PHB/Ecoflex (75/25), as blendas modificadas com pó de madeira (PHB/Eastar Bio + p.d.m. 1 e 2 e PHB/Ecoflex +p.d.m. 1 e 2) e os polímeros puros PHB, Eastar Bio e Ecoflex.

Para os copoliésteres puros foi utilizada uma faixa de temperatura de -50 à 50°C, pois os mesmos não suportam uma sollicitação dinâmico-mecânica em altas temperaturas.

3.2.4.4 – Ensaio de Temperatura de deformação ao calor sob carga – HDT

As análise de HDT, foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 648 [47] com uma tensão aplicada de 0,45MPa, taxa de aquecimento de 120°C/h, com inicio a 25°C e com término do ensaio para a leitura do HDT, a uma deflexão de

0,25mm, ou em uma temperatura máxima de 190°C. Os ensaios foram realizados usando o equipamento CEAST, modelo HDT6VICAT P/N6921000.

Esta análise foi realizada para o polímero PHB puro e para todas as blendas em estudo, sendo que foram ensaiados três corpos de prova para cada material. Os corpos de prova foram injetados seguindo as dimensões descritas na norma ASTM D 648 [47], e as condições de injeção se encontram no ANEXO II.

3.2.5 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Esta análise foi realizada no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais / UFSCar - UNESP), utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura Stereoscan 440. Para a análise microscópica da fratura as amostras foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido e foram metalizadas com ouro.

A análise foi utilizada para caracterizar as blendas PHB/Eastar Bio (75/25), PHB/Ecoflex (75/25), PHB/Eastar Bio (50/50), PHB/Ecoflex (50/50), para as blendas modificadas com pó de madeira, PHB/Eastar Bio + p.d.m. 1 e 2 e PHB/Ecoflex + p.d.m. 1 e 2. Também foram analisadas as amostras submetidas ao teste de biodegradação nas composições PHB/Eastar Bio (75/25), PHB/Ecoflex (75/25), PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% + p.d.m. 1.

3.2.6 – Ensaios Mecânicos

3.2.6.1 – Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados para corpos de prova com entalhe na Máquina de Ensaios de Impacto Izod Ceast code 6545100, com um pêndulo de 2,0J, seguindo a norma ASTM D-256 [45]. Foram medidos oito valores de resistência ao impacto de cada amostra, obtendo o resultado da média destes

valores. Os ensaios foram realizados em corpos de prova injetados para todos os polímeros e blendas estudadas, com dimensões especificadas segundo a norma ASTM D-256 [45].

3.2.6.2 – Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios Instron 5500R, segundo a norma ASTM D-638 [48], com uma distância entre as garras de 100mm, velocidade de 5mm/min e uma célula de carga de 50KN. Esses ensaios foram realizados em corpos de prova injetados com dimensões especificadas na norma ASTM D-638 [48], e foram realizados com todos os polímeros e blendas em estudo, porém para os copoliésteres puros foi definida uma deformação de escoamento de 20% para obter-se a tensão de escoamento, já que estes materiais são muito flexíveis e não se rompem até o final de curso do Equipamento.

3.2.6.3 – Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios Instron 5500R segundo a norma ASTM D 790 M [49], com uma distância entre apoios (flexão em três pontos) de 50mm, velocidade de 1,3mm/min e uma carga de 12,5N. Os ensaios foram realizados com corpos de prova injetados com dimensões especificadas na norma ASTM D 790 M [49]. Foram ensaiados todos os materiais em estudos com exceção dos copoliésteres puros e as blendas modificadas com po-de-madeira, para todos os ensaios foi fixada uma deformação máxima de 5%.

3.2.7 – Análise de Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado em solo seguindo as normas ASTM D 6003 e ASTM G 160 [50, 51]. Controlou-se a temperatura e a umidade do solo e neste ensaio não foi controlado a liberação de CO₂. O solo (Fertilizante orgânico composto) utilizado foi proveniente da Provaso Industria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda, com as seguintes especificações: N (mínimo) 1%; Matéria Orgânica mínima 40%; Umidade máxima 40%; pH 6; C/N máximo 18/1.

Esta análise foi realizada para os polímeros puros, para as blendas PHB/Eastar Bio (75/25) e PHB/Ecoflex (75/25), e para as blendas modificadas com o pó-de-madeira de malha 100 (PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de p.d.m. 1 e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de p.d.m. 1).

Foram preparados três sistemas diferentes, para 30, 60 e 90 dias, sendo que cada sistema continha 5 amostras de cada composição especificada anteriormente. Foi utilizado o corpo de prova injetado para ensaios de impacto seguindo as especificações da norma ASTM D-256 [45]. Estas amostras foram pesadas antes e após serem submetidas ao solo, para a verificação da perda de massa. Para verificar alguma alteração nas propriedades mecânicas, foi realizado um ensaio de impacto seguindo o procedimento descrito no item 3.2.6.1 deste texto.

Para analisar a morfologia das blendas após o teste foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura, seguindo o procedimento descrito no item 3.2.5, deste texto.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Processamento dos materiais poliméricos biodegradáveis

4.1.1 – Processamento por Extrusão

A avaliação do PHB processado na extrusora de bancada baseou-se na observação visual da sua cor, pois quanto mais escuro o extrudado maior é o indicativo de degradação térmica, da homogeneidade, para verificar se houve ou não a fusão completa do material e também da estabilidade dimensional dos monofilamentos na saída da matriz durante o puxamento para granulação. De acordo com as observações efetuadas notou-se que as condições utilizadas foram apropriadas para a extrusão do PHB.

Para o processamento das misturas na extrusora dupla rosca Werner & Pfleiderer ZSK 30 as condições foram testadas previamente, levando em conta as análises reológicas de reometria de torque e os dados em literatura, até obter-se uma condição satisfatória que foi a utilizada e descrita no item 3.2.1.1 desta Dissertação.

Durante a extrusão das blendas pode-se observar que é melhor trabalhar com o PHB em “pellet” do que com o PHB em pó, pois utilizando o PHB em “pellet” para fazer as blendas poliméricas é possível usar somente um alimentador para os dois componentes, o que não acontece se for utilizado o PHB em pó. Portanto, do ponto de vista de processabilidade o PHB em “pellet” é melhor do que o PHB em pó.

Para a extrusão das blendas poliméricas modificadas com pó-de-madeira, observou-se que o pó-de-madeira de malha 60 (p.d.m. 2) é mais fácil de se processar do que o pó-de-madeira de malha 100 (p.d.m. 1), devido o primeiro possuir um maior tamanho médio de partículas.

O pó-de-madeira de malha 100 (p.d.m. 1) é formado por partículas de tamanho muito pequeno apresentando dificuldade de incorporação, mas fornece moldados com melhor acabamento superficial.

4.1.2 – Moldagem por Injeção

Na injeção dos corpos de prova dos copoliésteres puros encontrou-se um pouco de dificuldade em acertar as condições ideais de moldagem, pois por serem materiais poliméricos novos não foram encontrados na literatura dados para este procedimento. Uma das dificuldades foi acertar o tempo de resfriamento, pois o copoliéster aderiu no molde, por ser um material que cristaliza muito lentamente. Após acertar as condições já descritas não houve nenhum problema adicional na injeção.

Durante a injeção das blendas pode-se observar que não há nenhuma diferença nas condições de injeção entre as blendas feitas com o PHB em pó e o PHB em “pellet”.

4.2 – Medida de Índice de Fluidez

Na Tabela 4.1 estão representados os resultados das análises de índice de fluidez para os polímeros puros e para as blendas poliméricas. Para o copoliéster Eastar Bio o resultado obtido foi bem mais alto do que o esperado, comparando com a especificação do fornecedor. Um fator muito importante observado através da medida de índice de fluidez, foi que ao longo do tempo esses valores se alteram apresentando resultados mais altos, isso ocorre devido a uma instabilidade dos polímeros PHB, Eastar Bio (principalmente) e Ecoflex, o que explica o fato dos valores serem mais altos do que os indicados pelos fabricantes. Na tabela 4.1 além dos resultados, em alguns casos são fornecidos as datas em que a análise foi realizada.

O resultado esperado da análise para misturas de dois polímeros é uma média logarítmica. Portanto, os resultados encontrados para as blendas PHB/Eastar Bio (75/25) e PHB MP/Eastar Bio (75/25) surpreenderam por serem tão baixos e próximos do valor encontrado para o PHB puro.

Tabela 4.1 – Resultados das análises de índice de fluidez

| Materiais | Resultados (g/10min) |
|--|-----------------------------|
| PHB (04/06/03) ** | 22,1 |
| PHB (24/06/04) ** | 27,9 |
| PHB – matéria prima | 15,6 |
| Eastar Bio (04/06/03) ** | 169,1 |
| Eastar Bio (24/06/04) ** | * |
| Ecoflex (04/06/03) ** | 24,0 |
| Ecoflex (12/08/03) ** | 25,8 |
| Ecoflex (24/06/04) ** | 44,2 |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 24,2 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 28,9 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) (05/08/03) ** | 26,1 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) (24/06/04) ** | 46,3 |
| PHB-MP/Eastar Bio (75/25) | 26,2 |
| PHB/Ecoflex (75/25) (05/08/03) ** | 16,9 |
| PHB/Ecoflex (75/25) (24/06/04) ** | 35,0 |
| PHB-MP/Ecoflex (75/25) | 22,4 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 37,8 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 19,4 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó de madeira (1) | 24,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó de madeira (2) | 22,7 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó de madeira (1) | 17,0 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó de madeira (2) | 17,0 |

* Foi impossível de fazer a medida devido à baixa viscosidade do material.

** Datas de realização das medidas.

Na análise dos resultados obtidos para as blendas de PHB/Eastar Bio (90/10; 75/25 e 50/50) nota-se que conforme há um aumento na porcentagem do Copoliéster na blenda aumenta-se também o valor do índice de fluidez. Para as

composições com incorporação de pó-de-madeira, nota-se que para as blendas de PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó-de-madeira (1) e (2), os valores diminuíram comparados com os valores da composição PHB/Eastar Bio (75/25). No caso das blendas PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó-de-madeira (1) e (2) os valores praticamente não se alteraram comparando com o valor da blenda PHB/Ecoflex (75/25) realizada no dia 05/08/03.

4.3 – Análises Reológicas

O estudo das propriedades reológicas dos materiais é muito importante para a avaliação da processabilidade dos materiais, pois através destes dados descobre-se um pouco do comportamento que o material vai ter ao ser processado.

4.3.1 – Reometria de Torque

Foram realizados ensaios de reometria de torque para o PHB em pó, PHB em “pellet”, Eastar Bio e Ecoflex. Também foram realizadas medidas para as blendas de PHB/Eastar Bio (75/25), PHB/Ecoflex (75/25), PHB/Eastar Bio (50/50) e PHB/Ecoflex (50/50). As curvas para os polímeros puros e para a composição PHB/copolíésteres (50/50) estão mostrados no ANEXO II.

A Figura 4.1 apresenta o resultado da reometria de torque da blenda PHB/Eastar Bio (75/25). A Figura 4.2 mostra o resultado da blenda PHB/Ecoflex (75/25), onde as duas blendas foram preparadas com o PHB em “pellet”.

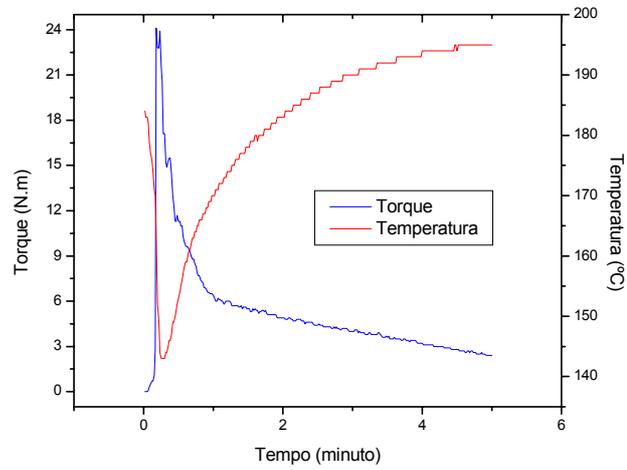


Figura 4.1 – Curva de reometria de torque para PHB/Eastar Bio (75/25).

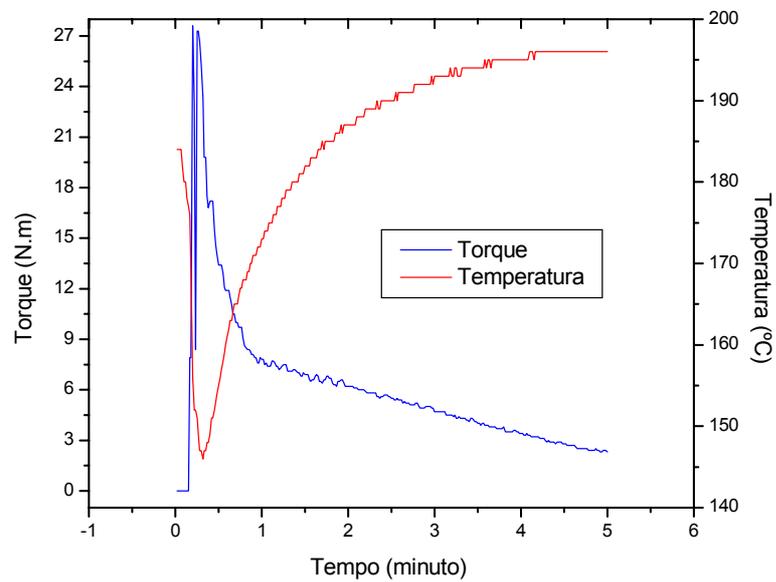


Figura 4.2 – Curva de reometria de torque para PHB/Ecoflex (75/25).

Pode-se verificar que após um tempo de aproximadamente um minuto há uma acentuada degradação térmica. Entretanto, o tempo de residência na Extrusora é bem inferior.

A acentuada degradação térmica impede a verificação da eventual reação de transesterificação entre os poliésteres que formam as blendas poliméricas [52 e 53].

As análises dessas curvas ajudaram a entender um pouco do comportamento dos materiais ao serem processados, principalmente dos copoliésteres puros que por serem materiais novos não se encontrou dados na literatura pesquisada.

4.4 – Análises Térmicas

Através das análises térmicas de termoplásticos cristalinos pode-se avaliar o comportamento de cristalização, o ponto de fusão, a temperatura de transição vítrea (com limitação devido à cristalinidade do polímero e à sensibilidade da técnica), e também é possível analisar o comportamento termodegradativo destes materiais poliméricos. Portanto, as análises térmicas foram de grande importância para o desenvolvimento deste projeto.

4.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Através da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial para o polímero PHB puro, onde a curva DSC está representada na Figura 4.3, pode-se verificar a presença de um pico a 174,8°C, correspondente à fusão, que está bem próxima da temperatura de fusão encontrada na literatura, que se encontra na Tabela 3.1 deste texto. Através desta análise não foi possível identificar a temperatura de transição vítrea do material, por volta de 5°C, devido à alta cristalinidade do polímero.

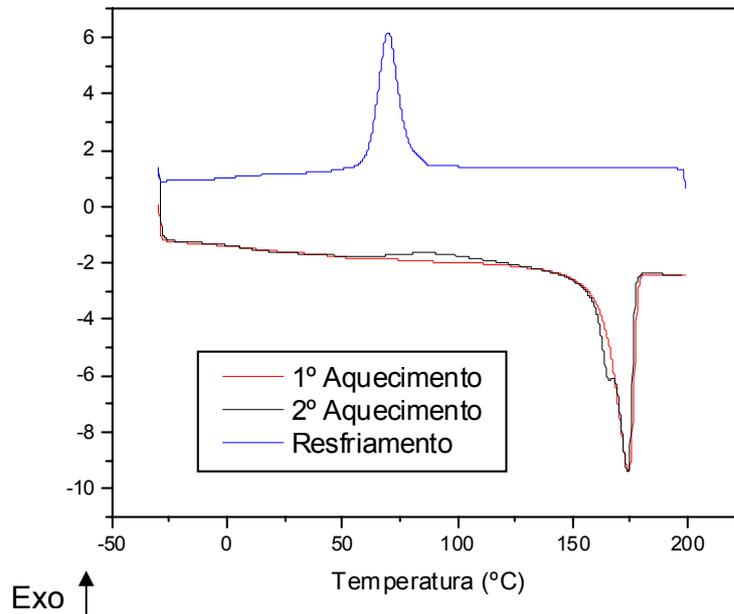


Figura 4.3 - Curva DSC para o PHB em “pellet”

Na Figura 4.4 (a) e (b) se encontram as curvas para os copoliésteres puros Eastar Bio e Ecoflex, respectivamente. Através destas curvas pode-se notar a temperatura de transição vítrea dos dois materiais, sendo elas $-36,3^{\circ}\text{C}$ para o Eastar Bio e $-31,0^{\circ}\text{C}$ para o Ecoflex. Se for comparado com a literatura, a temperatura de transição vítrea do Eastar Bio está um pouco abaixo da indicada pelo fabricante, mas como são apenas 6°C isto pode ser devido à diferença de sensibilidade das técnicas empregadas. A temperatura de transição vítrea do Ecoflex não foi encontrada na literatura. A temperatura de fusão dos dois materiais também estão coerente com as temperaturas fornecidas pelos fabricantes, variando apenas 4°C nos dois casos. Os dois copoliésteres apresentaram cristalinidade muito baixa.

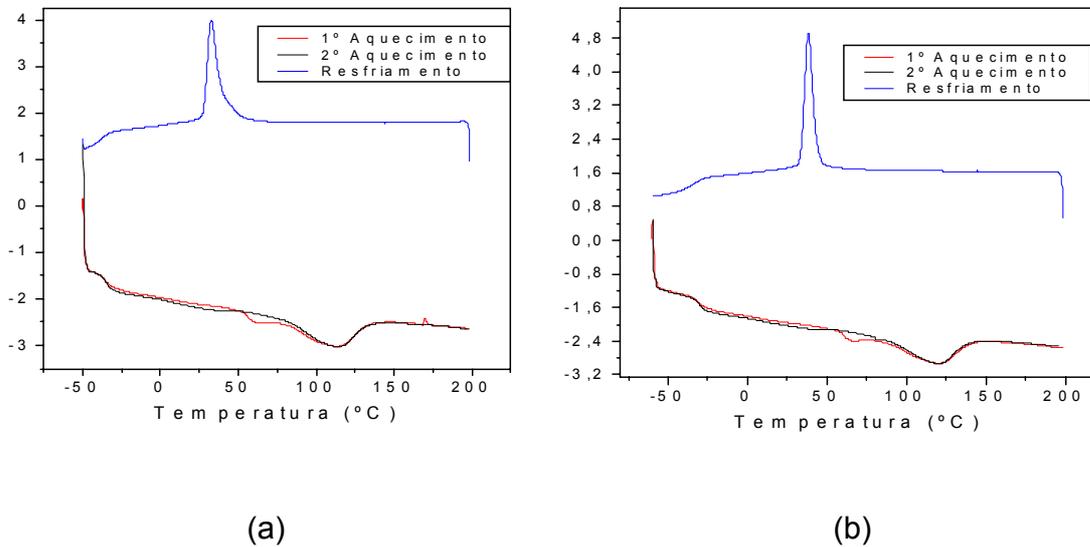


Figura 4.4 – Curva DSC para os copolíésteres Eastar Bio (a) e Ecoflex (b)

A Figura 4.5 (a) mostra a curva DSC para a blenda PHB/Estar Bio (75/25) realizada a uma taxa de aquecimento / resfriamento de 10°C/min, e a (b) mostra a curva para a mesma blenda porém realizada em taxa de aquecimento / resfriamento de 2°C/min.

