PATRÍCIA SCHMID CALVÃO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DO POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL P[3HB] E SEU COPOLÍMERO P[3HB-*co*-3HV] COM
ELASTÔMEROS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

**São Paulo
2009**

PATRÍCIA SCHMID CALVÃO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DO POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL P[3HB] E SEU COPOLÍMERO P[3HB-*co*-3HV] COM
ELASTÔMEROS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:

Engenharia de Materiais

Orientador:

Profª. Dra. Nicole Raymonde Demarquette

**São Paulo
2009**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de outubro de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Calvão, Patrícia Schmid

Obtenção e caracterização de misturas do polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-3HV] com elastômeros / P.S. Calvão. – ed.rev. – São Paulo, 2009.

150 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Blendas 2. Biomateriais (Processamento); Elastômeros I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento De Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II. t.

Dedicado,
Aos meus pais, que me ensinaram a crescer
sem precisar passar por cima dos meus valores;
Aos meus irmãos, por estarem sempre ao
meu lado quando precisei.

Agradecimentos

Essa tese é resultado de um trabalho de 5 anos. E esse período foi recheado de momentos maravilhosos, experiências fantásticas, superação de obstáculos, momentos difíceis, fáceis, de alegrias e tristezas... Muitas pessoas estiveram presentes em diversos momentos dessa caminhada e espero nessas poucas linhas agradecer-las de forma tão grandiosa quanto foi a presença dessas pessoas na minha vida.

Inicialmente, gostaria de agradecer imensamente à Professora Nicole Demarquette não só pela orientação do trabalho, mas pela paciência, pelas conversas e pela preocupação com minha formação como pesquisadora e como pessoa.

Je remercie très sincèrement Catherine Gauthier, Jean-Marc Chenal et Jean Yves Cavaille de m'avoir aidé pendant mon stage en France, pour votre soutien et patience. J'ai beaucoup appris à travailler avec vous. Je voudrais aussi remercier tous les membres du groupe MATEIS pour m'avoir accueillie à Lyon.

Agradeço à FAPESP e à CAPES pelo apoio financeiro e às empresas “PHB Industrial” e “DSM Elastômeros” pela doação de material.

Agradeço a todos os amigos do Laboratório de Reologia e Processamento de Materiais Poliméricos (àqueles que passaram pelo laboratório ou que ainda estão nele), com os quais eu tive o prazer de trabalhar. Cada um de vocês foi muito importante nessa minha trajetória e se eu não listo aqui o nome de todos é por medo de ser injusta esquecendo de alguém (e não são poucos!).

Agradeço ainda aos amigos de departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais, amigos da FATEC, amigos que fiz na França, novos amigos de profissão, amigos de academia, balada, viagens etc

A todos vocês presto uma homenagem, citando Vinicius de Moraes em um trecho de sua poesia “amigos”:

“E às vezes, quando os procuro, noto que eles não têm noção de como me são necessários, de como são indispensáveis ao meu equilíbrio vital, porque eles fazem parte do mundo que eu, tremulamente, construí e se tornaram alicerces do meu encanto pela vida”.

Agradeço, por fim, àqueles que são a minha base, o contraponto de minha alma: meus pais, meus irmãos (Cris e Fá) e minha família. Obrigada pela compreensão, sustentação, carinho e amor em todos os momentos. Amo vocês, incondicionalmente.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo com o poliéster biodegradável P[3HB] (poli[R-3-hidroxibutirato]) e seu copolímero P[3HB-*co*-3HV] (poli[R-3-hidroxibutirato-*co*-3-hidroxivalerato]). Esses materiais são conhecidos por seu grande potencial de biodegradabilidade, porém sua utilização pela indústria ainda é limitada em função de seu baixo desempenho mecânico. Visando a tenacificação desses materiais, optou-se por misturá-los com os elastômeros EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno) e PVB (Poli(vinil butiral)). Foram estudados quatro grupos de blendas: P[3HB]/EPDM e P[3HB-*co*-3HV]/EPDM processados em misturadores internos e posteriormente prensadas em filmes; P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB extrudados e posteriormente injetados. As blendas foram obtidas nas concentrações de 10, 20 e 30% em peso de elastômeros.

Inicialmente, estudou-se efeito da incorporação de elastômeros na cristalinidade, estrutura cristalina, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas das matrizes, e o efeito do tipo de processamento utilizado. Observou-se que a adição dos elastômeros às matrizes semi-cristalinas aumentou a nucleação de esferulitos, resultando em um aumento da cristalinidade das mesmas. O PVB apresentou um efeito plastificante na estrutura do PHB. Os filmes apresentaram uma degradação térmica maior que as amostras injetadas, resultando em uma cristalização mais lenta e um grau de cristalinidade maior. Em um outro estudo, avaliou-se a morfologia, tensão interfacial, comportamento reológico, propriedades mecânicas e a biodegradabilidade das amostras estudadas. Foi observada uma morfologia de dispersão de gotas para todas as misturas, exceto para a mistura P[3HB]/EPDM obtida por injeção que apresentou um certo grau de co-continuidade. No caso das misturas injetadas foi visto que o fator que parece influenciar mais fortemente em sua morfologia final são as razões de viscosidade observadas entre a matriz e a fase dispersa das mesmas. A adição de elastômeros aumentou a resistência ao impacto do P[3HB], principalmente no caso da mistura P[3HB]/EPDM, o que pode estar relacionado à morfologia co-contínua observada nesta blenda. A incorporação dos elastômeros resultou em uma redução do módulo de elasticidade e da resistência à tração do P[3HB], e aumento do alongamento, principalmente no caso da mistura com PVB. Foi visto que a biodegradação do P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] aumentou com a adição de elastômeros, devido à morfologia de dispersão e a diminuição do tamanho dos esferulitos que aumentam a área interfacial para a ação das enzimas, facilitando a biodegradação.

ABSTRACT

In this work a study with the biodegradable polyester P[3HB] (poly[R-3-hydroxybutyrate]) and its copolymer P[3HB-*co*-3HV] (poly[R-3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate]) was conducted. These materials are known for their high biodegradability but their use is still limited because of their poor mechanical properties. In order to improve these properties it was chosen to blend these biodegradable polymers with EPDM (Ethylene propylene diene monomer) and PVB (Polyvinyl butyral). Four groups of blends were obtained: P[3HB]/EPDM and P[3HB-*co*-3HV]/EPDM blends were prepared using an internal mixer and then compressed molded; P[3HB]/PVB and P[3HB]/EPDM blends were prepared using an extruder and further injected. The blend concentrations ranged from 10 to 30 wt. % of the rubbery phase.

Initially, the effect of rubber type on the crystallinity, the crystalline structure, thermal and dynamic-mechanical properties of the matrices and the effect of processing method to obtain the blends were investigated. The addition of elastomers on P[3HB] (and P[3HB-*co*-3HV]) increases the nucleation, resulting in an increase of matrix crystallinity. PVB showed a plasticizing effect on the P[3HB] structure. Film samples showed a higher thermal degradation than injected ones, resulting in a slower crystallization and higher crystallinity. The morphology, interfacial tension, rheological behavior, mechanical properties (tensile and impact) and biodegradability of samples were also studied. A droplet dispersion morphology type was obtained for all the blends except for P[3HB]/EPDM injected samples which presented some extent of degree of continuity. The experimental results indicated that the final morphology observed for the blends was controlled by the viscosity ratio between the matrix and dispersed phase. Elastomer addition increased P[3HB] impact strength mainly for P[3HB]/EPDM blends, probably due to its co-continuous morphology. Moreover, elastomer incorporation resulted in a decrease of P[3HB] elastic moduli and tensile strength and increase of elongation of break, mainly for P[3HB]/PVB blends. It was observed that P[3HB] and P[3HB-*co*-3HV] biodegradation increased with elastomer addition due to the droplet dispersion morphology and decrease of spherulites size which causes an increase of interfacial area for enzymes, facilitating biodegradation.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, une étude avec le polyester biodégradable P[3HB] (poly[R-3-hydroxybutyrate]) et son copolymère P[3HB-co-3HV] (poly[R-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate]) a été menée. Ces matériaux sont connus pour leur grand potentiel de biodégradation, mais leur utilisation par l'industrie est encore limitée en raison de leur faible performance mécanique. Afin d'améliorer ces propriétés, nous avons choisi de mélanger ces polymères biodégradables avec un EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) et un PVB (poly(vinyle butyrale)). Quatre groupes de mélanges ont été obtenus: les mélanges P[3HB]/EPDM et P[3HB-co-3HV]/EPDM ont été préparés en utilisant un mixeur interne puis par pressage à chaud nous obtenons des films; et les mélanges P[3HB]/PVB et P[3HB]/EPDM ont été préparés en utilisant une extrudeuse puis mis en forme par injection. Les mélanges ont été réalisés avec des taux massiques de 10, 20 et 30% d'élastomère.

Tout d'abord, l'effet de l'incorporation des élastomères sur, la cristallinité et la microstructure du P[3HB], les propriétés thermo-mécaniques des mélanges ainsi que l'influence de la méthode de mise en œuvre ont été étudiées. L'ajout d'élastomères sur le P[3HB] (et P[3HB-co-3HV]) peut favoriser la nucléation, et il en résulte également une augmentation de la cristallinité de la matrice. Le PVB a montré un effet de plastification sur la structure du P[3HB]. Ensuite, la morphologie, la tension interfaciale, le comportement rhéologique, les propriétés mécaniques et la biodégradabilité des échantillons ont été analysés. Une morphologie du type dispersion de gouttelettes a été obtenue pour tous les mélanges, sauf pour le P[3HB]/EPDM injecté qui a montré un degré de co-continuité. Pour les mélanges injectés, les résultats indiquent que la morphologie finale est influencée fortement par les valeurs intrinsèques de viscosité de la matrice et de la phase dispersée. L'ajout d'élastomères a augmenté la résistance à l'impact du P[3HB], en particulier dans le cas du mélange P[3HB]/EPDM, ce qui peut être liée à la morphologie co-continue observée dans ce cas. L'incorporation des élastomères a entraîné une réduction du module d'élasticité et de la résistance à la traction par rapport au P[3HB] seul, toutefois l'allongement à la rupture augmente en particulier dans le cas de mélange avec PVB. La biodégradation du P[3HB] et P[3HB-co-3HV] s'est accélérée avec l'ajout d'élastomères en raison de la morphologie du type dispersion de gouttelettes des mélanges et de la diminution de la taille des spherulites qui ont provoqué une augmentation de la zone interfaciale pour l'action des enzymes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Composição do Lixo (em peso) Urbano no Brasil.....	1
Figura 2.1. Microscopia eletrônica de varredura da célula de uma bactéria metanotrófica contendo grânulos de P[3HB].....	7
Figura 2.2. Esquema do mecanismo de biodegradação de polímeros biodegradáveis ^[43]	14
Figura 2.3. Micrografia eletrônica de varredura de filmes de P[3HB-co-3HV] antes (a) e após (b) biodegradação em solo por 120 dias	15
Figura 3.1. Esquema do processo de extrusão.....	22
Figura 3.2. Esquema dos moldes de impacto de tração utilizados, exemplificando a direção do escoamento e corpo de prova utilizado	25
Figura 4.1. Diagrama esquemático dos cristais lamelares poliméricos formado pelos arranjos de moléculas intercalados pela fase amorfa.....	27
Figura 4.2. Diagrama esquemático do crescimento de esferulitos com nucleação homogênea (a) e (b) heterogênea	28
Figura 4.3. Procedimento do ensaio de DSC utilizado (P[3HB] injetado).....	38
Figura 4.4. Distribuição de massa molar obtida por GPC do P[3HB] processado à 170°C, 40 rpm e 15 min.	40
Figura 4.5 Imagem de SAXS (a) e correção de Lorentz (b) do filme de P[3HB]	41
Figura 4.6. Curva de WAXS típica para P[3HB] (filme prensado).....	42
Figura 4.7. Curvas do primeiro e segundo aquecimento dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV]	44
Figura 4.8. Grau de cristalinidade relativa em função da temperatura para os filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV]	46
Figura 4.9. Curvas de WAXS do P[3HB] (a) e P[3HB-co-3HV] (b) em diferentes temperaturas antes e após o resfriamento	47
Figura 4.10. Imagens de WAXS para o P[3HB-co-3HV] antes e após o resfriamento.....	48
Figura 4.11. Grau de cristalinidade relativa do P[3HB] na forma de filme e injetado.....	51
Figura 4.12. Curvas de GPC do P[3HB] virgem e do P[3HB] processado (filmes e injetados)	51
Figura 4.13. Imagens de WAXS nas três direções de aquisição para as amostras de P[3HB] injetado.....	52
Figura 4.14. Morfologia dos filmes P[3HB]/EPDM (a-c) e P[3HB-co-3HV] (d-f) em diferentes composições	54
Figura 4.15. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/EPDM (a) e P[3HB]/PVB (b) na composição 80/20.....	54
Figura 4.16. Imagens de WAXS das amostras injetadas de P[3HB] (a) e das blendas P[3HB]/EPDM (b) e P[3HB]/PVB (c) na composição 80/20.....	55
Figura 4.17. Curvas de WAXS das amostras injetadas de P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM (a) e P[3HB]/PVB (b) em diferentes concentrações.....	56
Figura 4.18. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada do P[3HB] (a) e P[3HB-co-3HV] (c) filmes e suas blendas com 30% de EPDM: (b) P[3HB]/EPDM e P[3HB-co-3HV]/EPDM.....	58
Figura 4.19. Grau de cristalinidade relativa do P[3HB]/EPDM em diferentes concentrações em função da temperatura para os filmes e amostras injetadas	59
Figura 4.20. Curvas do módulo de armazenamento (G') (a) e perda (G'') (b) em função da temperatura para o P[3HB] e suas blendas com PVB em diferentes composições.....	61
Figura 4.21. Curvas do módulo de armazenamento (G') (a) e perda (G'') (b) em função da temperatura para o P[3HB] e suas blendas com EPDM em diferentes composições.....	62
Figura 5.1. Esquema apresentando os fatores que influem nas propriedades finais de uma mistura polimérica.....	67
Figura 5.2 Esquema descrevendo a evolução da morfologia de blendas durante o processamento de dois polímeros imiscíveis em um mixer, onde assume-se que o ponto de fusão do polímero A é menor que o de B.....	68
Figura 5.3. Representação esquemática dos principais mecanismos de tenacificação observados em uma mistura polímero-borracha.	70

Figura 5.4. Representação esquemática do valor da distância interpartículas (DI) (entre duas partículas de elastômeros de diâmetro d).....	71
Figura 5.5. Morfologia de misturas PMMA/PS (a) e PMMA/PP (b) na composição 80/20 ^[123]	75
Figura 5.6. Número de Weber em função da razão de viscosidade para uma suspensão de dois fluidos newtonianos.....	76
Figura 5.7. Amostras injetadas (a) e filmes (b) submetidos aos ensaios de biodegradação em solo. Exemplo dos filmes colocados em bandejas (c) antes de serem cobertos por uma camada de solo.	80
Figura 5.8. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/EPDM em diferentes composições.....	81
Figura 5.9. Índice de continuidade do EPDM e PVB em função da porcentagem de fase dispersa nas blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB.....	82
Figura 5.10. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/PVB e suas respectivas quantificações do tamanho da fase dispersa em diferentes composições.....	83
Figura 5.11. Viscosidade complexa em função da frequência para as fases puras P[3HB], EPDM e PVB.....	89
Figura 5.12. Resultados dos ensaios de tração: resistência a tração na ruptura (a); módulo de elasticidade (b); alongamento na ruptura (c) e alongamento na ruptura em função da cristalinidade (d) para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes concentrações	93
Figura 5.13. Superfície de fratura (ensaio de tração) do P[3HB] puro.	95
Figura 5.14. Superfícies de fratura (ensaio de tração) para a blenda P[3HB]/EPDM (a e b) e P[3HB]/PVB (c e d) na composição 70/30	96
Figura 5.15. Representação esquemática da diferença do mecanismo de fratura ao impacto de acordo com a morfologia	97
Figura 5.16. Superfície de fratura (ensaio de impacto) do P[3HB] – amostra não-entalhada.....	98
Figura 5.17. Superfícies de fratura (ensaio de impacto) para a blenda P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições – amostras não-entalhadas	99
Figura 5.18. Perda de massa em função do tempo durante ensaios de biodegradação para os filmes de P[3HB]/EPDM (a), P[3HB-co-3HV]/EPDM (b) em diferentes concentrações.	101
Figura 5.19. Perda de massa em função do tempo durante ensaios de biodegradação para as amostras injetadas de PHB/EPDM (a) e PHB/PVB (b) em diferentes concentrações.	101
Figura 5.20. Imagens de MEV da superfície dos filmes de P[3HB] e suas blendas com EPDM antes e após 75 dias de biodegradação em solo.	103
Figura 5.21. Imagens de MEV da superfície dos filmes de P[3HB-co-3HV] e suas blendas com EPDM antes e após 75 dias de biodegradação em solo.....	104
Figura 5.22. Comparação entre a (a) morfologia de esferulitos obtida por MO à temperatura ambiente do filme de P[3HB] e a (b) superfície do mesmo biodegradada após 75 dias (MEV).	105
Figura 5.23. Imagens de MEV da superfície das amostras injetadas de P[3HB] e suas blendas com 10 e 30% em massa de EPDM e PVB antes e após 75 dias de biodegradação em solo.	106
Figura 5.24. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] suas blendas com diferentes concentrações de EPDM (Imagens do material a 5 min na temperatura de 50°C após a fusão a 195°C).....	110
Figura 5.25. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada do P[3HB] injetado e suas blendas com diferentes concentrações de EPDM (Imagens do material a 5 min na temperatura de 50°C após a fusão a 195°C).....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades do P[3HB] comparado às do PP.	10
Tabela 2.2. Propriedades físicas do P[3HB] e P[3HB-co-3HV]	10
Tabela 3.1 Propriedades Físicas do P[3HB] utilizado neste trabalho.....	19
Tabela 3.2 Temperaturas nas zonas de aquecimento da extrusora	23
Tabela 3.3 Velocidades utilizadas durante o processamento na extrusora.....	23
Tabela 3.4. Perfil de temperatura utilizado na injeção	24
Tabela 3.5. Condições de Injeção utilizadas.....	24
Tabela 4.1. Principais estudos de polímeros biodegradáveis naturais incorporados ao P[3HB]	31
Tabela 4.2. Principais estudos de polímeros biodegradáveis sintéticos adicionados ao P[3HB]	32
Tabela 4.3. Misturas de P[3HB] com um polímero não biodegradável	34
Tabela 4.4. Propriedades térmicas das amostras de P[3HB] e P[3HB-co-3HV].....	45
Tabela 4.5. Valores de FWHM, Período longo (L) e dimensões características na direção perpendicular aos planos cristalográficos 020 e 110 (L_{020} and L_{110}) para os filmes (*) e amostras injetadas (**)	49
Tabela 4.6. Valores dos diâmetros numéricos obtidos para as misturas de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] com diferentes concentrações de EPDM.....	53
Tabela 4.7. Propriedades térmicas das amostras de P[3HB]/EPDM, P[3HB-co-3HV]/EPDM e P[3HB]/PVB	57
Tabela 5.1. Valores dos diâmetros volumétricos (D_v), numéricos (D_n) e polidispersidade (D_v/D_n) e fração volumétrica (ϕ) das gotas de PVB para a blenda P[3HB]/PVB em diferentes composições e as respectivas distâncias interpartículas (τ).....	84
Tabela 5.2. Valores da contribuição dos grupos presentes na estrutura do P[3HB], EPDM e PVB	87
Tabela 5.3. Valores das densidades (ρ) e dos parâmetros de solubilidade (δ) para o P[3HB], EPDM e PVB.	88
Tabela 5.4. Valores densidade do monômero (ρ_0), parâmetro de interação (χ) e da tensão interfacial (γ) calculados para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB	88
Tabela 5.5. Propriedades mecânicas de tração e impacto do P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições e grau de cristalização (w_c) obtido a partir do primeiro aquecimento (Run I).....	92
Tabela 5.6. Valores do grau de cristalização (w_c) do P[3HB] obtido a partir do primeiro aquecimento (Run I) para os filmes e as amostras injetadas	108

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
RÉSUMÉ	V
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
SUMÁRIO	IX
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. GENERALIDADES	1
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. INTRODUÇÃO	5
2.2. BIOPOLÍMEROS E PLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS	5
2.3. P[3HB] (POLI(HIDROXIBUTIRATO)) E P[3HB-CO-3HV] (POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO))	6
a) Histórico	6
b) Síntese	8
c) Propriedades	9
Morfologia	11
Degradação	12
Degradação térmica	12
Biodegradação	13
d) Aplicações e tendência de mercado	15
2.4. BORRACHAS	16
2.4.1. EPDM (Terpolímero de etileno-propileno-dieno)	16
2.4.2. PVB (Poli(vinil butiral))	17
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E PROCESSAMENTO	19
3.1. INTRODUÇÃO	19
3.2. MATERIAIS	19
3.2.1. Poli-hidroxibutirato (P[3HB]) e Poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (P[3HB-co-3HV])	19
3.2.2. Elastômeros	20
3.3. PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	20
3.3.1. Processamento no Mixer	20
3.3.2. Processamento por extrusão	21
3.3.3. Moldagem por Injeção	23
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
CAPÍTULO 4 – ESTUDO DA MORFOLOGIA, CRISTALIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE P[3HB]	26
4.1. INTRODUÇÃO	26
4.2. CRISTALIZAÇÃO	26

4.3. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	28
4.4. CASO PARTICULAR - P[3HB].....	29
4.5. CRISTALIZAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS E MISTURAS COM P[3HB].....	30
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	37
<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	37
<i>Microscopia Óptica com Luz polarizada (MO)</i>	39
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	40
<i>Cromatografia de permeação em Gel (GPC)</i>	40
<i>Espalhamento de raios X de alto e baixo ângulos (WAXS e SAXS)</i>	41
<i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i>	43
4.7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
a) <i>Caracterização das matrizes puras: P[3HB] e P[3HB-co-3HV]</i>	44
b) <i>Efeito do processamento: amostras injetadas e filmes</i>	49
c) <i>Influência da incorporação de elastômeros</i>	53
4.8. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	63
CAPÍTULO 5 – ESTUDO DA MORFOLOGIA, REOLOGIA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIODEGRADAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE P[3HB]	64
5.1. INTRODUÇÃO	64
5.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	64
5.2.1. <i>Misturas de P[3HB]</i>	64
5.2.2. <i>Misturas (Blendas) Poliméricas</i>	65
a) <i>Importância e Generalidades</i>	65
b) <i>Morfologia de Blendas Poliméricas</i>	67
i) <i>Generalidades</i>	67
ii) <i>Influência da morfologia nas propriedades de engenharia</i>	69
iii) <i>Fatores que afetam a morfologia de blendas</i>	73
a) <i>Tensão Interfacial</i>	73
b) <i>Reologia</i>	75
5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	77
5.3.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	77
5.3.2. <i>Microscopia Óptica com Luz polarizada (MO)</i>	77
5.3.2. <i>Método de extração por Solvente</i>	77
5.3.4. <i>Ensaio de Impacto</i>	78
5.3.5. <i>Ensaio de Tração</i>	78
5.3.6. <i>Ensaio de Biodegradação</i>	79
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
a) <i>Análise Morfológica</i>	81
b) <i>Estudo da Tensão Interfacial</i>	84
c) <i>Comportamento reológico</i>	89
d) <i>Propriedades Mecânicas</i>	91
e) <i>Ensaio de biodegradação</i>	100
<i>Perda de massa das amostras</i>	100
<i>Discussão dos Resultados de Biodegradação</i>	107
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
<i>Estudo da Cristalização do P[3HB]</i>	113
<i>Estudo da Morfologia, Tensão Interfacial, Propriedades mecânicas e Biodegradação</i>	114
6.2. CONCLUSÃO	115
6.3. CONTRIBUIÇÕES PARA O CONHECIMENTO	116
6.4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS	117
ANEXO A	131
ANEXO B	135

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

No mundo todo é cada vez maior a preocupação com a destinação dada a resíduos sólidos urbanos. Durante os últimos 30 anos, não se desenvolveram novas tecnologias para o tratamento desses resíduos, sendo que as soluções mais comumente adotadas são o aterramento, incineração, reciclagem ou compostagem ^[1]. O aterramento é um dos métodos mais baratos de disposição de resíduos, e o mais utilizado no mundo todo. Por outro lado, sua adoção gera muitos impactos ambientais se não for devidamente controlado. No Brasil, aproximadamente 21% de todo o lixo produzido ainda é disposto em lixões (ou vazadouros) à céu aberto ^[1], constituindo um sério problema de saúde pública, além de poluição de lençóis freáticos.

Segundo a CETESB ^[2] o estado de São Paulo produz atualmente aproximadamente 28 mil toneladas diárias de lixo urbano. A figura 1 apresenta um esquema da composição do lixo municipal, segundo uma pesquisa feita pelo CEMPRE (Compromisso Empresarial para reciclagem) e IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) em 1995 ^[3]. Pode-se observar que os materiais plásticos, cujo tempo de decomposição no meio ambiente é de aproximadamente 450 anos, representaram 6% em peso do total de lixo produzido, constituindo aproximadamente 12,5% do total de material disposto, desconsiderando a matéria orgânica que é facilmente degradada. Se esse mesmo estudo da composição fosse considerado em volume de material, a quantidade de matéria plástica seria ainda maior.

Figura 1.1. Composição do Lixo (em peso) Urbano no Brasil

O mercado mundial de resinas termoplásticas, especialmente poliolefinas, poliestireno e poli(cloreto de vinila) tem apresentado aumento significativo nos últimos anos e estimativas indicam que a demanda por materiais plásticos tende a crescer ainda mais ^[4]. No Brasil, investimentos maciços têm sido feitos em projetos petroquímicos por grandes empresas como, por exemplo, a Braskem, Polibrasil, Rhodia e Solvay, entre outras. Esse crescimento da indústria de polímeros reflete diretamente no aumento do descarte desse tipo de material, agravando o problema do lixo urbano.

A preocupação com o meio ambiente e sustentabilidade é crescente no mundo todo. Cada vez mais governos e indústrias se preocupam e incentivam atividades visando o desenvolvimento sustentável. O conceito de desenvolvimento sustentável foi implementado definitivamente na Eco-92 (Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento) na cidade do Rio de Janeiro, e é definido como: “*desenvolvimento capaz de atender às necessidades da geração atual, sem comprometer as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro*” ^[5]. Nesse âmbito, o desenvolvimento de polímeros advindos de fontes renováveis e que tenham a capacidade de se degradar na natureza (biodegradáveis) é de grande importância. Um polímero é considerado biodegradável quando pode ser degradado na natureza sob a ação de microorganismos como algas, fungos e bactérias, dentro de determinadas condições específicas do ambiente como temperatura, pH, etc ^[6].

Um grupo de polímeros que têm despertado interesse de acadêmicos e industriais por sua excelente biodegradabilidade e pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis são os poli(hidroxialcanoatos) (PHA) ^[7]. Esses materiais são um tipo especial de poliésteres biossintetizados por diversos tipos de bactérias a partir de açúcares e outras fontes de carbono com características físicas muito próximas às dos polímeros sintéticos ^[8-10]. Dentre os PHAs, destacam-se o poli[R-3-hidroxibutirato] (P[3HB]) e seu copolímero poli[3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato] (P[3HB-co-3HV]) por suas excelentes propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade^[11]. Assim, PHAs seriam excelentes substitutos dos plásticos convencionais em aplicações de descartabilidade muito rápida, pois poderiam ser depositados em aterros sanitários, sem impedir a decomposição de outros materiais constituintes do lixo.

Apesar de todas as suas vantagens, as aplicações do P[3HB] são restritas devido aos problemas relacionados a dificuldades no seu processamento mecânico (degradação térmica em temperaturas próximas à temperatura de fusão), alta fragilidade e alto custo de produção. Para resolver estes problemas duas soluções têm sido adotadas no caso deste material:

- Síntese do copolímero de P[3HB] (P[3HB-co-3HV]), que apresenta propriedades mecânicas e térmicas mais interessantes que o homopolímero através da incorporação de uma unidade flexível na cadeia principal do polímero, diminuindo a temperatura de fusão. Apesar de melhorar as propriedades finais do material, esta solução ainda apresenta um alto custo de produção;
- Obtenção de misturas poliméricas contendo P[3HB].

Dentre os métodos de preparação utilizados para a obtenção de misturas de P[3HB] estão a preparação por solução, e a mistura mecânica no estado fundido. O método mais estudado na literatura para a composição das blendas é por solução, através da dissolução dos dois polímeros e posterior evaporação do solvente (em geral é utilizado o clorofórmio). No entanto, essa forma de preparação de misturas é inviável do ponto de vista econômico e industrial, além de gerar o problema do descarte de resíduos tóxicos (solvente) no meio ambiente.

Neste trabalho, optou-se por estudar a mistura de P[3HB] com uma borracha utilizando o processamento termo-mecânico (através de um mixer ou uma extrusora). A borracha surge como uma ótima opção para tenacificar o P[3HB], dadas às suas excelentes propriedades, tais como elevada resistência à tração e ao rasgamento ^[12]. Espera-se assim obter um produto final com boas propriedades, baixo custo e degradabilidade, para que possa vir a substituir outros tipos de polímeros sintéticos.

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Estudo do P[3HB] e P[3HB-co-3HV] submetidos ao processamento termo-mecânico utilizando um misturador interno (mixer) seguido de prensagem na forma de filme. Estudo da cristalização, morfologia e propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos materiais. Efeito da incorporação de EPDM nas propriedades desses dois materiais.
- Estudo da possibilidade de realizar o processamento do P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB na extrusora seguido de injeção em corpos de prova com o objetivo de obter um produto final com boas propriedades mecânicas, baixo

custo e degradabilidade, para que possa vir a substituir outros tipos de polímeros sintéticos. Avaliação da relação entre morfologia, reologia, propriedades termomecânicas e biodegradabilidade do P[3HB] e das blendas.

1.3. Organização da Tese

Após esta introdução, será apresentada a revisão bibliográfica no Capítulo 2, abordando brevemente os temas mais relevantes do projeto, como detalhes sobre o P[3HB]: sua síntese, principais propriedades e avanços obtidos no estudo deste material. O Capítulo 3 apresenta os materiais e detalhes do processamento e obtenção das blendas. Os métodos de caracterização utilizados nesse trabalho foram divididos de acordo com sua utilização dentro dos temas dos Capítulos 4 e 5, e estarão descritos nos respectivos capítulos. O Capítulo 4 abordará o estudo de cristalinidade e propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas, dos materiais adotados neste trabalho. Esse capítulo 4 inicia-se com uma revisão bibliográfica desses temas pertinentes, e em seguida serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para o estudo. Ao final do capítulo serão apresentados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. No capítulo 5, que tratará do tema de blendas e tenacificação do P[3HB], a mesma estrutura será adotada: após uma revisão bibliográfica sobre o tema, serão apresentados os métodos de análise dos materiais, seguidos dos resultados e discussão. A conclusão e sugestões para trabalhos futuros estão mostradas no Capítulo 6. No capítulo 7 estão listadas as referências utilizadas no trabalho.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos sobre polímeros biodegradáveis. Será dado enfoque ao poliéster biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-3HV], com um breve resumo sobre sua forma de obtenção a partir da sua biosíntese por bactérias. O capítulo também apresenta as propriedades mais importantes do P[3HB] que têm sido de interesse de pesquisadores e do setor industrial, e os principais avanços e aplicações encontradas para esse material com algumas projeções para o futuro da sua utilização. Uma vez que um dos objetivos do trabalho é a incorporação de EPDM e PVB ao P[3HB], uma breve revisão sobre esses dois elastômeros será apresentada neste capítulo.

2.2. Biopolímeros e Plásticos Biodegradáveis

A grande maioria dos plásticos utilizados comercialmente provém de polímeros sintéticos derivados do petróleo, ou seja, uma fonte não-renovável. No entanto, existe também a ocorrência de polímeros na natureza, produzidos por plantas, animais e microorganismos (fontes renováveis). Esses materiais são chamados de polímeros biológicos ou **biopolímeros**. Como exemplo de biopolímeros comumente usados pode-se citar celulose, amido, quitina, etc. Os biopolímeros são considerados materiais naturalmente **biodegradáveis**. Essa facilidade na decomposição desses polímeros reside no fato de que esses materiais apresentam, em sua maioria, uma estrutura química formada por átomos de oxigênio e nitrogênio. Diferentemente, as ligações carbono-carbono predominantes nos polímeros sintéticos dificultam a biodegradação desses materiais ^[6].

Existe um interesse crescente no estudo de materiais biodegradáveis (advindos de fontes renováveis ou não) que possam ser utilizados em produtos de vida útil curta, visando diminuir o impacto ambiental. Ainda não existe um consenso sobre sua definição, mas segundo a ASTM, plásticos biodegradáveis são: “plásticos desenvolvidos para sofrer uma mudança significativa em sua estrutura química quando submetido à condições específicas do meio

ambiente resultando em perdas de algumas propriedades”^[5]. A biodegradação é resultante de uma ação de microorganismos como bactérias, fungos e algas.

Embora um material possa ser considerado biodegradável, sua decomposição efetiva no meio ambiente é dependente de uma série de fatores importantes tais como ^[6]:

- forma de descarte (aterros, por exemplo);
- a presença de microorganismos específicos;
- geração de enzimas apropriadas para a decomposição de polímeros específicos;
- temperatura e pH;
- quantidade de oxigênio no meio;
- nutrientes presentes, etc.

Portanto, o fato de um polímero ser classificado como um material biodegradável, não significa que será degradado em qualquer meio em que for descartado.

A utilização comercial de polímeros biodegradáveis irá depender de fatores como desempenho, processabilidade e preço ^[5]. O desempenho é a habilidade do material de desempenhar sua função específica a que foi designado, no seu tempo de vida útil. A processabilidade irá ditar o processo de manufatura a que o material poderá ser submetido (extrusão, injeção, termoformagem, calandragem, etc), de acordo com suas características no estado fundido.

A seguir serão apresentadas as principais características e propriedades do polímero biodegradável estudado nesse trabalho, o P[3HB], com uma breve explanação sobre sua síntese.

