MÍRIAM LÚCIA CHIQUETTO MACHADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO
POLÍMERO BIODEGRADÁVEL POLI-3-HIDROXIBUTIRATO (PHB) E DE
COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA

Tese (Doutorado) apresentada ao Programa
de Pós-Graduação Interunidades em
Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT,
para obtenção do Título de Doutor em
Biotecnologia.

São Paulo
2008

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO
POLÍMERO BIODEGRADÁVEL POLI-3-HIDROXIBUTIRATO (PHB) E DE
COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA

MÍRIAM LÚCIA CHIQUETTO MACHADO

Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT, para obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Área de concentração: Biotecnologia

Orientador: Dr. José Geraldo da Cruz Pradella

São Paulo
2008

DADOS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
Serviço de Biblioteca e Informação Biomédica do
Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo

© reprodução total

Machado, Miriam Lucia Chiquetto.

Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira / Miriam Lucia Chiquetto Machado. -- São Paulo, 2008.

Orientador: José Geraldo da Cruz Pradella.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia EP/IPT/ICB/Butantan. Área de concentração: Biotecnologia. Linha de pesquisa: Polímero biodegradável.

Versão do título para o inglês: Study of mechanical and thermal properties of the biodegradable polymer poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and PHB/wood flour composites.

Descritores: 1. Poli-3-hidroxibutirato 2. Propriedades mecânicas 3. Propriedades térmicas 4. Processamento de materiais 5. Irradiação de materiais I. Pradella, José Geraldo da Cruz II. Universidade de São Paulo. Instituto de Ciências Biomédicas. Programa de Pós Graduação em Biotecnologia. III. Título.

ICB/SBIB070/2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia
 Universidade de São Paulo, Instituto Butantan, Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Candidato(a): Miriam Lucia Chiquetto Machado.

Título da Tese: Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira .

Orientador(a): José Geraldo da Cruz Pradella.

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa da Tese de Doutorado, em sessão pública realizada a/...../....., considerou

() Aprovado(a)

() Reprovado(a)

Examinador(a): Assinatura:
 Nome:
 Instituição:

Examinador(a): Assinatura:
 Nome:
 Instituição:

Examinador(a): Assinatura:
 Nome:
 Instituição:

Examinador(a): Assinatura:
 Nome:
 Instituição:

Presidente: Assinatura:
 Nome:
 Instituição:

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS

Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
Av. Prof. Lineu Prestes, 2415 – CEP. 05508-000 São Paulo, SP – Brasil
Telefone : (55) (11) 3091-7733 - telefax : (55) (11) 3091-7438
e-mail: cep@icb.usp.br

Comissão de Ética em Pesquisa

CERTIFICADO DE ISENÇÃO

Certificamos que o Protocolo CEP-ICB N° 234/07, referente ao projeto intitulado: *“Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de polihidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira, processados, em diferentes condições”* sob a responsabilidade de **Miriam Lúcia Chiquetto Machado**, foi analisado na presente data pela CEEA - COMISSÃO DE ÉTICA EM EXPERIMENTAÇÃO ANIMAL e pela CEPSh - COMISSÃO DE ÉTICA EM PESQUISA COM SERES HUMANOS, tendo sido deliberado que o referido projeto não envolve manipulação animal ou humana que justifique uma aprovação quanto aos princípios éticos exigidos por ambas as Comissões.

São Paulo, 25 de setembro de 2007.

PROF. DR. WOTHAN TAVARES DE LIMA
Coordenador da CEEA - ICB/USP

PROF. DR. LUIZ VICENTE RIZZO
Coordenador da CEPsh - ICB/USP

DEDICATÓRIA

Ao Pedro, aos meus pais e aos meus
filhos pelo apoio, compreensão e
incentivo sempre demonstrados.

Obrigada!

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Geraldo da Cruz Pradella pela orientação, disponibilidade e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Nilson Casimiro Pereira pelo incentivo, colaboração e amizade sempre demonstrados no desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Leila Figueiredo de Miranda e aos Drs. José Gregório Cabrera Gomez e Mauro Cesar Terence pelo apoio, interesse e colaboração durante a realização deste trabalho.