A blenda foi analisada com duas taxas de aquecimento / resfriamento, porque segundo FELISBERTI [36], se um líquido cristalizável é resfriado a uma velocidade suficientemente baixa, comparada com a velocidade de nucleação e crescimento do cristal, a cristalização será observada à temperatura T_c . Entretanto, se a velocidade de resfriamento for muito alta, o líquido passará da temperatura de cristalização sem cristalizar.

Através destas curvas pode-se notar que as taxas de aquecimento e resfriamento influenciaram na análise. A Figura 4.5 (a) mostra apenas um pico de fusão (170,7°C), e pode-se notar um pico de cristalização no segundo aquecimento (41,86°C). Como na Figura 4.5 (b) a taxa de resfriamento foi bem lenta, houve tempo suficiente para que todo material se cristalizasse durante o resfriamento, não tendo então esse pico durante o segundo aquecimento. Nota-se também que na figura 4.5 (b) há dois picos de fusão, que podem ser fusões de

diferentes cristais de PHB, sendo que na curva do PHB puro (Figura 4.3) nota-se um ombro no pico de fusão. Essas diferenças de tamanhos e de perfeição de cristais também foram observados em JANIGOVA [54] e PLACKETT [55].

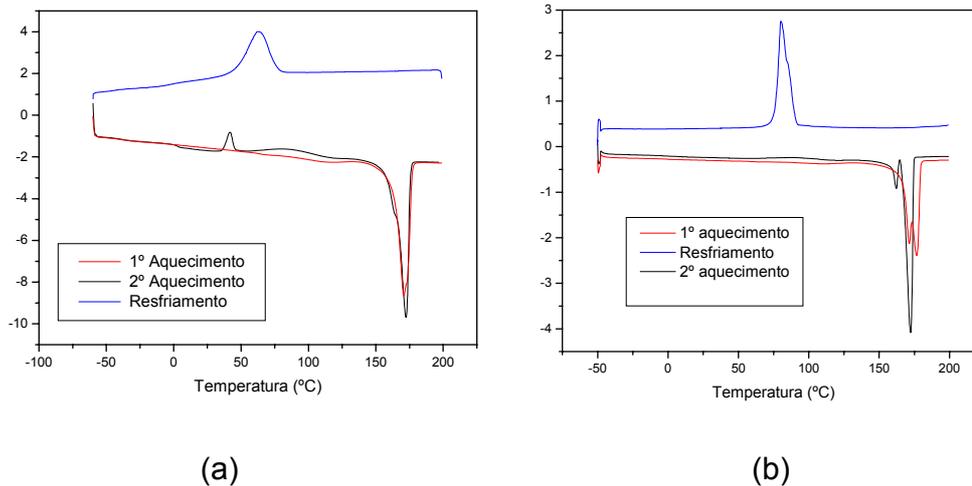


Figura 4.5 – Curva DSC para o sistema PHB/Eastar Bio (75/25) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min (a) e com uma taxa de 2°C/min (b)

Também foram realizadas caracterizações de Calorimetria Exploratória Diferencial para o PHB puro em pó, para os sistemas PHB MP/Eastar Bio (75/25), PHB MP/Ecoflex (75/25), PHB/Ecoflex (75/25), PHB/Eastar Bio (90/10 e 50/50) e PHB/Ecoflex (90/10 e 50/50) e para os sistemas com incorporação de pó-de-madeira PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) e (2) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) e (2), sendo que as curvas destas análises estão no ANEXO III.

Através das curvas DSC pode-se obter os valores da temperatura de fusão, a temperatura de transição vítrea (para algumas situações em estudo) e a % de cristalinidade do PHB, nas várias composições estudadas.

A Tabela 4.2 descreve os valores de fusão e de transição vítrea dos polímeros, além da entalpia de fusão e da cristalinidade do PHB nas blendas e nos compostos. A porcentagem de cristalinidade do PHB foi calculada a partir dos

dados de calor de fusão teórico do PHB hipoteticamente 100% cristalino ($\Delta H_{f100\%}=146\text{J/g}$) [31] e os valores nominais de PHB na blenda.

Tabela 4.2 – Valores de Tm, Tg, ΔH_f e cristalinidade.

| Polímeros | Tm (°C) | Tg (°C) | ΔH_f (J/g) | Cristalinidade do PHB* (%) |
|--|---------|---------|--------------------|----------------------------|
| PHB em pó | 175,2 | - | 106,60 | 73,0 |
| PHB pelet | 174,8 | - | 89,26 | 61,1 |
| Eastar Bio | 112,2 | -36,3 | 26,60 | - |
| Ecoflex | 119,1 | -31,0 | 24,97 | - |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 163,3 | - | 80,58 | 61,3 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 170,9 | - | 76,65 | 58,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) a 10°C/min | 170,7 | - | 57,90 | 52,9 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) a 2°C/min | 176,7 | - | 65,25 | 59,6 |
| PHB MP/Eastar Bio (75/25) | 171,4 | - | 60,85 | 55,6 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 171,7 | - | 60,39 | 55,2 |
| PHB MP/Ecoflex (75/25) | 171,1 | - | 62,79 | 57,3 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 171,6 | - | 35,19 | 48,2 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 171,7 | - | 41,27 | 56,5 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) | 173,1 | - | 50,17 | 65,5 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (2) | 173,5 | - | 38,21 | 49,8 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) | 173,4 | - | 45,70 | 59,6 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (2) | 173,1 | - | 45,55 | 59,4 |

* Do polímero puro ou normalizado pelo teor nominal de PHB na blenda polimérica.

4.4.2 – Termogravimetria – TG

No anexo IV encontram-se as curvas da análise termogravimétrica realizada para o PHB puro em pó e também as curvas dos sistemas PHB MP/Eastar Bio (75/25), PHB MP/Ecoflex (75/25), PHB/Eastar Bio (90/10 e 50/50) e PHB/Ecoflex (90/10 e 50/50) e as blendas modificadas com o pó-de-madeira (PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de p.d.m. 1 e 2 e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de p.d.m. 1 e 2).

Na Figura 4.6 temos a curva TG para o polímero PHB puro em “pellet”, onde pode-se notar que o polímero começa perder massa por volta dos 300°C, com o início de um processo intenso de decomposição térmica.

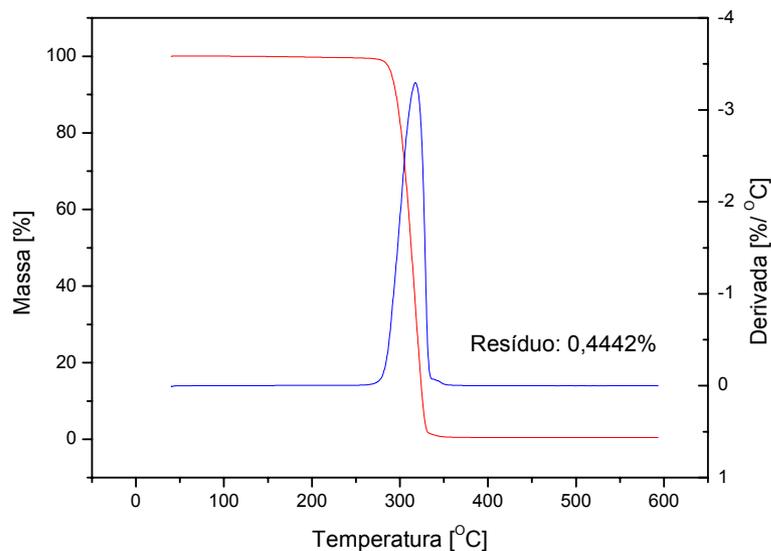


Figura 4.6 – Curva TG para o PHB em “pellet”

Nas Figuras 4.7 e 4.8 são apresentadas as curvas TG para os copolíésteres Eastar Bio e Ecoflex puros, respectivamente. Através destas curvas pode-se notar que os dois copolíésteres, Eastar Bio e Ecoflex, começam a perder massa por volta dos 400°C.

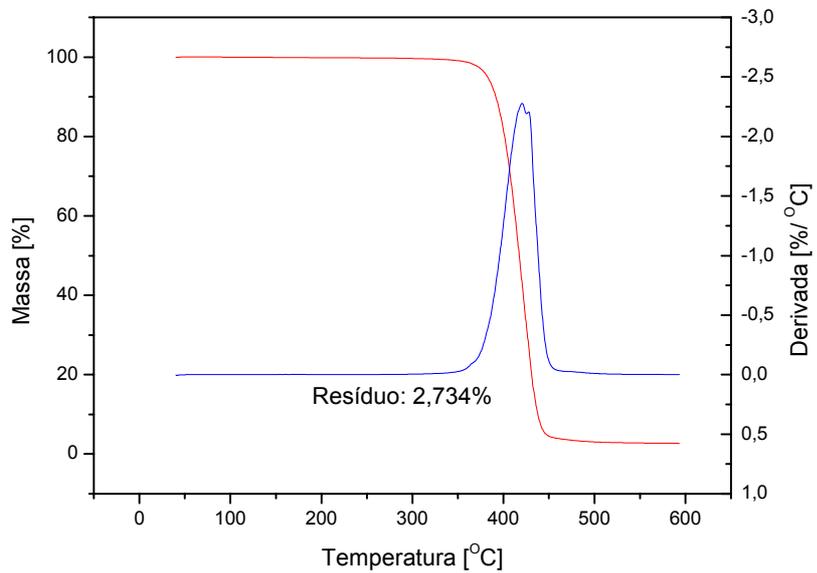


Figura 4.7 – Curva TG do Copoliéster Eastar Bio

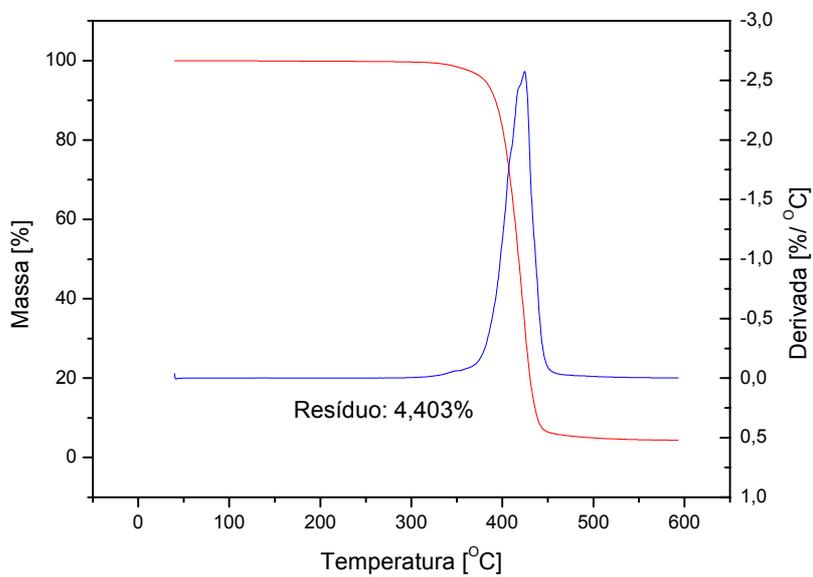


Figura 4.8 – Curva TG do Copoliéster Ecoflex

Através da caracterização por termogravimetria realizada para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25), representada na Figura 4.9, pode-se notar que ocorre uma primeira perda de massa mais ou menos a 300°C, causada pela decomposição do PHB, e a 400°C ocorre uma segunda perda de massa proveniente do Eastar Bio. De acordo com este resultado nota-se que os polímeros não sofreram reações de transesterificação, como já foi visto na análise de reometria de torque, pois perderam massa de forma idêntica como se estivessem puros. Isto é, não houve a formação de um copolímero que poderia atuar como compatibilizante para esta blenda polimérica.

Segundo WANG [56], as reações de transesterificação de poliésteres são freqüentemente associadas com a deterioração das propriedades da blenda polimérica devido à diminuição da massa molar e à ampliação da distribuição de massa molar.

O mesmo comportamento relatado anteriormente ocorreu para a curva termogravimétrica da blenda PHB/Ecoflex (75/25), representada na Figura 4.10.

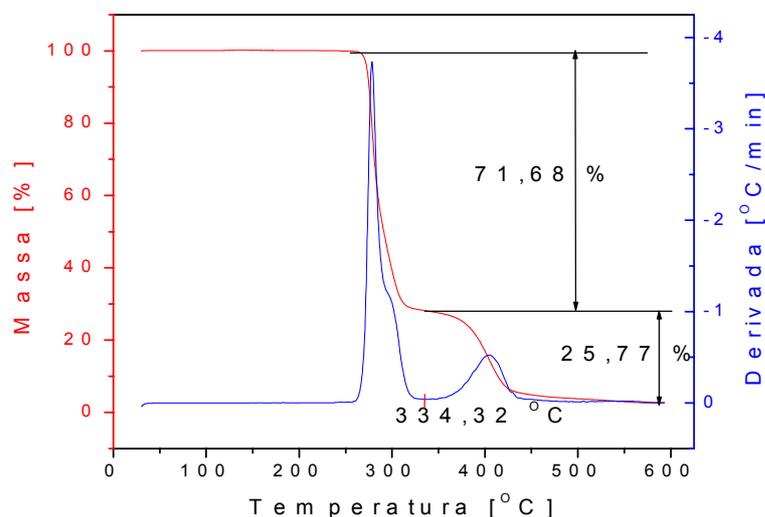


Figura 4.9 – Curva TG da blenda PHB/Eastar Bio (75/25)

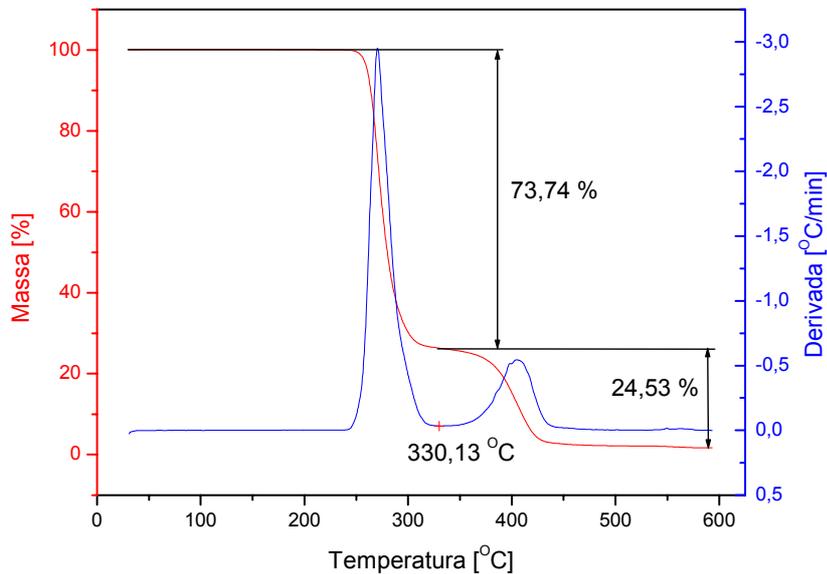


Figura 4.10 – Curva TG da blenda PHB/Ecoflex (75/25)

4.4.3 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA

A caracterização por DMTA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa [57].

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. A tangente de perda, também denominada fricção interna ou amortecimento, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo [57].

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 estão relatados os valores das T_g e os valores de $\tan \delta$ dos polímeros, respectivamente.

As curvas de DMTA dos polímeros puro estão apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12. Foram realizadas também análises de DMTA para os sistemas

PHB/Eastar Bio (75/25), PHB/Ecoflex (75/25) e para as blendas modificadas com pó-de-madeira, onde as curvas estão apresentadas no anexo V.

Tabela 4.3 – Valores de Tg dos polímeros

| Materiais | Tg (°C) | | |
|---------------------------------------|---------|------------|---------|
| | PHB | Eastar Bio | Ecoflex |
| PHB | 13,4 | - | - |
| Eastar Bio | - | -31,7 | - |
| Ecoflex | - | - | -21,0 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 11,2 | -29,8 | - |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 2,3 | - | -24,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 16,4 | -28,0 | - |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 | 12,6 | -28,1 | - |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 15,8 | - | -27,0 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 | 15,4 | - | -27,5 |

Tabela 4.4 – Valores de Tan δ dos polímeros

| Materiais | Tan δ | | |
|---------------------------------------|--------------|------------|---------|
| | PHB | Eastar Bio | Ecoflex |
| PHB | 0,03 | - | - |
| Eastar Bio | - | 0,28 | - |
| Ecoflex | - | - | 0,30 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 0,04 | 0,03 | - |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 0,05 | - | 0,06 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 0,03 | 0,02 | - |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 | 0,03 | 0,03 | - |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 0,03 | - | 0,03 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 | 0,03 | - | 0,02 |

Em relação ao DSC, o DMTA é uma técnica mais sensível para determinação das transições, uma vez que a amostra além de ser aquecida é solicitada mecanicamente.

Neste caso, foi possível verificar os valores de Tg para as amostras em estudo. No caso das blendas, foram detectadas duas Tg's, correspondentes ao PHB e ao copoliéster em questão e próximas aos valores obtidos para os

polímeros puros, o que caracteriza a imiscibilidade dos polímeros nas blendas, para todas as composições testadas.

Os valores de tan delta são muito reduzidos nas blendas em relação aos valores apresentados pelos copoliésteres puros. Isto provavelmente acontece porque a morfologia cristalina do PHB é predominante na blenda, reduzindo a mobilidade das cadeias dos copoliésteres.