2.3. P[3HB] (Poli(hidroxitirato)) e P[3HB-co-3HV] (Poli(hidroxitirato-co-hidroxitirato))

a) Histórico

O P[3HB] foi isolado e caracterizado pela primeira vez por Lemoigne em 1925 no Instituto Pasteur em Paris ^[13]. Ele observou inclusões na forma de grãos dentro do citoplasma de bactérias, cujos quais não eram solúveis em água, o que seria normal no caso de lipídios. Seus estudos mostraram que esse material se tratava de um poliéster com a fórmula química:

Após a descoberta do P[3HB], muitos estudos foram feitos no que concerne à acumulação desse material pelas bactérias. Hoje, sabe-se que esses grânulos intracelulares (P[3HB]) são responsáveis pela reserva de energia dos microorganismos, ou seja, tem a função semelhante àquela atribuída à gordura para os mamíferos, ou o amido para as plantas [8]. A figura 2.1 apresenta um exemplo desses grânulos de P[3HB] dentro de células de uma bactéria metanotrófica.

Figura 2.1. Microscopia eletrônica de varredura da célula de uma bactéria metanotrófica contendo grânulos de P[3HB] [14]

A primeira empresa a produzir o P[3HB] em escala comercial foi a *W.R. Grace and Co.* nos Estados Unidos (EUA), em 1960, no entanto, o projeto foi abandonado por problemas encontrados na produção. Em 1968 a *ICI* (Reino Unido) desenvolveu uma tecnologia e iniciou a produção de P[3HB]. Hoje, esta é uma das empresas que mais produz o P[3HB] e seu copolímero.

No Brasil, o desenvolvimento da tecnologia para obtenção do P[3HB] foi possível através de uma parceria entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo (Copersucar) e o Instituto de

Ciências Biomédicas (ICB) da Universidade de São Paulo (USP) ^[15,16]. Através dessa parceria, foi desenvolvido um processo que facilita a obtenção desse polímero a partir do bagaço de cana hidrolisado, um resíduo da indústria de álcool e açúcar. A hidrólise libera açúcares presentes no bagaço que podem ser consumidos por bactérias específicas que têm a capacidade de sintetizar o P[3HB].

b) Síntese

Muitas espécies de bactérias em condições de limitação de nutrientes essenciais (como Nitrogênio, Fósforo, Magnésio, Ferro, etc) e com excesso de fonte de carbono (glicose, frutose, sucrose, etc), podem acumular o P[3HB] na forma de inclusões sub-micrométricas (grânulos) ^[17]. Dentro dessas condições, as bactérias irão crescer e multiplicar rapidamente até o uso total do suprimento inicial de carbono, e até o esgotamento dos nutrientes essenciais. Na ausência de nutrientes essenciais, o crescimento das células é limitado e o carbono adicionado será convertido quase quantitativamente em P[3HB].

Os grânulos de P[3HB] nas bactérias são normalmente esféricos, com cerca de 0,5µm de diâmetro^[8]. Como as moléculas de P[3HB] são insolúveis em água, elas exercem uma pressão osmótica intracelular desprezível, fazendo deste poliéster uma reserva ideal de material. A quantidade normal de P[3HB] nas células das bactérias é de cerca de 1-30% do seu peso, no entanto, em condições controladas de fermentação, em que o nitrogênio e o oxigênio são limitados, algumas espécies podem acumular até 90% de polímero na sua biomassa. A massa molar do polímero final, por sua vez, é um parâmetro de difícil controle, que varia de acordo com o tipo de bactéria utilizada ^[18,19], fonte de carbono e condições de síntese ^[18-21]. Algumas espécies de bactérias são capazes de produzir polímeros com massa molar fixa, sob determinadas condições de síntese.

Além do homopolímero P[3HB], também é possível fazer a síntese de copolímeros de β-hidroxibutirato (HB) e β-hidroxivalerato (HV). Essa família de materiais é conhecida como poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (P[3HB-co-3HV]). O P[3HB-co-3HV] é um copolímero randômico que pode ser produzido adicionando glicose e ácido propiônico à uma cultura de bactérias com limitação de nitrogênio e fósforo ^[8]. A razão entre monômeros HB e HV pode variar de acordo com a mudança da razão entre a glicose e o ácido propiônico. O copolímero P[3HB-co-3HV] apresenta a seguinte estrutura:

Uma vez que o P[3HB] foi acumulado nas células, as paredes das células devem ser quebradas, e o polímero, separado dos demais constituintes dessas células. Existem três métodos principais de extração do P[3HB] ^[4]:

- Extração por solvente: este método consiste em dissolver o polímero em um solvente orgânico (por exemplo, clorofórmio, cloreto de metila) e filtrar essa solução eliminando o resto das células das bactérias. Então, o P[3HB] é precipitado através do resfriamento lento da solução ou por adição de um não-solvente (metanol, hexano). O polímero pode ser purificado passando por um outro processo de dissolução e precipitação.
- Digestão enzimática: uso de enzimas capazes de digerir todos os constituintes celulares, exceto o polímero acumulado.
- Digestão por Hipoclorito de Sódio: também tem a função de digerir os constituintes celulares. Entretanto, como o uso do hipoclorito de sódio pode levar à redução na massa molar do polímero, sua aplicação deve ser cuidadosamente controlada.

Muitos estudos têm se concentrado em produzir o P[3HB] e o P[3HB-co-3HV] de maneira mais eficiente usando fontes de carbono mais baratas, pois seu custo de produção ainda é alto comparado ao dos outros polímeros sintéticos ^[22-28]. Além disso, para aumentar a viabilidade econômica do P[3HB], deve-se maximizar a conversão do carbono no produto final e otimizar o processo de fermentação. Algumas fontes alternativas de carbono têm sido utilizadas com sucesso. Além da modificação na fonte de carbono, estuda-se também a utilização de diferentes bactérias e inclusive suas mutações.

c) Propriedades

O P[3HB] é um material termoplástico, o que significa que ele é uma resina que se torna altamente viscosa e moldável em temperaturas perto ou acima da temperatura de fusão. Suas propriedades são freqüentemente comparadas às do polipropileno (PP), uma vez que ambos

apresentam temperatura de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea (T_g) muito parecidos, como pode ser observado na tabela 2.1 ^[8]. No entanto, o P[3HB] é um material mais duro e frágil que o polipropileno. Além disso, esse material biodegradável apresenta uma janela de processamento muito estreita uma vez que sua temperatura de fusão ($\approx 180^\circ\text{C}$) é muito próxima à temperatura de decomposição ($\approx 195^\circ\text{C}$). As propriedades químicas entre o P[3HB] e o PP também são diferentes, sendo que o P[3HB] apresenta uma menor resistência à solventes e maior resistência ao UV, comparado com o polipropileno^[8].

Tabela 2.1. Propriedades do P[3HB] comparado às do PP ^[7,8].

	P[3HB]	PP
Cristalinidade (%)	80	70
Massa Molar (g mol^{-1})	$5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
Temperatura de transição vítrea ($^\circ\text{C}$)	-4	-10
Densidade (g cm^{-3})	1,250	0,905
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,5	1,7
Resistência à tração (MPa)	40	38
Alongamento na ruptura (%)	8	400
Resistência ao Ultravioleta	Boa	Pobre
Resistência a solvente	Pobre	Boa

O copolímero P[3HB-*co*-3HV] apresenta uma grande melhora de propriedades como melhora na processabilidade, flexibilidade e alongação. Com o aumento da concentração de HV de 0-25%, há uma diminuição no ponto de fusão, da cristalinidade e resistência a tração. A temperatura de transição vítrea também diminui, permitindo o uso desse material em temperaturas baixas, sem que ele se torne frágil e vítreo. Uma comparação entre as propriedades do P[3HB] e seu copolímero pode ser observada na tabela 2.2 ^[8].

Tabela 2.2. Propriedades físicas do P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV]^[7]

Propriedades	P[3HB]	P[3HB-<i>co</i>-3HV] (10% HV)	P[3HB-<i>co</i>-3HV] (20% HV)
Temperatura de Fusão ($^\circ\text{C}$)	180	140	130
Resistencia à Tração (MPa)	40	25	20
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,5	1,2	0,8
Alongamento na ruptura (%)	8	20	50

A seguir serão apresentados com mais detalhes alguns conceitos importantes envolvidos nas propriedades do P[3HB] como degradação e morfologia. Detalhes sobre cristalinidade e cinética de cristalização serão apresentados no Capítulo 4 desta tese.

Morfologia

O P[3HB] é um poliéster completamente estéreo regular capaz de atingir altos níveis de cristalinidade. Suas moléculas estão empacotadas em células unitárias ortorrômbricas na forma de hélice, com os parâmetros unitários: $a=5,76\text{\AA}$, $b=13,2\text{\AA}$ e $c=5,96\text{\AA}$ ^[29]. A partir de estudos de difração de raios X, sabe-se que duas cadeias de P[3HB] em cada célula unitária são antiparalelas,

Quando o P[3HB] é cristalizado a partir da fusão, ele forma uma grande quantidade de esferulitos, o que explica sua natureza frágil. Essa característica torna o P[3HB] um material ideal para o estudo da morfologia de esferulitos. A espessura dos cristais lamelares nos esferulitos do P[3HB] varia de acordo com a temperatura de cristalização, mas em geral apresenta valores baixos da ordem de 6-7nm ^[8,17]. O tamanho dos esferulitos tem efeito direto nas propriedades mecânicas do P[3HB]. Quanto menor o tamanho do esferulito produzido, maior é o benefício no aumento da ductilidade.

Alguns estudos associam a fragilidade do P[3HB] às regiões não-cristalinas do material. Koning e colaboradores ^[30] atribuíram a fragilidade do P[3HB] ao confinamento das cadeias amorfas na interface amorfo-cristalina. Chen e colaboradores ^[31] observaram que à temperatura ambiente, existe uma componente rígida na região não-cristalina do P[3HB], e sua fragilidade estaria parcialmente relacionada a essa região. Essa região começa a apresentar mobilidade acima da temperatura de transição vítrea. Esse comportamento também foi observado por Shafee ^[32] no estudo do comportamento dielétrico do P[3HB]. O termo “*interfase amorfa rígida*” tem sido usado para descrever essa fase intermediária.

O P[3HB] é um material que apresenta uma larga faixa de temperatura em que a nucleação e a cristalização podem ser observadas. Essa é uma das maiores razões de interesse acadêmico do material como um polímero modelo para o estudo da morfologia cristalina e cinética de cristalização.

Degradação

A propriedade de maior interesse que o P[3HB] apresenta é a biodegradabilidade. Uma vez que ele é produzido por bactérias, pode ser completamente decomposto em dióxido de carbono e água através da ação de microorganismos como bactérias e fungos. Os processos de biodegradação são divididos em duas categorias: intracelular e extracelular. Muitos são os estudos da biodegradabilidade do P[3HB] comparado à outros materiais biodegradáveis e sob diferentes condições ambientais ^[33-37]. Além da biodegradação, os processos não-degradativos também são importantes no que concerne ao processamento do P[3HB], como a degradação térmica e hidrolítica. A seguir serão enfocadas a degradação térmica e a biodegradação do P[3HB].

Degradação térmica

O estudo da degradação térmica do P[3HB] é muito importante para a compreensão do seu comportamento durante o processamento termo-mecânico (em extrusoras ou injetoras, por exemplo). O P[3HB] é um material conhecido por apresentar uma baixa resistência térmica. Além disso, sua janela de processamento é bastante estreita, uma vez que sua temperatura de fusão é muito próxima da temperatura de degradação. Em função disso, embora o P[3HB] seja um material que apresente propriedades muito interessantes como a biodegradabilidade, sua utilização como substituto de outros termoplásticos sintéticos é bastante limitada.

Medidas da diminuição da massa molar do P[3HB] durante a degradação isotérmica a 170-200°C mostraram que a degradação térmica do material acontece rapidamente e com a quebra (cisão) das cadeias de forma aleatória, e esta degradação começa a ocorrer na temperatura de aproximadamente 190°C, ou seja, muito próximo à temperatura de fusão ^[38]. Abaixo de 170°C a degradação não foi detectada.

He e colaboradores ^[39] observaram que incorporação de HV na estrutura do P[3HB] resulta em cadeias mais flexíveis, o que foi comprovado pela diminuição da temperatura de fusão e de transição vítrea. Por isso, o copolímero do P[3HB] (P[3HB-co-3HV]) é termicamente mais estável que o homopolímero.

Foi observado que a estabilidade térmica do P[3HB] diminui com a presença de biomassa proveniente do processo de fermentação ^[40], por isso é importante o processo de purificação do material após a síntese. Gonzáles e colaboradores ^[41] após um estudo da degradação do

P[3HB], concluíram que dois parâmetros são muito importantes e devem ser considerados para definir uma condição de processamento ideal: temperatura e tempo.

Poucos são os trabalhos científicos que fazem o processamento do P[3HB] em extrusoras e injetoras. Além da modificação da biosíntese ou síntese de copolímeros, uma alternativa para tornar o P[3HB] um material mais interessante em termos de aplicação é a mistura deste material com outro polímero que resulte em propriedades interessantes. Neste trabalho, optou-se por estudar a incorporação de uma segunda fase borrachosa ao P[3HB], visando melhorar suas propriedades mecânicas e de processabilidade.

Biodegradação

A biodegradação é um processo relacionado à decomposição de um determinado material sob ação de microorganismos, como bactérias, fungos e algas. Como resultado dessa ação de decomposição, tem-se a formação de água, CO_2 , sais e uma nova biomassa. Biodegradação é um processo natural que ocorre principalmente em solos ou água, e pode ocorrer em condições aeróbias (com a presença de oxigênio) ou anaeróbias (sem oxigênio) ^[42]. Neste trabalho será enfocada a biodegradação aeróbia de polímeros biodegradáveis em solo.

O mecanismo de biodegradação de materiais poliméricos abrange as seguintes etapas, conforme esquematizado na figura 2.2 ^[43]:

- 1) O Polímero biodegradável sofre a ação dos microorganismos, e do meio em que se encontra, fragmentando-se em pedaços menores (o que aumenta a superfície de contato entre os microorganismos e o polímero);
- 2) Os microorganismos secretam enzimas específicas capazes de catalisar a quebra das moléculas do polímero através de hidrólises, diminuindo sua massa molar e gerando oligômeros, dímeros e monômeros. Nesse processo são formados produtos solúveis em água;
- 3) Os produtos solúveis são assimilados (absorvidos) pelos microorganismos e no interior das células destes, são metabolizados gerando H_2 , N_2 , CO_2 e/ou CH_4 , água, sais e outros produtos que são eliminados no ambiente.

Figura 2.2. Esquema do mecanismo de biodegradação de polímeros biodegradáveis ^[43].

A eficiência da biodegradação irá depender de alguns fatores importantes como:

- Microorganismos: existência de microorganismos capazes de sintetizar enzimas específicas que possam agir no polímero a ser biodegradado;
- Condições do Ambiente: temperatura, umidade, sais minerais, oxigênio;
- Estrutura do polímero: ligações químicas, presença de ramificações, cristalinidade, etc.

Não existe até o momento uma padronização de métodos a serem utilizados para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos ^[44]. Em geral, é levada em conta a destinação final de determinado material quando for descartado no meio ambiente. Por isso, é comum submeter o material a ser analisado a um ambiente simulado, como por exemplo, de aterros, água do mar, solo, etc. A quantificação da taxa de biodegradação dos polímeros nesses meios pode ser feita a partir de diferentes métodos, sendo que os mais comuns são ^[45]:

- Análise visual e de superfície (rugosidade, microscopia);
- Perda de massa (determinação da massa residual após a decomposição no meio escolhido);
- Alteração em propriedades mecânicas e massa molar;
- Produção de CO₂ e consumo de O₂ (teste de Sturm e respirometria, respectivamente);
- Degradação enzimática (amostras submetidas a um meio de cultura contendo enzimas isoladas).

No caso do P[3HB] (e P[3HB-*co*-3HV]), a principal enzima capaz de realizar sua biodegradação é a *P[3HB] depolimerase*, produzida por diversos microorganismos como *Alcaligenes faecalis*, *Rhodospirillum rubrum* e *Pseudomonas lemoignei* ^[46]. A taxa e o tempo total de biodegradação do P[3HB] varia enormemente de acordo com alguns fatores como:

- População e distribuição de microorganismos;
- Tipo de meio a que o material é submetido (solo, água), e sua respectiva temperatura e pH;
- Cristalinidade e massa molar do polímero;
- Forma de obtenção da amostra e espessura do material analisado.

A figura 2.3 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de um filme de P[3HB-*co*-3HV] antes e após ser submetido a biodegradação em solo por 120 dias. É possível observar a desintegração da amostra causada pela ação de microorganismos ^[45].

Figura 2.3. Micrografia eletrônica de varredura de filmes de P[3HB-*co*-3HV] antes (a) e após (b) biodegradação em solo por 120 dias ^[45]

d) Aplicações e tendência de mercado

Embora seja conhecido desde 1920, o P[3HB] ainda tem uma participação muito pequena no mercado mundial de plástico. Apesar das vantagens de sua utilização quanto à biodegradabilidade e biocompatibilidade, este ainda é um material muito caro e que apresenta limitação de uso industrial devido às suas propriedades ^[8]. Para diminuir o custo do P[3HB], tem-se estudado novas formas de produção do polímero, modificando sua síntese para que a produtividade seja mais alta, ou produzindo o copolímero (P[3HB-*co*-3HV]) que se mostrou um material com melhores propriedades mecânicas comparado com o homopolímero.

Na indústria, o uso P[3HB] está voltado a produtos de rápido descarte como barbeadores, embalagens de cosméticos copos e talheres plásticos e os produtos descartados que são considerados grandes agravantes ao meio ambiente como embalagens de alimentos, cosméticos sacos de lixo e produtos de limpeza ^[10]. Além disso, tem-se estudado o uso do P[3HB] na área médica em cápsulas que liberam medicamentos lentamente, fios de sutura e próteses ósseas ^[47]. Na prática, o P[3HB] já é utilizado em sacolas, talheres descartáveis (produzidos pela empresa Biocorp – Califórnia) e até peças de notebooks (Fujitsu – Japão).

2.4. Borrachas

Neste trabalho foi enfocada a obtenção de misturas de matriz semicristalina biodegradável (P[3HB]) com a fase dispersa formada por borracha, objetivando melhorar o comportamento frágil do P[3HB] através de sua tenacificação. As borrachas escolhidas para esse estudo foram o EPDM e o PVB, cuja descrição das principais características será feita abaixo. Uma revisão sobre a tenacificação de materiais poliméricos através da incorporação de borrachas será resumidamente apresentada no capítulo 5 da tese.

2.4.1. EPDM (*Terpolímero de etileno-propileno-dieno*)

O EPDM, terpolímero de etileno, propileno e um dieno não conjugado é uma borracha sintética largamente utilizada e tem grande importância comercial. Esse tipo de elastômero apresenta um balanço atrativo das propriedades químicas, elétricas, térmicas e mecânicas, por isso é muito utilizado na indústria de polímeros. A estrutura do EPDM é formada pelos seguintes meros:

Dentre os elastômeros usados como modificadores de impacto, o EPDM é um dos mais eficientes. Muitos são os trabalhos na literatura de misturas de EPDM com PP devido ao seu interesse comercial e a boa compatibilidade entre esses dois materiais ^[48-51]. O PP é usado devido à sua alta temperatura de fusão e alta cristalinidade, resultando em um material com boas propriedades em temperaturas elevadas. O EPDM é usado devido à sua estabilidade em altas temperaturas.

A tenacificação do PP com EPDM é eficiente uma vez que forma uma mistura com aumento da resistência ao impacto e alongação na quebra e diminuição da rigidez (módulo de tração) com o aumento da quantidade de EPDM na mistura ^[49, 50]. Para que haja eficiência do processo de tenacificação do PP com EPDM, a morfologia deve estar finamente dispersa. Gisbergen e colaboradores ^[51] utilizaram irradiação de elétrons para aumentar as ligações cruzadas no EPDM e melhorar a homogeneização da mistura bem como sua processabilidade.

A tenacificação de poliamidas com borracha também é largamente estudada. No caso da mistura PA6 com EPDM, o material resultante apresenta aumento da resistência ao impacto com aumento da quantidade do elastômero ^[52]. É comum também se utilizar compatibilizante na mistura PA6/EPDM ^[53, 54] ou EPDM vulcanizado ^[55, 56] para um controle maior da morfologia do material resultante e, conseqüentemente, de suas propriedades mecânicas.

O EPDM também se mostrou eficiente como agente tenacificador de PS ^[57], PUR ^[58] e PE ^[59] formando em todos os casos uma mistura com boas propriedades de impacto, além de melhora da processabilidade dos materiais. O EPDM pode ser igualmente usado como tenacificante em misturas de polímeros, como no caso das misturas PPE/PA6 ^[60], PP/PE ^[61].

2.4.2. PVB (*Poli(vinil butiral)*)

O poli(vinil butiral) (PVB) é um poliacetal produzido a partir da condensação de poli(álcool vinílico) com butiraldeído na presença de ácidos. A estrutura resultante é um copolímero randômico formado por unidades de vinil butiral, vinil álcool e vinil acetato ^[62], cuja estrutura é constituída dos seguintes meros:

Uma das formas mais comuns de utilização do P[3HB] são os filmes. O filme de PVB é um material usado principalmente na estrutura de vidros laminados. Para a obtenção desses filmes de PVB, plastificantes são incorporados ao material puro na forma de pó e posteriormente extrudados, formando um material amorfo e transparente. A porcentagem usual de plastificante é de aproximadamente 30% em massa. Em função das propriedades resultantes da incorporação de plastificante em sua estrutura, o PVB pode ser considerado um elastômero, sendo uma alternativa de material para tenacificação de polímeros ^[63].

Os vidros laminados são constituídos de um filme de PVB entre duas peças de vidro. A vantagem de obtenção desse sanduíche vidro-PVB-vidro está ligada à segurança, uma vez que em caso de quebra, os fragmentos do vidro ficam presos ao polímero. Esse tipo de vidro é largamente empregado na confecção de pára-brisas pela indústria automobilística, na construção civil e indústria aeroespacial.

O interesse na utilização do PVB tem crescido uma vez que apresenta muitas propriedades interessantes como foi explanado por Cascone e colaboradores ^[64]:

- Boa adesão em superfícies metálicas, vidros e cerâmicas;
- Excelentes propriedades mecânicas e de barreira;
- Compatibilidade com muitos tipos de materiais poliméricos;
- Biodegradabilidade para baixas concentrações de butiral;
- Custo relativamente baixo.

Um outro fator que têm levado ao estudo de formas de utilização do PVB é o fato de esse material representar um resíduo para a indústria automobilística, tanto em forma pura (rebarbas) como combinado com o vidro (aparas), gerando um problema ambiental. Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos por pesquisadores no sentido de misturar esse PVB extraído de vidros laminados com outros materiais poliméricos resultando em um material interessante. Valera e Demarquette ^[65] observaram que os filmes reciclados de PVB provenientes de pára-brisas apresentaram boas propriedades de tenacificação de PA6, sendo uma excelente alternativa para esse tipo de resíduo.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E PROCESSAMENTO

3.1. Introdução

Este capítulo apresenta as principais propriedades dos materiais que foram utilizados neste trabalho. Além disso, os equipamentos utilizados para o processamento termo-mecânico dos materiais e as respectivas condições de processamento utilizadas serão apresentados. Detalhes sobre os métodos de caracterização adotados serão abordados convenientemente nos capítulos 4 e 5 de acordo com os temas e resultados que serão apresentados em cada um desses capítulos.

3.2. Materiais

3.2.1. Poli-hidroxibutirato (P[3HB]) e Poli (hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) (P[3HB-*co*-3HV])

O P[3HB] e o P[3HB-*co*-3HV] utilizados foram obtidos da “P[3HB] Industrial – Biocycle” na forma de um pó fino e branco. A tabela 3.1 apresenta algumas propriedades físicas do P[3HB], que foram fornecidas pela própria empresa. O P[3HB-*co*-3HV] designado pela sigla “P[3HB-CO-3HV] L-112” apresenta 6% em mol de hidroxivalerato (HV).

Tabela 3.1 Propriedades Físicas do P[3HB] utilizado neste trabalho (Fornecido pelo fabricante)

Propriedades	Valores
Massa Molar Ponderal Media (g mol^{-1})	250000 a 600000
Densidade a 25°C (g/cm^3)	1,25
Ponto de Fusão (°C)	169 – 172
Temperatura de Transição Vítea (°C)	1 – 5
Temperatura de Decomposição (°C)	250
Cristalinidade (%)	50 – 70
Calor Específico ($\text{J/kg.}^\circ\text{C}$)	1,35 – 1,4

3.2.2. Elastômeros

Neste trabalho foram incorporados ao P[3HB] o EPDM, contendo 48% de etileno e viscosidade mooney (ML_{1+4} , 125°C) igual a 49,5, obtido da empresa “DSM Elastômeros”; e o PVB (Saflex RB41) produzido pela empresa “Solutia do Brasil”.

Para a composição das blendas, o EPDM (fardo) e o PVB (filme) foram submetidos à fratura criogênica com auxílio de um moinho de facas. O material foi picado manualmente em pedaços menores, que foram deixados no Nitrogênio líquido por cerca de 2 horas e, então, levados ao moinho para fazer a quebra dos materiais em grânulos, permitindo seu posterior processamento termo-mecânico.

3.3. Processamento dos materiais e preparação de amostras

Neste trabalho foram feitos estudos utilizando-se dois tipos de processamento termo-mecânicos diferentes: um misturador (mixer) e uma extrusora. No mixer foi possível caracterizar o comportamento dos materiais em diferentes condições de processamento. Na extrusora, o mesmo estudo de otimização das condições de processamento e comportamento dos materiais, foi realizado. Além disso, com auxílio da extrusora foram obtidos os materiais puros e as blendas em forma de grânulos (“pelets”) para que fosse possível posteriormente realizar a injeção desses materiais em corpos de prova, e permitir assim o estudo das propriedades mecânicas de tração e impacto dos materiais.

3.3.1. Processamento no Mixer

O P[3HB], P[3HB-co-3HV] e suas blendas com EPDM em diferentes composições foram submetidos ao processamento termo-mecânico utilizando um reômetro de torque da Haake PolyLab 900 acoplado a um misturador interno (mixer 600p), disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da Escola Politécnica da USP (EPUSP). O misturador consiste basicamente de uma câmara de mistura ($\text{Volume} = 69\text{cm}^3$) contendo dois rotores responsáveis pela homogeneização dos materiais. A quantidade de material admitido na câmara foi de 70% do volume da mesma. Para o cálculo do volume de material a ser admitido na câmara de mistura, foi levada em consideração a densidade do P[3HB] a 25°C.

Inicialmente, o P[3HB] foi processado em diferentes condições de temperatura, velocidade e tempo para permitir o estudo do comportamento de degradação térmica deste material e definir uma janela de processamento inicial antes de processar o material na extrusora.

As condições de processamento utilizadas no mixer foram:

- Temperaturas: 170, 180, 190 e 200°C;
- Velocidades: 20, 40, 50, 70 e 90 rpm;
- Tempo: 15 min.

Após um estudo detalhado, a melhor condição de processamento do P[3HB] no mixer foi determinada: 170°C, 50rpm e 15 min. Essa condição foi utilizada para o P[3HB], P[3HB-co-3HV] e suas blendas com 10, 20 e 30% em peso de EPDM para o posterior estudo das propriedades térmicas e morfológicas desses materiais (Capítulo 4).

Prensagem

As amostras processadas no mixer foram submetidas a uma prensagem para a formação de filmes. Esses filmes foram feitos com o objetivo de estudar as propriedades dinâmico-mecânicas desses materiais através de ensaios de DMA. Os filmes foram prensados em uma prensa hidráulica de acionamento manual a 195°C, por 5 min e posteriormente resfriados em água. Para a prensagem dos filmes, aproximadamente 10g do material foi colocado em uma placa metálica com um molde circular de 8cm de diâmetro e por cima foi colocado um peso circular ($\approx 1\text{Kg}$) com a mesma dimensão do molde. Não foi aplicada pressão ao material, apenas o peso foi utilizado e suficiente para a formação dos filmes.

3.3.2. Processamento por extrusão

Foi utilizada uma extrusora dupla rosca da Haake, modelo Rheomex PTW16 acoplada ao reômetro de torque Polylab 900 para o processamento do P[3HB], e das misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. A figura 3.1 apresenta um esquema do processo de extrusão utilizado. O material a ser processado é admitido no funil de alimentação e passa pela rosca do alimentador cuja velocidade é controlada via software. O material entra na extrusora e passa pelas roscas que são co-rotantes e apresentam o mesmo perfil. As condições de

temperatura e velocidade da rosca são controladas via software. Após passar pela rosca, o material passa por um capilar de 3mm de diâmetro, é resfriado numa banheira de água fria e finalmente é granulado, resultando nos “pelets”.

Figura 3.1. Esquema do processo de extrusão.

Uma vez que as amostras puras de P[3HB] estavam inicialmente na forma de um pó muito fino, foi adotado o procedimento de fazer a extrusão desse material uma primeira vez para poder granulá-lo (peletizar), e então fazer a extrusão desses “pelets” uma segunda vez. A extrusão do pó foi feita com auxílio de um vibrador no funil de alimentação, uma vez que houve grande dificuldade na alimentação da extrusora no caso desse tipo de material. Todas as amostras extrudadas foram submetidas a essas duas extrusões para permitir a comparação dos resultados dos polímeros puros com as blendas (ambos devem ser submetidos à mesma história termo-mecânica). O emprego do material puro na forma de “pelet” facilita a homogeneização dos materiais que compõe as blendas. O pelet de P[3HB] foi então misturado ao EPDM ou PVB formando as blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB com variação de 10, 20 e 30% em peso da fase dispersa.

As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam as condições de processamento na extrusora, adotadas para cada um dos materiais. Na tabela 3.3 estão apresentadas as temperaturas adotadas nas zonas de alimentação da extrusora, e a tabela 3.4 apresenta as velocidades da rosca e de alimentação utilizadas para cada uma das amostras estudadas.

Tabela 3.2 Temperaturas nas zonas de aquecimento da extrusora

Amostras	Temperatura (°C)					
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
P[3HB]	160	160	160	165	165	170
P[3HB]/EPDM (10 a 30%)	160	160	160	165	165	170
P[3HB]/PVB (10 a 30%)	160	160	160	165	165	170

Tabela 3.3 Velocidades utilizadas durante o processamento na extrusora

	P[3HB] pó	P[3HB] - pelets	P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB
Velocidade de alimentação (rpm)	60	40	40
Velocidade da rosca (rpm)	100	100	100

3.3.3. Moldagem por Injeção

Para permitir a avaliação das propriedades mecânicas dos materiais puros e das blendas estudadas neste trabalho, foram feitas injeções desses materiais em corpos de prova de tração e de impacto (Izod) segundo as normas ASTM. Foi utilizada uma injetora Demag Ergotech pro 35-115 com diâmetro da rosca de 25mm e L/D 20.

As condições de injeção utilizadas variaram de acordo com os materiais e com o tipo de molde utilizado. Todos os materiais injetados foram previamente secos em estufa a vácuo a 50°C por no mínimo 48 horas. As condições de injeção utilizadas estão apresentadas na tabela 3.4 e 3.5. A tabela 3.4 apresenta os perfis de temperatura utilizados para cada amostra durante a injeção, enquanto a tabela 3.5 mostra as condições de injeção utilizadas. Durante a injeção, um dos principais problemas encontrados foi a formação de muitas bolhas nos corpos de prova. Para evitar esse tipo de defeito, a temperatura de injeção e, especialmente, a temperatura do molde, tiveram que ser muito bem estabilizadas durante a injeção.

Tabela 3.4. Perfil de temperatura utilizado na injeção

Amostra	Temperatura (°C)			
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
P[3HB]	165	170	170	175
P[3HB]/EPDM	170	175	175	175
P[3HB]/PVB	170	175	175	175

Tabela 3.5. Condições de Injeção utilizadas

Condições		P[3HB]	P[3HB]/EPDM	P[3HB]/PVB
TRAÇÃO	Dosagem (mm)	60	30	30
	Pressão de Injeção (Bar)	50	100	100
	Velocidade de Injeção (%)*	35	30	30
	Temperatura do molde (°C)	50	50	50
IMPACTO	Dosagem (mm)	15	12	12
	Pressão de Injeção (Bar)	50	100	100
	Velocidade de Injeção (%)*	10	10	10
	Temperatura do molde (°C)	50	40	40
Tempo de resfriamento		22	20	20

*100% = 0,045m³/min

Foram injetados corpos de prova de tração (ASTM D 638-98) e de impacto – Izod (ASTM D 6110-97). Foram utilizados postigos acoplados ao molde para cada tipo de corpo de prova. Os postigos utilizados permitem fazer injeção de dois corpos de prova por injeção, como mostra a figura 3.2. Cada uma das cavidades do molde, referentes aos corpos de prova, apresentam diferentes direções de entrada do material. Após passar pelo bico de injeção o material entra no molde pelo ponto de injeção e escoa podendo entrar lateralmente ou paralelamente à direção de escoamento no molde, como mostra a figura 3.2. Neste trabalho, somente foram utilizados os corpos de prova injetados paralelamente à direção de escoamento no molde. Foi escolhida a injeção dos corpos de prova com entrada paralela, pois estes apresentaram menos defeitos durante a injeção, especialmente a formação de bolhas.

Figura 3.2. Esquema dos moldes de impacto de tração utilizados, exemplificando a direção do escoamento e corpo de prova utilizado

3.4. Caracterização das amostras

As técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho foram:

- DSC: estudo das propriedades térmicas dos materiais e avaliação da cristalinidade;
- WAXS/SAXS: estudo da morfologia e cristalinidade das amostras;
- MEV: caracterização da morfologia das blendas;
- DMA: informações do comportamento mecânico e morfologia das amostras;
- Tração e impacto: avaliação das propriedades mecânicas das amostras injetadas;
- Medidas reológicas;
- Determinação da tensão interfacial.

Essas técnicas serão descritas detalhadamente nos capítulos 4 e 5 desta tese.