À PHB Industrial S.A.e à Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda pelos materiais cedidos.

À Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM) pelo desenvolvimento do trabalho experimental no Laboratório de Caracterização e Ensaios de Materiais, ao MackPesquisa (Fundo Mackenzie de Pesquisa) pela concessão de bolsa de pesquisa ao aluno Giovanni Polezel Dias e ao PIBIC Mackenzie pela bolsa de Iniciação Científica ao aluno Paulo Ricardo Y. Costa.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica à aluna Priscila Pedace do Carmo, que colaborou na realização deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização e Ensaios de Materiais da UPM Maria Liuba L. Crespo, Luiz Henrique Silveira e Abner Cabral Neto pelo apoio no processamento dos materiais e na realização dos ensaios.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN pela irradiação dos corpos de prova.

Ao Laboratório Micronal S.A., associado ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), pela realização dos ensaios de análise térmica.

Ao Pedro, meu marido, pelas inestimáveis colaboração e compreensão durante toda a realização deste trabalho.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

“...toda a cultura humana baseia-se no fato de que uma pessoa começa daquilo que a outra descobriu e segue em frente. Se não se pudesse agir racionalmente assim, o expoente extremo da razão, que é a cultura, não existiria.”

Luigi Giussani

RESUMO

MACHADO, M. L. C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. 2008. 134 fl. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Várias alternativas têm sido procuradas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. O PHB (Poli-3-hidroxibutirato), um termoplástico biodegradável, sintetizado por fermentação submersa a partir de matérias-primas renováveis, tem despertado interesse científico, tecnológico e industrial em diversos países, e dentre eles o Brasil, uma vez que a matéria-prima básica para sua produção é a cana-de-açúcar. Para melhorar as propriedades mecânicas do PHB, bem como reduzir o seu custo, a utilização de fibras naturais tem sido muito pesquisada. Uma outra forma de reduzir custos é o reprocessamento de resíduos de polímero gerados no próprio processo industrial, retornando-os à linha de produção. Uma importante forma de produzir modificações físicas e químicas úteis em muitos polímeros, e também para esterilização de materiais, é o emprego da radiação. A radiação ionizante, ao interagir com materiais poliméricos, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações na sua estrutura molecular. O objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades mecânicas e térmicas do PHB e de compósitos de PHB/pó de madeira processados, reprocessados e irradiados. Foram preparados compósitos com PHB e pó de madeira com concentrações de PHB/pó de madeira de 90/10, 80/20 e 70/30 (m/m). Tanto o PHB puro como os compósitos foram processados através das seguintes etapas de processamento: calandragem, fragmentação em moinho de facas, extrusão, nova fragmentação em moinho de facas, secagem do material em estufa e moldagem por injeção para confecção dos corpos de prova. Foram preparados corpos de prova tanto com o PHB puro como com os compósitos citados para a realização de ensaios de propriedades mecânicas (resistência à tração, resistência ao impacto e dureza), ensaios de HDT, ponto de amolecimento Vicat e análises térmicas (TGA e DSC). A incorporação do pó de madeira aumentou o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização do polímero, e nos compósitos PHB/pó de madeira 80/20 e 70/30 a rigidez do material aumentou, resultando em valores mais elevados de algumas propriedades em relação ao polímero puro. O compósito PHB/pó de madeira 70/30 apresentou os melhores resultados em termos econômicos, de processamento e de estabilidade em relação ao reprocessamento. A irradiação após o processamento, em dose de 30 kGy, provocou aumento da rigidez do PHB puro e dos compósitos PHB/pó de madeira 90/10 e 80/20, embora as outras propriedades tenham decrescido. O compósito PHB/pó de madeira 70/30 apresentou queda de todas as propriedades com a irradiação.

Palavras-chave: Poli-3-hidroxibutirato; Compósitos PHB/pó de madeira; Propriedades térmicas; Propriedades mecânicas; Irradiação; Reprocessamento.