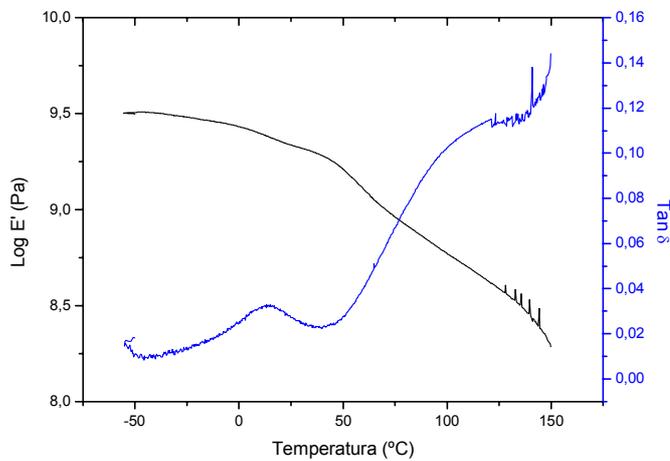
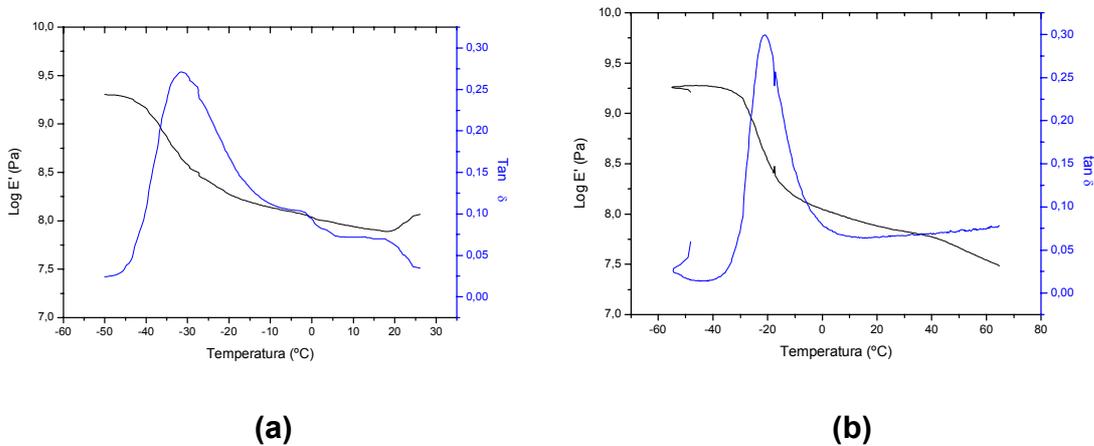


Figura 4.11 – Curva de DMTA do PHB



(a)

(b)

Figura 4.12 – Curva de DMTA dos copoliésteres (a) Eastar Bio e (b) Ecoflex

4.4.4 – Ensaio de temperatura de deformação ao calor sob carga – HDT

Através deste ensaio pode-se observar que conforme aumenta-se a quantidade de copoliéster na blenda, tanto Eastar Bio como Ecoflex, diminui o valor de HDT, e os valores de HDT das blendas são inferiores ao obtido para o polímero PHB puro. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Estes resultados já eram esperados, pois um dos objetivos em formar blendas do PHB com estes copoliésteres é de diminuir a cristalinidade do PHB e torná-lo mais flexível, gerando uma perda no comportamento avaliado por HDT.

Para as blendas modificadas com pó-de-madeira, os valores de HDT foram altos e bem próximos do valor do PHB puro. A blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 obteve um resultado maior do que o PHB puro.

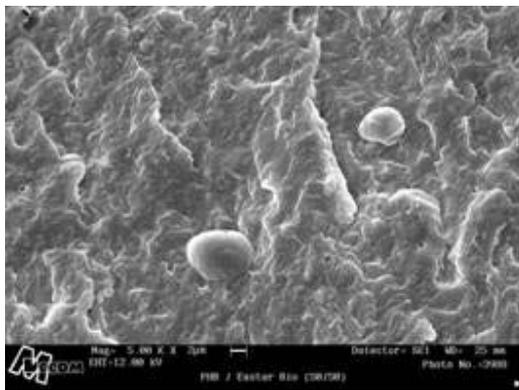
Tabela 4.5 – Resultado da análise de HDT

| Materiais | HDT (°C), 0,45MPa |
|--------------------------------------|--------------------------|
| PHB | 149,7 |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 146,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 117,4 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 69,9 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 138,0 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 129,2 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 80,2 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) +30% p.d.m. 1 | 146,4 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) +30% p.d.m. 2 | 148,9 |
| PHB/Ecoflex (75/25) +30% p.d.m. 1 | 141,8 |
| PHB/Ecoflex (75/25) +30% p.d.m. 2 | 155,9 |

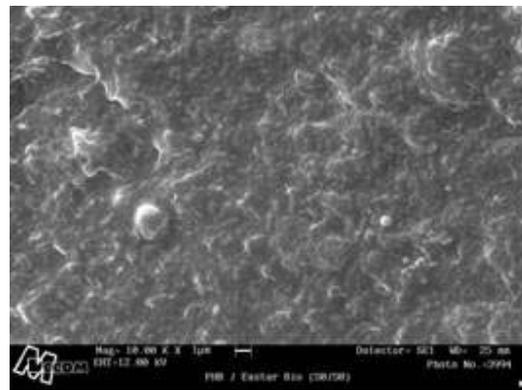
4.5 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise morfológica pode fornecer informações a respeito da estrutura do material como, por exemplo: miscibilidade, porosidade e outros aspectos microestruturais.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 podem ser vistas as micrografias das blendas PHB/Eastar Bio (50/50) e PHB/Ecoflex (50/50), respectivamente.

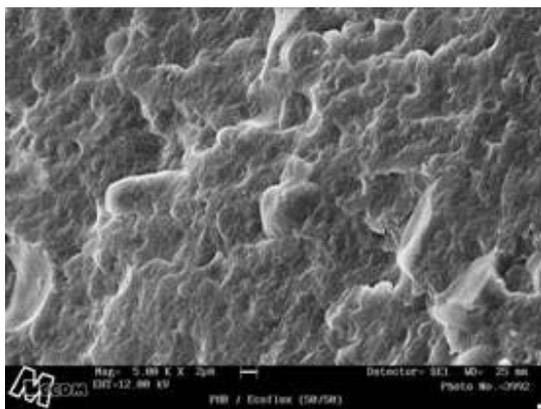


(a)

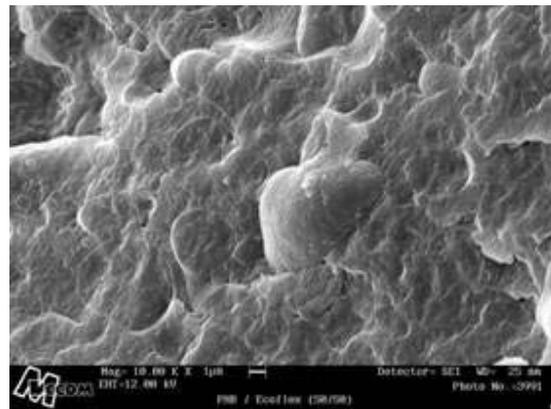


(b)

Figura 4.13 – PHB/Eastar Bio (50/50) aumento de 5000x (a) e 10000x (b)



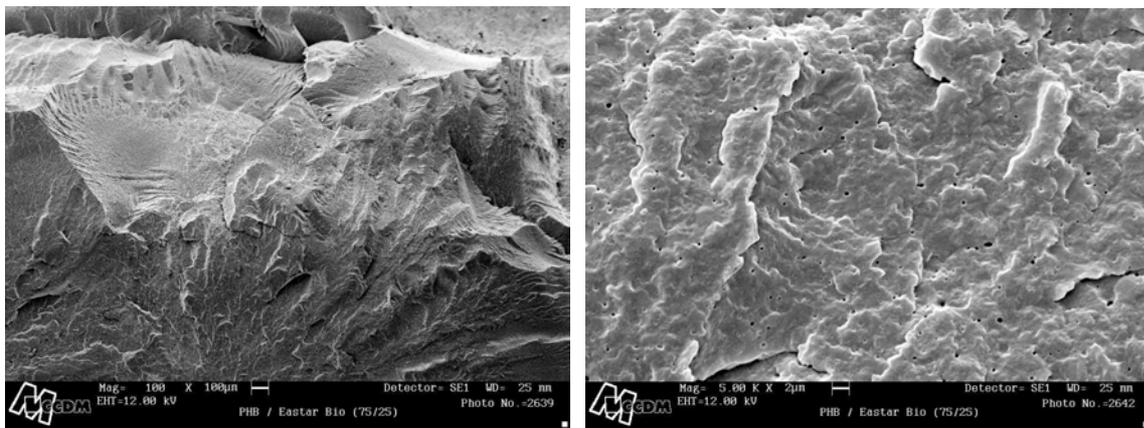
(a)



(b)

Figura 4.14 – PHB/Ecoflex (50/50) aumento de 5000x (a) e 10000x (b)

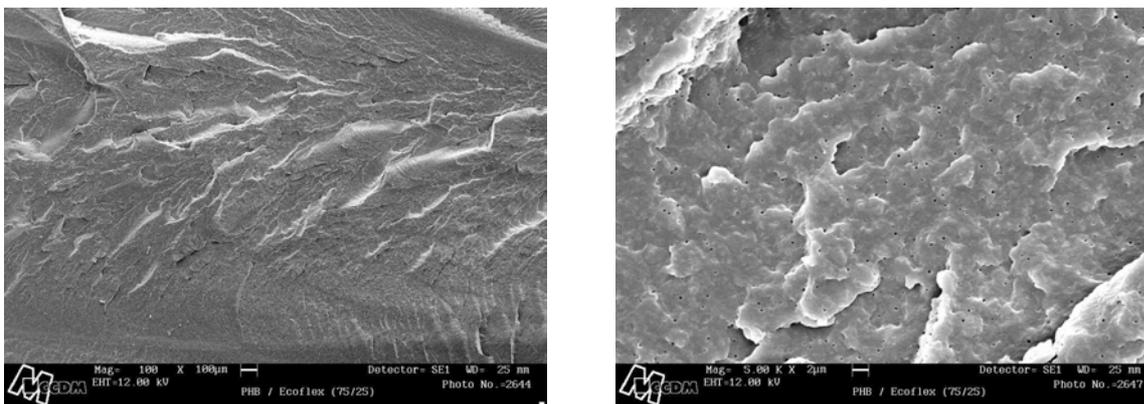
Nas Figuras 4.15 e 4.16 estão apresentadas as micrografias das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) e PHB/Ecoflex (75/25), respectivamente. Através destas micrografias pode-se notar a fratura frágil das blendas, nas imagens obtidas com um aumento de 5000 vezes pode-se ver os poros, que são característicos do PHB puro.



(a)

(b)

Figura 4.15 – PHB/Eastar Bio (75/25) aumento de 100x (a) e 5000x (b)

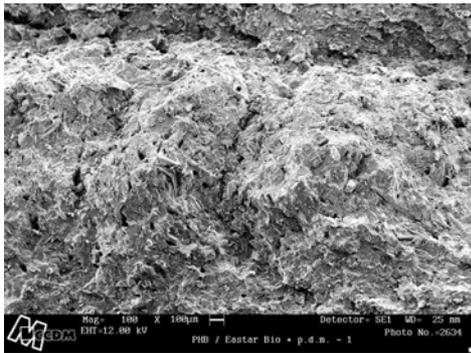


(a)

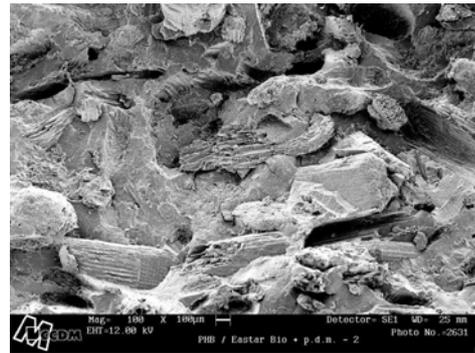
(b)

Figura 4.16 – PHB/Ecoflex (75/25) aumento de 100x (a) e 5000x (b)

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam as micrografias das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m.1 e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m.2 em três aumentos 100, 1000 e 5000 vezes.

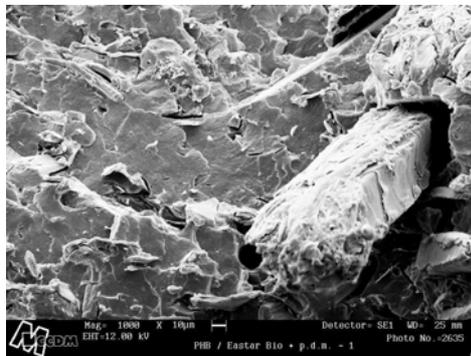


(a)

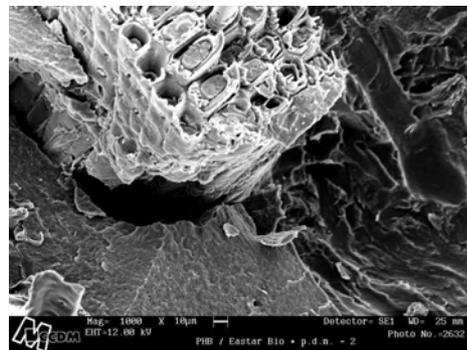


(b)

Figura 4.17 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 100x

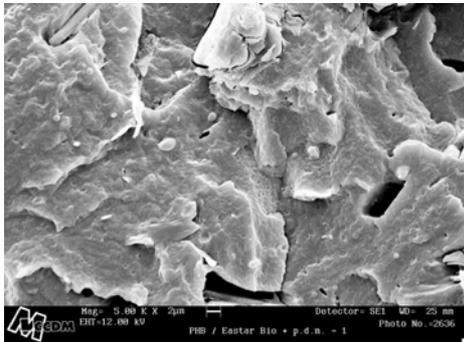


(a)

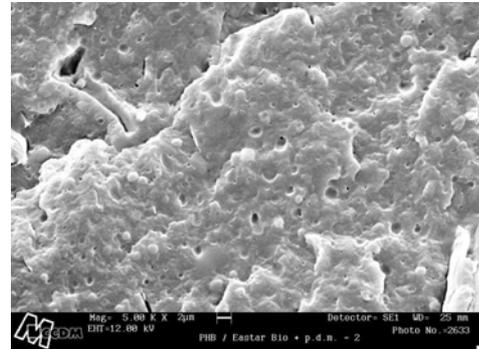


(b)

Figura 4.18 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 1000x



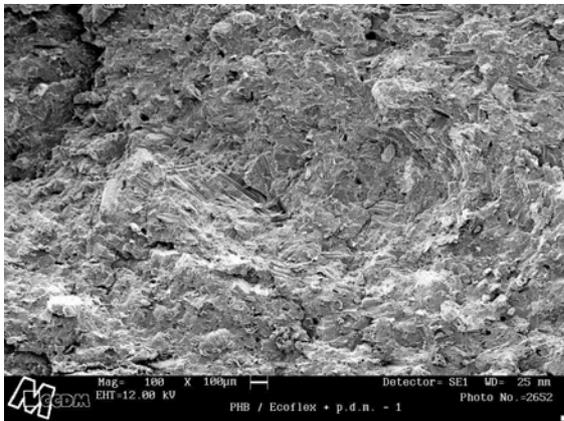
(a)



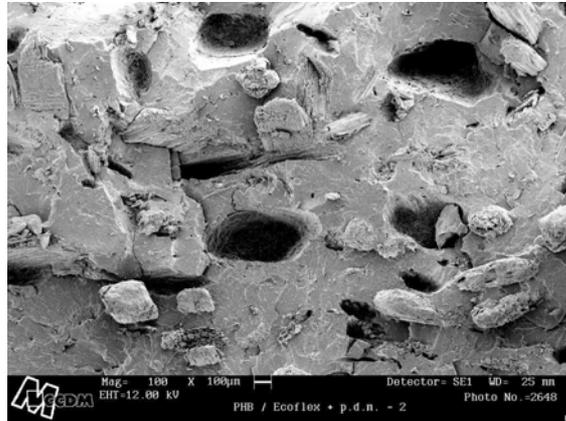
(b)

Figura 4.19 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 5000x

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam as micrografias das blendas PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m.1 e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m.2 em três aumentos 100, 1000 e 5000 vezes.

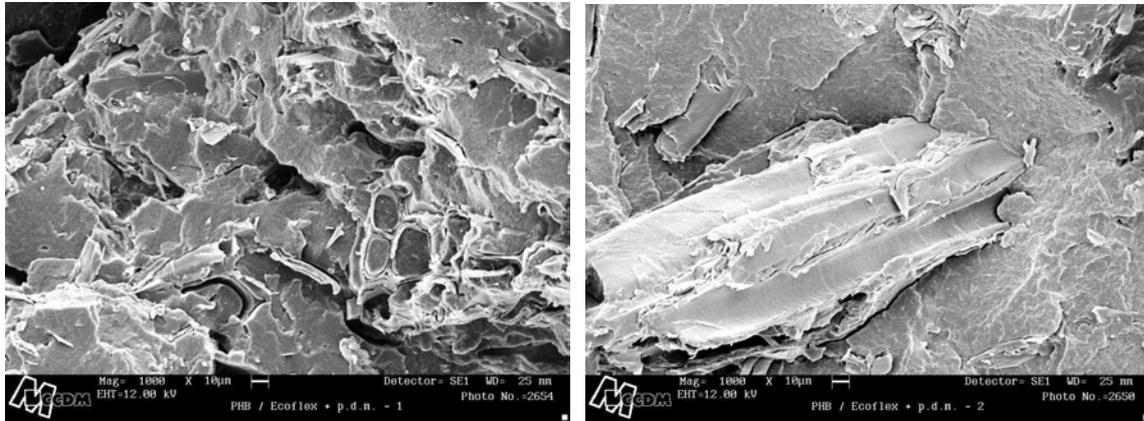


(a)



(b)

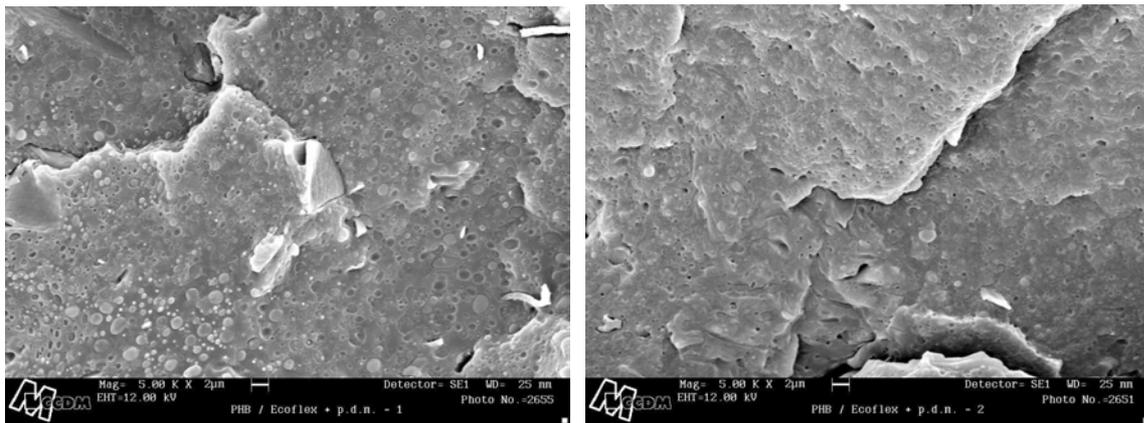
Figura 4.20 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 100x



(a)

(b)

Figura 4.21 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 1000x



(a)

(b)

Figura 4.22 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 (a) e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2 (b) com um aumento de 5000x

Para aumentos de 5000x foi possível notar indícios da presença de duas fases na estrutura do material, caracterizando imiscibilidade entre os polímeros que formam as blendas em estudo, conforme já verificado pela análise DMTA (distinção das T_g 's).

4.6 – Ensaio Mecânicos

As propriedades mecânicas que compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, são manifestadas pela capacidade destes materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura.