CAPITULO 4 – ESTUDO DA MORFOLOGIA, CRISTALIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE P[3HB]

4.1. Introdução

Nesse capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica geral tratando da cristalização e cinética de cristalização de polímeros. Será dado enfoque à cristalização do P[3HB] e aos principais resultados obtidos na literatura para esse polímero e suas misturas. A seguir serão listadas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo da cristalinidade das amostras utilizadas neste trabalho. O capítulo termina com os resultados obtidos e a discussão dos mesmos, sempre atentando para o comportamento cristalino dos materiais estudados.

4.2. Cristalização

A cristalização de polímeros, diferente de outros tipos de materiais envolve a orientação de cadeias e não de átomos ou íons isolados que são considerados aproximadamente esféricos ^[66]. A cristalização é um processo de transformação de fase que, no caso de polímeros, pode ser descrita como a transição de um estado amorfo desordenado (estado fundido) para um estado cristalino de lamelas ordenadas. A cristalização de polímeros não é um processo simples de ser compreendido e é objeto de muitos estudos na literatura. A dificuldade no estudo desse processo é decorrente do fato de que os meros formadores das cadeias poliméricas apresentam uma conectividade entre si e não se movem independentemente. Assim, a formação de cristais exige o movimento cooperativo de um grande numero de meros, e varia de acordo com a estrutura química de cada material.

O processo de cristalização envolve duas etapas: nucleação e crescimento de cristais.

Nucleação: devido à baixa mobilidade imposta pela temperatura, seções curtas das cadeias se arranjam paralelamente formando cristais lamelares. A partir de um cristal ou conjunto de cristais, ou a partir de partículas de impurezas, formam-se os primeiro núcleos ou embriões. As cadeias poliméricas podem dobrar-se na superfície do cristal ou penetrar cristais

adjacentes formando a estrutura intercalada de regiões amorfas e cristalinas típicas de polímeros semicristalinos, conforme esquematizado na figura 4.1.

Figura 4.1. Diagrama esquemático dos cristais lamelares poliméricos formado pelos arranjos de moléculas intercalados pela fase amorfa ^[66]

Existem dois principais mecanismos físicos para a nucleação de polímeros^[67]:

1. Nucleação homogênea, que ocorre (raramente) em materiais fundidos homogêneos super-resfriados;
2. Nucleação heterogênea, em que o núcleo deriva da superfície de um material estranho como aditivos, impurezas e agentes de nucleação;

Crescimento: A partir do núcleo, os cristais lamelares começam a crescer na direção radial formando ramificações. Esse agregado de cristais centralmente nucleados é chamado de esferulito. A forma final dos esferulitos é variada e depende de parâmetros químicos (estrutura e massa molar), propriedades físicas (condições de cristalização) e presença de impurezas. A figura 4.2 apresenta um diagrama esquemático da diferença de estruturas de esferulitos formadas a partir da nucleação homogênea e heterogênea.

Figura 4.2. Diagrama esquemático do crescimento de esferulitos com nucleação homogênea (a) e (b) heterogênea ^[66]

Os polímeros que apresentam cadeias lineares são os mais facilmente cristalizáveis; quando os polímeros apresentam ramificações ou grupos laterais, estes devem ser suficientemente pequenos ou dispostos regular e simetricamente ao longo das cadeias para serem cristalizáveis. Essa disposição regular, também chamada de estereorregularidade é essencial para o desenvolvimento da cristalinidade. Outros fatores que contribuem para a cristalinidade dos materiais poliméricos são a existência de grupos que promovam ligações intermoleculares fortes, como grupos polares, ou que permitam formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas ^[68].

O grau de cristalinidade dos polímeros tem um efeito direto nas suas propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas. Em geral, polímeros muito cristalinos apresentam grande rigidez, estabilidade dimensional, resistência química e resistência à abrasão. Como desvantagem, apresentam baixa resistência ao impacto e baixa elongação na ruptura.

4.3. Cinética de Cristalização

Sabe-se que a cinética é um ramo da ciência que relaciona força ao movimento de massas em um determinado sistema. No caso do processo de cristalização, as forças são internas e causadas por um excesso de energia livre do sistema. Já o movimento está relacionado tanto ao transporte de moléculas do estado desordenado (fundido) à uma fase ordenada (cristal) quanto à rotação e rearranjo de moléculas na superfície desses cristais ^[69].

O grau de cristalização (w_c) de um material é definido pela equação cinética:

$$w_c = X(t, T),$$

Sendo X uma variável dependente do tempo e temperatura da massa de polímero cristalizada, onde t é o tempo passado a partir do começo da cristalização e T é a temperatura absoluta. ^[69].

As teorias existentes de cristalização de polímeros são focadas principalmente no crescimento dos cristais e variam de acordo com o tipo de cristalização adotado. Nesse trabalho será enfocada a cristalização causada pela mudança de temperatura do sistema. Pode-se classificar a cinética de cristalização em ^[69]:

- o Cinética de cristalização isotérmica;
- o Cinética de cristalização não-isotérmica com taxa de resfriamento constante;
- o Cinética de cristalização não-isotérmica com taxa de resfriamento arbitrária (não – linear).

A equação de Avrami tem sido muito usada para o estudo de cristalização isotérmica. As teorias de cinética de cristalização não-isotérmica ainda não são totalmente adequadas para os polímeros, mas dentre elas destaca-se o modelo de Ozawa. Esses modelos para estudo de cinética de cristalização de polímeros não serão explorados no presente trabalho, mas estão detalhadamente apresentados no trabalho de Long e colaboradores ^[69].

4.4. Caso Particular - P[3HB]

O P[3HB], pelo fato de ser um material com alta cristalinidade, tem sido considerado um material modelo para o estudo de cristalização e morfologia de polímeros. Além disso, muitos trabalhos têm sido realizados a fim de entender a natureza frágil do P[3HB]. De Koning e Lemstra ^[70] estudaram a cristalização do P[3HB] e observaram que:

- O comportamento frágil observado no P[3HB] é devido ao fenômeno de recristalização que o material sofre quando resfria após a fusão. O tempo de resfriamento normalmente adotado para outros materiais durante o de ciclo de processamento não é suficiente para que a cristalização se complete, por isso cristalizações sucessivas ocorrem com o material armazenado à temperatura ambiente;

- Na temperatura ambiente a taxa de cristalização é ainda mais baixa pelo fato de a T_g tender à altas temperaturas como um resultado da cristalização;

- A cristalização sucessiva restringe as cadeias amorfas entre os cristais e como consequência, o material se torna mais frágil.

- Os autores acreditam que o P[3HB] possa ser tenacificado utilizando-se um tratamento de recozimento após a cristalização inicial.

Outro comportamento observado no P[3HB] é a sua cristalização secundária ou recristalização ^[70-73] durante o aquecimento, principalmente para amostras resfriadas rapidamente ^[72]. A cristalização secundária do P[3HB] (e também do seu copolímero) é caracterizada por um duplo pico de fusão observado em ensaios de DSC e é discutida como resultante de uma reorganização dos cristais lamelares formados no início do processo de cristalização ^[72].

A nucleação do P[3HB] também foi largamente estudada, e neste caso, quatro tipos principais de nucleação foram identificados ^[72]:

- Nucleação homogênea;
- Nucleação de cristalitos parcialmente fundidos (temperatura para fundir o material não ultrapassou muitos graus da temperatura de fusão);
- Nucleação por impurezas ou agente nucleante;
- Nucleação epitaxial por sacarina.

Existe ainda na literatura muita discrepância entre os valores teóricos e experimentais da taxa de nucleação do P[3HB], possivelmente porque este material apresenta alguma dificuldade para nuclear. O P[3HB] tem um comportamento de nucleação muito pobre de modo que ele deve ser resfriado a partir do fundido numa faixa de temperatura muito maior que a usual para outros materiais antes da nucleação iniciar.

4.5. Cristalização de Misturas Poliméricas e misturas com P[3HB]

A incorporação de uma segunda fase amorfa a um polímero semicristalino afeta a cristalização deste polímero e, conseqüentemente, suas propriedades. As propriedades finais de uma mistura contendo um polímero semicristalino dependem não só da sua miscibilidade e compatibilidade entre os componentes formadores da blenda (conceitos que serão revistos no capítulo 5), mas também depende da morfologia cristalina da fase semicristalina da mistura.

A seguir serão apresentados os principais avanços obtidos nos estudos de blendas de P[3HB], subdividindo esses estudos em tabelas. As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados

obtidos para misturas de P[3HB] com polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos respectivamente. A tabela 4.3 apresenta os principais estudos da literatura de misturas de P[3HB] com polímeros não-biodegradáveis. Informações como métodos de obtenção, miscibilidade e principais resultados avaliados serão apresentados de forma esquemática nessas tabelas.

Tabela 4.1. Principais estudos de polímeros biodegradáveis naturais incorporados ao P[3HB]

Polímeros	Obtenção	Miscib.	Objetivo	Principais resultados	Ref.
CAB	Solução	M	Estudo da Miscibilidade e cristalização (Técnicas: DSC, MO, SAXS)	Grau de cristalinidade, entalpia de cristalização e fusão do P[3HB] nas blendas com CAB, são dependentes da composição da blenda. A estrutura de fase dessa mistura no estado sólido é caracterizada pela presença de uma fase amorfa localizada principalmente na região cristalina interlamelar do P[3HB] e consiste de moléculas de CAB e cadeias de P[3HB] não cristalinas.	[74]
	Solução	M	Estudo da cristalização, prop. Mecânicas e biodegradabilidade (Técnicas: DSC, MO, MEV, WAXS)	O aumento da quantidade de CAB na mistura resultou em uma diminuição da cristalinidade do P[3HB] e temperatura de fusão. Melhora de prop. Mecânicas. Biodegradação iniciando na superfície do material.	[75]
	Solução	M	Estudo da Cinética de cristalização e Morfologia (Técnica: MO)	A taxa de crescimento dos esferulitos do P[3HB] diminui com o aumento da quantidade de CAB e o raio dos esferulitos aumenta linearmente com o tempo. O processo de nucleação é influenciado pela presença de CAB no P[3HB] agindo como um diluente	[76]
CAP	Solução	M	Estudo da miscibilidade e Propriedades mecânicas (Técnicas: DSC, MO, Tração)	Taxa de crescimento dos esferulitos do P[3HB] diminui com a incorporação de CAP. Aumento de ductilidade do P[3HB].	[77]
	Solução	M	Estudo da cristalização isotérmica, propriedades mecânicas e análises dinâmico-mecânicas (Técnicas: DSC, DMA, Tração)	Diferenças na estrutura e propriedades mecânicas das blendas estão relacionadas à taxa de cristalização das blendas.	[78]
AMIDO	Extrusora dupla rosca seguido de injeção	MB	Estudo das propriedades mecânicas e biodegradabilidade (Técnicas: DSC, MEV, ensaios de tração e biodegradabilidade)	Melhora nas propriedades mecânicas e aumento na taxa de biodegradação com a incorporação do amido.	[79,80]

	Misturador interno seguido de prensagem	I	Estudo das propriedades mecânicas, térmicas e molhabilidade (Técnicas: TGA, raios X, MEV, Ângulo de contato, ensaio de tração)	Material final com menor cristalinidade e mais hidrofílico que o P[3HB] puro. Não foi observada melhora nas propriedades mecânicas.	[81]
P[3HB-co-3HV]	Solução	Depende da concentração de unidades de HV no copolímero	Estudo da miscibilidade, propriedades térmicas e cristalização. (Técnicas: DSC, MO, NMR, Propriedades mecânicas, ensaio biodegradabilidade)	A mistura com alta porcentagem de HV é imiscível em solução e não pode co-cristalizar. Quando a quantidade de HV no copolímero é baixa, ocorre a miscibilidade com co-cristalização. A taxa de cristalização do P[3HB] diminui com o aumento da quantidade de P[3HB-CO-3HV] na mistura e com o aumento da quantidade de HV no copolímero, o que resulta em aumento na segregação de fase na blenda P[3HB]/P[3HB-co-3HV]. A taxa de biodegradação da blenda P[3HB]/P[3HB-CO-3HV] é maior que a do P[3HB-CO-3HV] puro e aumenta com a quantidade de P[3HB] na mistura.	[82-85]

Miscib. = Miscibilidade; Ref. = Referencias; M = Miscível; I = Imiscível; MB = miscibilidade baixa.

Siglas: CAB - Butirato acetato de celulose; CAP - Propionato acetato de celulose; P[3HB-co-3HV] - Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

Tabela 4.2. Principais estudos de polímeros biodegradáveis sintéticos adicionados ao P[3HB]

Polímeros	Obtenção	Miscib	Objetivo	Principais resultados	Ref.
PCL	Solução	I	Estudo da miscibilidade, biodegradação e propriedades mecânicas. (Técnicas: DSC, MEV, GPC, perda de massa)	A adição de PCL ao P[3HB] resulta em diminuição da resistência à tração com o aumento da quantidade de PCL. Compatibilidade pobre entre os 2 materiais embora a mistura resultante apresente ótimas propriedades de biodegradabilidade.	[87,88]
	Misturador interno	I	Estudo das propriedades térmicas e análise dinâmico-mecânica. (Técnicas: DSC, DMA)	A entalpia de fusão do P[3HB] diminui com a adição de PCL, indicando que o PCL tem influência na cinética de cristalização do P[3HB], reduzindo seu grau de cristalinidade. Morfologia de dispersão de gotas de PCL na matriz de P[3HB], com fraca adesão entre as fases.	[89]
	Compactação à alta pressão, extrusão em estado sólido e injeção	I	Estudo das propriedades mecânicas (Técnicas: Tração)	O processamento no estado sólido resultou em materiais extremamente frágeis e com alto grau de cristalinidade. As amostras injetadas revelaram que a resistência à tração da mistura P[3HB]/PCL é menor que a do P[3HB] puro.	[90]
PBSU	Solução	ML	Estudo da miscibilidade e cristalização não-isotérmica (Técnicas: DSC, MO)	A cristalização foi estudada utilizando várias taxas de resfriamento. No entanto, foi visto que após a cristalização não-isotérmica os cristais de P[3HB] e PBSU coexistem nas blendas P[3HB]/PBSU 80/20 e 20/80, o que foi evidenciado a partir dos picos endotérmicos observados por DSC.	[91]

PEO	Solução	M	Estudo da cinética de cristalização. (Técnicas: DSC, MO)	Durante o resfriamento da blenda do estado fundido até a temperatura ambiente em ensaios de DSC, existe uma competição entre os dois polímeros no processo de cristalização, sendo que a cristalização e a segregação de ambas as fases ocorre competitivamente, resultando em uma morfologia esferulítica complexa. A densidade de nucleação do P[3HB] diminui drasticamente com o aumento da quantidade de PEO na blenda.	[92]
	Solução	M	Estudo das propriedades reológicas (Técnicas: DSC, MEV, Reometria Rotacional)	Blendas contendo 20% em peso de P[3HB] apresentam altos valores de viscosidade de cisalhamento e viscosidade complexa comparados ao P[3HB] puro. O módulo de perda é maior que o módulo de armazenamento, significando que a dissipação de energia causada pela viscosidade é maior que a energia de armazenamento elástica.	[93,94]
	Solução	M	Estudo das propriedades térmicas, miscibilidade e cristalização. (Técnicas: DSC, MO)	Mistura compatível no estado fundido (DSC). O estudo da cristalização isotérmica mostrou que em uma determinada temperatura de cristalização, a presença do PEO causa diminuição da taxa de crescimento dos esferulitos. Durante o crescimento dos esferulitos de P[3HB], algumas moléculas de PEO ficam confinadas nas regiões interlamelares formando uma solução homogênea com o P[3HB] não cristalino; as outras moléculas de PEO provavelmente ficam na região interfibrilar, formando domínios de PEO puro. Esses domínios de PEO cristalizam em temperaturas próximas à temperatura de cristalização do PEO.	[95]
PVAL	Solução	M	Estudo da compatibilização e cristalinidade (Técnica: NMR)	A compatibilidade e o domínio de fase dependem da composição da blenda. Quando a blenda P[3HB]/PVA apresenta grande concentração de PVA ela é compatível e possui baixa cristalinidade em ambas as fases. A cristalização nessas blendas é afetada principalmente pela interação de pontes de hidrogênio na fase amorfa.	[96]
PLLA	Solução	I	Estudo da compatibilização e cristalinidade. (Técnicas: DSC, FTIR, Propriedades mecânicas)	A mistura é compatível quando o PLLA apresenta massa molar abaixo de 11700g/mol. O PLLA com massa molar de 56000 ou 190000g/mol mostrou-se incompatível com o P[3HB]. O P[3HB] cristaliza como esferulitos muito pequenos (ou imaturos) na mistura com 80% em peso de PLLA, além disso, o calor de cristalização do P[3HB] varia de acordo com a composição da blenda.	[97,98]

Miscib.= Miscibilidade; Ref.= Referencias; M = Miscível; I = Imiscível; ML = miscibilidade limitada.

Siglas: PCL – Poli(ε-caprolactona); PBSU- Poli(butileno succinato); PEO– Poli(óxido de etileno); PVAL - Poli (álcool vinílico); PLLA - Poli(L-ácido láctico).

Tabela 4.3. Misturas de P[3HB] com um polímero não biodegradável

Polímero	Obtenção	Misc.	Objetivo	Principais resultados	Ref.
PVAc	Solução	M	Estudo da cinética de cristalização, morfologia e miscibilidade. (Técnicas: DSC, MO, SAXS, espectroscopia de relaxação dielétrica, biodegradação enzimática)	<ul style="list-style-type: none"> - A taxa total de cristalização e a taxa de crescimento dos esferulitos é mais lenta nas blendas do que no P[3HB] puro. Durante a cristalização do P[3HB], as cadeias do PVAc se localizaram na região entre as lamelas de P[3HB] cristalino. - Em temperaturas próximas à temperatura de fusão, a taxa de cristalização do material aumenta com a quantidade de PVAc, porém o inverso acontece quando a cristalização ocorre próximo à temperatura de transição vítrea, na qual a adição de PVAc não só aumenta o valor da T_g, como também retarda a cristalização. - A densidade de nucleação foi maior nas blendas do que no P[3HB] puro. O comportamento anômalo do aumento da taxa de cristalização foi atribuído ao aumento na densidade de nucleação produzido na mistura com PVAc. - Conforme a taxa de resfriamento aumenta a temperatura de fusão e a área do pico de fusão do P[3HB] diminuem. A presença do PVAc reduz a taxa de cristalinidade total do P[3HB]. A cristalização não-isotérmica do P[3HB] na blenda P[3HB]/PVAc corresponde a um crescimento tri-dimensional de esferulitos, com nucleação homogênea. - A estrutura morfológica dessa blenda é caracterizada por uma segregação interlamelar quando a quantidade de PVAc é menor que 20%, e por uma segregação interlamelar e interfibrilar quando a quantidade de PVAc é maior que essa porcentagem. 	[99-105]
	twin roll Mill seguido de prensagem	M	Estudo das propriedades térmicas, morfologia e cinética de cristalização. (Técnicas: DSC, MO, MEV, DMA)	A cristalinidade e taxa de crescimento dos esferulitos do P[3HB] diminuem com o aumento da quantidade de PVAc. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da nucleação do P[3HB] nas blendas, possivelmente devido às impurezas advindas do processo de mistura.	[106]
PECH	Solução	M	Estudo da Morfologia, miscibilidade, comportamento térmico e cristalização. (Técnicas: DSC, MO, Relaxação dielétrica)	<p>A taxa de crescimento dos esferulitos, a uma temperatura de cristalização constante, diminui com o aumento da porcentagem de PECH. As moléculas de PECH ficam dispersas em um nível molecular nas zonas interfibrilares, onde assumem uma conformação de espiral randômica.</p> <p>Foi observada a coexistência de duas populações de fase amorfa em todas as blendas: uma correspondente à mistura das fases presentes entre as lamelas cristalinas, e outra relacionada à fase de PECH puro localizado nas zonas interfibrilares. Altas temperaturas de cristalização aumentam a tendência das moléculas de PECH residirem nas zonas interfibrilares em função da sua alta mobilidade relativa à taxa de crescimento dos esferulitos do P[3HB].</p>	[107-109]
PVPh	Solução	M	Estudo da miscibilidade, cristalização e comportamento térmico. (Técnicas: DSC, MO, SAXS, WAXS, FTIR)	A presença de PVPh diminui a cristalinidade do P[3HB], pois a presença de componentes amorfos de PVPh resulta em uma redução na taxa de crescimento dos esferulitos de P[3HB]. O PVPh amorfo fica comprimido (confinado) dentro da região interlamelar do P[3HB].	[110,111]

PVDF	Solução	M	Estudo da morfologia e cinética de cristalização. (Técnicas: DSC, WAXS, SAXS)	Os componentes da mistura cristalizam individualmente. O PVDF cristaliza a partir do estado fundido, enquanto o P[3HB] cristaliza em um volume que é confinado pelos esferulitos do PVDF já existentes, parcialmente ao redor destes e parcialmente dentro dos mesmos. O PVDF provavelmente age como nucleante heterogêneo, acelerando a cristalização do P[3HB].	[¹¹² , ¹¹³]
PMMA	Solução	MP	Estudo da biodegradação (Técnicas: Degradação enzimática)	A blenda é parcialmente miscível, apresentando heterogeneidade composicional. Foi visto que essa morfologia próxima da miscível facilita a degradação enzimática da blenda.	[¹¹⁴]
	Mini-injetora	MP	Estudo da miscibilidade e cristalização (Técnicas: DSC, MO, DMA)	Mistura homogênea na faixa de 0 a 20% em peso de P[3HB]. Misturas com grandes quantidades de P[3HB] apresentaram uma fase cristalina parcialmente pura de P[3HB] coexistindo com uma fase amorfa. A cristalização do P[3HB] foi retardada pelo aumento da quantidade de PMMA na blenda.	[¹¹⁵]
PGMA	Solução	I	Estudo da degradação térmica (Técnicas: DSC)	Esta mistura apresenta alta estabilidade térmica. Esse fato é devido, provavelmente, às reações de ligação cruzada do grupo epóxi presente no PGMA com o final da cadeia carboxílica do P[3HB] que se fragmenta durante o processo de degradação térmica.	[¹¹⁶]
PEP e ECO	Solução	I	Estudo da miscibilidade e cristalização. (Técnicas: DSC, DMA, MO)	A temperatura de fusão aparente do P[3HB] apresenta diminuição com o aumento da quantidade da segunda fase, e este valor de temperatura provavelmente é afetado pela morfologia das blendas. O PEP diminui o grau de cristalinidade do P[3HB], no entanto, na mistura P[3HB]/ECO, esse valor é aproximadamente constante. A presença dos elastômeros no P[3HB] afetou a taxa de crescimento dos esferulitos e a nucleação.	[¹¹⁷]
ENR	Solução	I	Estudo das propriedades térmicas. (Técnicas: DSC, FTIR, MO)	Existe uma reação entre ambas as fases no estado fundido, que compreende a quebra das cadeias de P[3HB] em cadeias menores com finais de grupos carboxílicos que reagem com o grupo epóxi do ENR.	[¹¹⁸]
PIP	Solução	I	Miscibilidade e propriedades mecânicas (Técnicas: DSC, Propriedades Mecânicas)	Mistura é incompatível com a incorporação de PIP. Não foi observada melhora nas propriedades de impacto com a adição de PIP ao P[3HB].	[¹¹⁹]
POM	Brabender seguido de prensagem	I	Estudo das propriedades térmicas, mecânicas e cristalização. (Técnicas: DSC, MO, MEV, DMA)	A temperatura de fusão e a cristalinidade diminuíram com o aumento da quantidade de POM na blenda. Material final com propriedades mecânicas pobres, resultante da falta de adesão entre as duas fases.	[¹⁰⁶]
PVB*	Solução	MP	Estudo da miscibilidade e morfologia (Técnicas: DSC, MEV)	A correlação da miscibilidade com a cristalinidade indicou que baixas taxas de cristalinidade corresponderam à alta miscibilidade. Uma morfologia co-continua foi observada nas blendas com 25 a 33% em peso de unidades VA na composição do PVB.	[¹²⁰]

AES	Extrusora dupla-rosca	I	Estudo da miscibilidade, morfologia e propriedades mecânicas (Técnicas: DSC, DMA, MEV, Propriedades Mecânicas).	A mistura formada é imiscível. O AES influencia na cristalinidade do P[3HB] e depende da condução de processamento adotada. Foi observado que o P[3HB] pode ser tenacificado com a incorporação de 30% em peso de AES, resultando, nesta composição, em uma resistência ao impacto comparável ao HIPS.	[121]
-----	--------------------------	---	---	--	-------

Miscib. = Miscibilidade; Ref. = Referências; M = Miscível; I = Imiscível; MP = miscibilidade parcial.

Siglas: PVAc – Poli(vinil acetato); PECH– Poli (epicloridrina); PVPh- Poli (vinil fenol); PVDF- Poli (fluoreto de vinilideno); PMMA- Poli (metacrilato de metila); PGMA- Poli (glicidil metacrilato); PEP - Poli(etileno-propileno); ECO- Borracha epicloridrina; ENR- Borracha natural epoxidada; PIP – Poli (cis-1,4-isopreno); POM– Poli (óxido de metileno); PVB – Poli (vinil butiral); AES - Copolímero de acrilonitrila-EPDM-estireno.

Como pode ser visto a partir das tabelas acima, a grande maioria dos estudos de misturas de P[3HB] é feita a partir da solução dos dois materiais em um solvente comum. Existem poucos trabalhos na literatura em que o comportamento do P[3HB] e suas blends quando submetidos à um processamento mecânico tenha sido investigado de forma detalhada. Além disso, esses estudos são feitos principalmente com a incorporação de outros polímeros biodegradáveis (naturais ou sintéticos), formando na maior parte dos casos misturas miscíveis. A obtenção de misturas miscíveis compostas por dois polímeros biodegradáveis visa não somente a melhora das propriedades mecânicas dos materiais, mas também manter a propriedade de biodegradabilidade.

A morfologia cristalina final das misturas miscíveis de P[3HB] depende do tipo de material incorporado. Em geral, existe uma competição entre os dois materiais no processo de cristalização e as moléculas da segunda fase segregam-se principalmente nas regiões interlamelares da estrutura do P[3HB]. No caso das misturas imiscíveis, a maioria dos estudos revelou que o P[3HB] tem uma adesão pobre à segunda fase, não sendo observada uma melhora significativa em suas propriedades mecânicas, exceto no caso da incorporação de 30% em peso de AES, que resultou em grande melhora das propriedades de impacto do P[3HB] [121].

Em todos os trabalhos listados acima que enfocaram o estudo de cristalinidade e cinética de cristalização, foi visto que tanto no caso de misturas miscíveis como imiscíveis, a incorporação de um segundo material ao P[3HB] resultou em:

- Diminuição da cristalinidade do P[3HB] (efeito diluente da segunda fase);

- Diminuição da taxa de cristalização, obtida por DSC;
- Diminuição da taxa de crescimento dos esferulitos, obtida por MO.

A nucleação do P[3HB] diminuiu com a incorporação de PEO, mas aumentou no caso da mistura com PVAc. De qualquer modo, é consenso o fato da alta densidade de nucleação do P[3HB] ser proveniente da presença de impurezas advindas do processo de síntese desse material.

A seguir serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo da morfologia, cristalinidade e propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais apresentados no presente capítulo.

4.6. Caracterização dos Materiais

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas utilizando um equipamento de DSC Perkin Elmer- Pyris Diamond DSC disponível nos laboratórios do MATEIS do INSA de Lyon. Os ensaios foram feitos em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura variando de -40 a 195°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, taxa de resfriamento de 50°C min⁻¹, e tempo de espera entre o aquecimento e resfriamento de 2min. Essa condição de ensaio foi determinada após uma série de testes feitos com o P[3HB] variando a faixa de temperatura, taxa e tempo de espera, conforme pode ser visto no anexo 1. O gráfico da figura 4.3 apresenta esquematicamente os três ciclos do ensaio de DSC. Essa condição de ensaio permitiu a análise do comportamento térmico das amostras sem influência da história térmica anterior à que as amostras foram submetidas. Além disso, utilizando essa condição de ensaio não foi observada cristalização no resfriamento, como pode ser visto na curva da figura 4.3.

No capítulo 5, uma correlação das propriedades mecânicas será feita com as propriedades térmicas dos materiais, e para permitir essa comparação, neste caso, as análises de propriedades térmicas foram feitas no primeiro aquecimento.

Figura 4.3. Procedimento do ensaio de DSC utilizado (P[3HB] injetado).

A utilização da técnica de DSC permite determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH) e a capacidade calorífica (ΔC_p). Uma importante propriedade de polímeros cristalinos que pode ser inferida por DSC é o grau de cristalinidade (w_c) que pode ser calculado a partir da equação:

$$w_c = \frac{\Delta H}{(\Delta H_{100\%} \cdot (1 - x_c))} \quad (4.1)$$

sendo $\Delta H_{100\%}$ a entalpia de fusão do material 100% cristalino. Esse valor é tabelado, e no caso do P[3HB] e de seu copolímero, $\Delta H_{100\%} = 146 \text{ J/g}$ ^[17] e x_c a fração em massa de elastômero usado para cada composição das blendas. Nesse caso, a entalpia de fusão (ΔH) é medida como a área do pico relativo à temperatura de fusão do segundo aquecimento durante o ensaio de DSC.

Para a avaliação da cinética de cristalização das amostras, a cristalização não-isotérmica foi estudada a partir do pico de cristalização (T_c) nas curvas de DSC. O estudo da cristalização não-isotérmica permite a avaliação do tempo e quantidade de polímero

solidificado, ou o grau de cristalinidade do polímero. O grau de cristalinidade relativo ξ_c das amostras foi determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$\xi_c = \left(\frac{\int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} \right) \cdot w_c \quad (4.2)$$

onde T_0 e T_∞ correspondem às temperaturas de início e fim da cristalização, respectivamente, H_c é a entalpia de cristalização obtida a partir do pico de cristalização e w_c é o grau de cristalinidade.

No caso das amostras na forma de filme, para a análise de DSC, foi escolhida uma porção da amostra no centro do filme prensado. Para as análises das amostras injetadas, também foi selecionada uma porção de amostra na parte central (interior) de corpos de prova de tração. Todas as amostras apresentaram massas variando de 6 a 7mg.

Microscopia Óptica com Luz polarizada (MO)

A microestrutura dos materiais foi observada com auxílio de Microscópio Óptico com luz polarizada (Olympus – BX50) acoplado a um estágio a quente (Mettler Toledo – FPHT) e as imagens foram capturadas com auxílio de uma câmera de vídeo (Hitacr – KP-M2J).

As amostras no estado sólido foram colocadas entre duas lâminas de vidro e colocadas no estágio a quente para que o polímero pudesse ser fundido. Os materiais foram aquecidos até 195°C e mantidos nesta temperatura por aproximadamente 3min antes de serem resfriados. O resfriamento foi feito rapidamente, inserindo a lâmina com o material fundido no nitrogênio líquido. Depois de resfriadas, as laminas foram novamente levadas ao estágio a quente e aquecidas até 40°C na taxa de 20°C/min, para a avaliação da cristalização isotérmica nesta temperatura. As imagens foram capturadas a partir do momento que a temperatura de 40°C foi atingida até a completa formação e crescimento dos esferulitos. Esse procedimento foi adotado para todas as amostras de forma idêntica, por isso considera-se possível fazer uma análise comparativa entre duas amostras diferentes, ainda que sua história térmica seja alterada.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das blendas foram analisadas utilizando dois tipos de microscópio eletrônico de varredura. Foi utilizando um microscópio da marca “Philips”, modelo XL 30, tensão de 15kV, disponível no Dpto. de Enga. Metalúrgica e de materiais da EPUSP. Nesse caso, as amostras analisadas foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido, e cobertas com uma camada de ouro com auxílio de um “sputter coater” da marca Balzers. Também foi utilizado um MEV ambiental ESEM XL30, da marca Philips à baixa tensão disponível nos laboratórios MATEIS do INSA de Lyon. As micrografias foram quantificadas com auxílio do software “Image-Pro Plus”.

Cromatografia de permeação em Gel (GPC)

Análises de massa molar de algumas amostras estudadas neste trabalho foram realizadas com auxílio de um equipamento de cromatografia líquida da Shimadzu modelo LC-10AD, com um detector UV-VIS da Shimadzu modelo SPD-10A e coluna CTO-10A. Inicialmente foi utilizado um padrão de PS para gerar a curva de calibração. O Clorofórmio grau HPLC foi utilizado como solvente, com um fluxo de 1ml/min no equipamento.

As amostras analisadas foram preparadas em solução de clorofórmio (HPLC) a partir da dissolução de 20mg de P[3HB] em 1 ml de clorofórmio. O volume de injeção das amostras foi de 40 μ l. A figura 4.4 apresenta uma curva de distribuição da massa molar obtida para o P[3HB] processado no mixer à 170°C, 40 rpm e 15 min.

Figura 4.4. Distribuição de massa molar obtida por GPC do P[3HB] processado à 170°C, 40 rpm e 15 min.

Espalhamento de raios X de alto e baixo ângulos (WAXS e SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X em grandes e pequenos ângulos foi utilizada para as amostras de polímeros puros e blendas em temperatura ambiente, com auxílio de um equipamento Princeton SCX2D com espelhos de reflexão Gobel com um comprimento de onda do raio X de 1,54Å. O tempo de aquisição de cada amostra foi de 2 min e a distância média entre a amostra e o detector de 40 mm para o WAXS e 113 mm para o SAXS. As curvas de raios X das amostras foram obtidas com auxílio do programa “FIT-2D” através da integração radial na faixa de ângulos da distribuição de intensidades de -25 a 45°. A figura 4.5 apresenta um exemplo de uma imagem de SAXS e sua respectiva curva (correção de Lorentz) no caso do P[3HB] na forma de filme.

Figura 4.5 Imagem de SAXS (a) e correcao de Lorentz (b) do filme de P[3HB]

Todas as intensidades de WAXS foram normalizadas. A quantificação da cristalinidade foi feita para algumas amostras a título de comparação através da relação entre as áreas das curvas de cada amostra e a curva cristalina (do qual foi subtraído o halo amorfo). As dimensões características das lamelas cristalinas na direção perpendicular do plano cristalográfico hkl (L_{hkl}), foram obtidas a partir da equação de Debye-Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{H_w \cos \theta_{hkl}} \quad (4.3)$$

onde k é a constante de Scherrer ($k \sim 0.89$), λ é o comprimento de onda do raio X, H_w é a medida da largura a meia altura (FWHM – “full width at half maximum”) dos picos de difração e θ_{hkl} é o ângulo de difração. A partir da representação de Lorentz ($I \cdot q^2 \times q$) nos experimentos de SAXS, a posição do máximo do pico de espalhamento ($q_{\max}$) nas curvas de SAXS permite a determinação do período longo (L) (espessura da lamela amorfa + cristalina) das amostras de acordo com a equação:

$$L = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (4.4)$$

Os ensaios de WAXS para algumas amostras foram feitos em função da temperatura (medidas *in-situ*) utilizando um forno de fabricação caseira. Esses ensaios foram feitos da seguinte maneira: as amostras foram inicialmente aquecidas da temperatura ambiente até 195°C à uma taxa de aquecimento de aproximadamente 5°C/min. Em seguida, as amostras foram rapidamente esfriadas com auxílio de ar comprimido e mantidas na temperatura ambiente por aproximadamente 3 horas. Então, um segundo aquecimento foi feito até 195°C a uma taxa de 5°C/min. A aquisição das imagens de WAXS foram feitas em diferentes temperaturas durante o primeiro e segundo aquecimentos.

A figura 4.6. apresenta uma curva típica de WAXS para amostra de P[3HB] prensado na forma de filme. Podem ser observadas quatro reflexões principais do P[3HB]: $2\theta \cong 13,8$; $17,3$; $22,6$ e $25,5^\circ$ relativas às reflexões (020), (110), (111) e (121) respectivamente.

Figura 4.6. Curva de WAXS típica para P[3HB] (filme prensado)

Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um pêndulo de torção desenvolvido no laboratório MATEIS do INSA de Lyon numa faixa de temperatura variando de -170 a 175°C a uma taxa de 1K/min, frequência de 1Hz e atmosfera de hélio. Essa análise foi feita para filmes prensados e para amostras injetadas. As amostras injetadas em corpos de prova de tração foram cortadas em barras medindo 30 x 5 x 3 mm. Os filmes utilizados apresentaram as dimensões de 5 mm de largura, 25 mm de comprimento e espessura variando de 0,35 a 0,45 mm. Todos os cálculos de tensão e módulo foram baseados nas dimensões iniciais das amostras à temperatura ambiente. Essa análise permitiu a obtenção da variação do módulo complexo de cisalhamento das amostras ($G^* = G' + iG''$) com a temperatura. Os módulos foram normalizados na temperatura de -150°C.

4.7. Resultados e Discussão

Conforme já explanado no capítulo 1 anteriormente, neste trabalho foram estudados dois tipos de processamento: (1) processamento de amostras no mixer, seguido de prensagem em filmes; (2) processamento na extrusora, seguido de injeção. No mixer, foram estudados o efeito de duas diferentes matrizes, o P[3HB] e o P[3HB-co-3HV] com e sem a incorporação de EPDM. Na extrusora, somente o P[3HB] foi utilizado como matriz e, neste caso, estudou-se o efeito da incorporação de diferentes elastômeros, o EPDM e o PVB. Neste tópico, os resultados foram divididos no estudo de três efeitos: (a) Caracterização das matrizes puras (P[3HB] e P[3HB-co-3HV]), (b) Efeito do processamento: amostras injetadas e filmes e (c) Influência da adição de elastômeros.

a) Caracterização das matrizes puras: P[3HB] e P[3HB-co-3HV]

A figura 4.7 apresenta as curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento para os filmes prensados de P[3HB] e P[3HB-co-3HV]. No caso do primeiro aquecimento (Run I) pode ser visto que os dois materiais apresentam uma única endoterma associada à temperatura de fusão do P[3HB]. Na curva do segundo aquecimento (Run II), além da endoterma associadas à fusão, ainda é possível identificar o pico associado à temperatura de transição vítrea (T_g) e uma exoterma associada à temperatura de cristalização dos materiais (T_c). Esse comportamento do segundo aquecimento confirma o fato de que as amostras foram resfriadas em uma taxa alta o suficiente para evitar a cristalização no resfriamento (entre o primeiro e o segundo aquecimentos).

Figura 4.7. Curvas do primeiro e segundo aquecimento dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV]

Pode-se observar ainda na figura 4.7 que as amostras do copolímero P[3HB-co-3HV] apresentaram dois picos relacionados a temperatura de fusão, diferentemente do P[3HB] que apresentou um único pico. O pico à baixa temperatura é associado à fusão dos cristais primários, enquanto o pico em alta temperatura está associado à fusão dos cristais formados pela recristalização durante o aquecimento. A existência desse segundo pico de fusão é um

fenômeno comum já observado na literatura para o P[3HB-*co*-3HV] e mesmo para o P[3HB]^[84] e outros polímeros semicristalinos que são submetidos a uma velocidade de cristalização lenta.

A tabela 4.4 apresenta as principais propriedades térmicas obtidas por DSC para o P[3HB] e seu copolímero P[3HB-*co*-3HV]. Pode-se observar que ambos os materiais apresentam valores de T_g próximos, dentro do erro inerente à técnica ($\approx 0,5^\circ$). A temperatura de cristalização do P[3HB-*co*-3HV] ($T_c=57^\circ\text{C}$) apresentou um valor maior que a temperatura do P[3HB] ($T_c=44^\circ\text{C}$). Por outro lado, a temperatura de fusão (T_m) obtida para P[3HB-*co*-3HV] apresentou um valor menor comparado ao P[3HB]. O grau de cristalinidade (w_c) obtido para os dois materiais apresentou valores semelhantes, dentro do erro da técnica ($\approx 2\%$). As diferenças observadas na cristalização de ambos os polímeros estão relacionadas à presença do grupo valerato (HV) no copolímero (P[3HB-*co*-3HV]) que dificulta a cristalização deste material^[82-85].

A figura 4.8 apresenta comparativamente o grau de cristalinidade relativo ξ_c do P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] na forma de filmes em função da temperatura. Pode ser observado que o P[3HB] cristaliza antes e mais rápido que o P[3HB-*co*-3HV], resultando em uma cristalinidade maior. Esse resultado está de acordo com o que já foi observado na literatura^[17].

Tabela 4.4. Propriedades térmicas das amostras de P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV]

Amostra	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	T_g ($^\circ\text{C}$)	$w_{c\text{-P[3HB]}}$ (DSC) (%)
P[3HB] (filme)	44	174	-4,0	56
P[3HB] (injetado)	52	175	-2,6	59
P[3HB- <i>co</i> -3HV] (filme)	57	166	-3,4	53

Figura 4.8. Grau de cristalinidade relativa em função da temperatura para os filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV]

A influência da adição do monômero de valerato HV na cristalização do P[3HB] foi confirmada a partir dos ensaios de WAXS. A figura 4.9 (a) e (b) apresentam curvas de WAXS dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] respectivamente obtidas em diferentes temperaturas (25°C, 160°C e acima da T_m) para o primeiro e segundo aquecimentos. No primeiro aquecimento, ambos os materiais apresentaram um padrão similar nas diferentes temperaturas avaliadas. Na temperatura ambiente e a 160°C (ou seja, um pouco abaixo da temperatura de fusão) as posições dos picos de difração são características do P[3HB]. Em temperaturas mais altas, acima da T_m de cada um dos materiais, observa-se que as curvas correspondem a um polímero completamente amorfo. A principal diferença observada nesse ensaio foi entre as medidas feitas à temperatura ambiente no segundo aquecimento. No caso do P[3HB-co-3HV], as 3 horas de espera na temperatura ambiente antes de iniciar o segundo aquecimento não foram suficientes para permitir a cristalização deste material. Esse efeito pode ser bem observado através da figura 4.10 que apresenta as imagens de WAXS do P[3HB-co-3HV] antes e depois do resfriamento em diferentes temperaturas. Pode ser visto que após o primeiro aquecimento, o padrão de difração observado para o P[3HB-co-3HV] na temperatura ambiente não representa o padrão da amostra totalmente cristalizada. Esse resultado confirma o fato de que o P[3HB-co-3HV] apresenta um processo de cristalização mais lento que o P[3HB], mesmo na temperatura ambiente.

(a)

(b)

Figura 4.9. Curvas de WAXS do P[3HB] (a) e P[3HB-co-3HV] (b) em diferentes temperaturas antes e após o resfriamento

Figura 4.10. Imagens de WAXS para o P[3HB-*co*-3HV] antes e após o resfriamento

Análises de SAXS foram conduzidas nas amostras para a avaliação do período longo das mesmas (espaçamento entre as camadas alternadas cristalinas e amorfas dos polímeros). Os valores de L obtidos para as amostras estão listados na tabela 4.5. Pode ser visto que o período longo do P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] é igual a 63Å e 60Å, respectivamente. Além disso, as dimensões características nas direções perpendiculares aos planos cristalográficos 020 e 110 (L_{020} e L_{110}), obtidos a partir dos ensaios de WAXS, são maiores no caso do P[3HB-*co*-3HV]. Foi visto que o valor de cristalinidade das duas amostras (tabela 4.4) apresenta valores próximos, o que pode significar que as lamelas cristalinas do copolímero apresentam maior defeito comparado ao P[3HB]. Esse resultado está de acordo com os valores de temperatura de fusão que foi mais baixa no caso do copolímero.

Tabela 4.5. Valores de FWHM, Período longo (L) e dimensões características na direção perpendicular aos planos cristalográficos 020 e 110 (L_{020} and L_{110}) para os filmes (*) e amostras injetadas (**)

Amostra	FWHM (020) ^o	FWHM (110) ^o	L (Å)	$L_{(020)}$ (Å)	$L_{(110)}$ (Å)
P[3HB]/EPDM*					
100/0	1	1.3	63	79	61
90/10	1	1.3	63	79	61
80/20	1	1.3	63	79	61
70/30	1	1.3	63	79	61
P[3HB-co-3HV]/EPDM*					
100/0	0.7	0.9	60	113	88
90/10	0.7	0.9	60	113	88
80/20	0.7	0.9	60	113	88
70/30	0.7	0.9	60	113	88
P[3HB]/PVB**					
100/0	0.9	1.1	83	83	75
90/10	0.9	1.2	86	83	66
80/20	0.9	1.2	91	83	66
70/30	0.9	1.2	93	83	66
P[3HB]/EPDM**					
100/0	0.9	1.1	83	83	75
90/10	0.9	1.2	83	83	66
80/20	0.9	1.2	83	83	66
70/30	0.9	1.2	83	83	66

b) Efeito do processamento: amostras injetadas e filmes

Conforme mencionado anteriormente, o efeito do processamento foi estudado em amostras de P[3HB] obtidas de duas maneiras diferentes: amostras na forma de filme, preparadas em um misturador interno (mixer) seguido de prensagem; ou amostras injetadas, preparadas em uma extrusora seguido de injeção em corpos de prova de tração ou impacto.

A partir dos resultados de DSC observados na tabela 4.4 para esses dois tipos de processamento do P[3HB], pode ser visto que os filmes apresentam uma temperatura de cristalização menor que as amostras injetadas. A figura 4.11 apresenta o grau de cristalinidade relativa (ξ_c) em função da temperatura para essas duas amostras. Pode ser visto que os filmes de P[3HB] cristalizam em uma temperatura mais baixa comparados às amostras injetadas. No entanto, a taxa de cristalização, deduzida a partir da inclinação da curva da figura 4.11, parece ser similar para as duas amostras.

Essas diferenças na cinética de cristalização observadas entre o filme e a amostra injetada podem estar associadas ao diferente processo de tratamento térmico a que cada uma das amostras foi submetida. Sabe-se ^[122] que a massa molar de polímeros pode influenciar a cinética de cristalização: moléculas menores têm maior mobilidade no estado fundido e podem se acomodar mais facilmente durante o crescimento dos cristais. Isso faz com que a cinética de crescimento seja mais rápida para esses materiais com baixa massa molar.

A figura 4.12 apresenta a massa molar média ($\bar{M}_w$) do P[3HB] virgem (pó), do filme e da amostra injetada. Pode ser observado que o processamento termomecânico causou uma degradação térmica das amostras resultando em uma distribuição bimodal das massas molares. Além do pico observado para altos valores de massa molar, relacionado ao P[3HB] (pico A), um segundo pico (pico B) foi observado para baixos valores de $\bar{M}_w$. A partir da análise do pico A, pode-se observar que os filmes apresentam uma massa molar levemente menor que as amostras injetadas. Essas cadeias menores observadas no caso dos filmes, provavelmente perturbam o crescimento dos esferulitos, acelerando a cristalização, que ocorre em temperaturas mais baixas no caso dos filmes. O pico B está relacionado a massas molares muito baixas ($\bar{M}_w \approx 360 \text{ g.mol}^{-1}$), o que provavelmente não interfere de maneira significativa no crescimento de cristais, ficando as moléculas na região amorfa dos polímeros.

Figura 4.11. Grau de cristalinidade relativa do P[3HB] na forma de filme e injetado

Figura 4.12. Curvas de GPC do P[3HB] virgem e do P[3HB] processado (filmes e injetados)

Os valores obtidos para o período longo do P[3HB] (tabela 4.5) foi igual a 63Å para o filme e 83Å para a amostra injetada, indicando que as amostras injetadas apresentaram um espaçamento interlamelar maior. Além disso, observa-se na tabela 4.5 que o L_{020} e L_{110} dos filmes é menor comparado às amostras injetadas. Deve-se ressaltar que os ensaios de SAXS foram conduzidos à temperatura ambiente. A diferença observada entre o espaçamento interlamelar do filme e das amostras injetadas pode estar relacionada à diferença no processo de resfriamento sofrido pelas amostras. Os filmes prensados foram resfriados rapidamente em água, enquanto as amostras injetadas resfriaram lentamente na temperatura ambiente. Portanto, os filmes cristalizam em uma temperatura mais baixa que as amostras injetadas.

Finalmente, para avaliar se o processamento na extrusora seguido de injeção poderia levar a uma orientação das cadeias poliméricas, análises de WAXS foram conduzidas para o P[3HB] em três direções diferentes de injeção (A, B e C), de acordo com o esquema apresentado na figura 4.13. Pode ser observado que o mesmo padrão de WAXS sem textura é observado independente da direção de injeção. O mesmo comportamento isotrópico foi observado para as amostras prensadas (filmes). Esse efeito indica que o tipo de processamento a que o P[3HB] é submetido não modifica a orientação da sua estrutura cristalina.

A partir dos resultados apresentados acima, pode-se concluir que o P[3HB] na forma de filme e injetado sofre a influência de dois efeitos:

- Degradação térmica: que modifica a morfologia cristalina e cinética de cristalização;
- Diferença no tipo de resfriamento da amostra: que modifica o valor do espaçamento interlamelar e conseqüentemente o tamanho dos cristais.

Figura 4.13. Imagens de WAXS nas três direções de aquisição para as amostras de P[3HB] injetado

c) Influencia da incorporação de elastômeros

Esse tópico visa a comparação de diferentes séries de blendas de P[3HB]/borracha. No entanto, antes do estudo do efeito da fase borrachosa na cristalização do P[3HB], a morfologia das blendas foi investigada por MEV. A figura 4.14 apresenta a morfologia dos filmes de P[3HB]/EPDM e P[3HB-*co*-3HV]/EPDM com diferentes concentrações de EPDM. Pode ser observado que esses dois conjuntos de blendas apresentam uma morfologia de gotas de EPDM dispersas nas matrizes semicristalinas em todas as composições estudadas. A tabela 4.6 apresenta os valores de diâmetro numérico das gotas obtido para as duas misturas. Pode ser visto que o tamanho das gotas da fase dispersa aumenta com a concentração de EPDM, o que é atribuído ao aumento da coalescência dessas gotas ^[123]. Além disso, para altas concentrações de EPDM (30%) observa-se que o tamanho das gotas de EPDM na matriz P[3HB] é maior comparado à matriz do copolímero, indicando que a quebra do EPDM foi facilitada no caso da matriz de P[3HB-*co*-3HV].

Tabela 4.6. Valores dos diâmetros numéricos obtidos para as misturas de P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] com diferentes concentrações de EPDM.

Amostras	D _n (μm)
P[3HB]/EPDM 90/10	0,6
P[3HB]/EPDM 80/20	0,8
P[3HB]/EPDM 70/30	2,3
P[3HB- <i>co</i> -3HV]/EPDM 90/10	0,6
P[3HB- <i>co</i> -3HV]/EPDM 80/20	0,7
P[3HB- <i>co</i> -3HV]/EPDM 70/30	1,4

A figura 4.15 apresenta a morfologia das blendas injetadas de P[3HB]/PVB e P[3HB]/EPDM na composição 80/20. No caso das blendas injetadas P[3HB]/EPDM, foi visto que o EPDM não está totalmente disperso na matriz de P[3HB], apresentando certo grau de continuidade, principalmente para altas concentrações de EPDM. Esse efeito da morfologia será visto detalhadamente no capítulo 5. As blendas injetadas de P[3HB]/PVB, apresentaram um efeito semelhante ao observado para os filmes, ou seja, morfologia de dispersão de gotas de PVB na matriz de P[3HB], e aumento do tamanho da fase dispersa com o aumento da concentração de PVB devido à coalescência. Maiores detalhes sobre a morfologia dessa blenda serão vistos no Capítulo 5 desta tese.

Figura 4.14. Morfologia dos filmes P[3HB]/EPDM (a-c) e P[3HB-co-3HV] (d-f) em diferentes composições

Figura 4.15. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/EPDM (a) e P[3HB]/PVB (b) na composição 80/20

A Figura 4.16 apresenta imagens de WAXS obtidas para o P[3HB] injetado e suas blendas com 20% de EPDM e PVB. Pode ser observado que também no caso das blendas injetadas, não foram observadas texturas que indicassem diferença na estrutura cristalina. Esse mesmo comportamento foi observado para todas as blendas injetadas e na forma de filme. As figuras 4.17 (a) e (b) apresentam as curvas de WAXS das blendas injetadas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB respectivamente em diferentes composições. Confirmando a microestrutura isotrópica já observada pelas imagens de WAXS, pode ser visto que não há mudança na posição dos picos com a adição dos elastômeros. O aumento na incorporação de EPDM e PVB na matriz de P[3HB] apenas resultou em uma diminuição na intensidade dos picos, uma vez que se aumenta nesse caso a quantidade de fase amorfa no material.

Figura 4.16. Imagens de WAXS das amostras injetadas de P[3HB] (a) e das blendas P[3HB]/EPDM (b) e P[3HB]/PVB (c) na composição 80/20

Os valores de cristalinidade obtidos por WAXS assim como os resultados obtidos por DSC estão listados na tabela 4.7. As diferenças obtidas no valor de cristalinidade calculado por DSC e por WAXS podem ser explicadas pela evolução da morfologia durante as análises térmicas por DSC, em comparação com os ensaios de WAXS feitos à temperatura ambiente. Além disso, o halo amorfo observado nas curvas de WAXS está relacionado não somente à fase amorfa do P[3HB], mas também ao elastômero, resultando em um erro nos valores de w_c .

(a)

(b)

Figura 4.17. Curvas de WAXS das amostras injetadas de P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM (a) e P[3HB]/PVB (b) em diferentes concentrações

Tabela 4.7. Propriedades térmicas das amostras de P[3HB]/EPDM, P[3HB-co-3HV]/EPDM e P[3HB]/PVB

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	W _c (blenda) (DSC)(%)	W _c (WAXS)(%)
P[3HB]/EPDM*					
100/0	-4,0	44	174	56	60
90/10	-4,7	46	174	56	53
80/20	-5,0	44	175	63	50
70/30	-5,6	41	172	77	47
P[3HB-co-3HV]/EPDM*					
100/0	-3,4	57	166	49	51
90/10	-5,3	52	166	53	51
80/20	-5,3	49	166	57	49
70/30	-5,8	47	166	65	46
P[3HB]/PVB**					
100/0	-2,6	54	175	59	62
90/10	-7,8	50	175	58	44
80/20	-11,0	46	172	60	40
70/30	-13,4	42	172	60	37
P[3HB]/EPDM**					
100/0	-2,6	54	175	59	62
90/10	-4,0	52	175	58	45
80/20	-4,1	46	175	58	45
70/30	-4,2	41	175	62	45

* filmes, ** injetados, T_c – Temperatura de cristalização; T_m – Temperatura de fusão; T_g – Temperatura de transição vítrea; w_c – Grau de cristalinidade (±2%) por DSC (a) e WAXS (b)

A partir da análise da tabela 4.7, as seguintes observações podem ser feitas. Foi observada uma pequena redução nos valores da temperatura de transição vítrea quando o EPDM é incorporado ao P[3HB] ou ao P[3HB-co-3HV]. No entanto, no caso das blendas P[3HB]/PVB, pode-se observar uma grande diminuição da T_g com o aumento da concentração de PVB. Esse comportamento pode ser devido a presença de agentes plastificantes na composição do PVB, que poderiam agir como plastificantes do P[3HB]. Sabe-se que quase 20% do plastificante do filme de PVB ainda está presente mesmo após o processo de extrusão ^[65].

As temperaturas de fusão não foram muito afetadas pela presença de elastômero tanto para a matriz de P[3HB] quanto para o P[3HB-*co*-3HV], sendo esse um efeito principalmente da evolução da fase cristalina durante o aquecimento. A temperatura de cristalização das blendas diminuiu com o aumento da concentração de elastômeros. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito nucleante do elastômero, que foi comprovado pelas análises de microscopia óptica. A figura 4.18 apresenta as imagens de MO obtidas para os filmes de P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] e suas blendas com 30% de EPDM após 2min na temperatura de 40°C. Pode ser visto que há uma diferença na morfologia cristalina do P[3HB] e do P[3HB-*co*-3HV]. Além disso, pode-se observar o efeito nucleante do EPDM. Com a incorporação do EPDM nas duas matrizes semi-cristalinas de P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] há uma diminuição no tamanho e aumento da quantidade dos esferulitos, o que está relacionado a um aumento na quantidade de núcleos formados. Maior quantidade de núcleos restringem o espaço para o crescimento dos esferulitos, reduzindo o tamanho final dos mesmos. O mesmo comportamento foi observado para amostras injetadas.

Figura 4.18. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada do P[3HB] (a) e P[3HB-*co*-3HV] (c) filmes e suas blendas com 30% de EPDM: (b) P[3HB]/EPDM e P[3HB-*co*-3HV]/EPDM

A figura 4.19 apresenta a cinética de cristalização da mistura P[3HB]/EPDM nas composições 70/30 e 90/10 na forma de filme e injetados. Pode ser visto que a temperatura em que a cristalização tem início tende a diminuir com o aumento da concentração de elastômeros, devido ao efeito nucleante. Esse efeito nucleante causa um aumento no grau de cristalinidade do P[3HB] com o aumento da concentração de elastômero. Esse efeito pode ter um impacto importante nas propriedades mecânicas uma vez que o aumento da cristalinidade pode contrabalançar a diminuição do módulo associado à presença da fase borrachosa. Ainda na figura 4.19 pode ser observado que a diferença entre as amostras injetadas e os filmes é maior quando maiores quantidades de elastômero são adicionadas. Esse fato pode ser decorrente de uma diminuição na degradação térmica devido à presença da borracha durante o processamento; ou ao efeito da alta nucleação causada pelos elastômeros que inibem a influência da degradação.

Figura 4.19. Grau de cristalinidade relativa do P[3HB]/EPDM em diferentes concentrações em função da temperatura para os filmes e amostras injetadas

A tabela 4.5 apresentada acima, lista os valores do período longo (L) para os filmes de PHB/EPDM e PHB α HV/EPDM e para as amostras injetadas de PHB/PVB e PHB/EPDM. As diferenças observadas para os valores de L entre as amostras injetadas e os filmes, observadas no caso das matrizes puras, foram vistas também no caso das blendas. Para filmes e as amostras injetadas, foi visto que os valores de L não variam com o aumento da concentração de EPDM. No caso das blendas PHB/PVB, foi visto que o período longo aumenta com o aumento da concentração de PVB. Esse resultado pode ser explicado pela difusão de plastificante do PVB para o PHB (que será confirmada pelos ensaios de DMA).

As análises de WAXS vistas na figura 4.16 indicaram que as amostras injetadas apresentam a mesma estrutura cristalina independente da direção de injeção. As figuras 4.20 e 4.21 apresentam o módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da temperatura para as blendas PHB/PVB e PHB/EPDM respectivamente. Podem ser observadas três relaxações do PHB, a relaxação β localizada entre -120 e -80°C, a relaxação α (perto de 9°C) associada a transição vítrea da fase amorfa, e a relaxação α_c na faixa de temperatura entre 60 e 150°C associada a defeitos na fase cristalina. O PVB apresenta dois picos principais de relaxação próximos de -60°C (relaxação do plastificante) e 7°C (relaxação α do PVB – depende da quantidade de plastificante), enquanto a relaxação α do EPDM aparece perto de -62°C.

Pode-se observar que o valor de $G'/G'_{-150^\circ\text{C}}$ (módulo normalizado na temperatura -150°C) das blendas é menor do que para o PHB puro e diminui com o aumento da concentração de elastômeros. Pode ser visto que o PVB apresenta uma queda mais contínua do módulo normalizado comparado ao EPDM, o que provavelmente pode ser atribuído a um efeito do plastificante. No caso blenda PHB/EPDM (figura 4.21), observou-se que a relaxação α do EPDM é constante com o aumento da concentração, o que foi associado ao alto nível de segregação observado nessa mistura. Por outro lado, pode ser visto que o aumento de PVB na matriz de PHB (figura 4.20) resulta em um deslocamento da relaxação α do PHB para baixos valores de temperatura devido ao efeito plastificante do PVB. Além disso, observa-se que a relaxação α do PVB se desloca para altos valores de temperatura com a diminuição da quantidade de PVB na mistura, o que pode ser causado pela difusão do plastificante presente na estrutura do PVB para a matriz de PHB.

(a)

(b)

Figura 4.20. Curvas do modulo de armazenamento (G') (a) e perda (G'') (b) em função da temperatura para o P[3HB] e suas blendas com PVB em diferentes composições

(a)

(b)

Figura 4.21. Curvas do módulo de armazenamento (G') (a) e perda (G'') (b) em função da temperatura para o P[3HB] e suas blendas com EPDM em diferentes composições

4.8. Conclusões do Capítulo

Nesse capítulo foram abordados os temas de cristalinidade com ênfase ao comportamento cristalino do P[3HB], e os principais resultados observados na literatura para as misturas de P[3HB] com outros materiais. O Capítulo apresentou os resultados de morfologia, cristalinidade, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos materiais:

- P[3HB] e P[3HB-co-3HV] e suas blendas com EPDM processadas no mixer e posteriormente prensadas na forma de filme;

- P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB extrudados e posteriormente injetados.

A partir dos resultados apresentados neste capítulo, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- A cinética de cristalização do P[3HB-co-3HV] é mais lenta comparado ao P[3HB]. Além disso, foi observado um efeito plastificante das unidades HV na estrutura do P[3HB].
- Os filmes obtidos por prensagem apresentaram uma degradação térmica mais alta (menor massa molar) que as amostras injetadas o que resultou em uma cristalização em temperatura inferior e um grau de cristalinidade menor comparado às amostras injetadas. Foi observada uma diferença nos valores de período longo (L) das amostras na forma de filme e injetadas, o que pode ser explicado pela diferença no tipo de esfriamento a que essas amostras foram submetidas.
- A temperatura de transição vítrea das blendas diminui com a adição de PVB devido a presença de agentes plastificantes na estrutura do filme de PVB. Análises de DMA revelaram que esses plastificantes migraram para a estrutura do P[3HB], agindo como plastificante do P[3HB];
- O grau de cristalinidade do P[3HB] ($w_{cP[3HB]}$) aumenta com a adição dos elastômeros (EPDM ou PVB) devido ao efeito nucleante, evidenciado pelos resultados de microscopia óptica;
- A incorporação dos elastômeros resultou em uma cinética de cristalização mais rápida.

CAPITULO 5 – ESTUDO DA MORFOLOGIA, REOLOGIA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIODEGRADAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE P[3HB]

5.1. Introdução

Este capítulo está dividido em 3 partes: revisão bibliográfica dos temas pertinentes ao capítulo, procedimento experimental e resultados e discussão. A revisão bibliográfica inicia-se com uma breve explanação sobre a importância do estudo de misturas poliméricas de P[3HB]. Em seguida serão apresentados alguns fundamentos teóricos sobre misturas (blendas) poliméricas, correlacionando os fatores principais que influem em suas propriedades finais. A influência da morfologia na tenacificação de polímeros, e na biodegradação de blendas contendo P[3HB] será abordada. Finalizando a revisão bibliográfica, serão apresentados conceitos sobre dois parâmetros que afetam a morfologia de blendas: tensão interfacial e reologia. Após a revisão bibliográfica destes temas, serão apresentados os métodos de caracterização utilizados, seguidos dos resultados obtidos e sua respectiva discussão.

5.2. Revisão Bibliográfica

5.2.1. Misturas de P[3HB]

O P[3HB] é um poliéster de grande interesse comercial, uma vez que além de ser um material proveniente de fontes renováveis, apresenta alta biodegradabilidade e biocompatibilidade. No entanto, suas aplicações ainda são muito restritas devido aos problemas relacionados a dificuldades no seu processamento mecânico (degradação térmica em temperaturas próximas à temperatura de fusão), alta fragilidade e alto custo de produção. Com o objetivo de tentar melhorar as propriedades mecânicas do P[3HB] de modo a aumentar sua aplicabilidade, duas soluções têm sido adotadas:

- Produção do copolímero de P[3HB] (P[3HB-co-3HV]), através da incorporação de uma unidade flexível na cadeia principal do polímero, diminuindo sua temperatura de fusão. O P[3HB]-co-HB apresenta

propriedades mecânicas e térmicas mais interessantes que o homopolímero no entanto, ainda apresenta um alto custo de produção;

- Obtenção de misturas poliméricas contendo P[3HB].

Misturas de P[3HB] com uma série de outros materiais poliméricos, biodegradáveis ou não, têm sido realizadas por diversos pesquisadores. Um resumo dos principais trabalhos sobre blendas poliméricas com P[3HB] foi apresentado no capítulo 4 desta tese. Foi visto que, até o momento, nenhuma das misturas realizadas com o P[3HB] resultou em um material final com propriedades interessantes.

Observou-se ainda, a partir dos estudos na literatura, que dentre os métodos de preparação utilizados para a composição das blendas de P[3HB] estão a preparação por solução e a mistura mecânica no estado fundido. O método mais estudado para a obtenção das blendas tem sido por solução que consiste na dissolução dos dois polímeros e posterior evaporação do solvente (em geral é utilizado o clorofórmio). A principal razão disto reside no fato que o P[3HB] não é estável no estado fundido. No entanto, essa forma de preparação de misturas é inviável do ponto de vista econômico e industrial. Para que se possam produzir misturas poliméricas em larga escala e permitir sua comercialização, as indústrias utilizam processamentos termomecânicos como extrusão, injeção, etc. No caso do P[3HB], esse tipo de processamento é possível desde que não sejam utilizados: grandes tempos de residência ou altas temperaturas, de modo a evitar uma alta degradação térmica do material.

A seguir serão apresentados alguns conceitos importantes sobre misturas poliméricas, com enfoque na morfologia de blendas e fatores que influenciam a morfologia.

5.2.2. Misturas (Blendas) Poliméricas

a) Importância e Generalidades

Misturas poliméricas são também conhecidas pelo termo “blenda”, utilizado para definir uma mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros feita com o objetivo de combinar as características dos seus materiais constituintes ^[124]. A obtenção de blendas poliméricas representa uma alternativa para a síntese de novos polímeros. Além disso, através de uma escolha adequada dos componentes da mistura, pode-se obter materiais finais com propriedades interessantes.

Dentre as razões pelas quais as blendas têm sido muito utilizadas e estudadas, pode-se citar ^[125]:

- Desenvolvimento de materiais com melhora de um conjunto de propriedades desejadas;
- Melhora de alguma propriedade específica, como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, propriedade de barreira, resistência à abrasão, flamabilidade, etc;
- Alternativa para reciclagem, uma vez que a mistura de dois ou mais materiais descartáveis pode resultar em um material com boas propriedades e baixo custo;
- Diluição de um polímero, eventualmente muito caro, reduzindo o custo do produto final;
- Melhora da processabilidade.

A utilização comercial de misturas poliméricas requer que o sistema formado seja reprodutível, e para isso, deve haver um bom controle da sua morfologia e compatibilização entre as fases que compõe a mistura. Considera-se compatível uma mistura que apresenta propriedades finais melhores que os materiais puros. Os polímeros formadores da mistura podem ser miscíveis (resultando em uma morfologia de uma única fase) ou imiscíveis* (resultando em um material multifásico), dependendo de seus parâmetros termodinâmicos.

Termodinamicamente, a energia livre de uma mistura (ΔG_M) é dada pela equação:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (5.1),$$

onde ΔH_M e ΔS_M são, respectivamente, a entalpia e a entropia da mistura, e T é a temperatura (Kelvin).

Quanto maior a massa molar dos polímeros, menor será o grau de liberdade de suas moléculas e portanto, a entropia da mistura (ΔS_M) tende a zero. Em geral, se a energia livre de mistura de uma blenda é positiva ($\Delta G_M \approx \Delta H_M \geq 0$), os polímeros não se misturam no nível molecular, resultando em uma separação de fase (mistura imiscível).

No caso de misturas compostas por pelo menos uma fase de um material biodegradável, considera-se que a miscibilidade entre os polímeros pode ser um fator que contribui para a biodegradação da mistura final. Porém, na maioria dos casos, os polímeros são imiscíveis, e formam um sistema multifásico heterogêneo.

As propriedades finais de misturas imiscíveis são fortemente influenciadas pela sua morfologia, que por sua vez, depende do comportamento reológico das fases, composição da blenda, condições de processamento e da tensão interfacial entre os componentes da

* Apesar de incorreto, é comum o uso da expressão "mistura miscível (ou imiscível)": na realidade, os polímeros é que são ou não miscíveis. No entanto, ao longo desse trabalho será utilizada essa forma de expressão.

blenda^[2]. A influência de cada um desses fatores está esquematizada na figura 5.1, e foi revista detalhadamente por Demarquette^[126].