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas através de parâmetros como módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração, limite de escoamento e as resistências ao impacto e fadiga, sendo que para muitos materiais poliméricos, o ensaio simples tensão-deformação é empregado para a caracterização de alguns desses parâmetros mecânicos. Entretanto, esses ensaios são insuficientes para descrever completamente os materiais poliméricos também em nível molecular.

4.6.1 – Ensaio de Impacto

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação numa velocidade muito alta. A resistência ao impacto pode ser avaliada pelo método ASTM D 256, Ensaio de Impacto Izod.

Neste trabalho para obter-se o resultado da resistência ao impacto foram realizados oito ensaios para cada amostra, e com os valores obtidos foram calculados a média aritmética e a estimativa do desvio-padrão. Na Tabela 4.6 estão descritos os valores obtidos.

Analisando os resultados da tabela, verifica-se que conforme aumenta-se a quantidade de copoliésteres na blenda aumenta-se a resistência ao impacto do material. Nota-se que a blenda PHB/Ecoflex (50/50) apresentou um excelente resultado.

Para as blendas só foi observado aumento na resistência ao impacto, em relação ao PHB puro, para composição 50/50. Apenas para esta composição também foi observada redução significativa no módulo elástico. A incorporação de

10 ou 25% de copoliéster reduz a resistência ao impacto em relação ao PHB puro, mesmo promovendo pequena redução na cristalinidade. Provavelmente, devido à formação de domínios distintos, a interface entre tais domínios esteja favorecendo a propagação de trincas na estrutura do material. Já, quando a composição do copoliéster aumenta, o surgimento de domínios maiores, ou maior número de domínios flexíveis na estrutura, resulta em aumento na resistência ao impacto.

Tabela 4.6 – Resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe

| Materiais | Média (J/m) | Desvio-Padrão (%) |
|--|--------------------|--------------------------|
| PHB | 27,0 | 1,6 |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 17,7 | 1,4 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 19,3 | 1,6 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 23,6 | 0,5 |
| PHB-MP/Eastar Bio (75/25) | 23,1 | 0,4 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 22,3 | 0,5 |
| PHB-MP/Ecoflex (75/25) | 23,9 | 0,4 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 36,2 | 0,6 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 109,3 | 3,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) | 23,6 | 0,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (2) | 28,5 | 0,4 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) | 23,7 | 0,3 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (2) | 26,7 | 0,6 |

4.6.2 – Ensaio de Tração

Em um ensaio de tração, a tensão na ruptura de um material é avaliada pela carga máxima aplicada ao material por unidade de área. A norma ASTM D 638 descreve a metodologia do ensaio.

Nos ensaios de tração / deformação foram avaliados os parâmetros de resistência à tração na ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade. Foram realizados oito ensaios para cada um dos materiais e blendas, e com os valores obtidos foram calculadas as médias aritméticas e a estimativa do desvio padrão, sendo que a Tabela 4.7 apresenta estes resultados.

Tabela 4.7 – Resultados do ensaio de tração

| Materiais | Módulo de elasticidade em tração (0,03/0,5%) GPa | Tensão na Ruptura em tração (MPa) | Deformação na Ruptura em tração (%) |
|--|---|--|--|
| PHB | 2,7 ± 0,1 | 37,8 ± 0,9 | 3,1 ± 0,5 |
| Eastar Bio | 0,1 ± 0,0 | 6,5 ± 0,1 | 34,8 ± 0,0 |
| Ecoflex | 0,1 ± 0,0 | 7,8 ± 0,1 | 30,2 ± 0,1 |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 2,8 ± 0,5 | 28,8 ± 1,1 | 2,3 ± 0,2 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 2,7 ± 0,4 | 29,1 ± 0,9 | 2,5 ± 0,3 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 2,4 ± 0,2 | 23,2 ± 0,8 | 2,5 ± 0,3 |
| PHB-MP/Eastar Bio (75/25) | 2,7 ± 0,2 | 23,3 ± 0,8 | 2,3 ± 0,2 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 2,2 ± 0,2 | 26,2 ± 1,4 | 2,9 ± 0,4 |
| PHB-MP/Ecoflex (75/25) | 2,5 ± 0,1 | 26,9 ± 0,5 | 3,4 ± 0,2 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 0,7 ± 0,1 | 12,1 ± 0,5 | 4,3 ± 0,7 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 1,0 ± 0,2 | 17,3 ± 0,3 | 9,8 ± 4,2 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) | 4,1 ± 0,4 | 23,2 ± 0,7 | 1,2 ± 0,0 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% pó-de-madeira (2) | 3,8 ± 0,3 | 19,2 ± 0,7 | 1,1 ± 0,1 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (1) | 3,6 ± 0,2 | 22,3 ± 0,8 | 1,2 ± 0,2 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% pó-de-madeira (2) | 4,5 ± 0,2 | 23,3 ± 0,6 | 1,2 ± 0,1 |

Analisando a Tabela 4.7 observa-se que conforme aumenta-se a porcentagem dos copoliésteres nas blendas os valores do módulo de elasticidade e da tensão na ruptura diminuem, porém os valores da deformação na ruptura aumentam.

A Figura 4.23 fornece as curvas do ensaio tensão / deformação para o copoliéster Eastar Bio puro e para as suas blendas PHB/Estar Bio (90/10), PHB/Estar Bio (75/25) e PHB/Estar Bio (50/50). Na Figura 4.24 estão mostrados as curvas do ensaio tensão / deformação para o copoliéster Ecoflex puro e para as suas blendas PHB/Ecoflex (90/10), PHB/Ecoflex (75/25) e PHB/Ecoflex (50/50).

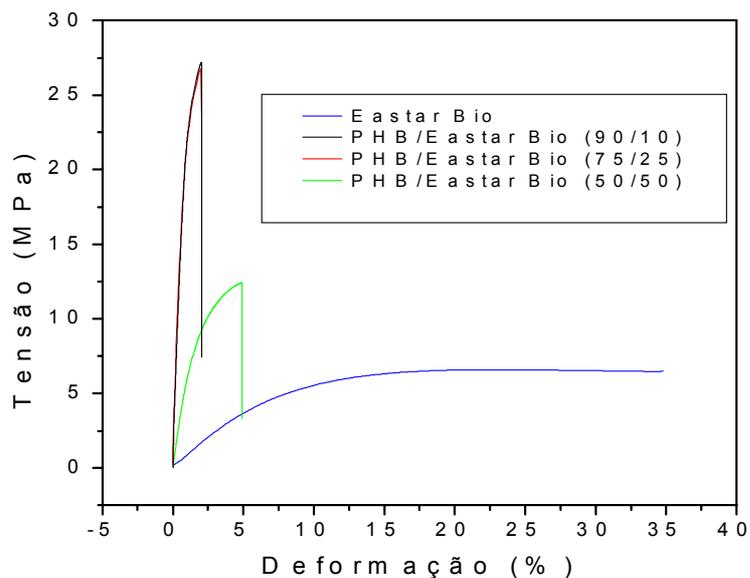


Figura 4.23 – Curva tensão / deformação, em tração, do Copoliéster Eastar Bio e suas blendas

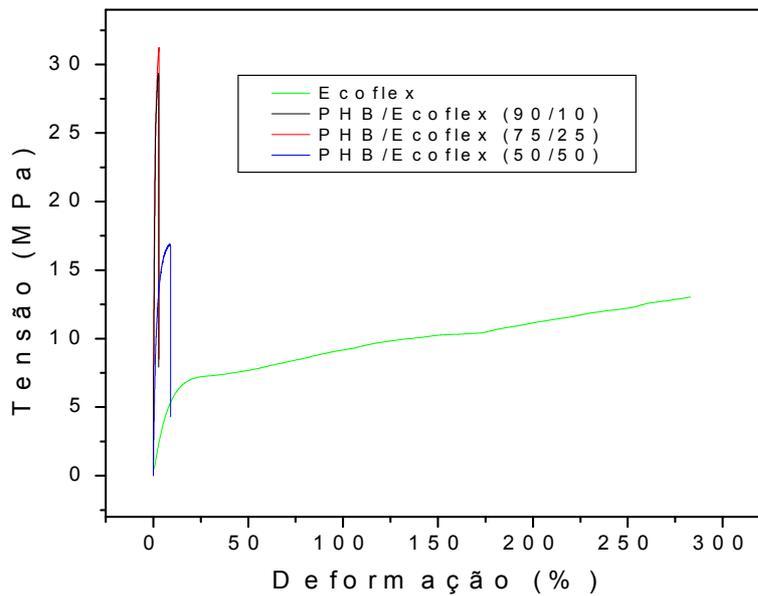


Figura 4.24 – Curva tensão / deformação, em tração, do Copoliéster Ecoflex e suas blendas

Na Figura 4.25 temos as curvas de tensão / deformação em tração para as blendas modificadas com pó-de-madeira (PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 e 2 e PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 e 2). Nesta figura pode-se observar que os valores entre essas blendas foram bem próximos, mesmo considerando o desvio-padrão. Nota-se também que as blendas com o copoliéster Eastar Bio modificadas com o pó-de-madeira de malha 100 (p.d.m. 1) apresentou valores mais altos. Já a blenda com o copoliéster Ecoflex apresentou valores mais altos para a blenda modificada com o pó-de-madeira de malha 60 (p.d.m. 2), com exceção do valor de deformação na ruptura que foi praticamente igual.

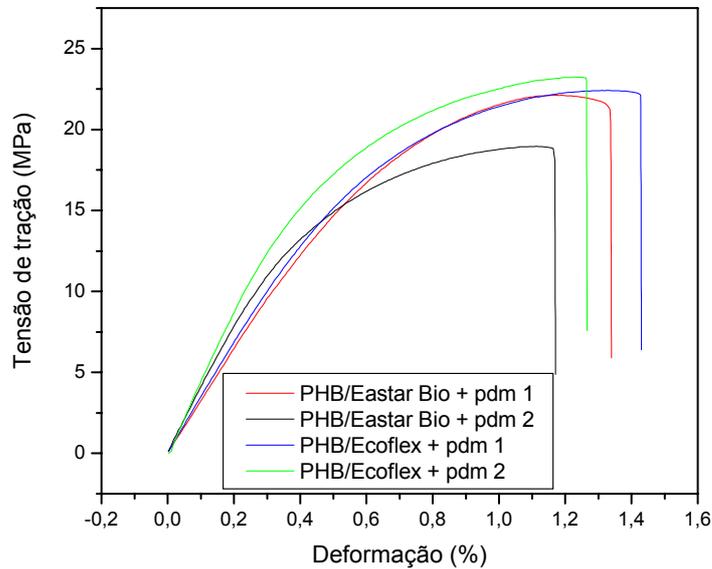


Figura 4.25 – Curva tensão / deformação, em tração, das blendas modificadas com pó de madeira

4.6.3 – Ensaio de Flexão

Nos ensaios de flexão foram avaliados os parâmetros de resistência à flexão na ruptura, a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade em flexão. Foram realizados oito ensaios para cada um dos materiais e blendas, e com os valores obtidos foram calculadas as médias aritméticas e a estimativa do desvio-padrão, sendo que a Tabela 4.8 apresenta estes resultados.

Analisando os resultados obtidos através do ensaio flexão, pode-se observar que conforme aumenta-se a quantidade dos copoliésteres, aumenta-se a porcentagem de deformação e diminuem o módulo de elasticidade em flexão e a resistência à flexão, confirmando os resultados dos ensaios de tração.

Tabela 4.8 – Resultados do ensaio de flexão

| Materiais | Módulo de elasticidade em flexão (automático) GPa | Resistência à flexão (MPa) | Deformação Máxima por flexão (%) |
|------------------------|--|-----------------------------------|---|
| PHB | 3,7 ± 0,0 | 56,7 ± 1,0 | 2,1 ± 0,1 |
| PHB/Eastar Bio (90/10) | 3,0 ± 0,1 | 52,6 ± 0,6 | 3,1 ± 0,3 |
| PHB/Ecoflex (90/10) | 3,1 ± 0,1 | 54,0 ± 0,7 | 3,0 ± 0,4 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 2,0 ± 0,1 | 40,2 ± 0,5 | 3,2 ± 0,2 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 2,2 ± 0,0 | 44,3 ± 1,4 | 3,2 ± 0,2 |
| PHB/Eastar Bio (50/50) | 0,7 ± 0,1 | 20,8 ± 0,8 | 4,8 ± 0,2 |
| PHB/Ecoflex (50/50) | 0,9 ± 0,0 | 24,3 ± 0,3 | 5,0 ± 0,0 |

4.7 – Análise de Biodegradação

4.7.1 – Análise Macroscópica

Foram tiradas fotos das amostras que foram submetidas ao teste, antes de entrarem em contato com o solo e ao término de cada período. Na Figura 4.26 (a) e (b) temos as fotos do sistema utilizado para o teste, onde controlou-se a temperatura e a umidade do solo. Sendo que na Figura 4.26 (a) o sistema está sem o solo e na Figura 4.26 (b) está com o solo.

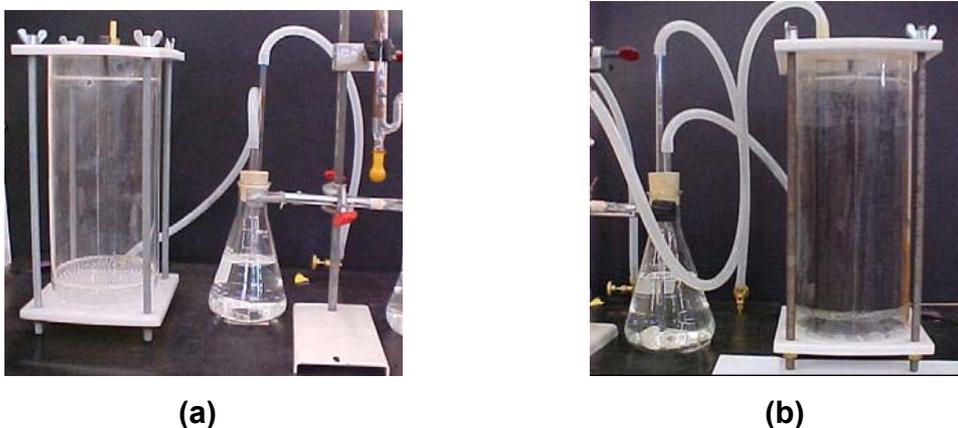


Figura 4.26 – Foto do sistema para teste de biodegradação

Foram analisados cinco corpos de provas de cada material, os corpos de provas de cada material foi amarrado com uma linha de nylon e identificado com símbolos.

As Figuras 4.27 até 4.33 mostram as amostras em estudo antes e 30, 60 e 90 dias após o contato com o solo.



(a)



(b)

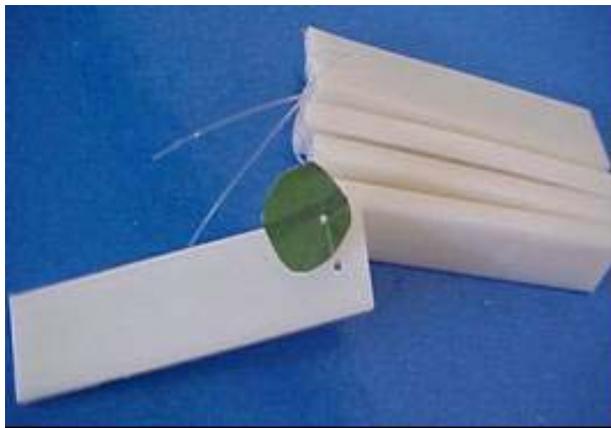


(c)



(d)

Figura 4.27 – Corpos de provas do PHB puro no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.28 – Corpos de provas do copoliéster Eastar Bio puro no tempo zero (a), apos 30 dias (b), apos 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo



(a)



(b)

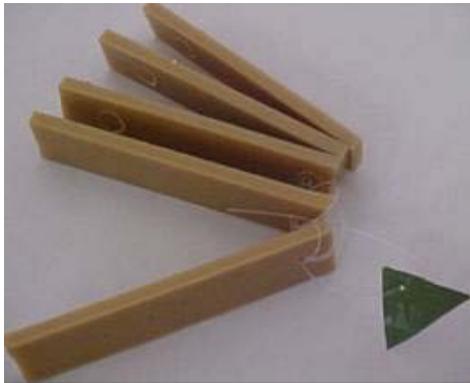


(c)



(d)

Figura 4.29 – Corpos de provas do copoliéster Ecoflex puro no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo



(a)



(b)

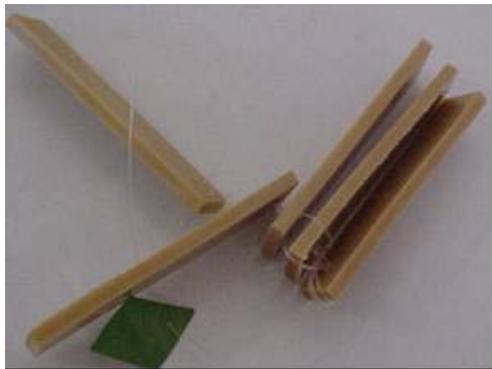


(c)



(d)

Figura 4.30 – Corpos de provas das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.31 – Corpos de provas das blendas PHB/Ecoflex (75/25) no tempo zero (a), apos 30 dias (b), apos 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.32 – Corpos de provas das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 no tempo zero (a), apos 30 dias (b), após 60 dias (c) e apos 90 dias (d) em contato com o solo

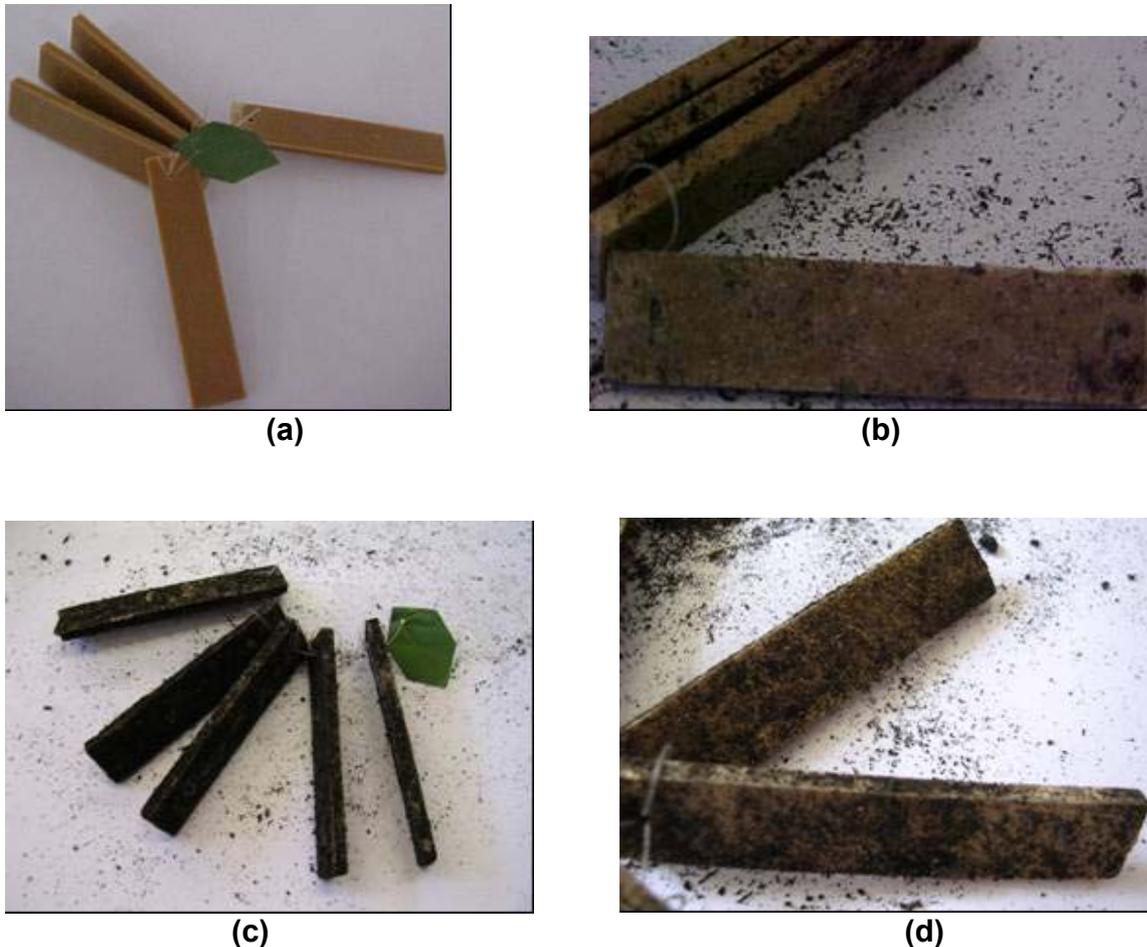


Figura 4.33 – Corpos de provas das blendas PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 no tempo zero (a), após 30 dias (b), após 60 dias (c) e após 90 dias (d) em contato com o solo

As figuras permitem verificar que a degradação tem início a partir da adesão e crescimento de microorganismos na superfície do material, e que se intensifica com o passar do tempo. Qualitativamente verifica-se que as amostras que contém pó-de-madeira são mais susceptíveis ao processo degradativo, embora seja possível verificar alterações na coloração para as amostras dos copoliésteres puros ao longo do tempo em contato com o solo.