Figura 5.1. Esquema apresentando os fatores que influem nas propriedades finais de uma mistura polimérica.

No próximo tópico, serão apresentados alguns aspectos relativos à morfologia de blendas. Será mostrado como as propriedades de engenharia, em particular as propriedades mecânicas e a biodegradação, são influenciadas pela morfologia das blendas. Nos tópicos subsequentes serão revistos os fatores que influenciam na morfologia de blendas. Será dado enfoque à tensão interfacial e reologia, parâmetros estes que foram estudados neste trabalho.

b) Morfologia de Blendas Poliméricas

i) Generalidades

Conforme explicado anteriormente, a maioria das blendas utilizadas comercialmente é formada por polímeros imiscíveis entre si e, portanto, essas blendas apresentam uma estrutura com duas ou mais fases, dependendo do número de componentes da mesma. O material presente na mistura em maior quantidade constitui a *matriz*, enquanto o material que apresenta menor proporção na blenda é chamado de *fase dispersa*. Quando polímeros imiscíveis são submetidos a um processamento termo-mecânico (extrusoras, mixer, etc), pode-se encontrar diversos tipos de morfologia que, de maneira bem simples podem ser classificadas em dois tipos ^[127]:

- Morfologia de dispersão de gotas: ocorre quando a composição da blenda é altamente assimétrica e a menor fase está dispersa na matriz na forma de gotas;
- Morfologia co-contínua: ocorre quando a composição da blenda é simétrica ou muito próxima da simétrica (composição 50/50).

A morfologia co-contínua é uma estrutura morfológica transitória observada quando ocorre a inversão de fase de um tipo de morfologia de dispersão para outro (a matriz torna-se a fase dispersa e vice-versa) ^[127]. Além disso, a morfologia co-contínua não é estável; com o aumento do tempo ou velocidade de processamento, esse tipo de morfologia pode ser transformado em uma morfologia de dispersão (nesse caso, a fase mais viscosa passa a constituir a fase dispersa). A figura 5.2^[127] apresenta esquematicamente a variação do tipo de morfologia observado para uma mistura polimérica. Nesse caso, foi considerada uma blenda de dois polímeros A e B semicristalinos. Desconsiderando o efeito da temperatura de processamento e considerando que a temperatura de fusão do polímero A é menor que a do polímero B, pode ser visto que se a viscosidade de A é maior que a de B, então forma-se uma blenda com morfologia co-contínua que se transforma em morfologia de fase dispersa se o tempo de processamento for aumentado. Por outro lado, se a viscosidade do material A for menor que a do material B, então se observa uma morfologia de dispersão a qual, se for submetida a um maior tempo de processamento, irá sofrer maior quebra das gotas da fase dispersa, reduzindo o diâmetro médio das mesmas.

Figura 5.2 Esquema descrevendo a evolução da morfologia de blendas durante o processamento de dois polímeros imiscíveis em um mixer, onde assume-se que o ponto de fusão do polímero A é menor que o de B^[127].

A morfologia final de blendas poliméricas irá ditar as propriedades de engenharia das mesmas. Abaixo será apresentada uma revisão sobre tenacificação de polímeros a partir da incorporação de uma segunda fase borrachosa, e a influencia da morfologia na tenacificação, e em seguida, será revista a influencia da morfologia de uma blenda sobre a sua biodegradabilidade.

ii) Influência da morfologia nas propriedades de engenharia

Tenacificação

No campo de aplicações de materiais poliméricos, uma propriedade mecânica importante e que, em geral é um fator decisivo para a escolha de materiais na indústria, é a resistência ao impacto, ou seja, a capacidade do material de resistir a determinados esforços mecânicos sem fraturar. Polímeros semicristalinos, cuja mobilidade molecular é baixa, apresentam baixa resistência quando solicitados mecanicamente, principalmente sob impacto. Existem diversas maneiras de melhorar a resistência ao impacto de polímeros, e conseqüentemente tenacificá-los, como por exemplo ^[128]:

- Modificação da morfologia cristalina (no caso de polímeros semicristalinos);
- Modificação química;
- Adição de um reforço à matriz (usualmente fibras longas);
- Adição de uma fase dispersa borrachosa.

Neste trabalho, foi utilizada a incorporação de borracha à matriz polimérica para a tenacificação. Uma breve explanação sobre esse método de tenacificação será apresentada abaixo.

No caso da obtenção de blendas para melhorar a resistência ao impacto de um material polimérico, a borracha incorporada a uma matriz termoplástica tem a função de controlar a deformação da matriz, fornecendo um grande número de pontos concentradores de tensão, que são capazes de absorver e dissipar parte da energia aplicada durante o esforço mecânico. Isso impede a propagação de falhas e resulta no aumento da resistência ao impacto da matriz ^[128]. Uma revisão completa sobre tenacificação foi apresentada por Valera ^[129]. Na presente tese de doutorado, será apresentado somente um breve resumo deste tema.

A tenacificação pela incorporação de borracha se processa por dois mecanismos principais de deformação, microfibrilamento e escoamento por cisalhamento ambos explicados abaixo e apresentados esquematicamente na figura 5.3:

1) **Microfibrilamento (“*Crazing*”)**: Durante a deformação de polímeros semicristalinos, ocorre o aparecimento de micro-trincas no interior do material resultantes principalmente dos espaços vazios formados. Entre esses espaços vazios existem fibrilas (microfilamentos) da estrutura polimérica altamente orientada, que aparecem paralelas ao eixo do esforço solicitado. Quando se adiciona partículas elastoméricas à matriz polimérica, o processo de microfibrilamento ocorre em torno dessas partículas distribuindo as tensões internas na estrutura do material e dissipando grande parte da energia advinda da solicitação externa antes do aparecimento de trincas. Além disso, as partículas de elastômeros na matriz termoplástica também interrompem a propagação das micro-trincas.

2) **Escoamento por cisalhamento (“*Shear yielding*”)**: Um outro efeito que materiais poliméricos podem sofrer durante a deformação, é o deslizamento de suas moléculas umas sobre as outras que pode gerar, ou não, o rompimento das ligações intermoleculares. Esse efeito é conhecido como escoamento por cisalhamento e, neste caso, a resistência ao escoamento do polímero é menor que o esforço para a formação de microfibrilações. Com a incorporação de elastômeros ao polímero, há um aumento na quantidade de zonas de escoamento que facilita a dissipação da energia advinda da solicitação externa, evitando a formação de trincas. Neste caso, a solicitação externa pode provocar o fenômeno de cavitação (ou desprendimento) na partícula elastomérica inclusa, formando micro espaços vazios.

Figura 5.3. Representação esquemática dos principais mecanismos de tenacificação observados em uma mistura polímero-borracha.

As principais condições para alcançar uma boa eficiência da tenacificação pela adição de uma fase borrachosa, ou seja, o aumento da resistência ao impacto, são ^[130-133]:

- Partícula do elastômero uniformemente e finamente dispersa na matriz termoplástica;
- O módulo do elastômero muito menor do que o do plástico;
- Elastômero com uma temperatura de transição vítrea bem inferior à temperatura ambiente;
- Boa adesão interfacial entre as partículas de elastômero e a matriz termoplástica;
- Apresentar uma morfologia adequada (como será mostrado abaixo).

Muitas teorias de tenacificação de polímeros semicristalinos com borracha têm sido desenvolvidas, especialmente para a poliamida 6 (PA6) e polipropileno (PP). A maioria desses estudos correlaciona a eficiência da tenacificação com parâmetros como tamanho das partículas dispersas de borracha, fração volumétrica e propriedades da matriz e da borracha. A partir desses estudos, concluiu-se que para que a tenacificação seja eficiente, as partículas de borracha devem ser menores que um valor crítico que depende do tipo de matriz e da concentração de borracha. Wu ^[134] correlacionou dois desses parâmetros: tamanho de partícula e concentração da fase dispersa em um único parâmetro, a distância interpartícula ou espessura de ligamento interpartícula (τ). Segundo o autor, a distância interpartícula é o principal parâmetro morfológico que define o sucesso da tenacificação de uma matriz polimérica. Uma representação dessa distância entre duas gotas da fase dispersa está ilustrada na figura 5.4.

Figura 5.4. Representação esquemática do valor da distância interpartículas (DI) (entre duas partículas de elastômeros de diâmetro d)

A distância interpartículas pode ser inferida pela equação:

$$\tau = d_n \left[\left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (5.2),$$

onde d_n é o diâmetro numérico médio, e ϕ é a fração volumétrica da fase elastomérica. A distância interpartículas está diretamente relacionada aos seguintes parâmetros ^[132,134]:

- Polidispersidade do diâmetro das gotas da fase dispersa;
- Coalescência;
- Quantidade de borracha incorporada à matriz polimérica;
- Cavitação das partículas de borracha durante a fratura.

Se a distância interpartícula for menor que um valor crítico (τ_c), então a blenda será tenacificada. A partir de um gráfico de resistência ao impacto em função da distância interpartículas (ou em função do diâmetro médio), a τ_c pode ser identificada como o ponto a partir do qual é observado um aumento significativo no valor de resistência ao impacto do material. Esse valor da distância interpartículas crítico depende não somente do material que compõe a matriz, mas também das propriedades da fase dispersa, temperatura de teste e velocidade de deformação ^[135].

Portanto, conclui-se que a eficiência da tenacificação dependerá primordialmente do tipo de sistema polimérico em estudo; não existe uma condição fixa de tamanho de partícula, fração volumétrica ou distância interpartículas que possa ser adotada para qualquer mistura polimérica.

Influência da morfologia na Biodegradação de Blendas de P[3HB]

A mistura de P[3HB] com outros polímeros influencia sua taxa total de biodegradação. Estudos na literatura mostram que essa taxa de biodegradação da blenda contendo P[3HB] irá depender de alguns fatores como ^[103]:

- Tipo de polímero incorporado: biodegradável ou não-biodegradável;
- Miscibilidade entre os dois materiais;
- Morfologia formada (no caso de blendas imiscíveis).

De maneira genérica, é preferível a obtenção de blendas miscíveis de P[3HB] com outros materiais biodegradáveis, pois nesse caso a propriedade de biodegradação é mantida. No entanto, observou-se na literatura que no caso da incorporação de polímeros biodegradáveis ao P[3HB], a miscibilidade não apresentou grande influência na biodegradação final do material. Blendas de P[3HB]/PEO ^[136] e P[3HB]/PCL ^[87], compostas de dois materiais biodegradáveis, formam sistemas miscíveis e imiscíveis, respectivamente, e nos dois casos houve aumento na biodegradação com a incorporação da segunda fase.

Em misturas de P[3HB] com polímeros não-biodegradáveis formando sistemas miscíveis, observa-se uma diminuição na biodegradabilidade (perda de massa) devido à dificuldade de acesso das enzimas a penetrar no material. No caso de sistemas imiscíveis contendo polímeros não-biodegradáveis, foi visto um aumento na taxa de biodegradação, porém nesse caso a morfologia deve ser bem controlada, de acordo com o tipo de material que está sendo incorporado. A mistura de P[3HB] com EVA (não-biodegradável) pode ser miscível ou imiscível dependendo da composição. Foi visto ^[136] que tanto para mistura miscível ou imiscível, a biodegradação do P[3HB] foi diminuída com a incorporação do EVA. A incorporação de PVAc (não-biodegradável) ao P[3HB] ^[103] também formou uma mistura miscível, e neste caso a perda de massa da mistura diminuiu com aumento da concentração de PVAc. Por outro lado, a incorporação de PMMA atático a um P[3HB] atático ^[114] resultou em um aumento da taxa de biodegradação que, segundo os autores, pode ter sido ocasionado por uma morfologia bem dispersa.

Portanto, no caso de blendas de P[3HB] e outros polímeros não-biodegradáveis formando misturas miscíveis, que é o objeto de estudo desse trabalho, a morfologia formada representa um parâmetro importante que pode afetar a biodegradação total da mistura.

iii) Fatores que afetam a morfologia de blendas

a) Tensão Interfacial

Generalidades

Conforme visto anteriormente, um dos parâmetros que influenciam na morfologia de blendas poliméricas é a tensão interfacial entre seus componentes. Sabe-se que uma mistura de polímeros imiscíveis gera um sistema heterogêneo no qual é possível observar uma interface entre as fases. Cada um desses polímeros que constituem a blenda exerce uma força atrativa na interface, e o balanço dessas forças é chamado de tensão interfacial. As forças agem no sentido de diminuir a área interfacial de modo a atingir estabilidade.

Quando o valor da tensão interfacial entre polímeros é alto, significa que não existe uma boa interação entre eles e, neste caso, a fase dispersa (menor fase) forma grandes domínios na fase matriz. Quando existe maior compatibilidade entre os materiais, a tensão interfacial apresentará um valor baixo e, neste caso, a menor fase apresentará uma boa dispersão na fase matriz formando uma morfologia de gotas de diâmetro reduzido.

Como exemplo da relação entre morfologia e tensão interfacial pode-se citar a diferença entre blendas de PMMA/PS e PMMA/PP ^[123]. A figura 5.5 apresenta as morfologias dessas duas misturas na composição 80/20. O diâmetro numérico das gotas da fase dispersa (D_n) nessa composição foi de 0,36 μ m para a mistura PMMA/PS e 1,26 μ m para a mistura PMMA/PP, e os valores de tensão interfacial obtido a 200°C para as blendas foi de 1,5mN/m e 10,4mN/m respectivamente. Conforme já foi explicando anteriormente, a morfologia de ambas as blendas não depende apenas da tensão interfacial, mas também das condições de processamento (que neste caso foram as mesmas para ambas as blendas cujas morfologias são mostradas na Figura 5.4) e das propriedades reológicas das fases. Maiores detalhes podem ser visto em Calvao ^[123]. Shariatpanahi e colaboradores ^[137] avaliaram a morfologia de misturas PP/EPDM e PP/PA6 também na composição 80/20 e correlacionaram esses resultados com a tensão interfacial. Os autores observaram que a tensão interfacial e diâmetro médio da fase dispersa para a blenda PP/EPDM a 195°C foi de 0,32mN/m ($D_n = 0,83\mu$ m) e para a blenda PP/PA6 a 220°C, esses valores foram iguais a 13,56mN/m ($D_n = 5,6\mu$ m). Blendas de PP/HDPE ^[138] e PP/PS ^[139] foram estudadas na composição 90/10, a tensão interfacial a 200°C obtida para essas misturas foi de 1,4mN/m ($D_n = 2,24\mu$ m) e 6,25mN/m ($D_n = 3,32\mu$ m). Em todos esses trabalhos pode ser visto que quanto mais elevada a tensão interfacial, maior o diâmetro da fase dispersa.

A partir desses resultados obtidos na literatura observa-se a relação que existe entre o valor de tensão interfacial entre dois polímeros e a morfologia resultante da mistura de ambos: altos valores de tensão interfacial são obtidos entre polímeros cuja mistura resulta em uma morfologia mais grosseira (maiores diâmetros das gotas da fase dispersa). No entanto, é importante ressaltar que além da tensão interfacial entre os polímeros formadores das misturas, outros parâmetros importantes também influenciam no tamanho da fase dispersa, como por exemplo, as condições de processamento e as propriedades reológicas (razão de viscosidade). A influencia das propriedades reológicas na morfologia será a seguir.

Figura 5.5. Morfologia de misturas PMMA/PS (a) e PMMA/PP (b) na composição 80/20 ^[123]

b) Reologia

Dentre os parâmetros que afetam a morfologia de blendas poliméricas estão a reologia de seus componentes, em especial a razão de viscosidade entre eles e o tipo de processamento utilizado ^[140]. Durante o processamento termo-mecânico, as fases da blenda são submetidas a fluxos extensional e de cisalhamento que deformam a fase dispersa levando a um processo de quebra e coalescência resultando na morfologia final da mistura. A influencia da razão de viscosidade e da tensão interfacial na morfologia de blendas pode ser descrita pelo número de Weber (We):

$$We = \frac{\dot{\gamma} \eta_m r}{\gamma} \quad (5.3)$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, r é o raio da fase dispersa, η_m é a viscosidade da matriz, e γ a tensão interfacial entre os componentes. Essa equação considera que fluxos de cisalhamento tendem a alongar as gotas da fase dispersa enquanto a tensão interfacial tende a deter esse alongamento e minimizar a área interfacial.

Através de um balanço entre as forças que deformam as gotas e as que as fazem voltar à forma esférica, foram desenvolvidas teorias que através da razão de viscosidade obtida para as misturas, estimam o fluxo ao qual a blenda é submetida, a tensão interfacial entre os seus componentes e a morfologia final ^[141]. A Figura 5.6. mostra o numero de Weber em função da razão de viscosidade. As linhas representam os valores de numero de Weber (ou capilaridade) críticos para certos fluxos (cisalhamento, elongacional). Considera-se que acima desses valores as gotas das fases dispersas serão facilmente quebradas e abaixo deles, não haverá

quebra. Pode ser visto através da análise desse gráfico que em fluxos extensionais, as gotas são quebradas facilmente, para quase todos os valores de η_d/η_m . No caso de fluxo de cisalhamento, a quebra irá ocorrer mais facilmente quando η_d/η_m apresenta valores próximos de 1. Quando a razão de viscosidade apresenta valores altos entre 3 e 4, ou valores muito pequenos (abaixo de 0,005) não é observada quebra das gotas submetidas ao fluxos de cisalhamento. Portanto, pode-se concluir que baixas razões de viscosidade resultam em uma morfologia mais fina, e que o tamanho da fase dispersa aumenta com o aumento da razão de viscosidade entre as fases.

Figura 5.6. Número de Weber em função da razão de viscosidade para uma suspensão de dois fluidos newtonianos ^[141].

5.3. Procedimento experimental

Nesse tópico serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas no estudo do presente capítulo, bem como as condições de ensaio adotadas.

5.3.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Detalhes dos equipamentos de microscopia utilizados podem ser vistos no Capítulo 4 - Seção 4.3. No caso das blendas P[3HB]/PVB, que apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas, foi feita a quantificação das gotas da fase dispersa. Para tanto, após a análise no microscópio, foi feito um tratamento manual das imagens para permitir um contraste entre as gotas da fase dispersa e a matriz. Esse tratamento consistiu em pintar as gotas das micrografias. Após esse ajuste de contraste, as micrografias foram submetidas a um software analisador (KS 300) que permitiu a contagem do tamanho das gotas da fase dispersa e a determinação do raio médio das gotas.

5.3.2. *Microscopia Óptica com Luz polarizada (MO)*

As imagens de microscopia óptica apresentadas nesse capítulo foram feitas seguindo o mesmo procedimento apresentado no capítulo 4 (“Caracterização dos materiais”). Porém, neste caso, após 2min na temperatura de 195°C, as amostras foram resfriadas lentamente a uma taxa de 20°C/min até a temperatura de 50°C. As imagens foram registradas 2 min após a amostra atingir 50°C.

5.3.2. *Método de extração por Solvente*

Existem na literatura algumas técnicas para a detecção da co-continuidade de blendas poliméricas que incluem análise da morfologia, medidas reológicas, condutividade elétrica e método de extração por solvente ^[142]. O método mais utilizado é o de extração por solvente para o qual é necessária a existência de um solvente seletivo que dissolva uma das fases, mas que não tenha influência na outra fase da mistura polimérica.

Para a avaliação do grau de continuidade do EPDM e PVB na matriz de P[3HB], foi feita uma extração por solvente para as blendas injetadas em diferentes composições. As amostras foram cortadas em pequenos cubos de aproximadamente 60 mg e 0,5 cm de comprimento e largura. O EPDM foi dissolvido em tolueno à temperatura ambiente por aproximadamente 30 dias e o PVB dissolvido em etanol a 80°C por 8 horas. Em seguida as amostras foram secas em uma estufa a vácuo por 48 horas a 40°C. O Grau de continuidade (ou índice de continuidade CI) pode ser determinado utilizando-se a seguinte equação:

$$CI = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad (5.4),$$

onde m_i é a massa inicial de EPDM (ou PVB) na blenda e m_f , a massa de EPDM (ou PVB) presente na blenda após a extração. Amostras completamente co-contínuas apresentam um grau de continuidade de 100%.

5.3.4. Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto Izod foram realizados com auxílio de uma máquina Tinius Olsen Modelo IT 504, de acordo com norma ASTM D 256. O pêndulo utilizado para os testes apresenta 2,82J de energia de impacto e velocidade de impacto de aproximadamente 3,46m/s. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e a resistência ao impacto foi medida na direção perpendicular do fluxo de injeção. As medidas das amostras sem entalhe foram obtida através de uma média de no mínimo 8 valores para cada amostra.

5.3.5. Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado em um equipamento Instron MTS1/ME (disponível no laboratório MATEIS do INSA de Lyon) e em um equipamento KRATOS K10.000MP (disponível no departamento de Eng^a. Metal e de Matérias da EPUSP), ambos utilizados com célula de carga de 5kN, velocidade 0,1 mm/min, distância entre garras de 91 mm, à temperatura ambiente. Os testes foram feitos com pelo menos 5 corpos de prova em forma de aliteres (ASTM D 638-98).

5.3.6. Ensaio de Biodegradação

O ensaio de biodegradação dos materiais foi realizado em solo simulado formado pela mistura de partes iguais (em massa) de terra preta (alpha solo hortifruti – Sítios e Jardim do Brasil, Com. De Insumos para jardinagem Ltda), areia (Areia para jardim- Sítios e Jardim do Brasil, Com. De Insumos para jardinagem Ltda) e adubo orgânico (Esterco Orgânico sem adição de produtos químicos – Portal Ind. e Com. Imp. Exp. de Produtos Pet e Garden Ltda), segundo a norma ASTM D 5988-03. Esse ensaio foi realizado para os filmes e para as amostras injetadas. Os filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] e suas respectivas blendas com EPDM em diferentes composições foram cortados em pequenas tiras de 0,5 x 2,5 cm com espessura de aproximadamente 0,30mm. Para o teste com as amostras injetadas de P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições, foram utilizados corpos de prova de impacto. Os ensaios foram realizados com pelo menos 5 corpos de prova de cada amostra. A figura 5.7 (a e b) apresenta um exemplo de amostras injetadas e na forma de filme respectivamente, submetidas a ensaios de biodegradação. Na figura 5.7 (c) é possível observar como os filmes foram colocados na bandeja (dimensões 21,5 x 30 cm), antes de serem cobertos por uma camada de solo de aproximadamente 2cm (massa total de 3Kg de solo).

O sistema foi montado em bandejas, e estas foram colocadas dentro de uma estufa sem qualquer tipo de iluminação. A temperatura da estufa foi mantida a 30°C e o sistema foi umedecido (molhado) com 20% (em massa) de água destilada uma vez por semana. O solo preparado apresentou pH 7. Para permitir o acompanhamento da evolução da perda de massa com o tempo, cada uma das amostras, foi pesada antes e após serem submetida ao solo. As amostras foram retiradas do solo para a pesagem no intervalo de aproximadamente 15 dias entre pesagens. Após serem retiradas do solo as amostras foram lavadas em água corrente e secas em estufa a vácuo a 60°C por 2 horas antes de serem pesadas.

Figura 5.7. Amostras injetadas (a) e filmes (b) submetidos aos ensaios de biodegradação em solo. Exemplo dos filmes colocados em bandejas (c) antes de serem cobertos por uma camada de solo.

5.4. Resultados e Discussão

Esse tópico apresenta os resultados de morfologia, reologia e propriedades mecânicas das misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB obtidos por extrusão seguida de injeção. Ensaio de biodegradação dos filmes e das amostras injetadas também estão mostrados. Os resultados das propriedades de engenharia das misturas foram relacionados à morfologia que, por sua vez, é relacionada às propriedades reológicas e físico-químicas dos materiais que compõe essas misturas. Os resultados de biodegradação também foram correlacionados com as diferentes propriedades dos materiais estudadas nesse trabalho.

a) Análise Morfológica

A figura 5.8 apresenta a morfologia das blendas injetadas de P[3HB]/EPDM em diferentes concentrações. Neste caso, pode ser visto que o EPDM não está disperso na forma de gotas na matriz de P[3HB], apresentando certo grau de continuidade, principalmente para altas concentrações de EPDM (30%). Para a avaliação do grau continuidade do EPDM na matriz de P[3HB] foi utilizado o método de extração por solvente conforme explicado na seção anterior “*caracterização dos materiais*”.

A figura 5.9 apresenta o índice de continuidade em função da concentração de EPDM e PVB nas blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes concentrações. Pode ser visto que no caso de blendas contendo 30% de EPDM o índice de continuidade apresenta um valor alto (aproximadamente 80%), indicando uma morfologia próxima à co-continua. O índice de continuidade das blendas P[3HB]/EPDM com 10% de fase dispersa apresentou um valor próximo a zero, indicando uma morfologia de dispersão de gotas em toda a extensão da amostra, o que não foi observado nas análises de microscopia. Esse resultado pode ser explicado pelo erro experimental inerente à técnica.

Figura 5.8. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/EPDM em diferentes composições

Figura 5.9. Índice de continuidade do EPDM e PVB em função da porcentagem de fase dispersa nas blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB

Diferente do que foi observado para a blenda P[3HB]/EPDM, as blendas injetadas de P[3HB]/PVB apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas de PVB na matriz de P[3HB], conforme pode ser visto nas micrografias da figura 5.10. A figura apresenta também os histogramas das distribuições de tamanho das gotas da fase dispersa (quantificados conforme explicado na seção 5.3.1). Além disso, as análises de índice de continuidade da blenda P[3HB]/PVB, apresentadas na figura 5.9, mostraram que mesmo para altas concentrações de PVB (30%), o grau de continuidade apresenta valores baixos (abaixo de 20%), confirmando a morfologia de dispersão de gotas em toda extensão da amostra, para todas as composições.

A tabela 5.1 apresenta os valores dos diâmetros volumétricos (D_v), numéricos (D_n) e a polidispersidade (D_v/D_n) obtidos para as gotas de PVB na blenda P[3HB]/PVB em diferentes composições. A tabela ainda lista os valores obtidos para as respectivas distâncias interpartículas (τ), calculadas a partir da equação 5.2. Como foi visto, para o cálculo de τ é necessário o valor da fração volumétrica da fase borrachosa. A determinação da fração volumétrica (ϕ) do PVB (tabela 5.1) foi feita utilizando-se a densidade dos materiais à temperatura ambiente ($\rho_{P[3HB]}=1,25\text{g/cm}^3$, $\rho_{PVB}=1,06\text{g/cm}^3$).

90/10

80/20

70/30

Figura 5.10. Morfologia das blendas injetadas P[3HB]/PVB e suas respectivas quantificações do tamanho da fase dispersa em diferentes composições

Tabela 5.1. Valores dos diâmetros volumétricos (D_v), numéricos (D_n) e polidispersidade (D_v/D_n) e fração volumétrica (ϕ) das gotas de PVB para a blenda P[3HB]/PVB em diferentes composições e as respectivas distâncias interpartículas (τ)

P[3HB]/PVB	D_v (μm)	D_n (μm)	D_v/D_n	ϕ	τ (μm)
90/10	2,2	1,1	2,0	0,13	0,66
80/20	2,6	1,1	2,3	0,25	0,33
70/30	3,1	1,5	2,0	0,36	0,19

Pode-se observar na tabela 5.1 que o aumento da concentração de PVB na blenda P[3HB]/PVB não resultou em grande variação no diâmetro numérico médio das gotas da fase dispersa de PVB. O valor do diâmetro numérico médio das gotas de PVB aumentou aproximadamente 36% quando sua concentração aumentou de 10 para 30% em massa na mistura P[3HB]/PVB. Valera e Demarquette^[65] estudaram a mistura PA-6/PVB em diferentes composições e nesse caso, o valor do diâmetro numérico das gotas de PVB aumentou 62% quando a concentração de PVB variou de 10 para 30% em massa, e nesse caso a tenacificação foi eficiente. A tabela 5.1, também evidencia que o valor da distância interpartícula diminui com o aumento da concentração de PVB na blenda P[3HB]/PVB. A partir desses resultados pode-se dizer que as condições de processamento utilizadas para as blendas foram suficientes para promover a quebra das gotas de PVB. Observa-se ainda que não houve grande coalescência das gotas da fase dispersa, que resultaria em aumento substancial do diâmetro das gotas (como observado por exemplo no caso de uma mistura com matriz de PA-6^[65]). Pode ser visto também a partir da tabela 5.1. que a blenda P[3HB]/PVB em diferentes composições apresenta uma polidispersidade do tamanho da fase dispersa relativamente alta (em torno de 2), o que revela uma distribuição do tamanho de partículas pouco homogênea.

b) Estudo da Tensão Interfacial

Conforme foi explicado anteriormente, um parâmetro importante que caracteriza a interação entre diferentes fases de uma blenda e influencia sua morfologia é a tensão interfacial entre seus componentes. Neste trabalho, a tensão interfacial entre o P[3HB] e os elastômeros foi avaliada através do método reológico e do método da gota pendente e gota

séssil, cujos detalhes podem ser vistos no Anexo 2. No entanto, esses métodos não foram promissores para a determinação da tensão interfacial no caso dos materiais estudados nesse trabalho, conforme explicado no anexo 2. Por isso, decidiu-se avaliar o grau de interação do PHB com os dois elastômeros através de uma estimativa teórica baseada na termodinâmica de misturas poliméricas.

Quando a energia livre de mistura de uma blenda é positiva ($\Delta G_M \approx \Delta H_M \geq 0$), ocorre uma separação de fases entre os materiais e a mistura será imiscível. A teoria de Flory-Huggins ^[125] relaciona a medida da interação entre as cadeias poliméricas, dado pelo parâmetro de interação (χ_1), com a entalpia de mistura (ΔH_M) através da formula ^[143, 125]:

$$\chi_1 = \frac{\Delta H_M}{\phi_A \phi_B} \quad (5.4)$$

onde ϕ_A e ϕ_B são as frações volumétricas dos polímeros A e B.

$$\chi_{AB} = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{\rho_0 kT} \quad (5.5)$$

onde δ_A e δ_B são os parâmetros de solubilidade dos materiais A e B, respectivamente, k é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta e ρ_0 é a densidade do monômero que pode ser calculada considerando os dois constituintes da mistura através equação:

$$\rho_0 = \left(\frac{\rho_A}{m_A} \frac{\rho_B}{m_b} \right)^{1/2} \quad (5.6)$$

onde ρ_A e ρ_B são as densidades dos polímeros A e B respectivamente e m_A e m_B são as massas moleculares das unidades de repetição desses polímeros.

O valor do parâmetro de solubilidade δ de líquidos pode ser determinado a partir da entalpia de vaporização, porém no caso dos polímeros, que não vaporizam, esse parâmetro normalmente é determinado através da medida de inchamento dos polímeros em diversos solventes. Para alguns polímeros, os valores de parâmetro de solubilidade são tabelados. Se o valor de δ de um material não é conhecido, é possível estimá-lo utilizando a constante de atração do grupo molar (F) calculada e tabelada por Small e Hoy. Neste caso, o parâmetro de solubilidade é estimado a partir da soma dos valores de F obtidos para os diversos grupos presentes na unidade de repetição do polímero, a partir da equação:

$$\delta = \frac{\sum F \rho}{M_0} \quad (5.7)$$

onde ρ é a densidade do polímero e M_0 a massa molecular do monômero. Quanto menor for o valor da diferença entre os parâmetros de solubilidade dos dois polímeros ($\delta_A - \delta_B$), maior será a interação entre eles e, portanto a mistura formada será mais compatível. Se essa diferença apresentar altos valores, significa que o grau de interação entre os materiais é baixo.

A partir do valor do parâmetro de interação (χ) e da densidade do monômero (ρ_0) da mistura polimérica é possível inferir a tensão interfacial (γ) entre os polímeros que compõem a mistura, utilizando o modelo de Helfand e Tagami ^[144]:

$$\gamma = \left(\frac{\chi}{6} \right)^{1/2} b \rho_0 k T \quad (5.8)$$

onde b é o comprimento efetivo do monômero, k é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. Maiores detalhes sobre esse modelo adotado para a determinação da tensão interfacial a partir de teorias termodinâmicas foram revistos por Kamal e colaboradores ^[145].

A constante de atração do grupo molar (F) para o P[3HB], EPDM e PVB foi calculada utilizando os valores tabelados de Hoy. Esses valores obtidos para os três materiais estão apresentados na tabela 5.2. A partir da soma da contribuição de cada grupo, é possível obter o parâmetro de solubilidade de cada material utilizando a equação 5.7. A tabela 5.3 apresenta os valores calculados para os parâmetros de solubilidade e os respectivos dados de massa molecular e densidade dos materiais utilizados.

No caso dos elastômeros, o parâmetro de solubilidade foi calculado considerando a porcentagem de cada mero na estrutura final do material (EPDM: 48% etileno, 43% propileno, 9% dieno e PVB: 19% vinil álcool, 80% vinil butiral, 1% vinil acetato ^[129]), através da média ponderada de F e M_0 como segue:

$$\Sigma F_{EPDM} = 0,48 \times 538 + 0,43 \times 738 + 0,09 \times 2270,30 = 779,9$$

$$\Sigma M_{0 EPDM} = 0,48 \times 28 + 0,43 \times 42 + 0,09 \times 120 = 42,3$$

$$\Sigma F_{PVB} = 0,19 \times 907 + 0,8 \times 2378 + 0,01 \times 1416,6 = 2088,9$$

$$\Sigma M_{0 PVB} = 0,19 \times 44 + 0,8 \times 142 + 0,01 \times 86 = 122,8$$

É importante ressaltar que, embora o filme de PVB utilizado tenha a presença de plastificante em sua composição, o mesmo não foi considerado nos cálculos para a obtenção do parâmetro de solubilidade do material.

Tabela 5.2. Valores da contribuição dos grupos presentes na estrutura do P[3HB], EPDM e PVB

Polímeros	Grupos	Contribuição de Grupo F (Hoy)
P[3HB] $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \end{array} \right]_n$		
	(-CH-)	176
	(-CH ₂)	269
	(-CH ₃)	303,4
	(-COO-)	668,2
		$\Sigma_{\text{PHB}} = 1416,6$
EPDM $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{HC} \\ \quad \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{HC} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p$		
	Etileno	
	(-CH ₂) x 2	538
	Propileno	
	(-CH-)	176
	(-CH ₂)	269
	(-CH ₃)	303,4
		$\Sigma_{\text{prop}} = 748,4$
	Dieno	
	(-CH-) x 4	704
	(-CH ₂) x 2	538
	(-CH ₃)	303,4
	(-C=CH-)	724,9
		$\Sigma_{\text{dieno}} = 2270,3$
PVB $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Vinil Álcool	
	(-CH-)	176
	(-CH ₂)	269
	(-OH)	462
		$\Sigma_{\text{v.a.}} = 907$
	Vinil Butiral	
	(-CH-) x 3	528
	(-CH ₂) x 4	1076
	(-CH ₃)	303,4
	(-O-) x 2	470,6
		$\Sigma_{\text{v.b.}} = 2378$
	Vinil Acetato	
	(-CH-)	176
	(-CH ₂)	269
	(-CH ₃)	303,4
	(-COO-)	668,2
		$\Sigma_{\text{v.ac.}} = 1416,6$

Analisando comparativamente, o P[3HB] apresenta um parâmetro de solubilidade maior do que o PP ($\delta=17,8 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$), e menor que o PVC ($\delta=20,7 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$) ou PA6.6 ($\delta=27,8 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$). Os elastômeros apresentaram valores próximos por exemplo, ao Poliisobutileno ($\delta=16,3 \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$) [143].

Tabela 5.3. Valores das densidades (ρ) e dos parâmetros de solubilidade (δ) para o P[3HB], EPDM e PVB.

	$\rho \text{ (g cm}^{-3})$	$\delta \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$
P[3HB]	1,25	20,6
EPDM	0,8	14,9
PVB	1,06	18,5

A tabela 5.4 apresenta os valores de densidade do monômero (ρ_0), obtidos a partir da equação 5.6 para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. Utilizando esse valor das densidades, foi possível inferir o parâmetro de interação (χ) dessas misturas utilizando a equação 5.5. Nesse caso, os cálculos foram realizados considerando a temperatura ambiente. Para a determinação da tensão interfacial entre o P[3HB] e os elastômeros EPDM e PVB foi utilizada a equação 5.8. O valor do comprimento efetivo do monômero (b) para as duas misturas foi considerado igual a 0,6nm. Esse valor foi adotado aleatoriamente, considerando uma média dos valores de comprimento do monômero observado para o PS ($b=0,71\text{nm}$) e o PP ($b=0,49\text{nm}$) [125]. Os valores obtidos para o parâmetro de interação (χ) e tensão interfacial (γ) das misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB estão apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores densidade do monômero (ρ_0), parâmetro de interação (χ) e da tensão interfacial (γ) calculados para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB

	$\rho_0 \text{ (mol cm}^{-3})$	χ_{12}	$\gamma \text{ (mN/m)}$
P[3HB]/EPDM	0,008	1,23	7,2
P[3HB]/PVB	0,007	0,19	2,5

A partir da tabela 5.4, pode ser visto que o parâmetro de interação da mistura P[3HB]/PVB é menor do que para a mistura com EPDM, ou seja, o P[3HB] tem um grau de interação maior com o PVB comparado ao EPDM. Esses valores podem explicar a diferença de morfologia observada para as blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. Foi visto que a mistura P[3HB]/PVB, cujo valor de tensão interfacial foi menor, apresenta uma morfologia de dispersão de gotas. Já o EPDM não apresentou uma boa dispersão na matriz de P[3HB], e neste caso o valor de tensão interfacial obtido foi maior comparado à blenda P[3HB]/PVB.

No entanto, a tensão interfacial não é o único parâmetro que explica a diferença de morfologia. A diferença de morfologia observada nas blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB deve também depender das propriedades reológicas dos polímeros que a formam como será mostrado abaixo.

c) *Comportamento reológico*

A figura 5.11 apresenta a viscosidade complexa em função da frequência para as fases puras P[3HB], EPDM e PVB obtidas durante os ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA). Pode ser visto que o EPDM apresenta uma viscosidade maior que a obtida para o PVB, e ambos os elastômeros apresentam uma viscosidade maior que o P[3HB].

Figura 5.11. Viscosidade complexa em função da frequência para as fases puras P[3HB], EPDM e PVB

Utilizando a lei de Cox-Merz para polímeros, dada por:

$$|\eta^*(\omega)| = |\eta(\dot{\gamma})|$$

onde $\eta^*(\omega)$ é a viscosidade complexa em função da frequência ω e $\eta(\dot{\gamma})$ é a viscosidade dependente da taxa de deformação $\dot{\gamma}$. Pode-se considerar, neste caso, que para uma frequência (rad.s^{-1}) igual à taxa de cisalhamento (s^{-1}) a viscosidade complexa é igual à viscosidade de cisalhamento. Considerando-se ainda um valor de taxa de cisalhamento na extrusora de 300s^{-1} [146], a viscosidade de cada uma das fases pode ser determinada. Nesse caso, os valores estimados de viscosidade (conforme indicado pela seta na figura 5.11) são iguais a:

$$\eta_{\text{EPDM}} = 1200 \text{ Pa.s}$$

$$\eta_{\text{PVB}} = 500 \text{ Pa.s}$$

$$\eta_{\text{P[3HB]}} = 170 \text{ Pa.s.}$$

Sabendo-se que a razão de viscosidade de misturas poliméricas (K) é igual à razão de viscosidade entre a fase dispersa e a fase matriz (η_d/η_m), pode-se estimar a razão de viscosidade das misturas P[3HB]/EPDM ($K=\eta_{\text{EPDM}}/\eta_{\text{P[3HB]}}$) e P[3HB]/PVB ($K=\eta_{\text{PVB}}/\eta_{\text{P[3HB]}}$):

$$K_{(\text{EPDM/P[3HB]})} = 7,0 \quad \text{e} \quad K_{(\text{PVB/P[3HB]})} = 2,9.$$

Esses valores representam a razão de viscosidade em uma taxa de cisalhamento de aproximadamente 300s^{-1} .

A partir dos valores de K, observa-se que a blenda P[3HB]/EPDM apresenta razão de viscosidade muito alta, o que dificulta a quebra do EPDM em gotas durante o cisalhamento. Para que a quebra em gotas seja efetiva, esse valor de razão de viscosidade deve estar próximo de 1. Além disso, para que haja quebra das gotas durante o cisalhamento, a razão de viscosidade deve ser menor que 3 ou 4 (vide figura 5.6). No caso da mistura P[3HB]/PVB, a razão de viscosidade também apresentou um valor alto, porém mais baixo que no caso da blenda P[3HB]/EPDM. Esse resultado, entre outros fatores, pode explicar a diferença de morfologia observada entre as blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB.

A morfologia de misturas poliméricas depende de alguns fatores como composição, condição de processamento e propriedade reológica das fases puras que compõe a mistura. Durante o processamento termo-mecânico em uma extrusora, ambas as fases da blenda são

submetidas a um fluxo de cisalhamento que deforma a fase dispersa levando à um processo de quebra e coalescência que resulta na morfologia final da mistura. Considerando que o EPDM apresenta uma viscosidade mais alta que o P[3HB], quando a concentração deste elastômero aumenta, o cisalhamento não é suficiente para quebrar totalmente a fase dispersa em gotas pequenas, e por isso observou-se uma morfologia próxima a co-contínua. Quando a concentração de EPDM é menor, a quebra acontece mais facilmente durante o processamento. No caso da blenda P[3HB]/PVB, embora a razão de viscosidade obtida tenha sido relativamente alta, ela não impediu que houvesse a quebra da fase dispersa em gotas durante o processamento, permitindo a obtenção de uma morfologia final mais fina (gotas da fase dispersa menores).

Pode-se concluir que a morfologia final observada para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB é resultante de um balanço entre as forças interfaciais entre os materiais que compõe as blendas e as forças viscosas.

A seguir serão apresentados os resultados referentes às propriedades mecânicas de impacto e tração das misturas injetadas.

d) Propriedades Mecânicas

A tabela 5.5 apresenta os valores médios e os respectivos desvios-padrão da resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento obtidos através de ensaios de tração para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições. A tabela 5.5 apresenta ainda o grau de cristalização (w_c) do PHB obtido a partir da primeira curva de aquecimento do DSC (Run I). Ensaio de impacto (Izod) foram realizados para corpos de prova sem entalhe, e os valores obtidos de resistência ao impacto para o P[3HB] e suas blendas com EPDM e PVB em diferentes composições também estão listados na tabela 5.5.

A seguir será feita uma discussão desses resultados das propriedades de tração e impacto obtidas para os materiais.

Tabela 5.5. Propriedades mecânicas de tração e impacto do P[3HB] e das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições e grau de cristalização (w_c) obtido a partir do primeiro aquecimento (Run I)

	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao Impacto (J/m)	w_c (P[3HB]) (DSC- Run I) (%)	w_c (Blenda) (DSC- Run I) (%)
P[3HB]	$26,8 \pm 0,5$	2590 ± 20	$1,5 \pm 0,1$	$74,0 \pm 2,7$	60	60
P[3HB]/EPDM						
90/10	$24,4 \pm 0,7$	2200 ± 50	$1,7 \pm 0,1$	$104,2 \pm 3,9$	59	53
80/20	$19,0 \pm 0,3$	1800 ± 30	$1,8 \pm 0,1$	$106,2 \pm 4,4$	58	47
70/30	$13,8 \pm 0,3$	1400 ± 30	$2,2 \pm 0,2$	$103,8 \pm 5,0$	63	44
P[3HB]/PVB						
90/10	$25,3 \pm 0,2$	2150 ± 60	$1,8 \pm 0,1$	$93,2 \pm 2,9$	55	50
80/20	$18,0 \pm 0,5$	1600 ± 30	$1,8 \pm 0,3$	$91,0 \pm 3,2$	60	48
70/30	$16,0 \pm 0,7$	1090 ± 30	$3,7 \pm 0,5$	$83,3 \pm 3,3$	60	42

Análise dos resultados dos ensaios de Tração

A fim de facilitar a comparação das propriedades de tração entre as duas misturas estudadas, P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB, a figura 5.12 apresenta os valores dessas propriedades em função da concentração de elastômeros incorporados ao P[3HB].

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 5.12. Resultados dos ensaios de tração: resistência a tração na ruptura (a); módulo de elasticidade (b); alongamento na ruptura (c) e alongamento na ruptura em função da cristalinidade (d) para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes concentrações

Pode ser observado a partir das figuras 5.12 (a e b), que a incorporação dos dois elastômeros ao P[3HB] resultou em uma redução nos valores de resistência à tração e do módulo de elasticidade. Essa queda nas propriedades de resistência do P[3HB] com a incorporação de EPDM e PVB se explica pelo fato desses materiais elastoméricos serem mais flexíveis e menos rígidos que a matriz, reduzindo assim seu módulo e resistência. Comparando-se as duas blendas, observa-se que a mistura com PVB apresenta um módulo de elasticidade menor que a mistura com EPDM em todas as composições, porém a resistência à tração da mistura P[3HB]/PVB parece ser ligeiramente maior que a mistura P[3HB]/EPDM, exceto para a composição 80/20 em que o valor da resistência à tração foi aproximadamente o mesmo para as duas misturas. O maior valor de resistência a tração observado para a mistura P[3HB]/EPDM pode estar relacionado à maior interação do EPDM com a matriz P[3HB], conforme observado anteriormente.

Na figura 5.12 (c), pode ser visto que o alongamento na ruptura aumentou com a concentração de EPDM e PVB na matriz de P[3HB]. No caso da mistura P[3HB]/PVB na concentração 70/30 esse aumento do alongamento foi de aproximadamente 146%, enquanto para a mistura P[3HB]/EPDM na mesma composição esse alongamento foi de aproximadamente 47%. Esse maior alongamento observado na mistura P[3HB]/PVB pode estar relacionado à migração do plastificante presente no filme de PVB para a matriz de P[3HB], conforme foi visto no capítulo 4. Além disso, foi visto a partir das análises de tensão interfacial, que o P[3HB] tem maior interação com o PVB comparado ao EPDM, o que pode ter contribuído no alongamento sofrido pelas amostras com PVB.

A influência da cristalinidade das blendas ($w_{c-blenda}$) (sem considerar a correção da fração de elastômeros), obtida por DSC a partir da curva do primeiro aquecimento (Run I), em suas propriedades de alongamento na ruptura pode ser observada na figura 5.12 (d). Pode ser observado que altos valores de alongamento são obtidos para amostras que apresentam baixos valores de cristalinidade, principalmente no caso da blenda P[3HB]/PVB. Para valores de $w_{c-blenda}$ acima de 45%, o alongamento parece ser aproximadamente constante para as blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. El-Taweel e colaboradores ^[147] fizeram um estudo com a blenda P[3HB]/PVAc e observaram que altos valores de alongamento foram obtidos para amostras com cristalinidade abaixo de 40%.

As superfícies de fratura das amostras submetidas aos ensaios de tração foram observadas por análises de MEV. A figura 5.13 apresenta a superfície de fratura do P[3HB] que apresentou um aspecto típico de fratura frágil, caracterizada por uma região de espelho (seta) e a partir da qual se propagam inúmeras franjas. A figura 5.14 apresenta a superfície de fratura e sua respectiva morfologia para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB na composição 70/30. No caso da blenda P[3HB]/EPDM, observa-se uma superfície de fratura com maior deformação plástica (figura 5.14 (a)), e esse mesmo comportamento foi visto para todas as composições dessa blenda. Além disso, verificou-se nesse caso uma deformação da fase dispersa (figura 5.14 (b)), principalmente para blendas com alta concentração de EPDM. Por outro lado, a incorporação de PVB na matriz de P[3HB] não mudou o aspecto frágil da fratura do P[3HB], como pode ser visto na figura 5.14 (c), e em todas as composições foram vistas nitidamente as regiões de espelho (indicada por setas) e de franjas. Nesse caso, não foi observada deformação das partículas de PVB dispersas na matriz de P[3HB]. Esse resultado indica que a estrutura rígida do P[3HB] não foi modificada pela incorporação de partículas de PVB.

Figura 5.13. Superfície de fratura (ensaios de tração) do P[3HB] puro.

Figura 5.14. Superfícies de fratura (ensaios de tração) para a blenda P[3HB]/EPDM (a e b) e P[3HB]/PVB (c e d) na composição 70/30

Análise dos resultados dos ensaios de Impacto

Analisando os resultados do ensaio de impacto, a partir da tabela 5.5, pode-se observar que houve um aumento na resistência ao impacto do P[3HB] com a incorporação de EPDM e PVB, e esse valor foi aproximadamente constante para diferentes concentrações dos elastômeros. Observa-se ainda que a mistura P[3HB]/EPDM apresentou um aumento de aproximadamente 40% na resistência ao impacto, que foi maior que o aumento de aproximadamente 20% observado para a mistura P[3HB]/PVB. Essa diferença na resistência ao impacto das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB pode estar relacionada a morfologia final obtida no caso dessas amostras.

Conforme já foi mencionado anteriormente, considera-se que para haver uma tenacificação por incorporação de borracha eficiente, deve-se atentar para parâmetros como tamanho da fase dispersa, morfologia e tipo de borracha. Embora a mistura P[3HB]/PVB tenha apresentado uma morfologia de dispersão de gotas de diâmetro médio de aproximadamente $1\mu\text{m}$, a mistura com EPDM parece ter sido mais efetiva para a melhora das propriedades de impacto. Provavelmente, a grande área interfacial existente entre o P[3HB] e o EPDM devido à sua morfologia com domínios maiores, pode dificultar a propagação de trincas e resultar em um aumento na resistência ao impacto.

Wang e colaboradores ^[148] estudaram blendas de PA6/EPDM-g-MA e compararam duas morfologias distintas obtidas por diferentes formas de processamento: uma morfologia de dispersão de gotas e uma morfologia estirada e orientada. Os autores observaram que esse segundo tipo de morfologia resulta em uma resistência maior ao impacto. No caso da mistura com morfologia de dispersão de gotas, há uma facilidade de propagação de trincas ao longo da região de quebra. A figura 5.15 apresenta uma adaptação do mecanismo de fratura observado por Wang e colaboradores, considerando as morfologias observadas para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB estudadas nesse trabalho. Essa figura representa de forma esquemática como ocorre a quebra para diferentes tipos de morfologia, neste caso, morfologia de dispersão de gotas e morfologia próxima à co-contínua. No caso da morfologia co-contínua ou próxima à co-contínua a transferência de tensão entre os dois materiais formadores da mistura contribui para o aumento da resistência ao impacto.

Figura 5.15. Representação esquemática da diferença do mecanismo de fratura ao impacto de acordo com a morfologia (Adaptado de ^[148])

Alguns trabalhos na literatura ^[149, 150] indicam que a morfologia co-contínua pode resultar em uma tenacificação mais eficiente comparado a morfologia de dispersão de gotas. Uma morfologia co-contínua poderia resultar em uma expressiva melhora de resistência ao impacto de materiais frágeis como o P[3HB].

A seguir serão apresentados os estudos das superfícies de fratura das amostras submetidas aos ensaios de impacto e tração e ao final desse tópico será feita uma conclusão geral das propriedades mecânicas observadas.

Análises da superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de impacto foram observadas por MEV. A figura 5.16 apresenta a superfície de fratura da amostra de P[3HB], próxima do ponto de fratura. Pode-se observar que o P[3HB] apresenta um comportamento típico de fratura frágil de polímeros semicristalinos. Na figura 5.16, é possível observar duas regiões distintas: uma região plana, conhecida como região de espelho, indicada na figura por uma seta; e uma região de franja que é uma região rugosa, caracterizada pela presença de inúmeras franjas ou estrias. A região de espelho está relacionada ao primeiro estágio do processo de fratura e a região rugosa está relacionada à propagação de trincas formadas no início da fratura.

A figura 5.17 apresenta as superfícies de fratura das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições. Pode ser visto que as blendas P[3HB]/PVB também apresentam uma fratura frágil como observado na matriz, caracterizada por uma região plana, indicada pelas setas, e pela presença de inúmeras franjas. No caso das blendas P[3HB]/EPDM foi observado um certo grau de deformação da fase borrachosa, e nesse caso não foi vista uma fratura típica de materiais frágeis, ou mesmo uma fratura semelhante à matriz (P[3HB]), o que demonstra que o EPDM parece ter sido mais efetivo na tenacificação do P[3HB], embora a morfologia final não tenha sido de dispersão de gotas.

Figura 5.16. Superfície de fratura (ensaio de impacto) do P[3HB] – amostra não-entalhada

Figura 5.17. Superfícies de fratura (ensaio de impacto) para a blenda P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB em diferentes composições – amostras não-entalhadas

A partir da análise das propriedades mecânicas apresentadas acima, pode-se concluir:

- A mistura P[3HB]/PVB apresentou um aumento de aproximadamente 146% no alongamento na ruptura o que pode estar relacionado à presença de plastificante na estrutura do P[3HB], além da maior interação observada entre esses polímeros (comparado à mistura P[3HB]/EPDM).
- A mistura P[3HB]/EPDM apresentou maiores valores de resistência ao impacto em relação a mistura com PVB. Esse resultado pode estar relacionado à morfologia próxima a co-continua obtida para essa mistura.

c) As misturas de P[3HB] e PVB apresentaram superfícies de fratura típicas de materiais frágeis, enquanto nas misturas com EPDM as superfícies foram deformadas. Esse resultado também pode estar relacionado à diferença no tipo de morfologia observado em cada uma das misturas.

Portanto, o fator de maior influência as propriedades de impacto das misturas com P[3HB] foi a morfologia e compatibilidade entre as fases. A obtenção de uma mistura de matriz P[3HB] com uma morfologia co-contínua e aumento de adesão entre as fases (com um agente compatibilizante, por exemplo) poderia resultar em um material final com excelentes propriedades mecânicas.

e) Ensaios de biodegradação

Ensaios de biodegradação em solo simulado foram conduzidos para os materiais obtidos no mixer seguido de prensagem (filmes) P[3HB]/EPDM e P[3HB-co-3HV]/EPDM; e para os materiais extrudados e injetados P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. Esse tópico estará subdividido da seguinte maneira: inicialmente serão apresentados os resultados observados para a perda de massa das amostras estudadas, bem como as análises das superfícies biodegradadas feitas por MEV. Em seguida, todos os resultados da biodegradação serão discutidos e explanados com base no que já foi estudado na literatura a respeito de biodegradação de polímeros, com ênfase às blendas poliméricas.

Perda de massa das amostras

As figuras 5.18 (a) e (b) apresentam os resultados da perda de massa em função do tempo observada para os filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] respectivamente e suas blendas com EPDM em diferentes concentrações. Para facilitar a visualização dos resultados, a barra de erro das medidas não foi incluída nos gráficos de biodegradação, mas o desvio padrão médio da perda de massa para os filmes foi de aproximadamente 0,9%. A biodegradação dos filmes foi estudada por 75 dias. Após esse período os filmes estavam extremamente finos e na maioria dos casos haviam partido em vários pedaços menores, o que impossibilitou uma continuação das análises.

As figuras 5.19 (a) e (b) apresentam a perda de massa em função do tempo observada para as amostras injetadas de P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB respectivamente em diferentes

concentrações. Também neste caso, para facilitar a visualização dos resultados, a barra de erro das medidas não foi incluída nos gráficos de biodegradação, mas o desvio padrão médio da perda de massa para as amostras injetadas foi de aproximadamente 0,4%. A biodegradação das amostras injetadas foi estudada por 215 dias de disposição no solo.

(a)

(b)

Figura 5.18. Perda de massa em função do tempo durante ensaios de biodegradação para os filmes de P[3HB]/EPDM (a), P[3HB-co-3HV]/EPDM (b) em diferentes concentrações.

(a)

(b)

Figura 5.19. Perda de massa em função do tempo durante ensaios de biodegradação para as amostras injetadas de PHB/EPDM (a) e PHB/PVB (b) em diferentes concentrações.

Os resultados da biodegradação observados para os filmes (figuras 5.18 a e b) mostram que a perda de massa das misturas com EPDM é maior que a perda das matrizes puras (P[3HB] e P[3HB-co-3HV]) principalmente no caso das misturas com P[3HB]. Em 75 dias a mistura P[3HB]/EPDM 90/10 apresentou aproximadamente 55% de perda de massa enquanto a mistura P[3HB-co-3HV]/EPDM na mesma concentração apresentou aproximadamente 40% de perda de massa. Após 40 dias de disposição no solo não foi possível realizar as medidas para a mistura P[3HB-co-3HV]/EPDM 70/30, pois nesse intervalo de tempo as amostras já estavam bastante frágeis e quebradiças.

No caso das amostras injetadas P[3HB]/EPDM (figura 5.19 (a)) observa-se que, no período em que foram realizados os testes, a perda de massa da mistura é maior que a perda observada para a matriz PHB e tende a aumentar com o aumento da concentração de EPDM. A mistura injetada P[3HB]/PVB (figura 5.19 (b)) apresentou a mesma tendência para tempos de disposição no solo abaixo de 75 dias. Acima desse tempo, observa-se que a perda de massa do P[3HB] é maior que a perda observada na composição 90/10. Além disso, parece existir uma tendência de diminuição da perda de massa das misturas em comparação à perda da matriz de P[3HB]. Pode-se observar (figura 5.19), que acima de aproximadamente 150 dias de disposição no solo, a mistura P[3HB]/EPDM apresenta perdas de massa maiores em comparação à mistura P[3HB]/PVB. Em 215 dias de disposição no solo, as misturas injetadas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB na composição 80/20 apresentaram respectivamente 21% e 13% de perda de massa. Esses resultados serão explicados detalhadamente adiante.

Análise das Superfícies Biodegradadas

As figuras 5.20 e 5.21 apresentam as imagens de MEV dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] e suas blendas com diferentes concentrações de EPDM antes e após 75 dias de disposição no solo. Pode ser visto que em todas as amostras houve um ataque enzimático na superfície dos filmes. No caso das matrizes puras (P[3HB] e P[3HB-co-3HV]) é possível observar com maior nitidez os contornos relativos ao limite dos esferulitos de cada material. A figura 5.22 mostra esse efeito, apresentando comparativamente a morfologia de esferulitos do filme de P[3HB] na temperatura ambiente e a superfície do mesmo biodegradada após 75 dias. No caso das misturas com EPDM esses contornos não são bem definidos, mas é possível verificar uma maior erosão na superfície, comparado às matrizes puras, o que explica em partes porque as misturas apresentaram a maior perda de massa. Uma discussão minuciosa dos resultados de biodegradação dos filmes apresentados acima será feita mais adiante.

Figura 5.20. Imagens de MEV da superfície dos filmes de P[3HB] e suas blendas com EPDM antes e após 75 dias de biodegradação em solo.

Figura 5.21. Imagens de MEV da superfície dos filmes de P[3HB-*co*-3HV] e suas blends com EPDM antes e após 75 dias de biodegradação em solo.

Figura 5.22. Comparação entre a (a) morfologia de esferulitos obtida por MO à temperatura ambiente do filme de P[3HB] e a (b) superfície do mesmo biodegradada após 75 dias (MEV).

A figura 5.23 apresenta imagens de MEV da superfície das amostras injetadas de P[3HB] e suas blendas com 10 e 30% em massa de EPDM e PVB antes e após 75 dias de biodegradação em solo. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram ataque enzimático na superfície. No caso das misturas com EPDM observa-se a presença de buracos e cavidades na superfície do material biodegradado, revelando que o ataque enzimático aconteceu em uma profundidade maior do que o observado para o P[3HB], facilitado pela morfologia de grandes dispersões de EPDM. No caso da mistura com PVB, observa-se uma biodegradação mais superficial e ao redor das gotas da fase dispersa.

Figura 5.23. Imagens de MEV da superfície das amostras injetadas de P[3HB] e suas blends com 10 e 30% em massa de EPDM e PVB antes e após 75 dias de biodegradação em solo.

Considerando-se os resultados de biodegradação dos filmes e das amostras injetadas apresentados acima, pode-se dizer até o momento:

- a) De forma geral, as misturas (com EPDM ou PVB) apresentam uma maior biodegradação no solo comparado às matrizes semicristalinas.
- b) As amostras injetadas de P[3HB]/EPDM apresentaram uma perda de massa superior à perda observada para a mistura P[3HB]/PVB, no intervalo de tempo de biodegradação estudado.
- c) As amostras na forma de filme apresentaram uma biodegradação maior que as amostras injetadas devido à diferença no tamanho e espessura entre essas amostras.

A seguir, todos esses resultados serão discutidos, levando-se em conta todas as propriedades pertinentes dos materiais estudadas no presente trabalho.

Discussão dos Resultados de Biodegradação

Análises morfológicas das misturas de P[3HB] (ou P[3HB-co-3HV]) com os elastômeros (EPDM e PVB) evidenciaram que em todos os casos os materiais são imiscíveis e formam uma morfologia de dispersão do elastômero na matriz semicristalina biodegradável. Foi visto na literatura, que a biodegradação de misturas de P[3HB] (ou do copolímero) com outros materiais formando misturas imiscíveis é dependente de alguns fatores como:

- Cristalinidade ^[151-153]: a biodegradabilidade do P[3HB] (matriz) diminui com o aumento do grau de cristalinidade;
- Morfologia de superfície ^[152]: superfícies mais rugosas facilitam o acesso de enzimas capazes de realizar a decomposição do material;
- Estrutura Cristalina ^[154, 155]: acredita-se que a biodegradação pode ser afetada pela estrutura cristalina do P[3HB], sendo mais rápida quando o material apresenta menor tamanho de cristal. Além disso, as enzimas têm um ataque preferencial às regiões amorfas dos polímeros, como por exemplo, os contornos existentes entre esferulitos;
- Tamanho de cadeia ^[156]: a biodegradação é mais rápida para materiais que apresentam as cadeias mais curtas, pois nesse caso a hidrólise é facilitada;
- Morfologia final da mistura ^[136,157, 158]: quando a segunda fase está bem dispersa na matriz, há um aumento na área interfacial, o que facilita a difusão das enzimas.

A partir da análise dos resultados de biodegradação apresentados acima e comparação com as propriedades dos materiais já estudados, pode-se dizer:

1) A tabela 5.6 apresenta os valores do grau de cristalinidade do P[3HB] calculados a partir do pico de fusão observado no primeiro aquecimento (run I) durante as análises de DSC. O grau de cristalinidade foi obtido para as amostras em forma de filmes e amostras injetadas. Pode-se observar que no caso dos filmes, aumento da concentração de elastômero resultou em um aumento da cristalinidade da matriz, enquanto o grau de cristalinidade das amostras injetadas foi aproximadamente igual para todas as composições.

Os resultados de perda de massa apresentados revelaram que as misturas apresentaram uma biodegradação maior comparado às matrizes puras. Considerando que na literatura foi observado que a biodegradação é maior quando a cristalinidade do P[3HB] é baixa, pode-se concluir que neste caso a cristalinidade da matriz não influenciou na biodegradação do material.

Tabela 5.6. Valores do grau de cristalização (w_c) do P[3HB] obtido a partir do primeiro aquecimento (Run I) para os filmes e as amostras injetadas

Amostra - Filme	w_c (P[3HB]) (DSC-Run I) (%)	Amostra - Injetada	w_c (P[3HB]) (DSC-Run I) (%)
P[3HB]/EPDM		P[3HB]/EPDM	
100/0	59	100/0	60
90/10	58	90/10	59
80/20	71	80/20	58
70/30	75	70/30	63
P[3HB-co-3HV]/EPDM		P[3HB]/PVB	
100/0	45	100/0	60
90/10	50	90/10	55
80/20	56	80/20	60
70/30	61	70/30	60

2) Um efeito da incorporação de elastômero observado foi o aumento da nucleação de esferulitos do P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV], o que reduziu seu tamanho, mas aumentou a quantidade dos mesmos. Esse efeito pode ser observado a partir das imagens de microscopia óptica dos filmes de P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] e suas blends com diferentes concentrações de EPDM (figura 5.24) e das amostras injetadas de P[3HB]/EPDM em diferentes composições (figura 5.25). No caso da mistura com PVB, não foi possível observar uma diferença significativa no tamanho dos esferulitos que pudessem evidenciar o aumento da nucleação.

Segundo Focarete e colaboradores ^[159] quando o número de domínios cristalinos no material aumenta, as enzimas tem acesso a um número maior de cadeias hidrolizáveis, que se encontram na superfície dos cristais (onde a biodegradação é preferencial ^[155]), resultando em um aumento na taxa total de biodegradação. Os autores ^[159] concluíram que a hidrólise dependerá muito mais da acessibilidade das enzimas aos componentes hidrolisáveis do que da quantidade de fase cristalina no material. Esferulitos menores resultam em uma maior área interfacial do contorno desse esferulitos onde predomina a fase amorfa. Portanto, um dos fatores que pode ter contribuído para o aumento da biodegradação do P[3HB] com a incorporação de elastômeros, é a diminuição dos esferulitos que facilitou o acesso e penetração das enzimas e conseqüentemente aumentou a biodegradação. Além disso, o fato das misturas P[3HB]/PVB não apresentarem mudanças significativas no tamanho dos esferulitos, pode explicar a menor perda de massa observada para essas misturas em relação à P[3HB]/EPDM. Uma vez que os esferulitos do P[3HB] na mistura com EPDM são menores, a perda de massa desses materiais será maior.

Figura 5.24. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada dos filmes de P[3HB] e P[3HB-co-3HV] suas blends com diferentes concentrações de EPDM (Imagens do material a 5 min na temperatura de 50°C após a fusão a 195°C)

Figura 5.25. Imagens de microscopia óptica de luz polarizada do P[3HB] injetado e suas blendas com diferentes concentrações de EPDM (Imagens do material a 5 min na temperatura de 50°C após a fusão a 195°C)

3) Outro fator que pode explicar o aumento da biodegradação com a incorporação de elastômeros é a morfologia formada. A adição de uma segunda fase ao P[3HB] (ou P[3HB-*co*-3HV]) gerou uma grande área interfacial através da qual as enzimas podem difundir mais facilmente do que no homopolímero, resultando em uma biodegradação mais rápida.

As amostras injetadas de P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB apresentaram uma tendência de aumento de perda de massa com a incorporação de elastômeros. No caso da mistura P[3HB]/PVB (figura 5.19 (d)) foi visto que para altos tempos de disposição no solo existe uma tendência da matriz de P[3HB] apresentar uma perda de massa maior que a mistura (como foi observado para a composição 90/10). Esse comportamento pode estar relacionado a uma saturação de fase dispersa (elastômeros) na superfície a ser atacada pelas enzimas. Possivelmente em tempos maiores de disposição no solo será possível observar que amostras com grandes concentrações de elastômero apresentam baixas taxas de perda de massa. Ou seja, provavelmente a área interfacial pode facilitar a taxa de biodegradação de blendas imiscíveis até um ponto crítico acima do qual a biodegradação se torna mais lenta. Portanto, embora na maioria dos casos a biodegradação das misturas tenha sido maior que as matrizes puras, esse efeito pode ser limitado aos primeiros estágios de biodegradação.

Pode-se concluir então, que no caso dos materiais estudados neste trabalho, a biodegradação do P[3HB] e P[3HB-*co*-3HV] aumentou com:

- diminuição do tamanho dos esferulitos;
- aumento da área interfacial.

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. Introdução

Neste capítulo será apresentado um resumo das principais conclusões dos resultados obtidos neste trabalho, que foram apresentadas anteriormente nos capítulos 4 e 5. Em seguida será feita uma conclusão geral do trabalho e as contribuições ao conhecimento geradas a partir deste estudo. Ao final do capítulo serão listadas sugestões para trabalhos futuros.

6.1. Considerações Finais

Neste tópico serão listadas as principais conclusões obtidas dos estudos dos capítulos 4 e 5.