Vale a pena ressaltar que as figuras 4.27 a 4.33 deixam claro que o processo degradativo não é uniforme ao longo da superfície dos corpos de prova, variando também de um corpo de prova para outro.

4.7.2 – Perda de massa

Após serem submetidas ao teste de biodegradação em solo, as amostras foram lavadas, secadas por 72 horas em estufa com circulação de ar e pesadas para medir a perda de massa do material. Na tabela 4.9 temos as médias dos resultados da perda de massa e a estimativa do desvio padrão de cada material submetido ao teste, sendo que o teste foi realizado com cinco amostras de cada material.

Tabela 4.9 – Perda de massa

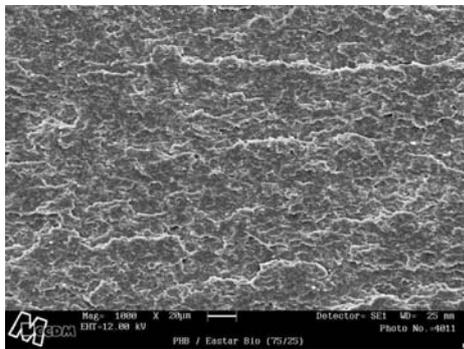
| Material | 30 dias (%) | 60 dias (%) | 90 dias (%) |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| PHB | 0,23±0,12 | 1,32±0,23 | 19,17±3,43 |
| Eastar Bio | 0,53±0,10 | 1,44±0,06 | 6,27±0,62 |
| Ecoflex | 0,14±0,05 | 0,74±0,03 | 3,27±0,21 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 0,17±0,01 | 0,53±0,11 | 2,83±0,23 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 0,16±0,03 | 0,38±0,09 | 1,86±0,22 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 0,29±0,11 | 2,35±0,58 | 29,32±4,58 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 0,40±0,05 | 1,86±0,37 | 13,98±1,83 |

Através dos resultados obtidos pela perda de massa dos materiais em estudo, comprova-se que os materiais são biodegradáveis tanto puros como em blendas, pois o mesmo não acontece com polímeros não biodegradáveis, como o polietileno, por exemplo [32].

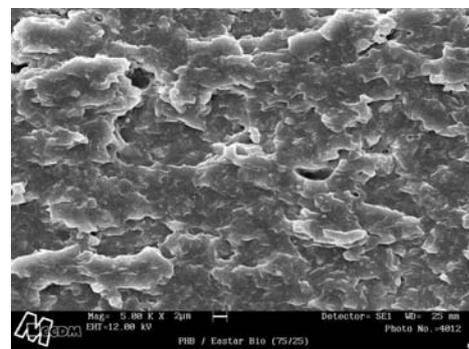
Analisando a Tabela 4.9 podemos perceber que conforme aumenta o tempo em contato com o solo aumenta-se a quantidade de perda de massa do material, mas não de uma maneira proporcional. Nota-se que o copoliéster Eastar Bio biodegrada praticamente o dobro do que o copoliéster Ecoflex, nas condições testadas e que as blendas com pó-de-madeira também possuem facilidade para biodegradar.

4.7.3 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Foi realizada análise da morfologia interna das amostras após 90 dias em contato com o solo. Nas Figuras 4.34 e 4.35 temos as micrografias das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) e PHB/Ecoflex (75/25), respectivamente.

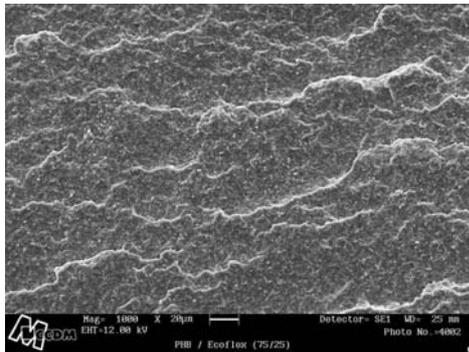


(a)

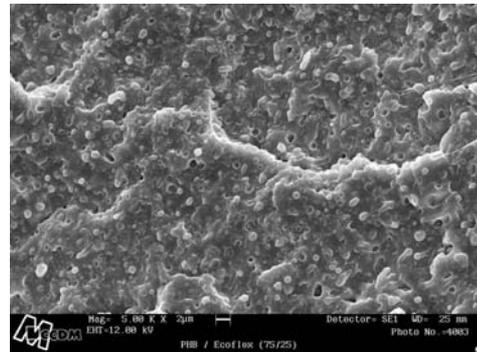


(b)

Figura 4.34 – PHB/Eastar Bio (75/25) (a) aumento de 1000x e (b) 5000x



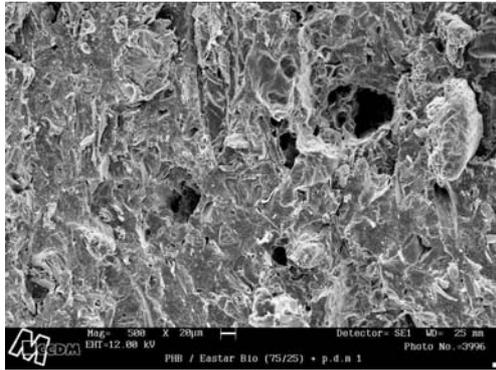
(a)



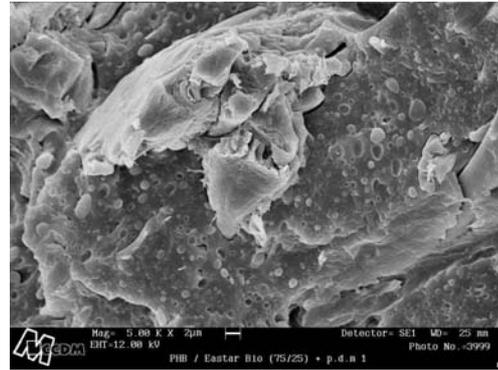
(b)

Figura 4.35 – PHB/Ecoflex (75/25) (a) aumento de 1000x e (b) 5000x

Nas Figuras 4.36 e 4.37 temos as micrografias das blendas PHB/Eastar Bio (75/25) +30% p.d.m. 1 e PHB/Ecoflex (75/25) +30% p.d.m. 1, respectivamente.

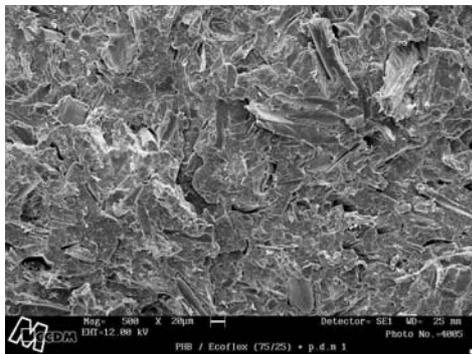


(a)

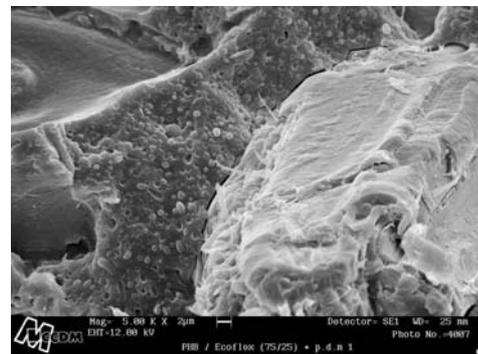


(b)

Figura 4.36 – PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de p.d.m. 1 (a) aumento de 500x e (b) 5000x



(a)



(b)

Figura 4.37 – PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de p.d.m. 1 (a) aumento de 500x e (b) 5000x

As figuras deixam claro que não há indícios de degradação no interior das amostras, tendo em vista a similaridade entre as morfologias aqui apresentadas e a morfologia das amostras antes do contato com o solo, apresentadas no item 4.4.5.

4.7.4 – Ensaio de Impacto

Para verificar as propriedades mecânicas dos materiais após ficarem 30, 60 e 90 dias em contato com solo, foi realizado o ensaio mecânico de impacto, seguindo a norma ASTM D-256 e o procedimento descrito neste texto no item 3.2.5.1.

Para obter-se os resultados da resistência ao impacto foram realizados cinco ensaios para cada amostra, e com os valores obtidos foram calculados a média aritmética e a estimativa do desvio padrão. Na tabela 4.10 temos os valores obtidos.

Tabela 4.10 - Resultados do ensaio de impacto Izod, com entalhe após teste de biodegradação

| Materiais | Tempo zero | 30 dias | 60 dias | 90 dias |
|---------------------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| PHB | 27,0 ± 0,0 | 22,1 ± 0,0 | 21,6 ± 0,0 | 20,6 ± 0,0 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) | 23,6 ± 0,5 | 26,4 ± 0,0 | 22,1 ± 0,0 | 26,2 ± 0,0 |
| PHB/Ecoflex (75/25) | 22,3 ± 0,5 | 22,6 ± 0,0 | 20,9 ± 0,0 | 22,9 ± 0,0 |
| PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 23,6 ± 0,0 | 20,9 ± 0,0 | 21,4 ± 0,0 | 22,6 ± 0,0 |
| PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1 | 26,7 ± 0,0 | 23,1 ± 0,0 | 21,6 ± 0,0 | 23,9 ± 0,0 |

Através das análises de resistência ao impacto verificou-se que a perda de massa dos materiais são apenas superficiais, pois os resultados de impacto praticamente não se alteraram.

5 – CONCLUSÕES

Verificou-se a viabilidade do processamento, através de extrusão e injeção, do polímero poli(hidroxibutirato) – PHB, dos copoliésteres Eastar Bio e Ecoflex e das blendas formadas. Observou-se que o PHB degrada termicamente durante o processamento, apresentando mudança de cor.

Os três polímeros estudados são instáveis apresentando um aumento no índice de fluidez ao longo do tempo.

Concluiu-se que os polímeros estudados possuem um taxa de cristalização lenta. Através das análises realizadas nas blendas observou-se por DMTA que as mesmas são imiscíveis, havendo a formação de dois picos de Tg distintos e bem próximos aos valores de Tg dos polímeros puros.

As misturas dos copoliésteres com o PHB apresentam uma acentuada tendência de redução da rigidez na matriz de PHB, sendo essa redução proporcional a quantidade de copoliésteres adicionados na blenda.

Observou-se que os três polímeros biodegradaram em contato com o solo, assim como as blendas PHB/Estar Bio (75/25), PHB/Ecoflex (75/25) e as blendas modificadas com o pó-de-madeira de malha 100 (p.d.m. 1). Percebeu-se que as blendas modificadas com pó-de-madeira foram as que perderam mais massa durante os 90 dias de teste de biodegradação em solo.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a seqüência desta Dissertação de Mestrado, estão sendo sugeridos os seguintes itens de trabalhos futuros:

➤ Realizar experimentos de reometria capilar com os polímeros puros, com as blendas poliméricas e com as composições poliméricas contendo pó de madeira;

➤ Estudar a influência de oxidante na processabilidade do PHB;

➤ Fazer análise de DSC modulado para as blendas poliméricas PHB/copoliésteres;

➤ Na análise das blendas poliméricas por MEV, atacar um dos dois polímeros para se ter certeza de qual deles é a fase dispersa;

➤ Caracterizar por DMTA as blendas poliméricas PHB/copoliésteres na composição 50/50;

➤ Fazer teste de biodegradação in vitro;

➤ Fazer análises de GPC antes e após a realização do teste de biodegradação, para verificar as alterações de massa molar dos polímeros estudados.

7 – BIBLIOGRAFIA

1. CALLISTER, W. D.; *Materials Science and Engineering – An Introduction*, fourth edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997, 850p.
2. INOUE, Y.; *Kagaku Keizai*, 05, 2000, p.56-62.
3. BAUMANN, M.G. et al. ; *Plastics solid waste management – the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration in future*, Antec'98, Vol. 2, Conference Proceedings, SPE, Atlanta, USA, 1998.
4. MORAES R. Biodegradável encontra nichos de comercialização, *Revista Plástico Moderno*, agosto de 1999.
5. COPERSUCAR. Obtenção de plásticos biodegradáveis a partir da cana-de-açúcar.
6. PACHIONE, R. *Biodegradável: Indústria ensaia as primeiros passos*. *Plástico Moderno*. N. 355, 2004, p. 10-17.
7. ROSA, D. S.; CARRARO, G. ; *Avaliação de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH*, in: Proceedings of 5° Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol 274, Águas de Lindóia – Brasil, 7 – 10 nov., 1999.
8. Annual Book of ASTM Standards, *Terminology relating to plastics*, D883, Vol. 08.01.
9. SCOTT, G., GILLEAD, D.; *Degradable Polymers*, First Edition, Chapman & Hall, London, 1995, 271 p.
10. SCHUT, J.H.; *Plastic Word*, dec. 1996, p.29-33.
11. GADA, M.; GROSS, R.A. & MCCARTHY, S.P.; *“Biodegradable plasticizers: miscible blends of poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) with poly(ϵ -caprolactone) and poly – (ethylene glycol)*, in: Proceedings of Third

International Scientific Workshop on Biodegradable Polymer and Plastics,
p.177-189, Osaka – Japan, 9-11 nov., 1993.

12. CHANDRA, R. & RUSTGI R.; *Prog. Polym. Sci.* , 23, 1998, p.1273-1335.
13. SCHEGEL, H.G.; GROTTSCALK, G.; VON BARTHA, R.; *Nature*, 191,
1961, p 463.
14. GRIFFITH, L.G.; *Acta Mater.*, 48, 2000, p 263 - 277.
15. HOWEL, E. R.; *Chem. Ind.*, 1982, p 508.
16. KOENIG, M.F. & HUANG, S.J.; *Polymer*, 36 (9), 1995, p 1877 - 1882.
17. KALFOGLOU, N.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 28(8),1983, p 2541 - 2551.
18. YOON, J.; OH, S. & KIM, M.; *Polymer*, 39 (12), 1998, p 2479 - 2487.
19. GRECO, P. & MARTUSCELLI, E.; *Ibid*, 30, 1989, p 1475.
20. MARAND, H. & COLLINS, M.; *Polym. Prep. Am. Chem. Soc.*, 31, 1990, p 552 .
21. ABBATE, M.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA,G., SCARINZINI,G.; *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, p 1119 .
22. GASSNER, F., OWEN, A. J.; *Polym. Int.*, 39, 1996, p 215 - 219.
23. ZHANG, L.; XIONG, C.; *J. Applied Polym. Sci.*, 36, 1995, p 103 - 112.
24. GASSNER, F.; OWEN, A. J.; *Polymer*, 35, 1994, p 2233 - 2236.
25. DAVE, P. B.; GROSS, R. A.; *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 62, 1990, p 231 - 235.
26. DAVE, P. B.; GROSS, R. A.; *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 63, 1990, p 726 - 731.
27. LOSUARDI, A.; SCHOENBERG, A.; *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 67, 1992, p 298 -
300.
28. SICS, I.; TUPUREINA, V.; EZQUERRA, T.A.; et al; *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B 37(6), 1998, p 851 - 862.

29. NOGALES, A.; EZQUERRA, T.A.; et al; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 1999, p 37 - 49.
30. SICS, I.; EZQUERRA, T.A.; et al; *Biomacromolecules*, 14 may 2001.
31. PACHEKOSKI, W. M.; *Desenvolvimento de blendas poliméricas do polímero biodegradável poli-hidroxibutirato (PHB) com polipropileno (PP)*, São Carlos, 2001, 134 p., Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), Universidade Federal de São Carlos.
32. CASARIN, S. A. *Polímeros biodegradáveis*, Santa Bárbara d'Oeste, 2001, 49p., Trabalho de graduação – Faculdade de Engenharia e Ciências Químicas, Universidade Metodista de Piracicaba.
33. ROSA, D. S. & PANTANO FILHO, R. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba, SP: Moara Editora, 2003.
34. RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. *Polymers plast. Technol. Eng.*, London, 34 (1)., p. 41-63, 1995.
35. MARSON, J. A., *Polymers blends and composites*. Plenum Press, New York, 1976, 515p.
36. FELISBERTI, M. I. *Caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica*. In: Curso da Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, São Paulo – Brasil, 9 - 10 dez, 1998.
37. www.eastman.com Folha de dados de segurança.
38. www.eastman.com Product data sheet.
39. www.basf.com
40. WITT, A.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M. Et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*. Vol. 44, 2001. p. 289-299.
41. 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.
42. 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.
 43. FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood – Chemistry, Ultrastructure, reactions*. Nova York: Walter de Gruyter, 1984, 613p.
 44. ASTM D 1238-01: “Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer” – Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2001).
 45. ASTM D 256-02: “Standard Test Methods Determining the Pendulum Impact of Notched Specimens of Plastics” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2002).
 46. ASTM D 4065-95: “Standard Practice for Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (1995).
 47. ASTM D 648-01: “Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2001).
 48. ASTM D 638-02: “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2002).
 49. ASTM D 790 M-02: “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced Plastics and Electrical Insulating Materials [Metric]” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (2002).
 50. ASTM D 6003-96: “Standard Test Method for Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment” - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia (1996).
 51. ASTM G 160-98 “Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of

- Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial” – Annual Book of ASTM Standard, 1998.
52. COLLINS, S.; PEACE, S. K.; RICHARDS, R. W. et al. *Transesterification in polyethylene terephthalate-polyethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate mixtures: a comparison of small-angle neutron scattering with NMR*. *Polymer*, v. 42, p. 7695-7700, 2001.
 53. YUAN, Y. e RUCKENSTEIN, E. *Miscibility and transesterification of phenoxy with biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)*. *Polymer*, v. 39, N. 10, p. 1893-1897, 1998.
 54. JANIGOVA, I.; LACIK, I. & CHODAK, I. *Polymer Degradation and Stability*, 77, p. 35-41, 2002.
 55. PLACKETT, D. *Summary of research on polyhydroxybutyrate (PHB) and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) samples received from Biocycle*. Danish Polymer Center, 17 June 2003.
 56. WANG, L.; MA, W.; GROSS, R. A. e MCCARTHY, S. P. *Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone)*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 1161-168. 1998.
 57. LUCAS, E.F.; SOARES, B. G. & MONTEIRO, E. E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2001.
 58. MANO E. B. *Introdução a polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1985.
 59. www.probe.br
 60. www.abpol.com.br
 61. ZHANG, L.; XIONG, C. & DENG, X. *Miscibility, crystallization and morphology of poly(-hydroxybutyrate)/poly(d, l – lactide) blends*. *Polymer*. Vol. 37, n. 2, 1996, p 235 – 241.