Estudo da Cristalização do P[3HB]

Nesse estudo, três efeitos foram avaliados: efeito da matriz (P[3HB] e P[3HB-co-3HV]), efeito do processamento (prensagem e injeção) e efeito da incorporação de elastômeros (EPDM e PVB) na cristalinidade, estrutura cristalina, morfologia e comportamento dinâmico-mecânico. A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- A cinética de cristalização do P[3HB-co-3HV] é mais lenta comparada ao P[3HB]. Além disso, foi observado um efeito plastificante das unidades HV na estrutura do P[3HB].
- Os filmes apresentaram uma degradação térmica mais alta (menor massa molar) que as amostras injetadas o que resultou em uma cristalização em temperatura inferior e um grau de cristalinidade menor comparado às amostras injetadas. Foi observada uma diferença nos valores de período longo (L) das amostras na forma de filme e injetadas,

o que pode ser explicado pela diferença no tipo de esfriamento a que essas amostras foram submetidas.

- O grau de cristalinidade do P[3HB] ($w_{cP[3HB]}$) aumenta com a adição do EPDM devido ao efeito nucleante provocado por esse elastômero, o que foi evidenciado pelos resultados de microscopia óptica.
- A adição de elastômeros resultou em uma cinética de cristalização mais rápida.
- A temperatura de transição vítrea das blendas diminuiu com a adição de PVB devido a presença de agentes plastificantes na estrutura do filme de PVB. Análises de DMA confirmaram a difusão do plastificante do PVB para o PHB. Esse plastificante utilizado para os filmes de PVB pode ser um material interessante para ser incorporado individualmente ao P[3HB] e assim, possivelmente melhorar suas propriedades mecânicas.

Estudo da Morfologia, Tensão Interfacial, Propriedades mecânicas e Biodegradação

- Todas as misturas estudadas apresentaram uma morfologia de dispersão de gotas de elastômeros na matriz semicristalina, exceto a blenda P[3HB]/EPDM injetada. Foi observado que a morfologia resultante dessa mistura não é co-contínua, mas apresenta um certo grau de continuidade (80% no caso da composição 70/30).
- O valor da tensão interfacial calculado foi maior para a mistura P[3HB]/PVB comparado à blenda P[3HB]/EPDM, confirmando a menor interação do PVB com o P[3HB].
- O fator que influenciou mais fortemente na morfologia final das misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB foi a razão de viscosidade observada. A razão de viscosidade da mistura P[3HB]/EPDM apresentou um valor alto ($\approx 7,0$) e maior do que a observada na blenda P[3HB]/PVB ($\approx 3,0$). Isso significa que no caso da mistura com EPDM o cisalhamento não é suficiente para quebrar totalmente a fase dispersa em gotas pequenas, explicando a morfologia formada.
- A mistura P[3HB]/PVB apresentou um aumento de aproximadamente 146% no alongamento na ruptura o que pode estar relacionado à presença de plastificante na estrutura do P[3HB].

- A mistura P[3HB]/EPDM apresentou maiores valores de resistência ao impacto em relação a mistura com PVB. Esse resultado está relacionado à morfologia próxima a co-continua obtida para essa mistura, além da maior interação observada entre o P[3HB] e o EPDM.
- As misturas de P[3HB] e PVB apresentaram superfícies de fratura típicas de materiais frágeis, enquanto nas misturas com EPDM as superfícies foram deformadas. Esse resultado também pode estar relacionado à diferença no tipo de morfologia observado em cada uma das misturas. Além disso, o PVB tem menor adesão ao P[3HB] comparado ao EPDM, o que facilitaria a fratura da mistura P[3HB]/PVB.
- A taxa de biodegradação do P[3HB] e P[3HB-co-3HV] aumentou com a adição de elastômeros. Esse comportamento foi atribuído à morfologia de dispersão e a diminuição do tamanho dos esferulitos que aumentam a área interfacial para a ação das enzimas, facilitando a decomposição das matrizes semicristalinas.

6.2. Conclusão

Foi visto que o tipo de tratamento termomecânico a que o P[3HB] é submetido, assim como a incorporação de uma segunda fase afetam o tipo de morfologia de esferulitos do P[3HB], influenciando diretamente as propriedades mecânicas e de biodegradação desse material. Foi observado também que o fator de maior influência nas propriedades de impacto das misturas com P[3HB] foi a morfologia e compatibilidade entre as fases. No caso da adição de EPDM e PVB ao P[3HB], a morfologia final da mistura é influenciada fortemente pelas propriedades reológicas das fases. Portanto, quando se deseja incorporar uma fase borrachosa (mais viscosa) ao P[3HB] (que apresenta baixa viscosidade), deve-se atentar para as propriedades reológicas entre as fases, para que a mistura resulte em uma morfologia adequada para a aplicação final que se deseja.

A obtenção de uma mistura de matriz P[3HB] com uma morfologia co-continua e aumento de adesão entre as fases (com um agente compatibilizante, por exemplo) poderia resultar em um material final com excelentes propriedades mecânicas. Uma outra consideração que deve ser feita, no caso da melhora de propriedades mecânicas do P[3HB] puro, é a possível utilização do plastificante presente na estrutura dos filmes de PVB, que poderia ser um importante agente plastificante para o P[3HB].

Portanto, durante a obtenção de misturas contendo P[3HB] através de um processamento termomecânico, é importante controlar cuidadosamente o tipo de morfologia de esferulitos e morfologia final da mistura. Uma segunda fase que possua boa adesão ao P[3HB], resultando em uma morfologia adequada (bem fina ou co-contínua) e ao mesmo tempo contribua para um aumento da nucleação de esferulitos poderia conferir ao P[3HB] um aumento das propriedades mecânicas, além de facilitar a biodegradação do mesmo.

6.3. Contribuições para o conhecimento

- Processamento termo-mecânico do P[3HB] utilizando equipamentos industriais (extrusora e injetora).
- Verificação da influência da incorporação de uma fase borrachosa na estrutura do P[3HB].
- Análise da influência da morfologia final nas propriedades mecânicas e de biodegradação das misturas.
- Análise da influencia de uma segunda fase não-biodegradável na biodegradação de blendas de P[3HB].

6.4. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo da incorporação do plastificante utilizado nos filmes de PVB no P[3HB] visando melhora de propriedades mecânicas.
- Estudo aprofundado do mecanismo de biodegradação das misturas poliméricas com P[3HB], através de:
 - Utilização de uma outra técnica quantitativa de análise de biodegradação (teste respirométrico de Bartha)
 - Caracterização das amostras biodegradadas ao longo do tempo quanto a sua cristalinidade, massa molar, etc.
- Controle da morfologia final de misturas ou da morfologia de esferulitos do P[3HB] e sua influência nas propriedades de biodegradação.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS.

-
- [1] DASKALAPOULAS, E; BADR, O.; ROBERT, S.D. **“Economic and environmental elaluations of waste treatment and disposal technology for municipal solid waste”**. Appl. Energy. 1997. Vol 58 (4), Pag. 209-255.
- [2] <http://www.cetesp.sp.gov.br>. 2008.
- [3] IPT/CEMPRE. **Lixo Municipal: Manual de gerenciamento integrado**. São Paulo. 1995. Pag 278.
- [4] GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação atual e perspectivas**. Estudo feito pelo Departamento de Indústrias Químicas do BNDES. 2005.
- [5] Mc CARTHY, S. P. em **“Plastics and the environment”** Cap 9. Edited by Anthony L. Andrady. United States. John Wiley & Sons Publication. 2003.
- [6] STEVENS, E.S. **“Green Plastics: An introduction to the new science of biodegradable plastics”**. Princeton. Published by Princeton University Press. 2002.
- [7] BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Rapra Technology Limited. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. 2005. 566p.
- [8] HOCKING, P. J.; MARCHESSAULT, R. H. **“Biopolyesters” Em: Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers** (Editado por G. J. L. Griffin); Blackie Academic & Professional; 1994.
- [9] Revista mensal Cidade Nova; setembro 2001.
- [10] Matéria de ROSE MORAES: **Biodegradável encontra nichos de Comercialização**. Plástico Moderno, Agosto 1998.
- [11] GOMEZ, J. G. C.; NETTO: C. L. B. **Produção de Plásticos Biodegradáveis por Bactérias**. Revista Brasileira de Engenharia Química – Pesquisa e Desenvolvimento, Volume 17, nº 2, 1997.
- [12] ARGON, A.S.; COHEN, R.E. **Toughenability of polymers**. Polymer. 2003. Vol 44, Pag. 6013-6032.
- [13] LEMOIGNE, M. **Etudes Sur l'autolyse Microbienne. Acidification par Formation d'Acide Beta-Oxy Butyrique**. Ann. Inst. Pasteur. 1925. Vol. 39, Pag.144.
- [14] ZHANG, Y.; XIN, J.; CHEN, L.; SONG, H.; XIA, C. **Biosynthesis of poly-3-hydroxybutyrate with a high weight by methanotroph from methane and methanol**. Journal of Natural Gas Chemistry. 2008. Vol 17, Pag. 103–109.

-
- [15] Matéria de ANDREIA MORENO: **Usina Produz Plástico da cana 100% Biodegradável**. Jornal Cana – Pesquisa e Desenvolvimento. Julho 2003. Pag. 72.
- [16] Matéria de MORGANA CAMPOS: **Biotecnologia – O plástico que vem da cana**. www.usp.br/jorusp/arquivo/1998.
- [17] HOLMES, P. A. **Biologically Produced (R)-3-Hydroxyalkanoate Polymers and Copolymers**. Em: Developments in Crystalline Polymers – 2 (edited by D.C. Bassett); Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1988.
- [18] SUZUKI T.; DEGUCHI H.; YAMANE, T.; SHIMIZU S.; GEKKO, K. **Control of molecular weight of poly- β -hydroxybutyric acid produced in fed-batch culture of *Protomonas extorquens***. Appl. Microbiol. Biotechnol. 1988. Vol 27, Pag. 487-491.
- [19] BRAND, I.I.; GROSS, R.A.; LENZ, R.W.; FULLER, R.C. ***Pseudomonas oleovorans* as a Source of Poly(β -Hydroxyalkanoates) for Potential Applications as Biodegradable Polyesters**. Appl Environ. Microbiol. 1988. Vol 57, Pag. 1977-1982.
- [20] DANIEL, M.; CHOI, J. H.; KIM, J. H. ; LEBEAULT, J. M. **Effect of nutrient deficiency on accumulation and relative molecular weight of poly- β -hydroxybutyric acid by methylotrophic bacterium, *Pseudomonas* 135**. Appl. Microbiol Biothechnol. 1992. Vol 37, Pag. 702-706.
- [21] TAIDI, B.; ANDERSON, A. J.; DAWES, E. A.; BYRON, D. **Effect of carbon source and concentration on the molecular mass of poly(3- hydroxybutyrate) produced by *Methylobacterium extorquens* and *Alcaligenes eutrophus***. Appl. Microbiol Biothechnol. 1994. Vol 40, Pag. 786-790.
- [22] MANTZARIS, N. V.; KELLEY, A. S.; SRIENC, F.; DAOUTIDIS, P. **Optimal Carbon Source Switching Strategy for the Production of PHA Copolymers**. AIChE Journal. 2001. Vol 47, Pag. 727-743.
- [23] TAVARES, L. Z.; DA SILVA, E. S.; PRADELLA, J. G. C. **Production of poly(3-hydroxybutyrate) in an airlift bioreactor by *Ralstonia eutropha***. Biochemical Engineering Journal. 2004. Vol 18, Pag. 21-31.
- [24] LEE, S.Y.; CHOI, J.I. **Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus***. Polym Degrad. Stab. 1998. Vol 59, Pag. 387-393.
- [25] PATWARDHAN, P. R.; SRIVASTAVA, A. K. **Model-based fed-batch cultivation of *R. eutropha* for enhanced biopolymer production**. Biochemical Engineering Journal. 2004. Vol 20, Pag. 21-28.
- [26] ACKERMANN, J.U.; BABEL, W. **Approaches to increase the economy of the PHB production**. Polymer Degradation and Stability. 1998. Vol 59, Pag. 183-186.

-
- [27] KAHAR, P.; TSUGE, T.; TAGUCHI, K.; DOI, Y. **High yield production of polyhydroxyalkanoates from soybean oil by *Ralstonia eutropha* and its recombinant strain.** *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol 83, Pag. 79-86.
- [28] KUMAR, M. S.; MUDLIAR, S. N.; REDDY, K. M. K.; CHAKRABARTI, T. **Production of biodegradable plastics from activated sludge generated from a food processing industrial wastewater treatment plant.** *Bioresource Technology*. 2004. Vol. 95, Pag. 327-330.
- [29] PAZUR R. J.; RAYMOND S.; HOCKING P. J.; MARCHESSAULT R. H. **Molecular modelling of helical and extended-chain polyhydroxybutyrates and polytetramethylene succinate.** *Polymer*. 1998. Vol 39, Pag. 3065-3072.
- [30] KONING, G.J.M.; SCHEEREN, A.H.C.; LEMSTRA, D.J.T.; PEETERS, M.; REYNAERS, H. **Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 3. Toughening via texture changes.** *Polymer*. 1994. Vol 35, Pag. 4598-4605.
- [31] CHEN, Y.; YANG, G.; CHEN, Q. **Solid-state NMR study on the structure and mobility of the noncrystalline region of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).** *Polymer*. 2002. Vol 43, Pag. 2095-2099.
- [32] EL-SHAFFEE, E. **The influence of semicrystalline morphology on the dielectric relaxation properties of poly(3-hydroxybutyrate).** *European Polymer Journal*. 2001. Vol 37, Pag. 1677-1684.
- [33] ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; LOPES, D. R.; GUEDES, C. G. F. **The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-3-(hydroxybutyrate) and poly-3-(hydroxybutyrate-co-3-valerate).** *Polymer Testing*. 2004. Vol 23, Pag. 3-8.
- [34] TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. **Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(-caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater .** *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol 75, Pag. 347-355.
- [35] KIM, M.N.; LEE, A.R.; YOON, J.S.; CHIN, I.J. **Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green® and Mater-Bi® by fungi isolated from soils.** *European Polymer Journal*. 2000. Vol 36, Pag 1677-1685.
- [36] TIMMINS, M. R.; LENZ, R.W.; FULLER, R.C. **Heterogeneous kinetics of the enzymatic degradation of poly(-hydroxyalkanoates).** *Polymer*. 1997. Vol 38, Pag. 551-562.
- [37] LOTTO, N.T.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F.; ROSA, D.S. **The effect of temperature on the biodegradation test.** *Materials Science Engineering*. 2004. Vol 24, Pag. 659-662.
- [38] JANIGOVA, I.; LACÍK, I.; CHODÁK, I. **Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC.** *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol. 77, Pag. 35-41.

-
- [39] HE, J-D.; CHEUNG, M.K.; YU, P.H.; CHEN, G-Q. **Thermal Analyses of Poly(3-hydroxybutyrate), Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)**. Journal of Applied Polymer Science. 2001. Vol. 82, Pag. 90–98.
- [40] KOPINKE, F. -D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K. **Thermal decomposition of biodegradable polyesters-I: Poly(-hydroxybutyric acid)**. Polymer Degradation and Stability. 1996. Vol 52, Pag. 25-38.
- [41] GONZALEZ, A.; IRUSTA, L.; FERNANDEZ-BERRIDI, M.J.; IRIARTE, M.; IRUIN, J.J. **Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)**. Polymer Degradation and Stability. 2005. Vol 87, Pag. 347-354.
- [42] **Biodegradação**. In Infopédia [Online]. Porto: Porto Editora, 2003-2008.
- [43] LUCAS, N. ; BIENAIME, C. ; BELLOY, C. ; QUENEUDEC, M. ; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J-E. **Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques**. Chemosphere. 2008. Vol. 73, Pag. 429–442.
- [44] ROSA, D.S.; FILHO, R.P. **Biodegradação - um ensaio com polímeros**. Itatiba / SP, Editora Universitária São Francisco. Moara Editora. 2003.
- [45] SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics: A comprehensive review**. Biotechnology Advances. 2008. Vol. 26, Pag. 246–265.
- [46] REDDY, C.S.K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V.C. **Polyhydroxyalkanoates: an overview**. Bioresource Technology. 2003. Vol 87, Pag. 137–146.
- [47] STEINBUCHER, A., FUCHTENBUSCH, B. **Bacterial and other biological systems for polyester production**. Trends Biotechnol. 1998. Vol. 16, Pag. 419-427.
- [48] KARGER-KOCSIS, J.; KULEZNEV, V. N. **Dynamic mechanical and impact properties of polypropylene/EPDM blends**. Polymer. 1982. Vol 23, Pag. 699-705.
- [49] NAZARETH DA SILVA, A. L.; COUTINHO, F. M. B. **Some properties of polymer blends based on EPDM/PP**. Polymer Testing. 1996. Vol 15, Pag 45-52.
- [50] VAN DER WAL, A.; NIJHOF, R.; GAYMANS, R. J. **Polypropylene–rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour**. Polymer. 1999. Vol 40, Pag. 6031-6044.
- [51] VAN GISBERGEN, J. G. M.; MEIJER, H. E. H. ; LEMSTRA, P. J. **Structured polymer blends: 2. Processing of polypropylene/EPDM blends: controlled rheology and morphology fixation via electron beam irradiation**. Polymer. 1989. Vol 30, Pag. 2153-2157.

-
- [52] VIEIRA, I.; SEVERGNINI, V. L. S.; MAZERA, D. J.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. **Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends: kinetic parameters and reaction mechanism.** *Polymer Degradation and Stability*. 2001. Vol 74, Pag. 151-157.
- [53] WANG, C.; SU, J. X.; LI, J.; YANG, H.; ZHANG, Q.; DU, R. N.; FU, Q. **Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding.** *Polymer*. 2006. Vol 47, Pag. 3197-3206.
- [54] LIU, X.; HUANG, H.; XIE, Z.Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. X.; SUN, K.; MIN, L. **EPDM/polyamide TPV compatibilized by chlorinated polyethylene.** *Polymer Testing*. 2003. Vol 22, Pag. 9-16.
- [55] HUANG, H.; YANG, J.; LIU, X.; ZHANG, Y. **Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers.** *European Polymer Journal*. 2002. Vol 38, Pag. 857-861.
- [56] ODERKERK, J.; GROENINCKX, G. **Morphology development by reactive compatibilisation and dynamic vulcanisation of nylon6/EPDM blends with a high rubber fraction.** *Polymer*. 2002. Vol 43, Pag. 2219-2228.
- [57] CREVECOEUR, J. J.; NELISSEN, L.; VAN DER SANDEN, M. C. M.; MENCER, H. J.; HOGT, A. H. **Impact strength of reactively extruded polystyrene/ ethylene-propylene-diene rubber blends.** *Polymer*. 1995. Vol 36, Pag. 753-757.
- [58] WANG, X.; LUO, X. **A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology.** *European Polymer Journal*. 2004. Vol 40, Pag. 2391-2399.
- [59] BARTCZAK, Z.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E.; WEINBERG, M. **Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers.** *Polymer*. 1999. Vol 40, Pag. 2331-2346.
- [60] TJONG, S. C.; KE, Y. C. **Fracture toughening behavior of elastomer modified polyphenylene ether/polyamide blends.** *European Polymer Journal*. 1998. Vol 34, Pag. 1565-1570.
- [61] CHOUDHARY, V.; VARMA, H. S.; VARMA, I. K. **Effect of EPDM rubber on melt rheology, morphology and mechanical properties of polypropylene/HDPE (90/10) blend. 2.** *Polymer*. 1991. Vol 32, Pag. 2541-2545.
- [62] MARK, H.F.; Gaylord, N. G.; Bikales, N. M. **Poly(vinyl acetal), poly(vinyl butyral).** *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2.ed. New York, John Wiley, 1990. Pag. 136-163.
- [63] CHA, J-Y; LEE, C-H; CHOE, S. **Morphology and Mechanical properties of Nylon 6 toughened with waste poly(vinyl butyral) film.** *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol 67, Pag. 1531-1540.

-
- [64] CASCONI, E.; DAVID, D.J.; DI LORENZO, M.L.; KARASZ, F.E.; MACKNIGHT, W.J.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M. **Blends of Polypropylene with Poly(vinyl butyral)**. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 82, Pag. 2934–2946.
- [65] VALERA, T.S.; DEMARQUETTE, N.R. **Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier**. *European Polymer Journal*. 2008. Vol 44, Pag. 755-768.
- [66] PHILLIPS P. J. **Polymer morphology and crystallization (Overview)**. *Materials Science and Technology*. 2003. Vol. 19, Pag. 1153-1160.
- [67] RUDIN, A. **The elements of Polymer Science and Engineering**. 2nd ed. Academic Press. New York. 1998.
- [68] CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo. Artliber Editora. 2002.
- [69] LONG, Y.; SHANKS, R.A.; STACHURSKI, Z.H. **Kinetics of Polymer Crystallization**. *Prog. Polym. Sci.* 1995. Vol 20, Pag. 651-701.
- [70] DE KONING, G.J.M.; LEMSTRA, P.J. **Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3- hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement and rejuvenation**. *Polymer*. 1993. Vol 34, Pag. 4089-4094.
- [71] CHEN, C; FEI, B; PENG, S.; ZHUANG, Y.; DONG, L.; FENG, Z. **Nonisothermal crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate)**. *European Polymer Journal*. 2002. Vol 38, Pag. 1663-1670.
- [72] GUNARATNE, L.M.W.K.; SHANKS, R.A.; AMARASINGHE, G. **Thermal history effects on crystallisation and melting of poly(3- hydroxybutyrate)**. *Thermochemica Acta*. 2004. Vol. 423, Pag. 127-135.
- [73] GUNARATNE, L.M.W.K.; SHANKS, R.A. **Melting and thermal history of poly(hydroxybutyrate-co- hydroxyvalerate) using step-scan DSC**. *Thermochemica Acta*. 2005. Vol 430, Pag. 183-190.
- [74] EL-SHAFFEE, E.; SAAD, G.R.; FAHMY, S.M. **Miscibility, crystallization and phase structure of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends**. *European Polymer Journal*. 2001. Vol 37, Pag. 2091-2104.
- [75] WANG, T.; CHENG, G.; MA, S.; CAI, Z.; ZHANG, L. **Crystallization behavior, mechanical properties, and environmental biodegradability of poly(hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends**. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 89, Pag. 2116-2122.
- [76] PIZZOLI, M.; SCANDOLA, M.; CECCORULLI, G. **Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose ester blends**. *Macromolecules*. 1994. Vol. 27, Pag. 4755-4761.

-
- [77] MAEKAWA, M.; PEARCE, R.; MARCHESSAULT, R. H.; MANLEY, R. S. J. **Miscibility and tensile properties of poly (3-hydroxybutyrate)–cellulose propionate blends.** *Polymer*. 1999. Vol 40, Pag. 1501-1505.
- [78] YAMAGUCHI, MASAYUKI; ARAKAWA, KEIICHI. **Control of structure and mechanical properties for binary blends of poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose derivative.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol 103, Pag. 3447-3452.
- [79] ROSA, D.S.; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. **Biodegradabilidade e Propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2001. Vol. 11, Pag. 82-88.
- [80] ROSA, D.S.; RODRIGUES, T.C.; GUEDES, C.G.F.; CALIL, M.R. **Effect of thermal aging on the biodegradation of PCL, PHB-V and their blends with starch in soil compost.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 89, Pag. 3539-3546.
- [81] THIRE, R.S.M.; RIBEIRO, T.A.A.; ANDRADE, C.T. **Effect of starch addition on compression-molded poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 100, Pag. 4338-4347.
- [82] LUO, R.; XU, K.; CHEN, G-Q. **Study of miscibility, crystallization, mechanical properties, and thermal stability of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate).** *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol 105, Pag. 3402-3408.
- [83] EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUBE, E.; MÜLLER, G.; HENNING, S. **Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends.** *Polymer Testing*. 2002. Vol 21, Pag. 665-674.
- [84] YOSHIE, N.; FUJIWARA, M.; OHMORI, M.; INOUE, Y. **Temperature dependence of cocrystallization and phase segregation in blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).** *Polymer*. 2001. Vol 42, Pag. 8557-8563.
- [85] SAITO, M.; INOUE, Y.; YOSHIE, N. **Cocrystallization and phase segregation of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).** *Polymer*. 2001. Vol 42, Pag. 5573-5580.
- [86] ZHANG, L. L.; GOH, S. H.; LEE, S. Y.; HEE, G. R. **Miscibility, melting and crystallization behavior of two bacterial polyester/poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend systems.** *Polymer*. 2000. Vol 41, Pag. 1429-1439.
- [87] LA CARA, F.; IMMIRZI, B.; IONATA, E.; MAZZELLA, A.; PORTOFINO, S.; ORSELLO, G.; DE PRISCO, P. P. **Biodegradation of poly-ε-caprolactone/poly-3-hydroxybutyrate blend.** *Polymer Degradation and Stability*. 2003. Vol 79, Pag. 37-43.

-
- [88] CHEE, M. J. K.; ISMAIL, J.; KUMMERLÖWE, C.; KAMMER, H. W. **Study on miscibility of PEO and PCL in blends with PHB by solution viscometry.** *Polymer*. 2002. Vol 43, Pag. 1235-1239.
- [89] ANTUNES, M. C. M.; FELISBERTI, M. I. **Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) obtained from melting mixture.** *Polímeros*. 2005. Vol 15, Pag. 134-138.
- [90] DUARTE, M.A.T. **Estudo do processamento e da degradação térmica do Poli(3-hidroxibutirato) e de suas blendas com Poli(caprolactona).** 2004. Dissertação de Mestrado - UDESC. Joinville.
- [91] QIU, Z.; IKEHARA, T.; NISHI, T. **Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization.** *Polymer*. Vol 44, Pag. 2503-2508.
- [92] YOU, J.W.; CHIU, H.J.; DON, T.M. **Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poly(3-hydroxybutyrate) with low molecular weight poly(ethylene oxide).** *Polymer*. 2003. Vol 44, Pag. 4355-4362.
- [93] CHOI, H.J.; PARK, S. H.; YOON, J.S.; LEE, H-S.; CHOI, S.J. **Rheological study on Poly-D-(3-hydroxybutyrate) and its blends with poly(ethylene oxide).** *Polymer Engineering and Science*. 1995. Vol 35, Pag. 1636-1642.
- [94] PARK, S. H.; LIM, S. T.; SHIN, T. K.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. **Viscoelasticity of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide).** *Polymer*. 2001. Vol 42, Pag. 5737-5742.
- [95] AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E. **Poly-D-(3-hydroxybutyrate)/ poly(ethylene oxide) blends: Phase diagram, thermal and crystallization behavior.** *Polymer*. 1988. Vol. 29, Pag. 1731-1737.
- [96] YOSHIE, N.; AZUMA, Y.; SAKURAI, M.; INOUE, Y. **Crystallization and compatibility of poly(vinyl alcohol)/ poly(3-hydroxybutyrate) blends: influence of blend composition and tacticity of poly(vinyl alcohol).** *Journal of Applied Polymer Science*. 1995. Vol. 56, Pag. 17-24.
- [97] YOON, J-S.; LEE, W-S.; KIM, K-S.; CHIN, I-J.; KIM, M-N.; KIM, C. **Effect of poly(ethylene glycol)-block-poly(L-lactide) on the poly[(R) -3-hydroxybutyrate]/ poly(L-lactide) blends.** *European Polymer Journal*. 2000. Vol. 36, Pag. 435-442.
- [98] FURUKAVA, T.; SATO, H.; MURAKAMI, R.; ZHANG, J.; DUAN, Y-X.; NODA, I. OCHIAI, S.; OZAKI, Y. **Structure, dispersibility and crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(L-lactide acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry.** *Macromolecules*. 2005. Vol 38, Pag 6445-6454.
- [99] HAY, J.N.; SHARMA, L. **Crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) blends.** *Polymer*. 2000. Vol. 41, Pag 5749-5757.

-
- [100] AN, Y.; DONG, L.; XING, P.; ZHUANG, Y.; MO, Z.; FENG, Z. **Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl acetate) blends.** European Polymer Journal. 1997. Vol. 33, Pag. 1449-1452.
- [101] AN, Y.; LI, L.; DONG, L.; MO, Z.; FENG, Z. **Nonisothermal Crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-poly(vinyl acetate) blends.** Journal of Polymer Science. 1999. Vol. 87, Pag. 448-450.
- [102] EL-SHAFEE, E. **Investigation of the phase structure of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) blends by dielectric relaxation.** European Polymer Journal. 2001. Vol 37, Pag. 451-458.
- [103] KUMAGAI, Y.; DOI, Y. **Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(ϵ -caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate).** Polymer Degradation and Stability. 1992. Vol 36, Pag. 241-248.
- [104] CHIU, H.J. **Segregation morphology of poly(3- hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) and poly(3- hydroxybutyrate-co-10% 3-hydroxyvalerate)/poly(vinyl acetate) blends as studied via small angle X-ray scattering.** Polymer. 2005. Vol 46, Pag. 3906-3913.
- [105] KUMAGAI, Y.; DOI, Y. **Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(ϵ -caprolactone), poly(1,4-butylene adipate) and poly(vinyl acetate).** Polymer Degradation and Stability. 1992. Vol 36, Pag. 241-248.
- [106] AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; ORSELLO, G.; RAIMO, M.; PASCUCCI, B. **Poly(3-hydroxybutyrate)/poly(methyleneoxide) blends: thermal, crystallization and mechanical behaviour.** Polymer. 1997. Vol 38, Pag. 6135-6143.
- [107] EL. SHAFEE, E. **Dielectric relaxation study of atactic poly(epichlorohydrin)/poly(3-hydroxybutyrate) blends.** European Polymer Journal. 2002. Vol 38, Issue 3, Pag. 413-421.
- [108] MIGUEL, O.; EGIBURU, J. L.; IRUIN, J.J. **Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with synthetic poly(3-hydroxybutyrate) and poly(epichlorohydrin): transport properties of carbon dioxide and water vapour.** Polymer. 2001. Vol 42, Pag. 953-962.
- [109] PAGLIA, E.D.; BELTRAME, P.L.; CANETTI, M.; SEVES, A.; MARCANDALI, B.; MARTUSCELLI, E. **Crystallization and thermal behavior of poly(D-)-3-hydroxybutyrate)/poly(epichlorohydrin) blends.** Polymer. 1993. Vol. 34, Pag. 996-1001.
- [110] IRIONDO, P.; IRUIN, J. J.; FERNANDEZ-BERRIDI M. J. **Thermal and infra-red spectroscopic investigations of a miscible blend composed of poly(vinyl phenol) and poly(hydroxybutyrate).** Polymer. 1995. Vol 36, Pag. 3235-3237.

-
- [111] XING, P.; DONG, L.; AN, Y.; FENG, Z.; AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E. **Miscibility and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl phenol) blends.** *Macromolecules*. 1997. Vol. 30, Pag 2726-2733.
- [112] LIU, J.; JUNGnickel, B-J. **Crystallization and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)/Poly(3-hydroxybutyrate) blends. II. Morphology and Crystallization kinetics by time resolved X-Ray Scattering.** *Journal of Polymer Science*. 2004. Vol. 42, Pag. 974-985.
- [113] LIU, J.; QIU, Z.; JUNGnickel, B-J. **Crystallization and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)/Poly(3-hydroxybutyrate) blends. III. Crystallization and phase diagram by differential scanning calorimetry.** *Journal of Polymer Science*. 2005. Vol. 43, Pag. 287-295.
- [114] NA, Y.H.; HE, Y.; NISHIWAKI, T.; INAGAWA, Y.; OSANAI, Y.; MATSUMURA, S.; SAITO, T.; DOI, Y.; INOUE, Y. **Phase-separation enhanced enzymatic degradation of atactic poly(R,S-3-hydroxybutyrate) in the blends with poly(methyl methacrylate).** *Polymer Degradation and Stability*. 2003. Vol 79, Pag. 535-545.
- [115] LOTTI, N.; PIZZOLI, M.; CECCORULLI, G.; SCANDOLA, M. **Binary Blends of Microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates.** *Polymer*. 1993. Vol 34, Pag. 4935-4940
- [116] LEE, M.S.; PARK, W.H. **Compatibility and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(glycidyl methacrylate) blends.** *Journal of Polymer Science*. 2001. Vol. 40, Pag. 351-358.
- [117] DE LIMA, J. A.; FELISBERTI, M. I. **Poly(hydroxybutyrate) and epichlorohydrin elastomers blends: Phase behavior and morphology.** *European Polymer Journal*. 2006. Vol 42, Pag. 602-614.
- [118] LEE, H.K.; ISMAIL, J.; KAMMER, W.; BAKAR, M.A. **Melt reaction in blends of Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and Epoxidized Natural Rubber (ENR-50).** *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 95, Pag. 113-129.
- [119] YOON, J.S.; LEE, W.S.; JIN, H.J.; CHIN, I.J.; KIM, M.N.; GO, J.H. **Toughening of poly(3-hydroxybutyrate) with poly(cis-1,4-isoprene).** *European Polymer Journal*. 1999. Vol 35, Pag. 781-788.
- [120] CHEN, W.; DAVID, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E. **Miscibility and morphology of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(vinyl butyral).** *Polymer*. 2001. Vol 42, Pag. 8407-8414.
- [121] CARVALHO, F.P.; QUENTAL, A.C.; FELISBERTI, M.I. **Polyhydroxybutyrate/Acrylonitrile-g-(Ethylene-co-Propylene-co-Diene)-g-Styrene Blends: Their Morphology and Thermal and Mechanical Behavior.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. Vol. 110, Pag. 880-889.