62. SAVENKOVA, L.; GERBERGA, NIKOLAEVA, V et al. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. *Process Biochemistry*, n.35, 2000, p 573 – 579.
63. SAVENKOVA, L.; GERBERGA, Z.; BIBERS, I. & KALNIN, M. Effect of 3-hydroxy valerato content on some physical and mechanical properties of polyhydroxalkanoates produced by azotobacter chroococcum. *Process Biochemistry*, n. 36, 2000, p 445 – 450.
64. QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M.I. Comportamento térmico e morfológico do poli(hidroxibutirato) – PHB. *6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Gramado – RS, 2001. CD-Rom. 2001.
65. CARASCHI, J. C. & LEÃO, A. L. Wood flour/polyhydroxybutyrate composites. *3rd International Symposium on natural polymers and composites*. Atibaia - SP, 2000. p 426 – 430.
66. SADER, M. S.; FERREIRA, M. & DIAS, M. L. Filmes de poli(3-hidroxibutirato): Síntese e caracterização morfológica. *6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Gramado – RS, 2001. CD-Rom. 2001.
67. MANI, R. & MRINAL, B. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. *European polymer journal*, n. 37, 2001, p 515 – 526.
68. CARASCHI, J. C. & LEÃO, A. L. Compósitos de poli-hidroxibutirato com fibras naturais: preparação e caracterização. *6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Gramado – RS, 2001. CD-Rom. 2001.
69. ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M. & CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.11, n. 2, 2001, p 82 – 88.
70. ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F. & CALIL, M. R. Evaluation of thermal properties and the biodegradability of PCL and PHB submitted in fungus. *5º Congresso Brasileiro de Polímeros*, CBPol 274, Águas de Lindóia – Brasil, 1999, 7 – 10 nov..

71. ROSA, D. S.; ROSA, M. I. F. P., CARRARO, G. & PENTEADO, D. F. Caracterização das propriedades térmicas e morfológicas de polímeros biodegradáveis. *Projeções*. Bragança Paulista, vol. 17, jan./dez. 1999, p 85 – 90.
72. ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F. & CALIL, M. R. Propriedades térmicas e biodegradabilidade de PCL e PHB em pool de fungos. *Revista de Ciência e Tecnologia*. Vol. 15, jun. 2000, p 75 – 80.
73. ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R. & AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Composto. *Polímeros: ciência e tecnologia*. Vol. XII, nº 4, out/dez 2002, p 311 – 317.

ANEXOS**ANEXO I – Condições de Processamento por Injeção****Tabela A.1 – Condições de injeção para o molde de HDT**

| Condições | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pressão de Injeção (bar) | 785 | 770 | 759 | 750 | 785 | 734 | 767 | 530 | 526 | 497 | 493 |
| Velocidade de Injeção (cm/s) | 10 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Comutação (bar) | 750 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 |
| “Holding” (empacotamento / bar) | 600 | 420 | 420 | 420 | 420 | 420 | 420 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| Tempo de “Holding” (seg) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Velocidade de dosagem (m/min) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Contra-pressão (bar) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Tempo de resfriamento (seg) | 30 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 45 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| Temperatura do molde (°C) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 40 | 40 | 40 | 40 |

Tabela A.2 – Perfil de Temperatura de injeção e definição dos sistemas para o molde de HDT

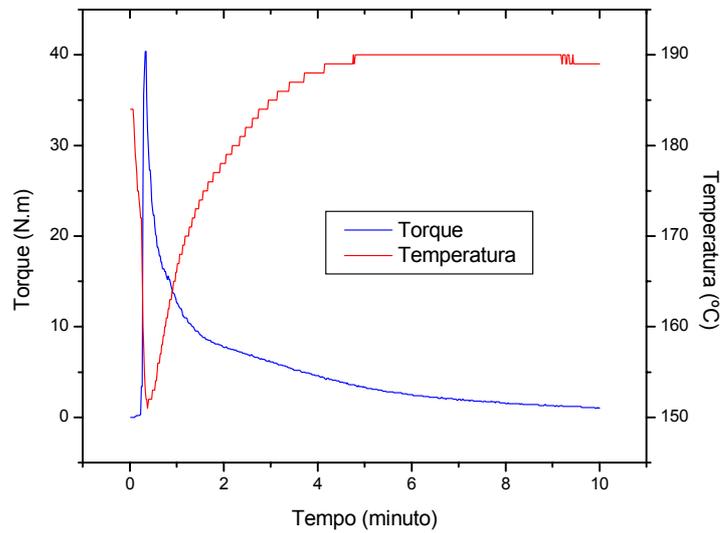
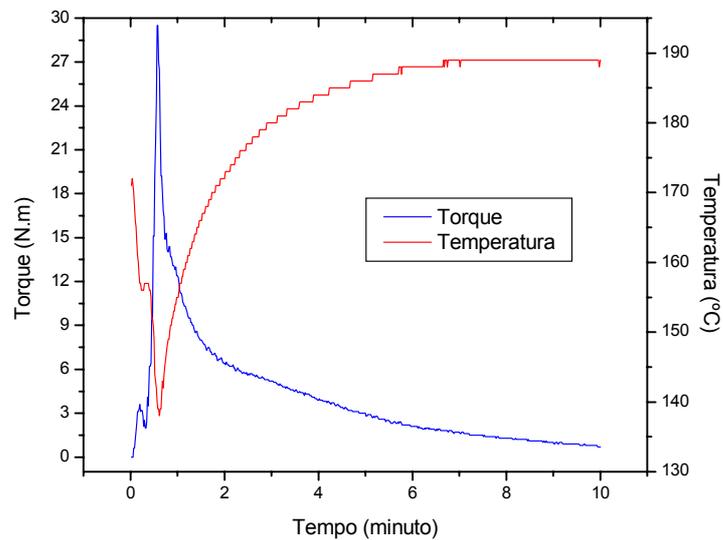
| Sistemas | Polímeros e Blendas | Perfil de Temperatura (°C) |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|
| A | PHB | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| B | PHB/Eastar Bio (90/10) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| C | PHB/Ecoflex (90/10) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| D | PHB/Eastar Bio (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| E | PHB/Ecoflex (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| F | PHB/Eastar Bio (50/50) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| G | PHB/Ecoflex (50/50) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| H | PHB/Eastar Bio + pdm 1 | 155 / 160 / 174 / 174 / 170 |
| I | PHB/Ecoflex + pdm 1 | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| J | PHB/Eastar Bio + pdm 2 | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| K | PHB/Ecoflex + pdm 2 | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |

Tabela A.3 – Condições de injeção para o molde de flexão

| Condições | A | B | C | D | E | F | G |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pressão de Injeção (bar) | 641 | 718 | 730 | 722 | 737 | 687 | 720 |
| Velocidade de Injeção (cm/s) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Comutação (bar) | 650 | 650 | 650 | 650 | 650 | 650 | 650 |
| “Holding” (empacotamento / bar) | 490 | 490 | 490 | 490 | 490 | 490 | 490 |
| Tempo de “Holding” (seg) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Velocidade de dosagem (m/min) | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| Contra-pressão (bar) | 30 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Tempo de resfriamento (seg) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| Temperatura do molde (°C) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |

Tabela A.4 – Perfil de Temperatura de injeção e definição dos sistemas para o molde de flexão

| Sistemas | Polímeros e Blendas | Perfil de Temperatura (°C) |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|
| A | PHB | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| B | PHB/Eastar Bio (90/10) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| C | PHB/Ecoflex (90/10) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| D | PHB/Eastar Bio (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| E | PHB/Ecoflex (75/25) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| F | PHB/Eastar Bio (50/50) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |
| G | PHB/Ecoflex (50/50) | 155 / 160 / 175 / 175 / 170 |

ANEXO II – GRÁFICOS DE REOMETRIA DE TORQUE**Figura A.1 – Curva de reometria de torque para o PHB em pelet.****Figura A.2 – Curva de reometria de torque para o PHB em pó.**

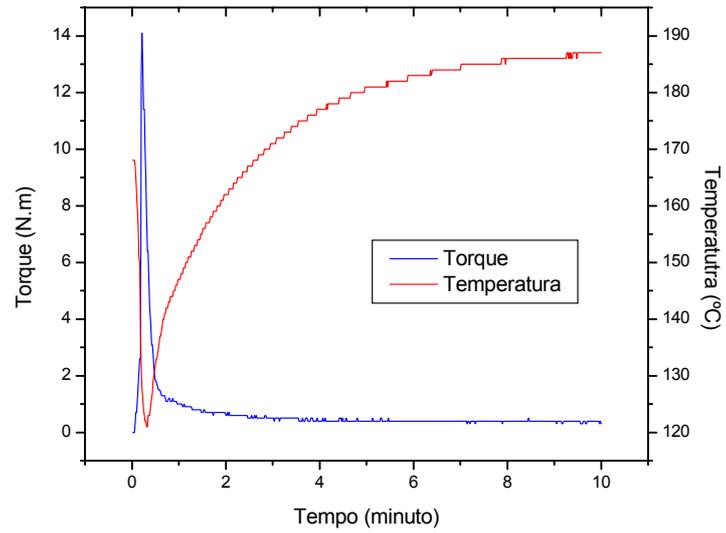


Figura A.3 – Curva de reometria de torque para o copoliéster Eastar Bio

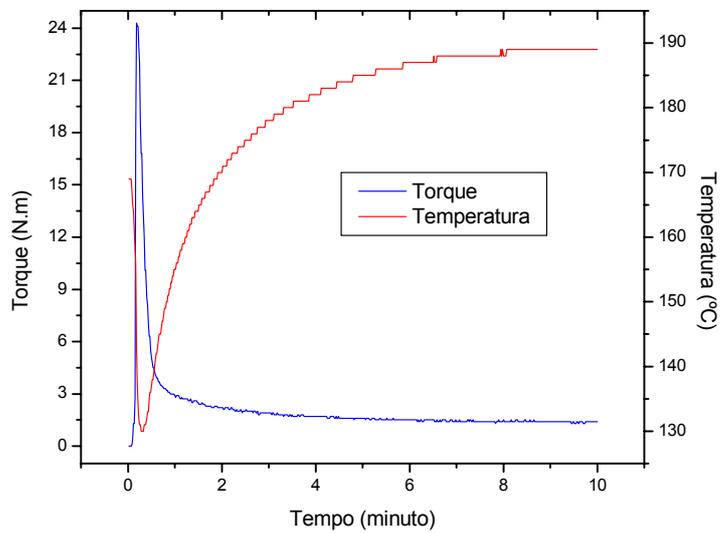


Figura A.4 – Curva de reometria de torque para o copoliéster Ecoflex

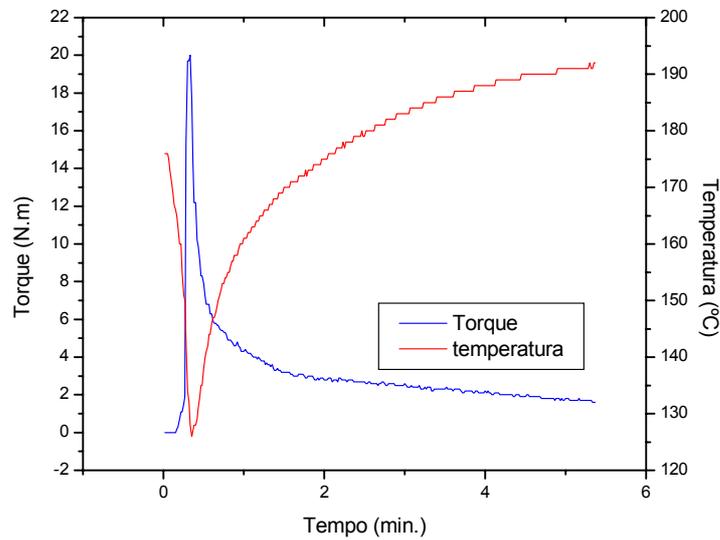


Figura A.5 – Curva de reometria de torque para PHB/Eastar Bio (50/50)

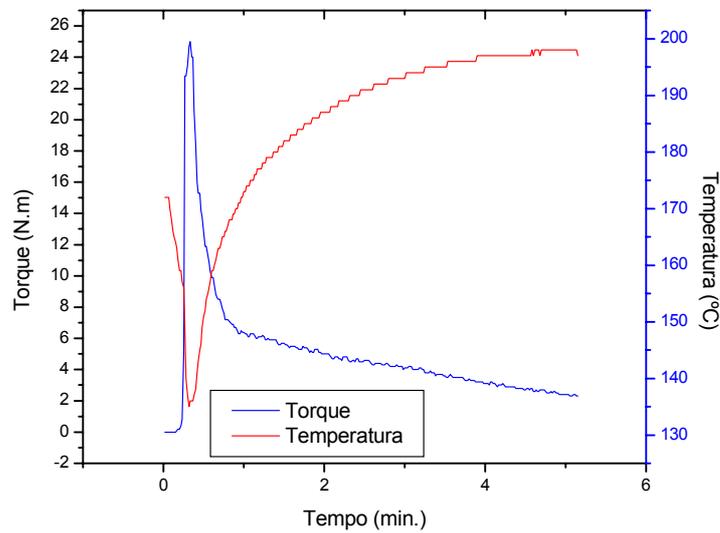
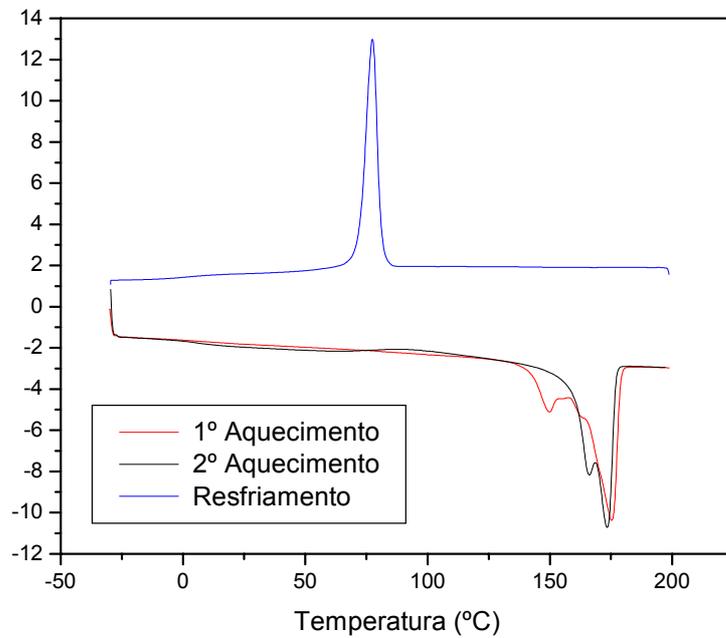
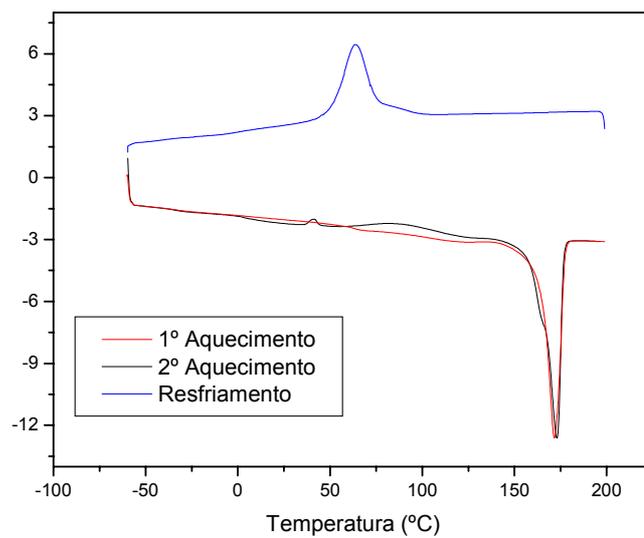


Figura A.6 – Curva de reometria de torque para PHB/Ecoflex (50/50)

ANEXO III – GRÁFICOS DE DSC**Figura A.7 – Curva DSC para o PHB em pó****Figura A.8– Curva DSC para o sistema PHB/Ecoflex (75/25)**

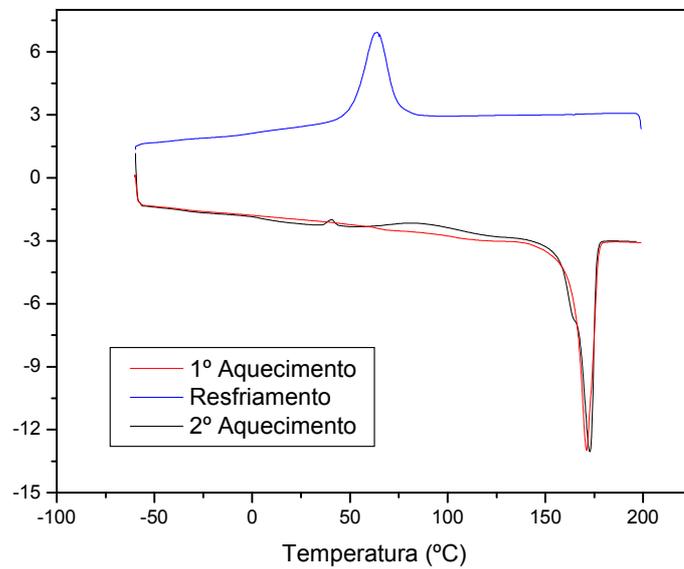


Figura A.9 – Curva DSC para o sistema PHB MP/Ecoflex (75/25)

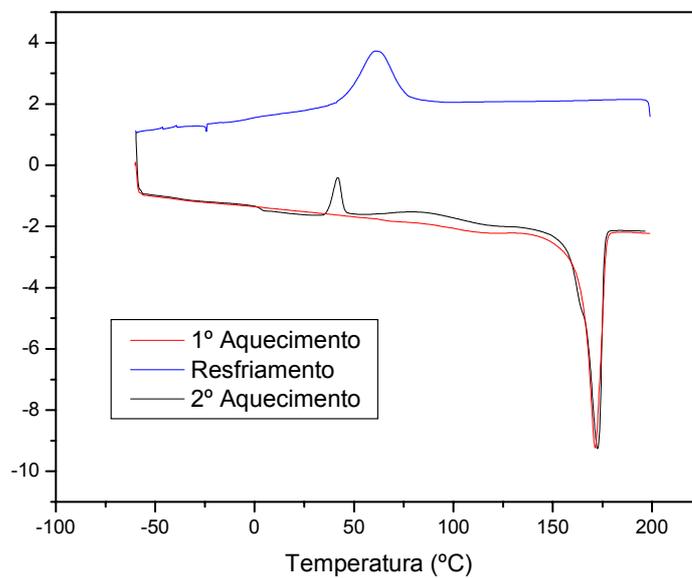


Figura A.10 – Curva DSC para o sistema PHB MP/Eastar Bio (75/25)

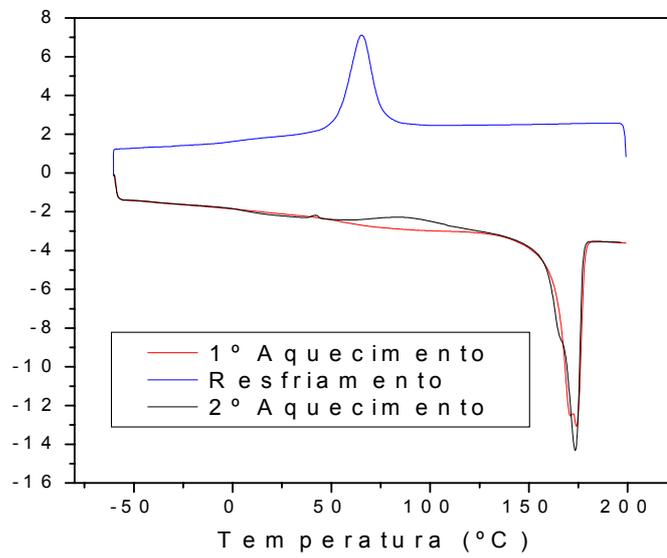


Figura A.11 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (90/10)

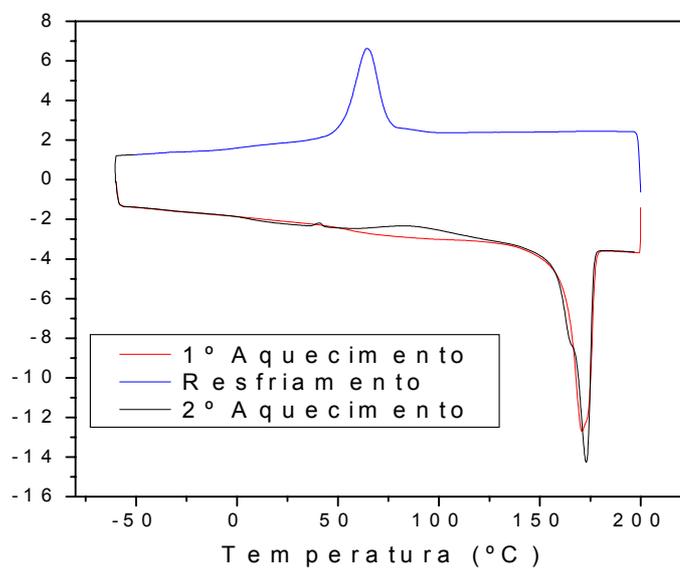


Figura A.12 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (90/10)

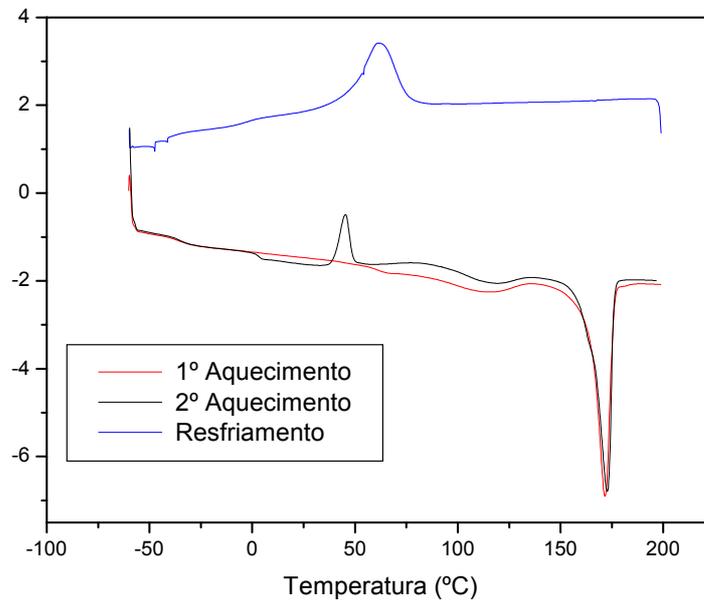


Figura A.13 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (50/50)

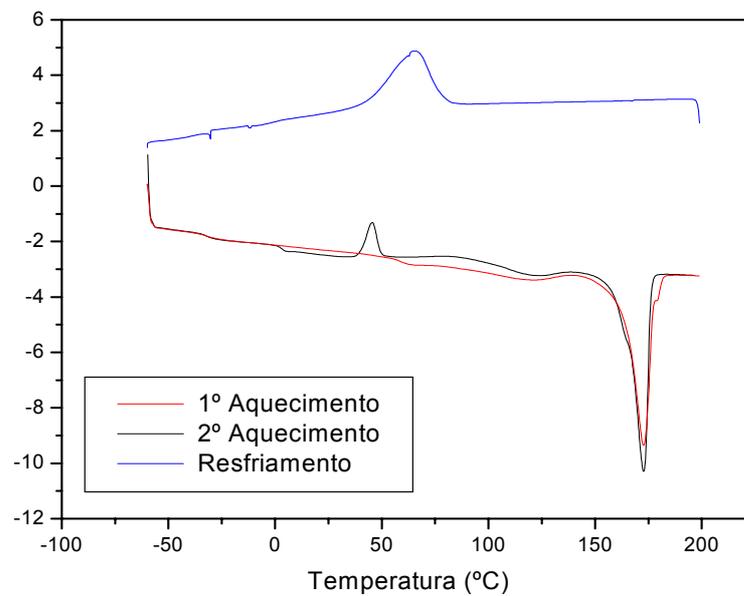


Figura A.14 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (50/50)

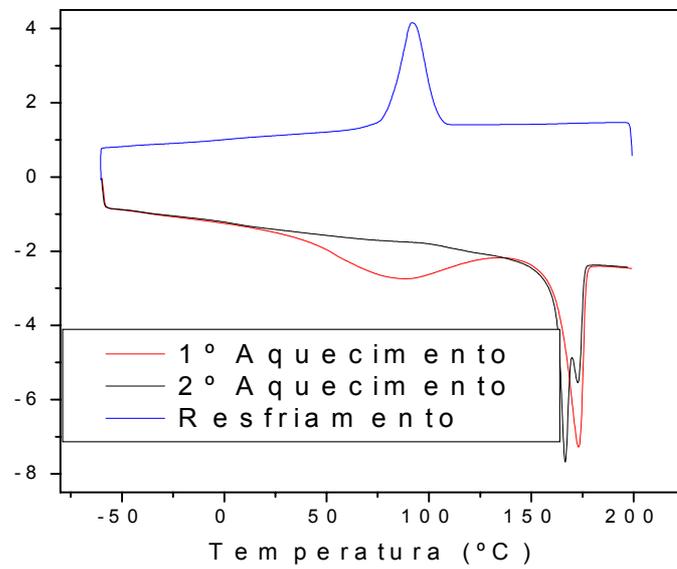


Figura A.15 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó-de-madeira 1

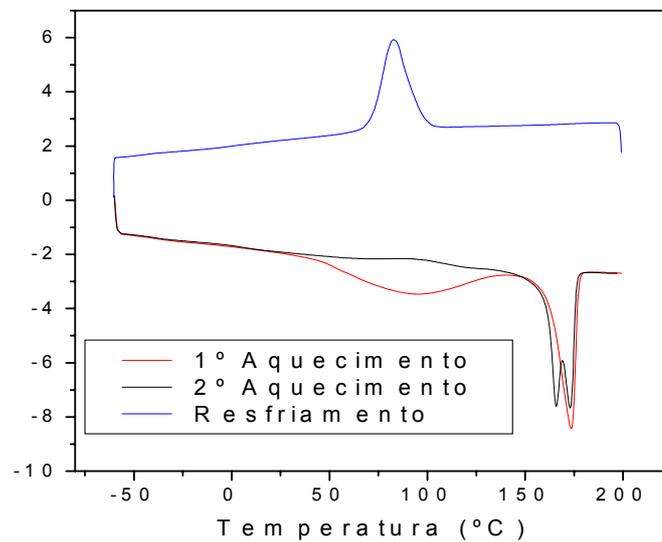


Figura A.16 – Curva DSC para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó-de-madeira 2

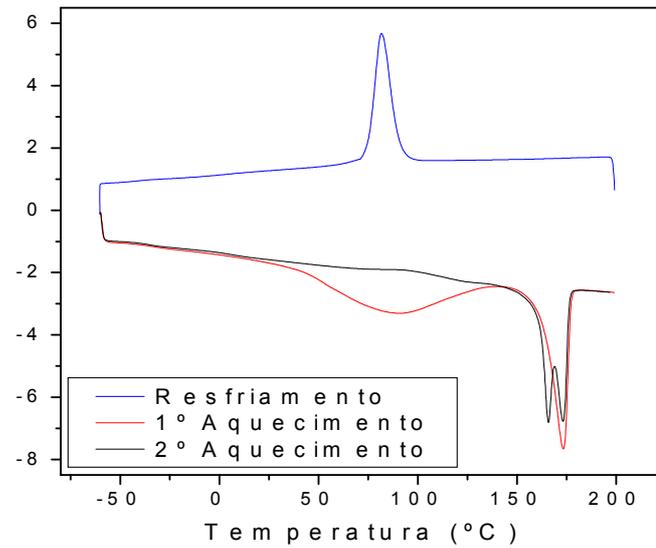


Figura A.17 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó-de-madeira 1

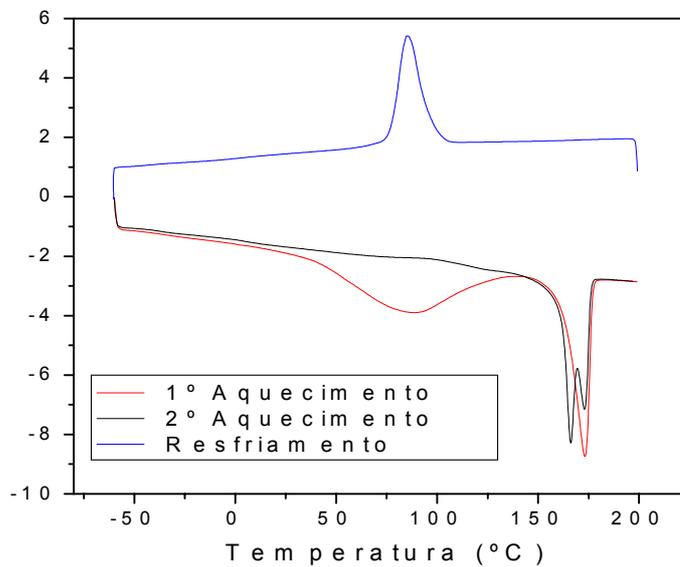


Figura A.18 – Curva DSC para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó-de-madeira 2

ANEXO IV – GRÁFICOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

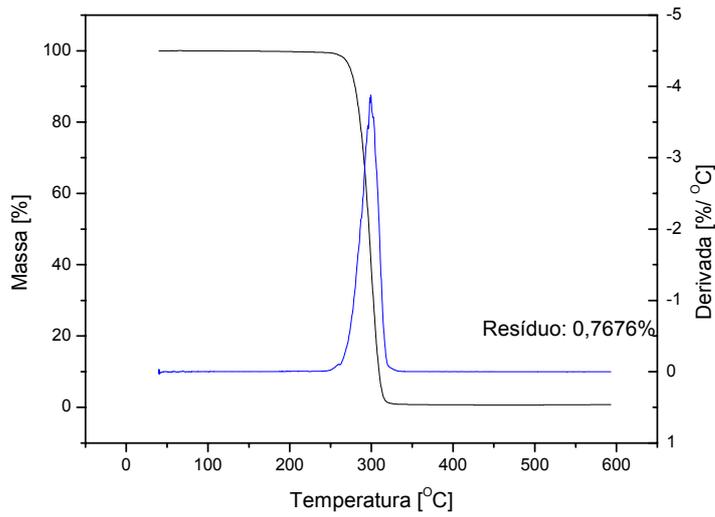


Figura A.19 – Curva TGA para o PHB em pó

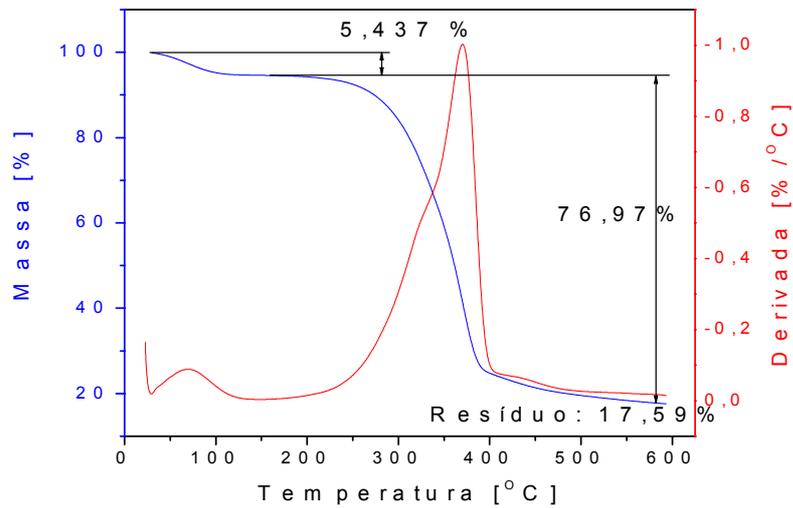


Figura A.20 – Curva TGA para o pó-de-madeira malha 60

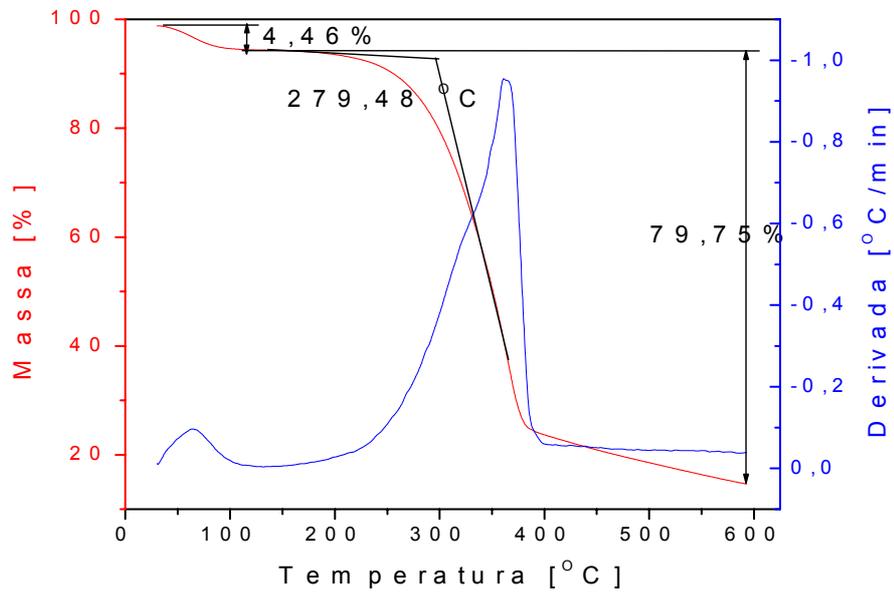


Figura A.21 – Curva TGA para o pó-de-madeira malha 100

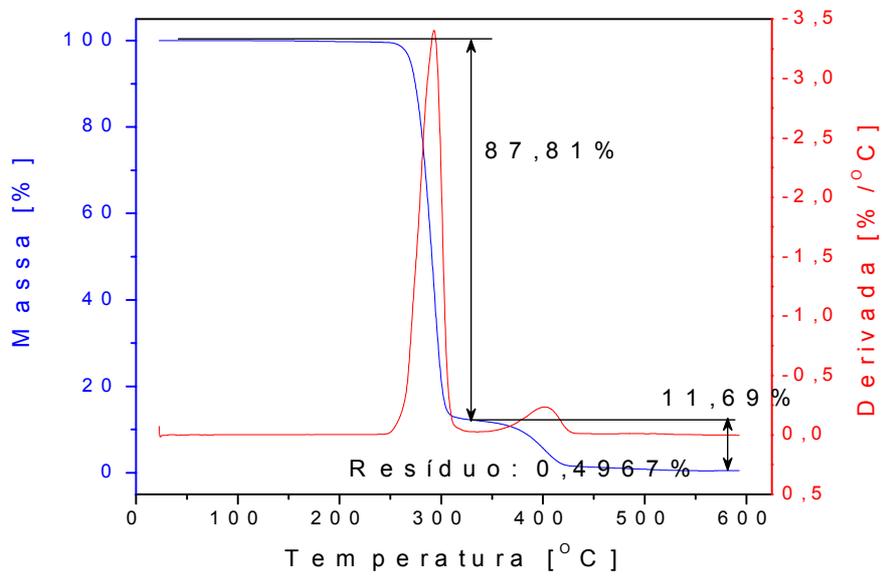


Figura A.22 – Curva TGA para a Blenda PHB/Eastar Bio (90/10)