-
- [122] DI LORENZO, M.L. **Spherulite growth rates in binary polymer blends.** Progress in Polymer Science. 2003. Vol. 28, Pag. 663–689.
- [123] CALVAO, P.S.; YEE, M.; DEMARQUETTE, N.R. **Effect of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PMMA/PS and PMMA/PP blends.** Polymer. 2005. Vol. 46, Pag. 2610-2620.
- [124] UTRACKI, L. A. **Commercial Polymer Blends.** 1a. Ed., London, Weinhein, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman e Hall, 1998.
- [125] SPERLING, L. H. **Polymeric Multicomponent Materials.** New York, Chichester, Weinhein, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, 1997.
- [126] DEMARQUETTE, N.R. **Interfacial Tension in Polymer Blends: Measurements and analysis.** 1994. 193f. Tese (Doutorado) - Chemical Engineering Department. McGill University, Montreal, Canadá.
- [127] LEE, J.K.; HAN, C. D. **Evolution of a dispersed morphology from a co-continous morphology in immiscible polymer blends.** Polymer. 1999. Vol 40, Pag. 2521.
- [128] BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics.** Applied Science. London. Pag. 137-177, 286-289; 1977.
- [129] VALERA, T.S. **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo.** Tese de doutorado EPUSP. 2005.
- [130] WALKER, I.; COLLYER, A. A. **Rubber toughening mechanisms in polymeric materials. Em: Rubber toughened Engineering Plastics** (Editado por: A.A. Collyer), London Chapman & Hall, 1994.
- [131] PAUL, D. R.; NEWMAN, S.; **Polymer Blends.** Academy Press. Nova Iorque. 1978.
- [132] WU, S. **Chain structure, phase morphology and toughness relationships in polymers and blends.** Polymer Engineering and Science. 1990. Vol 30, nº 13, Pag. 753-761.
- [133] PERKINS, W. G. **Polymer Toughness and impact resistance.** Polymer Engineering and Science. 1999. Vol 39, nº 12, Pag. 2445-2460.
- [134] WU, S. **Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening.** Polymer. 1985. Vol. 26, Pag. 1855-1863.
- [135] JIANG, W.; TJONG, S.C.; LI, R.K.Y. **Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: effects of interparticle distance and tensile deformation speed.** Polymer. 2000. Vol. 41, Pag. 3479-3482.

-
- [136] KIM,M-N.; LEE,A.R.; LEE, K-H.; CHIN, I-J.; YOON, J-S. **Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate) or poly(ethylene oxide).** European Polymer Journal. 1999. Vol. 35, Pag. 1153-1158.
- [137] SHARIATPANAH, H.; NAZOKDAST, H.; HEMMAT,M. **Dispersed Phase Particle Size in Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects.** Journal of Elastomers and Plastics. 2003. Vol. 35, Pag. 115-131.
- [138] SOUZA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N.R. **Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE Compatibilized Blends.** Polymer. 2002. Vol. 43, Pag. 1313-1321.
- [139] MACAUBAS,P.H.P.; DEMARQUETTE, N.R. **Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers.** Polymer. 2001. Vol. 42, Pag. 2543–2554.
- [140] UTRACKI, L.A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology.** Munich, Hanser, 1989. 356p.
- [141] DEALY, J.M.; WISSBRUN, K.F. **Melt Rheology and its role in plastics processing: theory and application.** Van Nostrand Reinhold. New York. 1989.
- [142] OMONOV, T.S.; HARRATS, C.; MOLDENAERS, P.; GROENINCKX G. **Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios.** Polymer. 2007. Vol. 48, Pag. 5917-5927.
- [143] COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry & Physics of Modern Matherials.** 2nd Edition. Blackie Academic & Professional. London. 1991.
- [144] HELFAND, E.; TAGAMI, Y. **Theory of the interface between immiscible polymers.** Journal Chem. Phys. 1972. Vol. 56, Pag. 3592-3601.
- [145] KAMAL, M.R.; DEMARQUETTE, N.R.; LAI-FOOK, R.A.; PRICE, T.A. **Evaluation of Thermodynamic Theories to predict interfacial tension between polystyrene and polypropylene melts.** Polymer Engineering and Science. 1997. Vol. 37, Pag. 813-825.
- [146] VALERA, T.S.; DEMARQUETTE, N.R.; TOFFOLI, S.M. **Effect of filling factor on the determination of shear rate and viscosity from batch mixer.** Journal of Polymer Engineering. 2004. Vol. 24, Pag. 409-433.
- [147] EL-TAWEEL, S.H.; STOLL, B.; HOHNE, G.W.H.; MANSOUR, A.A.; SELIGER, H. **Stress-Strain behavior of bacterial polyhydroxybutyrate.** Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 94, Pag. 2528-2537.
- [148] Yong Wang, Qin Zhang, Bing Na, Rongni Du, Qiang Fu, Kaizhi Shen. **Dependence of impact strength on the fracture propagation direction in dynamic packing injection molded PP/EPDM blends.** Polymer. 2003. Vol. 44, Pag. 4261–4271.

-
- [149] J. B. Cho, J. W. Hwang, K. Cho, J. H. An and C. E. Park. **Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide)**. Polymer. 1993. Vol. 34.
- [150] N. KUKALEVA, F. CSER, M. JOLLANDS, E. KOSIOR. **Comparison of Structure and Properties of Conventional and “High Crystallinity” Isotactic Polypropylenes and Their Blends with Metallocene-Catalyzed Linear Low Density Polyethylene. II. Morphological Studies**. Journal of Applied Polymer Science. 2001. Vol. 80, Pag. 831–840.
- [151] WANG, J.; ZHOU, J.; YAN, Y.; LIU, L.; SU, B. **Biodegradation of chemically synthesized poly (3-hydroxybutyrate) films**. Environmental Science. 1998. Vol. 19, Pag. 52-55.
- [152] WANG, Y-W; MO,W.; YAO,HL; WU, Q.; CHEN, J.C.; CHEN,G-Q. **Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)**. Polym Degrad. Stab. 2004. Vol. 85, Pag 815-821.
- [153] MAITI, P.; BATT, C.A.; GIANNELIS, E.P. **New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/ Layered Silicate Nanocomposites**. Biomacromolecules. 2008. Vol 8(11), Pag. 3393-3400.
- [154] SCANDOLA,M.; FOCARETE, M.L.; GAZZANO,M.; MATUSZOWICZ,A.; SIKORSKA, W.; ADAMUS,G.; KURCOK, P.; KOWALCZUK, M.; JEDLINSKI,Z. **Crystallinity-Induced Biodegradation of Novel [(R,S)- α -Butyrolactone]-b-pivalolactone Copolymers**. Macromolecules. 1997. Vol. 30, Pag. 7743-7748.
- [155] TOMASI, G.; SCANDOLA,M.; BRIESE, B.H.; JENDROSSEK,D. **Enzymatic Degradation of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) by a Depolymerase from Pseudomonas lemoignei**. Macromolecules. 1996. Vol. 29, Pag. 507-513.
- [156] KANESAWA,Y.; TANAHASHI,N.; DOI,Y.; SAITO, T. **Enzymatic degradation of microbial poly(3-hydroxyalkanoates)**. Polymer Degradation and Stability. 1994. Vol. 45, Pag. 179-185.
- [157] LOVERA,D.; MARQUEZ,L.; BALSAMO,V.; TADDEI,A.; CASTELLI,C.; MULLER,A.J. **Crystallization, Morphology, and Enzymatic Degradation of Polyhydroxybutyrate/Polycaprolactone (PHB/PCL) Blends**. Macromol. Chem. Phys. 2007. Vol. 208, Pag. 924–937.
- [158] ROSA, D.S.; GUEDES, C.G.F.; OLIVEIRA, C.M.; FELISBERTI, M.I. **Processing and Properties of Mixtures of PHB-V with Post-consumer LDPE**. Journal of Polymers and the Environment. 2008. Vol. 16(4), Pag. 230-240.
- [159] FOCARETE, M.L.; CECCORULLI, G.; SCANDOLA, M.; KOWALCZUK, M. **Further Evidence of Crystallinity-Induced Biodegradation of Synthetic Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) by PHB-Depolymerase A from Pseudomonas lemoignei. Blends of Atactic Poly(3-hydroxybutyrate) with Crystalline Polyesters**. Macromolecules. 1998. Vol. 31, Pag. 8485-8492.

ANEXO A – Estudo da condição ideal para análises DSC

A.1. Introdução

No capítulo 4 foram apresentadas as propriedades térmicas das amostras estudadas no presente trabalho utilizando a técnica de DSC. Para a determinação da melhor condição de ensaios, foi feita uma série de testes variando essas condições de modo a evitar a cristalização no resfriamento. Todos os testes foram realizados com o pó de P[3HB] puro. No presente anexo estão apresentados os testes realizados no DSC em diferentes condições de ensaios.

A.2. Estudo das condições de ensaio de DSC

Conforme explicado no capítulo 4, os ensaios de DSC foram feitos em atmosfera de nitrogênio, e cada análise foi realizada em três ciclos:

RUN I: Aquecimento da amostra de uma temperatura inicial (-40°C) até uma temperatura final a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

RUN II: Resfriamento da temperatura final até -40°C ;

RUN III: Segundo aquecimento de -40°C até a temperatura final a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Esse procedimento de ensaio (com dois aquecimentos) foi realizado para permitir a análise do comportamento térmico das amostras sem que houvesse influência da história térmica anterior à que as amostras foram submetidas. Para a realização desse estudo, foram variadas as temperaturas finais, taxa de resfriamento e tempo de espera na temperatura final (entre o aquecimento e o resfriamento). O objetivo esperado para esses testes era de evitar a cristalização do material no resfriamento de modo a permitir a visualização do pico de cristalização e da T_g no segundo aquecimento. A tabela A.1 apresenta as diferentes condições de ensaios estudadas no DSC para o P[3HB] (pó). Para esses testes, foram fixadas as temperaturas iniciais (-40°C) e a taxa de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) utilizadas.

Tabela A1. Condições de ensaio de DSC estudadas com o P[3HB] a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura inicial de -40°C

	Temperatura Final (TF)	Taxa de resfriamento (TR)	Tempo de espera na temperature final (t_i)
Condição 1	195°C	10°C/min	1 min
Condição 2	195°C	10°C/min	5min
Condição 3	200°C	10°C/min	5min
Condição 4	195°C	50°C/min	5min
Condição 5	195°C	50°C/min	2min
Condição 6	195°C	100°C/min	2 min

A figura A.1 apresenta as curvas de DSC do P[3HB] realizadas nas diferentes condições de ensaio apresentadas na tabela A.1. Para cada condição foram plotadas as curvas dos três ciclos de análise: Run I, II e III.

Pode ser visto que quando a taxa de resfriamento é baixa (10°C/min), como observado nas condições 1, 2 e 3, a cristalização do P[3HB] ocorre no resfriamento e esse efeito não sofre influência da temperatura final ou do tempo de espera nessa temperatura. Nessas três condições de ensaios utilizadas, não foi possível visualizar o pico relativo a temperatura de transição vítrea (T_g).

Para altas taxas de resfriamento (condições 4, 5 e 6) foi possível impedir a cristalização no resfriamento, e neste caso a temperatura de cristalização pode ser avaliada a partir da curva do segundo aquecimento no DSC. Além disso, utilizando essas condições foi possível observar o pico da temperatura de transição vítrea.

A condição escolhida então para a realização dos ensaios de DSC para todas as amostras estudadas nesse trabalho foi a condição 5, cuja qual apresenta uma taxa alta o suficiente para impedir a cristalização no resfriamento, e além disso a temperatura final e o tempo de espera nessa temperatura são adequados para evitar uma degradação térmica significativa no material.

Condição 1
(TF=195°C , TR=10°C/min , t_1 =1min)

Condição 2
(TF=195°C , TR=10°C/min , t_1 =5min)

Condição 3
(TF=200°C , TR=10°C/min , t_1 =5min)

Condição 4
(TF=195°C , TR=50°C/min , t_1 =5min)

Condição 5
(TF=195°C , TR=50°C/min , t_1 =2min)

Condição 6
(TF=195°C , TR=100°C/min , t_1 =2min)

Figura A.1. Curvas de DSC do pó de P[3HB] realizado utilizando diferentes condições de ensaio.

ANEXO B – Avaliação da Tensão Interfacial através dos métodos reológicos e da gota pendente

B.1. Introdução

Neste trabalho, foi analisada a possibilidade de obtenção da tensão interfacial entre o P[3HB] e os dois elastômeros estudados (EPDM e PVB) através do método reológico e do método da gota pendente e gota sésil, para auxiliar na interpretação da morfologia final das misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. No presente anexo estão apresentados os resultados obtidos a partir desses métodos.

B.2. Avaliação da Tensão Interfacial

Existem alguns estudos reportados na literatura sobre métodos de determinação da tensão interfacial de materiais poliméricos ^[1-4]. Os principais métodos utilizados podem ser divididos em ^[5]:

- Métodos estáticos: método da gota pendente e gota sésil;
- Métodos dinâmicos: método da instabilidade e retração de fibras inseridas, e método reológico.

Cada um desses métodos foi descrito detalhadamente por Demarquette ^[2,4].

Neste trabalho foram utilizados o método reológico, o método da gota pendente e gota sésil para a avaliação da tensão interfacial entre o P[3HB] e os dois elastômeros estudados (EPDM e PVB). Esses métodos serão descritos brevemente a seguir.

a) Método Reológico:

Para a determinação da tensão interfacial entre dois polímeros através do método reológico, a resposta da blenda polimérica quando submetida a um fluxo de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), na região de viscoelasticidade linear é avaliada. Em seguida, a resposta reológica é comparada a previsões de equações constitutivas que correlacionam a resposta dinâmica de blendas com sua morfologia, composição e tensão interfacial entre seus componentes. Para que seja possível a obtenção da tensão interfacial utilizando esses modelos, a morfologia das blendas deve ser uma morfologia de dispersão de gotas e a razão de viscosidade entre os dois materiais deve ser menor que 1 ^[6]. Desta forma, é

possível observar a resposta da relaxação da forma das gotas da fase dispersa durante os ensaios de cisalhamento oscilatório, correlacionando essa resposta com as equações constitutivas e obtendo o valor da tensão interfacial. Maiores detalhes sobre a determinação da tensão interfacial entre polímeros pelo método reológico, utilizando-se diferentes modelos matemáticos podem ser visto em diversas publicações ^[1,2,7].

b) Método da Gota pendente:

É um dos métodos mais utilizados para a determinação da tensão interfacial e superficial entre polímeros. Este método consiste em inserir uma gota de uma fase polimérica mais densa dentro de uma fase menos densa em dada temperatura, utilizando aparato específico, até que seja atingido o equilíbrio mecânico para a avaliação de seu perfil. O perfil da gota é determinado a partir de um balanço entre a força da gravidade e as forças de superfície. A tensão interfacial é inferida através da comparação da forma experimental da gota com um modelo matemático. Maiores detalhes podem ser encontrados algumas publicações específicas deste tema ^[8-10].

c) Método da Gota séssil:

Para a avaliação da tensão interfacial utilizando-se este método, uma gota de um polímero menos denso é depositada na superfície de um polímero mais denso e esse sistema é aquecido até uma temperatura acima da temperatura de fusão. Uma vez que o equilíbrio mecânico é atingido, a tensão interfacial pode ser inferida através da equação 1, que correlaciona a tensão interfacial com as tensões superficiais dos polímeros e os ângulos de contato formados pela gota:

$$\gamma_{s2} = \gamma_{s1} \cos \theta_1 + \gamma \cos \theta_2 \quad (1),$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos de contato, definidos na figura B1, γ_{s1} e γ_{s2} são as tensões superficiais de cada uma das fases e γ é a tensão interfacial entre as fases da blenda. Normalmente esses ângulos são avaliados visualizando o corte da gota num microscópio.

Figura B.1. Ângulos de contato formados por uma gota sessil de um polímero sobre a superfície de outro polímero ^[10]

B.3. Avaliação da Tensão interfacial

A possibilidade de avaliação da tensão interfacial entre o P[3HB] e os elastômeros (EPDM e PVB) foi testada através do método reológico e do método de gota pendente e gota sessil. As condições de ensaio utilizadas estão revistas a seguir.

a) Método Reológico

Obtenção das amostras

Para a avaliação da tensão interfacial de blendas através do método reológico, é necessária a avaliação do comportamento reológico da blenda e de cada uma de suas fases individualmente. Além disso, tanto a blenda quanto suas fases devem ser submetidas ao mesmo processamento termo-mecânico para permitir a comparação entre eles. A seguir serão apresentados os métodos de obtenção das amostras utilizadas para a caracterização reológica das fases puras e das blendas.

A caracterização reológica das fases puras foi feita para o P[3HB] (pelet, ou seja, pó que foi submetido a uma extrusão), e para os elastômeros (EPDM e PVB) puros. Esses materiais foram submetidos ao processamento na extrusora na mesma condição utilizada para as blendas (vide Capítulo3-Tópico 3.3.2.) formando pelets. Os pelets de EPDM e PVB foram prensados com auxílio de um molde vazado, em uma prensa hidráulica à temperatura de

180°C sob uma pressão de 180kgf/cm², por 10 minutos. O formato do material após a prensagem era de pequenas pastilhas (discos) de 2,5 cm de diâmetro e 1mm de altura para serem usados nos ensaios reológicos. Não foi possível prensar os pelets de P[3HB] nessas condições pois em 10 minutos de prensagem os mesmos não fundiram completamente e não houve homogeneidade do material. Por isso, optou-se por injetar o P[3HB] processado na extrusora em um molde de discos da mesma dimensão dos discos prensados. As condições de injeção para os discos de P[3HB] estão apresentadas na tabela B.1. Esses discos formados de EPDM, PVB e P[3HB] foram utilizados para a realização dos ensaios reológicos em um reômetro rotacional (vide abaixo).

Tabela B.1. Condições de injeção utilizada para os discos de P[3HB] usados para ensaios reológicos

Condições	P[3HB]
Temperatura nas 4 zonas de aquecimento (°C)	165/170/170/175
Dosagem (mm)	20
Pressão de Injeção (Bar)	80
Velocidade de Injeção (%)*	10
Temperatura do molde (°C)	50

*100% = 0,045m³/min

A caracterização do comportamento reológico das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB também foi avaliada. No entanto, como foi explicado anteriormente, uma das condições para estimar a tensão interfacial de blendas através deste método é que a razão de viscosidade entre as fases das blendas seja menor que 1; e sabe-se que a razão de viscosidade das misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB apresentam valores maiores que 1. Por isso, foram feitas misturas com a matriz formada pelos elastômeros, ou seja, EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] na composição 90/10. Essas misturas foram feitas na extrusora, nas mesmas condições utilizadas para as blendas com matriz P[3HB] (vide Capítulo 3- Tópico 3.3.2.). As blendas foram então prensadas na forma de discos para os ensaios reológicos, nas mesmas condições de prensagem utilizadas para as fases puras, conforme apresentado acima.

Reometria rotacional

O comportamento reológico dos materiais foi estudado através de ensaios de reometria rotacional. Os ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) das amostras foram feitos utilizando-se um reômetro rotacional de deformação controlada ARES-LSII (TA Instruments) em atmosfera de nitrogênio (N₂). Para esses ensaios foi utilizada uma configuração de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, e gap (distância entre as placas) de 0,9 mm. Os ensaios de COPA foram conduzidos em uma faixa de frequência de 300 a 0,1 Hz, na temperatura de 174°C com amplitude de deformação de cisalhamento de 5%. A deformação utilizada para os ensaios representa uma deformação dentro do regime viscoelástico linear dos materiais. Maiores detalhes sobre a necessidade de se realizar ensaios de reometria rotacional no regime de viscoelasticidade linear para a caracterização de polímeros e blendas poliméricas pode ser encontrado na literatura ^[4].

b) Método da Gota pendente e gota sésil

Gota pendente

A análise da tensão superficial do P[3HB], EPDM e PVB foi realizada através do método da gota pendente. Esse método consiste na análise do perfil de uma gota de um polímero no estado fundido. Quando a gota está em equilíbrio termodinâmico e mecânico é possível acompanhar a evolução do seu perfil através do balanço entre a força da gravidade e forças da superfície. Através de modelos matemáticos, os parâmetros geométricos da gota são correlacionados com a tensão superficial ou interfacial do material. De acordo com Bashforth e Adams ^[11], a tensão superficial (γ_s) pode ser inferida a partir da relação:

$$B = \frac{-a^2 g \Delta \rho}{\gamma_s} \quad (2)$$

onde a é o raio de curvatura no ápice da gota, g é a constante gravitacional, $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre os meios e B , o fator de forma da gota, parâmetro este que é retornado pelo programa de análise utilizado. Nesse caso, o meio em que a gota se encontra é o argônio, por isso deve-se considerar a densidade do material na temperatura em que for feito o ensaio.

Portanto, para a determinação da tensão interfacial, é necessário conhecer o valor da densidade do material na temperatura de ensaio.

O equipamento utilizado para a realização desse ensaio consiste de uma câmara aquecida, um sistema de iluminação e um sistema óptico de captura de imagem. Um computador registra as imagens captadas pelo sistema óptico. O material a ser analisado é inserido em uma seringa que é colocada na câmara aquecida. Ao fundir na temperatura adequada, é formada uma gota cuja evolução do perfil é registrado no computador permitindo a determinação da tensão superficial. Maiores detalhes sobre esse equipamento podem ser vistos no trabalho de Arashiro^[12].

Os ensaios de determinação da tensão superficial pelo método da gota pendente foram realizados para o P[3HB] processado uma vez na extrusora, EPDM puro e PVB. No caso do PVB foi feito um tratamento térmico em estufa a vácuo a 120°C por duas horas para evitar a formação de bolhas, conforme explicado por Moraes e colaboradores^[13]. Para cada material foi feito uma média de 4 ensaios, cada um com duração de 5 horas e temperatura de 185°C em atmosfera de hélio. A figura B.2 apresenta o perfil das gotas de P[3HB], EPDM e PVB no início do ensaio da gota pendente.

Figura B.2. Perfil das gotas pendentes de P[3HB] (a), EPDM (b) e PVB (c) no início do ensaio

Gota séssil

Conforme dito anteriormente, para a avaliação da tensão interfacial utilizando o método da gota séssil é necessário que uma gota de um polímero menos denso seja depositada na superfície de um polímero mais denso. Neste caso, uma vez que o P[3HB] apresenta uma densidade maior que os elastômeros, foi feito um sistema constituído por uma base de P[3HB]

acima da qual foram depositadas gotas dos elastômeros para que fossem posteriormente aquecidos. Para tanto, inicialmente pelets de P[3HB] foram colocados dentro de cadinhos de alumínio feitos manualmente (2,0 x 3,0 x 1,5 cm) e estes foram admitidos dentro da câmara aquecida (utilizada para o ensaio de gota pendente) na temperatura de 195°C e atmosfera de argônio, para fundirem por aproximadamente 10 min. Após fundirem, os cadinhos foram retirados da câmara. Em seguida, amostras de EPDM e PVB foram cortadas em pequenos pedaços de aproximadamente 1,0 x 1,0mm e colocadas dentro da câmara aquecida (utilizada para o ensaio de gota pendente) a 185°C em cima de um filme de Teflon® por 5 min até fundirem e formarem gotas. Essas gotas foram retiradas do Teflon® e colocadas em cima da superfície do P[3HB] e este conjunto foi levado novamente à câmara aquecida (185°C) por 3 horas em atmosfera de argônio. Ao final desse tempo, o conjunto foi submetido a um resfriamento rápido em nitrogênio líquido para conservar a forma das gotas. As gotas de EPDM e PVB foram então descoladas do P[3HB] e com auxílio de um goniômetro, os ângulos de contato foram medidos. Uma média de 10 gotas foi utilizada para a determinação dos ângulos.

B.4. Resultados e Discussão

Conforme foi explicado anteriormente, foi analisada a possibilidade de obtenção da tensão interfacial entre o P[3HB] e os dois elastômeros estudados (EPDM e PVB) através do método reológico e do método da gota pendente e gota sésil. Os resultados obtidos para esses dois métodos estão apresentados a seguir.

a) Método Reológico

Medidas reológicas de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA) foram feitas para as blendas EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] na composição 90/10 (conforme explicado no tópico “caracterização dos materiais”). As figuras B.3. e B.4 apresentam respectivamente o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') das blendas EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] e suas respectivas fases puras em função da frequência de cisalhamento. Pode ser observado que o módulo de perda das duas blendas é praticamente idêntico ao módulo das matrizes. No caso do módulo de armazenamento, o comportamento

das blendas EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] também apresenta a mesma tendência das matrizes, exceto para baixas frequências, em que foi observado um aumento na curva do módulo de armazenamento das blendas. No entanto, em nenhuma das misturas foi possível observar o platô secundário relativo à relaxação da forma das gotas da fase dispersa que possibilitaria a determinação da tensão interfacial das blendas através da comparação com equações constitutivas.

Um outro método de observar essa relaxação da forma das gotas é através da obtenção de uma curva, conhecida como espectro de relaxação. Essa curva, ou espectro, de relaxação pode ser calculado através de vários métodos utilizando os dados experimentais do módulo de armazenamento G' , e representa o tempo que o material (ou as gotas, no caso de blendas) demora a relaxar após ter sido submetido ao cisalhamento. Nesse trabalho foram utilizados os métodos de regressão não linear desenvolvido por Baumgaertel e Winter^[14]. As figuras B.5 e B.6 apresentam o espectro de relaxação das misturas EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] respectivamente. Pode ser visto que o espectro de relaxação das blendas é muito semelhante ao espectro das matrizes EPDM (figura B.5) ou PVB (figura B.6) e em nenhuma das blendas foi possível observar o pico relativo ao P[3HB] ou o pico de relaxação relativo à relaxação das gotas da fase dispersa, impossibilitando assim a avaliação da tensão interfacial desses materiais através do método reológico.

Figura B.3. Módulo de armazenamento em função da frequência para as fases puras e as blendas EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] na composição 90/10

Figura B.4. Módulo de Perda em função da frequência para as fases puras e as blendas EPDM/P[3HB] e PVB/P[3HB] na composição 90/10

Figura B.5. Espectro de relaxação da blenda EPDM/P[3HB] na composição 90/10 e das fases puras

Figura B.6. Espectro de relaxação da blenda PVB/P[3HB] na composição 90/10 e das fases puras

b) Método da Gota pendente e gota sésil

A avaliação da tensão interfacial como ferramenta para explicar a morfologia obtida para as blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB também foi testada através do método da gota pendente juntamente com o método da gota sésil. Os ensaios de gota pendente permitem a determinação da tensão superficial dos materiais, enquanto os ensaios de gota sésil, utilizando esses valores de tensão superficial, permitem a aferição da tensão interfacial.

Através do método da gota pendente, a tensão superficial pode ser avaliada utilizando-se a equação 2. O software utilizado para esse ensaio retorna um valor ($\gamma = -c^2 g \Delta \rho / B$) cuja evolução com o tempo para as gotas de P[3HB], EPDM e PVB pode ser vista na figura B.7. A figura B.8 apresenta a evolução do volume dessas gotas com o tempo. O volume inicial das gotas foi de aproximadamente $11,5 \text{ mm}^3$. Esse valor fica constante em aproximadamente $10,5 \text{ mm}^3$ para o P[3HB] e EPDM, e $9,5 \text{ mm}^3$ para o PVB. Quando o volume das gotas fica constante, garante-se que gota não tem retração de volume na agulha e tampouco perdeu massa (pingando, por exemplo), permitindo que os valores de resposta de tensão superficial dos materiais sejam inferidos nessa região.

Figura B.7. Evolução das tensões do EPDM, PVB e P[3HB] em função do tempo

Figura B.8. Evolução do volume das gotas de P[3HB], EPDM e PVB com o tempo

Para a determinação da tensão superficial, os valores médios de tensão (γ) obtidos para cada um dos materiais após a estabilização, devem ser multiplicados pela densidade do material na temperatura utilizada durante o ensaio. O PVB apresenta uma densidade de $0,92 \text{ g/cm}^3$ em 185°C [15]. Não foi possível avaliar a densidade exata do P[3HB] e EPDM nas temperaturas de ensaio e, além disso, esses materiais ainda não possuem equações de estado que permitam estimar esse valor. Para o P[3HB], que possui densidade $=1,25 \text{ g/cm}^3$ na temperatura ambiente, o valor de densidade utilizado para o cálculo foi igual a $1,1 \text{ g/cm}^3$, considerando uma queda de aproximadamente 12% como foi observado para o PP [16]. No caso do EPDM, que possui densidade $\approx 0,9 \text{ g/cm}^3$ na temperatura ambiente, o valor de densidade adotado foi igual a $0,8 \text{ g/cm}^3$. A tabela B.2 apresenta os valores de tensão superficial calculados para o P[3HB], EPDM e PVB utilizando os valores de densidade apresentados acima. Esse valor representa uma média de 3 a 4 gotas pendentes. No caso do EPDM a tensão superficial obtida apresentou um valor menor que o obtido para o P[3HB] e PVB provavelmente devido à baixa polaridade do polímero.

Tabela B.2 Valores das tensões superficiais (γ_s) das fases puras

	γ_s (mN m ⁻¹)
P[3HB]	28,6 ± 0,6
EPDM	16,8 ± 0,2
PVB	25,7 ± 0,7

A fim de avaliar-se a tensão interfacial entre o P[3HB] e os elastômeros (EPDM e PVB), ensaios de gota sésil foram realizados. A figura B.9 apresenta um exemplo de gotas de EPDM e PVB feitas na matriz de P[3HB]. Pode-se observar que o EPDM apresenta um espalhamento maior na matriz de P[3HB], evidenciado por um formato de lentilha da gota (figura B.9 (b)). Por outro lado a gota de PVB apresentou um formato arredondado. A tabela B.3 apresenta os ângulos de contato obtidos a partir das análises de gota sésil bem como o valor da tensão interfacial obtido para as misturas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB.

Figura B.9. Perfil das gotas sésseis de (a) PVB e (b) EPDM**Tabela B.3.** Valores dos ângulos de contato e tensões interfaciais das blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB

	θ_1 (°)	θ_2 (°)	γ (mN m ⁻¹)
P[3HB]/EPDM	16	50	19,5
P[3HB]/PVB	30	65	15,5

Pode ser visto que ambas as misturas apresentam valores altos de tensão interfacial comparado, por exemplo, à misturas PP/PA6 ($\gamma=13,56\text{mN/m}$)^[17] ou PP/PS ($\gamma=6,25\text{mN/m}$)^[3]. Esse resultado pode estar relacionado à possíveis imprecisões na medida do ângulo de contato das gotas. Além disso, pode-se supor que o equilíbrio mecânico dessas gotas não tenha sido atingido nas 3 horas de ensaio utilizadas, resultando nos altos ângulos observados. Não foi utilizado um maior tempo de ensaio em função da alta degradação sofrida pelo P[3HB].

Observa-se também a partir da tabela B.3 que a tensão interfacial obtida entre o P[3HB] e o EPDM apresentou um valor maior que a obtida para a mistura com PVB. Esses valores podem explicar a diferença de morfologia observada para as blendas P[3HB]/EPDM e P[3HB]/PVB. Foi visto que a mistura P[3HB]/PVB, cujo valor de tensão interfacial foi menor, apresenta uma morfologia de dispersão de gotas. Já o EPDM não apresentou uma boa dispersão na matriz de P[3HB], e neste caso o valor de tensão interfacial obtido foi maior comparado à blenda P[3HB]/PVB.

B.5. Considerações Finais

Foi avaliada a possibilidade de determinação da tensão interfacial entre o P[3HB] e os elastômeros EPDM e PVB através dos métodos reológico e da gota pendente. No entanto, esses métodos não foram promissores para a determinação da tensão interfacial no caso dos materiais estudados. Por isso, decidiu-se avaliar o grau de interação do PHB com os dois elastômeros através de uma estimativa teórica baseada na termodinâmica de misturas poliméricas, conforme apresentado no capítulo 5.

B.6. Referencias Anexo B

- [1] CALVAO, P.S.; YEE, M.; DEMARQUETTE, N.R. Effect of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PMMA/PS and PMMA/PP blends. 2005. Vol. 46, Pag. 2610-2620.
- [2] DEMARQUETTE, N.R. Interfacial Tension in Polymer Blends: Measurements and analysis. 1994. 193f. Tese (Doutorado) - Chemical Engineering Department. McGill University, Montreal, Canadá.
- [3] MACAUBAS, P.H.P.; DEMARQUETTE, N.R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. Polymer. 2001. Vol. 42, Pag. 2543–2554.
- [4] DEMARQUETTE, N.R. Tensão interfacial entre polímeros. Tese de Livre Docência – Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999. 229p.

-
- [5] DEMARQUETTE, N.R.; DE SOUZA, A.M.C.; PALMER, G.; MACAUBAS, P.H.P. Comparison Between Five Experimental Methods To Evaluate Interfacial Tension Between Molten Polymers. *Polymer Engineering and Science*. 2003. Vol. 43, Pag. 670-683.
- [6] GRAEBLING, D.; MULLER, R.; PALIERNE, J.F. Linear viscoelasticity of incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties. *Journ. of Phys. IV*. 1993. Vol 3, Pag. 1525.
- [7] YEE, M.; CALVAO, P.S.; DEMARQUETTE, N.R. Rheological behavior of poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA/PS) blends with the addition of PMMA-ran-PS. *Rheologica Acta*. 2007. Vol. 46, Pag. 653-664.
- [8] BASHFORTH S, ADDAMS JC. An attempt to test the theory of capillary action. Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co, London. 1982.
- [9] MORITA, A.T.; CARASTAN, D.J.; DEMARQUETTE, N.R. Influence of drop volume on surface tension evaluated using the pendant drop method. *Colloid Polym Sci*. 2002. Vol. 280, Pag. 857–864.
- [10] DEMARQUETTE, N.R. Tensão interfacial entre polímeros. Tese de Livre Docência – Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999. 229p.
- [11] BASHFORTH S, ADDAMS JC. An attempt to test the theory of capillary action. Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co, London. 1982.
- [12] ARASHIRO, E.Y. Determinação da tensão interfacial pelo método da gota pendente. São Paulo. 1998. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [13] MORAIS, D.; VALERA, T.S.; DEMARQUETTE, N.R. Evaluation of the Surface Tension of Poly(vinyl butyral) Using the Pendant Drop Method. *Macromol. Symp*. 2006. Pág. 208–214
- [14] BAUMGAERTEL, M.; WINTER, H. H. *Rheologica Acta*. 1989. Vol 28, Pag. 511.
- [15] MORAIS, D.; VALERA, T.S.; DEMARQUETTE, N.R. Evaluation of the Surface Tension of Poly(vinyl butyral) Using the Pendant Drop Method. *Macromol. Symp*. 2006. Pág. 208–214
- [16] DEMARQUETTE, N.R.; MOREIRA, J.C.; SHIMIZU, R.N.; SAMARA, M.; KAMAL, M.R. Influence of Temperature, Molecular Weight, and Molecular Weight Dispersity on the Surface Tension of Polystyrene, Polypropylene, and Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. Vol. 83, Pag. 2201–2212.
- [17] SHARIATPANAH, H.; NAZOKDAST, H.; HEMMAT, M.. Dispersed Phase Particle Size in Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects. *Journal of Elastomers and Plastics*. 2003. Vol. 35, Pag. 115-131.