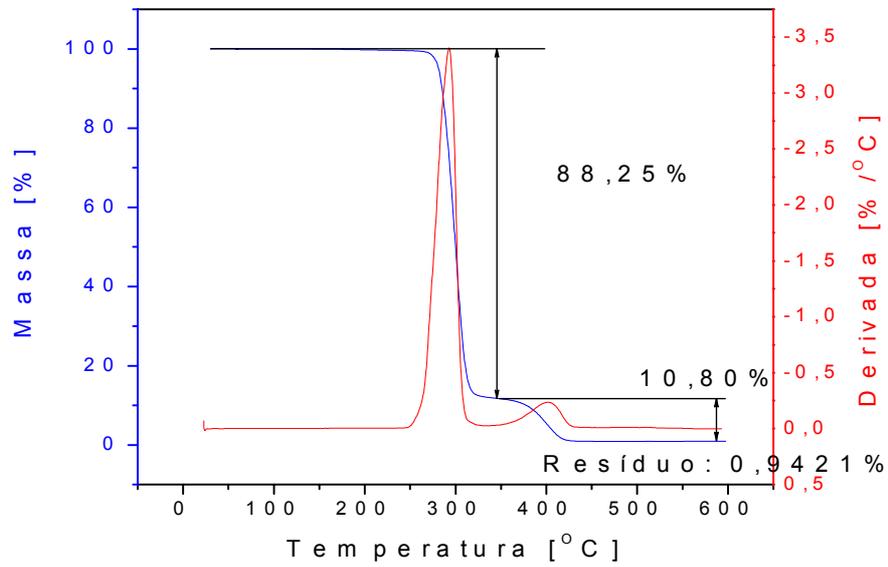


Figura A.23 – Curva TGA para a Blenda PHB/Ecoflex (90/10)

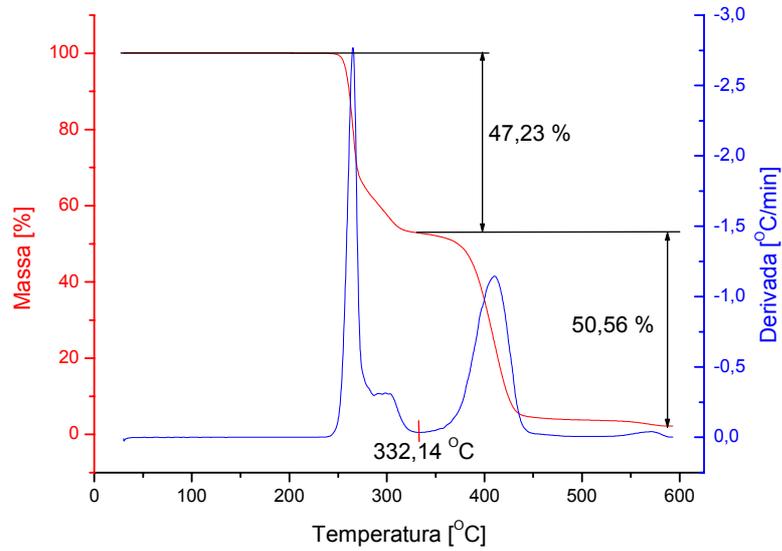


Figura A.24 – Curva TGA para a blenda PHB/Eastar Bio 50/50

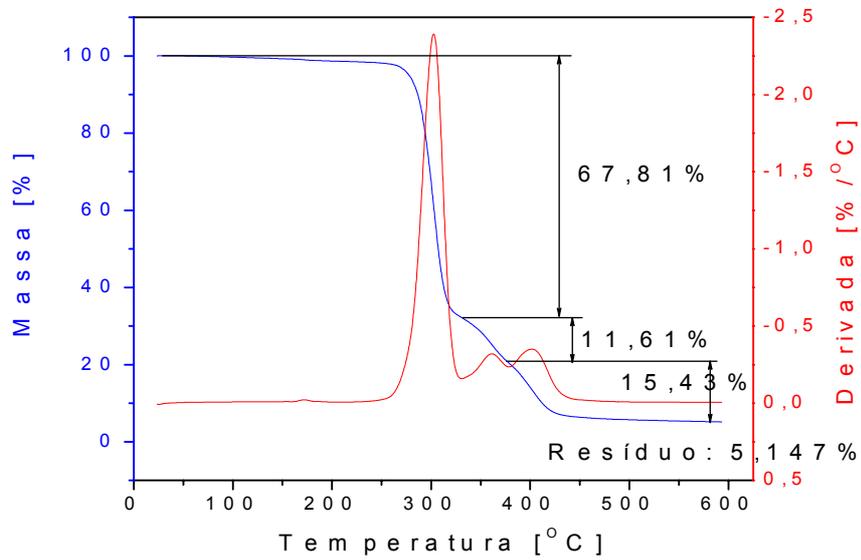


Figura A.25 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex 50/50

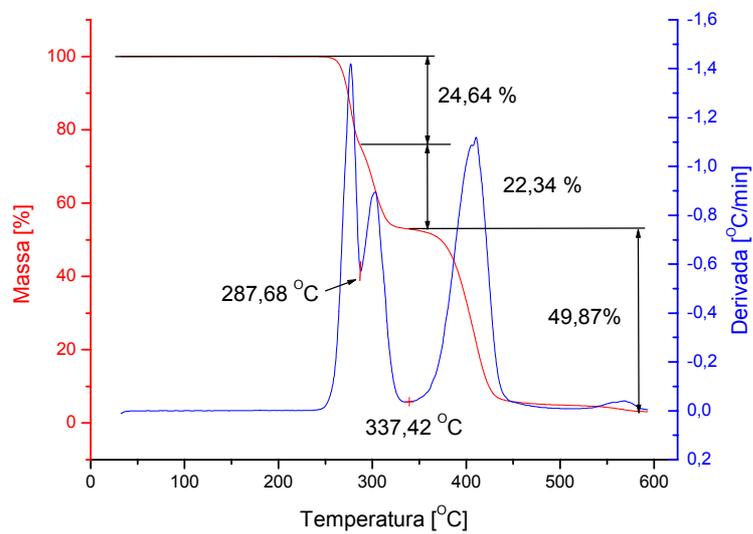


Figura A.26 – Curva TGA para a blenda PHB/Estar Bio (75/25) + 30% de pó-de-madeira 1

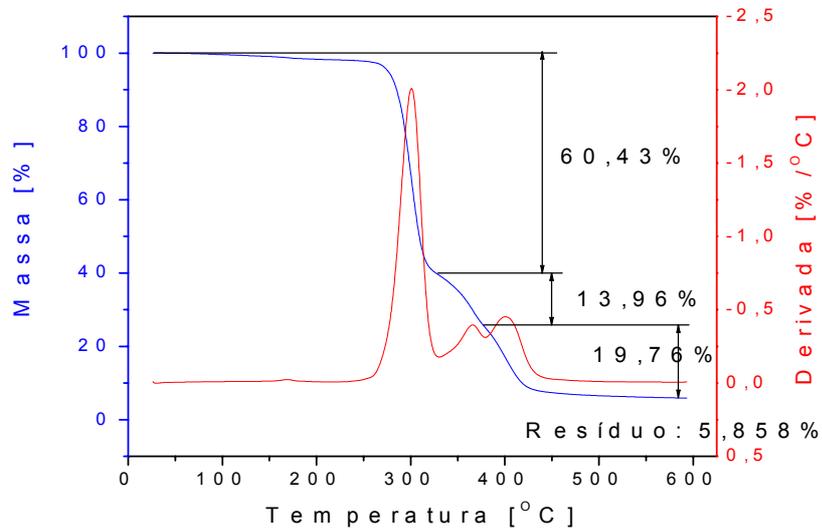


Figura A.27 – Curva TGA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% de pó-de-madeira 2

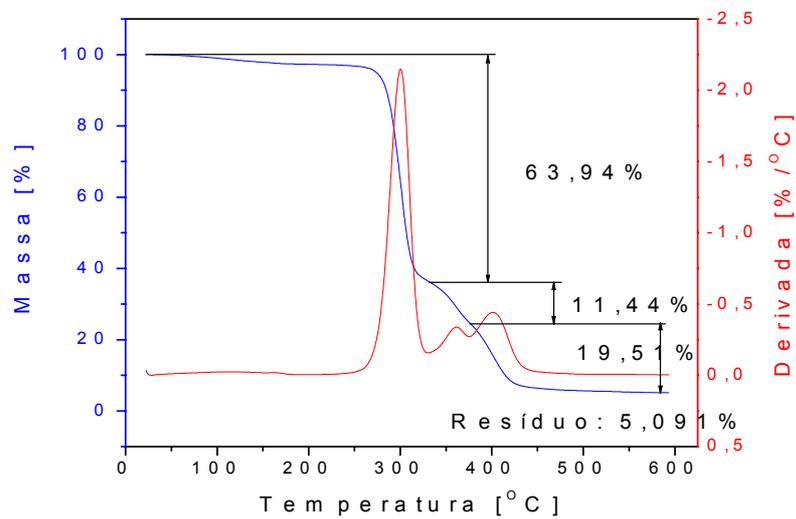


Figura A.28 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó-de-madeira 1

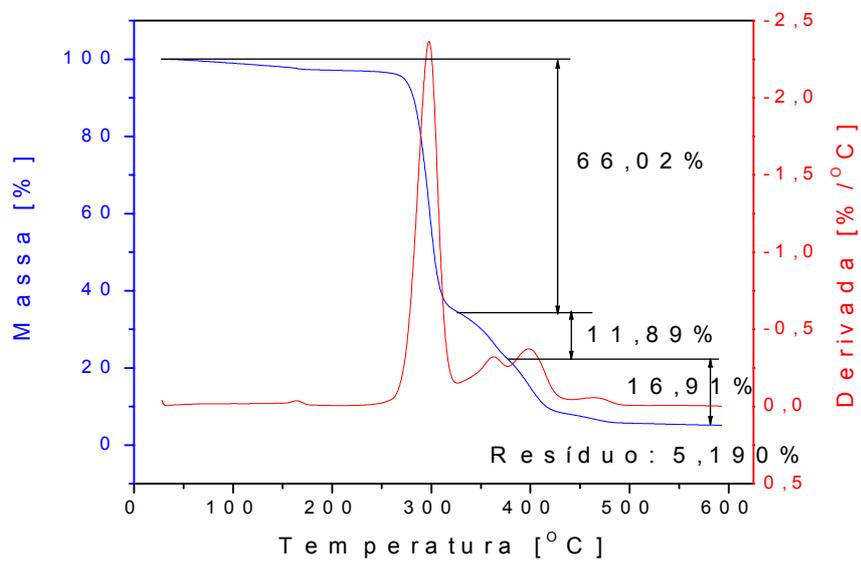
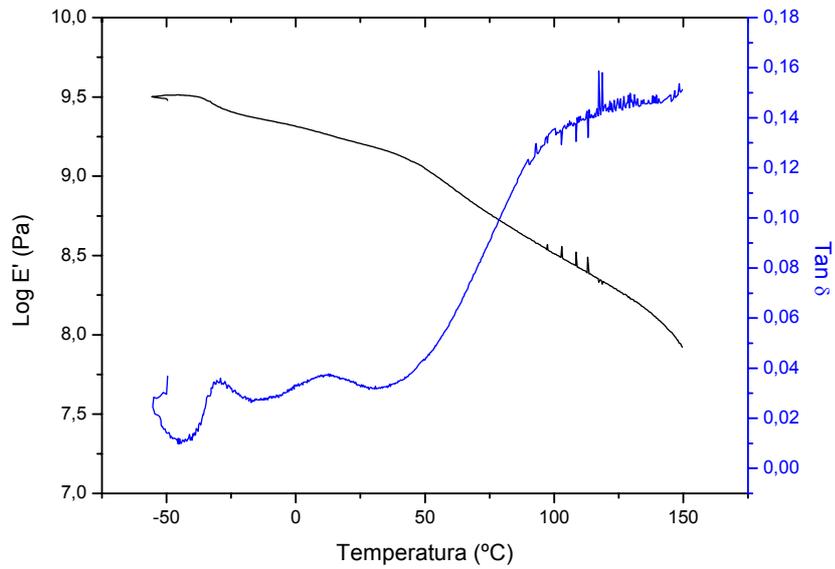
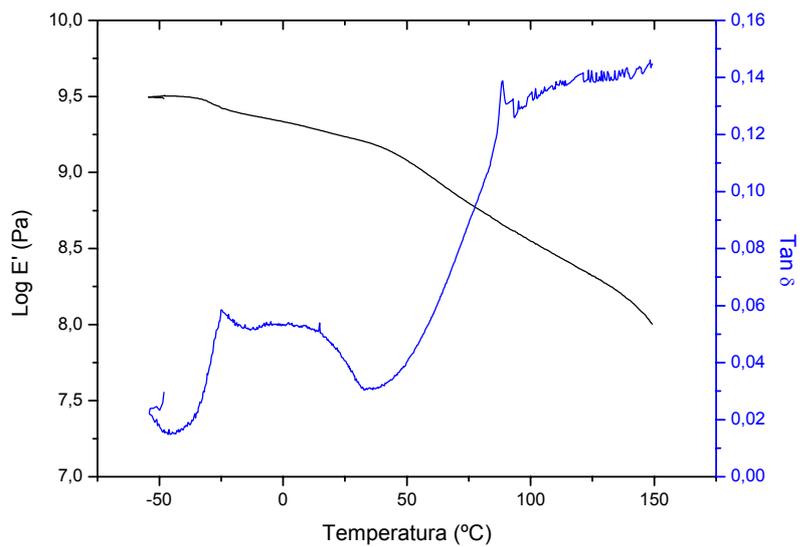


Figura A.29 – Curva TGA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% de pó-de-madeira 2

**ANEXO V – GRÁFICOS DA ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA –
DMTA****Figura A.30 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25)****Figura A.31 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25)**

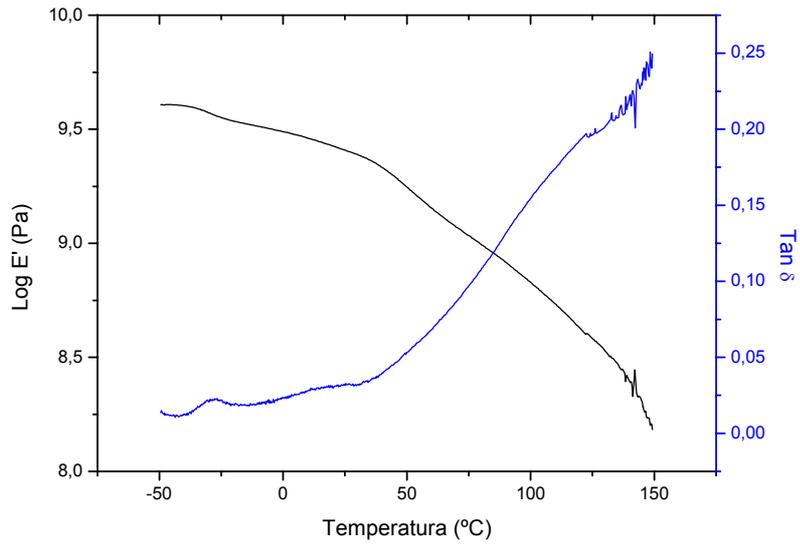


Figura A.32 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 1

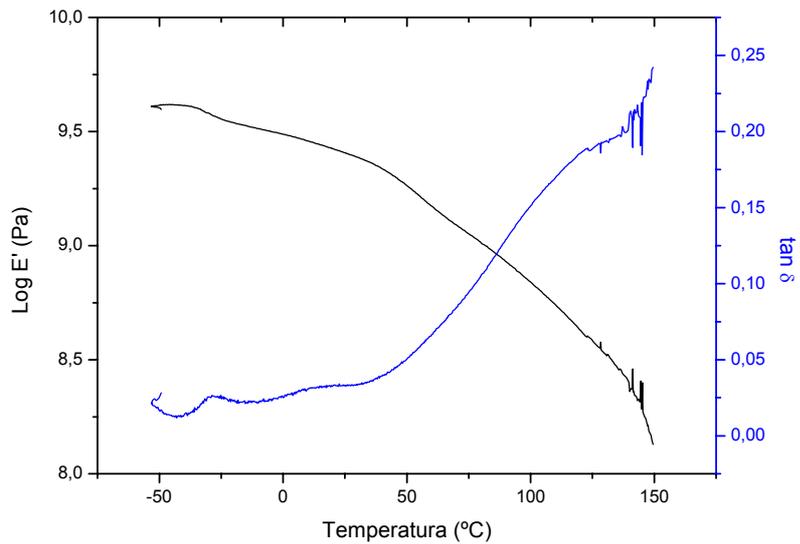


Figura A.33 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Eastar Bio (75/25) + 30% p.d.m. 2

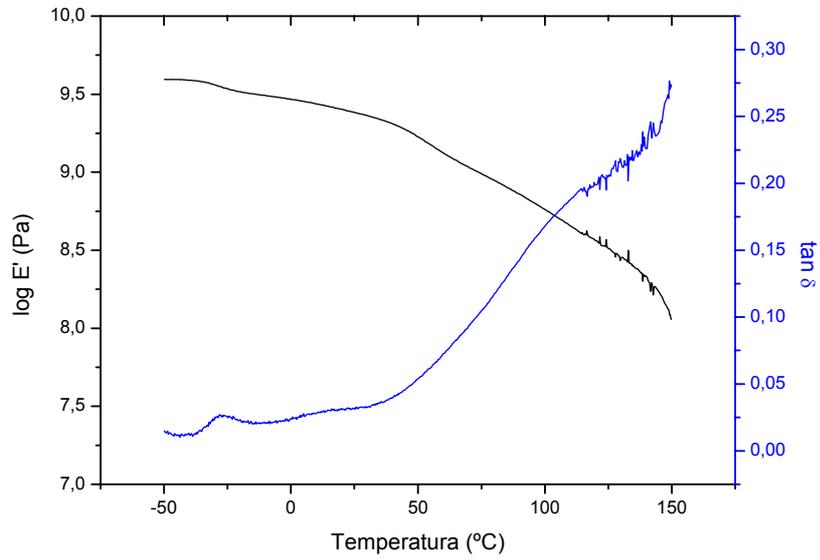


Figura A.34 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 1

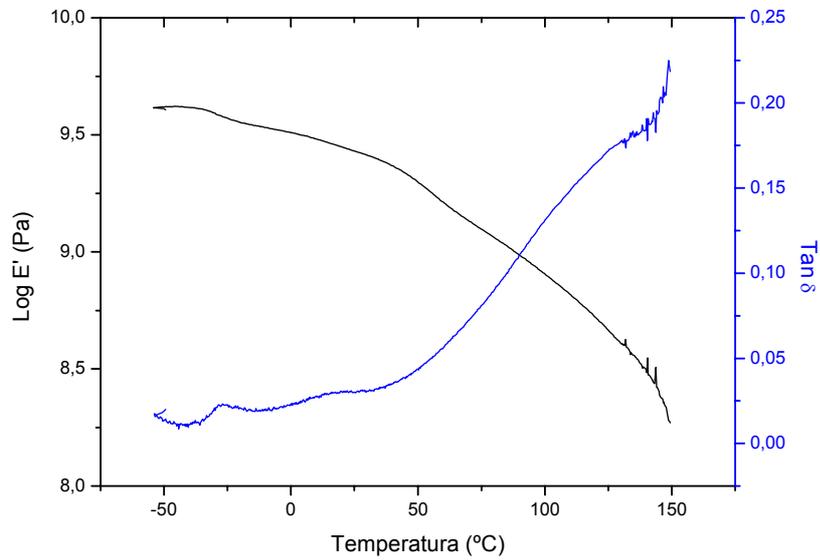


Figura A.35 – Curva de DMTA para a blenda PHB/Ecoflex (75/25) + 30% p.d.m. 2