ABSTRACT

MACHADO, M. L. C. Study of mechanical and thermal properties of the biodegradable polymer poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and PHB/wood flour composites. 2008. 134 fl. Phd Thesis (Biotechnology) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Several alternatives have been searched to minimize the environmental impact of conventional polymers. The PHB (Polyhydroxybutyrate) is a biodegradable thermoplastic synthesized by submerge fermentation of renewable raw materials. It has been seen with scientific, technological and industrial interest in several countries including Brazil, once the basic raw material for its production is sugar cane. The use of natural fibers has been largely researched to improve PHB mechanical properties, as well as reducing its cost. The reprocessing of the polymer residues generated during its own industrial process, bringing them back to the production line, is another way to reduce costs. The use of radiation is an important way to introduce useful physical and chemical modifications in several polymers, as well as for material sterilization. The ionizing radiation interacts with the polymeric materials and transfer energy to the atoms of the polymeric chain inducing changes on its molecular structure. The purpose of this work was the study of the mechanical and thermal properties of processed, reprocessed and irradiated PHB, as well as PHB/wood flour composites. PHB/wood flour composites were prepared with PHB/wood relation of 90/10, 80/20 e 70/30 (w/w). Both pure PHB and composites were processed through the following steps: calendering, milling, extrusion, second milling, drying and injection molding to make test specimens. The test specimens were prepared with both pure PHB and the mentioned composites. Mechanical properties (strength and impact resistance as well as hardness), HDT, Vicat melting point and thermo analyses (TGA and DSC) tests were carried out. The introduction of the wood flour increased both polymer crystallinity and crystallization temperature. The material stiffness increased in PHB/wood flour composites (80/20 and 70/30) resulting in higher values in some properties when compared with pure PHB. The PHB/wood flour composite 70/30 showed the best results in terms of economy, processing and stability during reprocessing. The irradiation after processing in 30kGy doses led to a stiffness increasing of pure PHB and PHB/wood flour composites (90/10 and 80/20) while other properties have decreased. The PHB/wood flour 70/30 showed decreasing in all properties after irradiation.

Keywords: Poly-3-hydroxybutyrate; PHB/ wood flour composites; Mechanical properties; Thermal properties; Irradiation; Reprocessing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do PHB produzido pela Metabolix	32
Figura 2 – Estrutura química dos poli(hidroxiclcanoatos) (PHAs): a) poli(hidroxibutirato); b) poli(hidroxivalerato); c) poli(hidroxibutirato-co-valerato)	37
Figura 3 – Calandra – Mecanoplast – série 1778.....	72
Figura 4 – Moinho de Facas – MGHS – série: A23/99.....	73
Figura 5 - Extrusora – Mecanoplast – série 1898.....	74
Figura 6 – Injetora – Primax – Série: 015-002269289.....	76
Figura 7 – Máquina de Ensaio Tração/Flexão – DXL – série: 022896.....	78
Figura 8 – Impacto –Tinius Olsen – série: 022896.....	79
Figura 9 – Durômetro Shore D – Mitutoyo – série: 90046	80
Figura 10 – Máquina de Deflexão ao Calor sob carga (HDT) e Ponto de Amolecimento VICAT – Tinius Olsen – série: 191932.....	82
Figura 11 – Plastômetro – Tinius Olsen – modelo: MP993a.....	87
Figura 12 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira, em tração: A) Limite de Resistência à Tração em função da composição, B) Módulo de Elasticidade em função da composição, C) Deformação Final em função da composição.....	90
Figura 13 – Propriedades mecânicas dos compósitos PHB/pó de madeira, processados e reprocessados, em tração: A) Limite de Resistência à Tração em função dos processamentos, B) Módulo de Elasticidade em função dos processamentos, C) Deformação Final em função dos processamentos.....	92
Figura 14 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira, irradiados e não irradiados, em tração: A) Limite de Resistência à Tração em função da composição, B) Módulo de Elasticidade em função da composição, C) Deformação Final em função da composição.....	94
Figura 15 – Curvas de DSC obtidas para o PHB processado.....	101
Figura 16 – Curvas de DSC obtidas para o PHB irradiado, 1º Processamento	102
Figura 17 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira, 1º Processamento	103
Figura 18 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira, 3º Processamento	104

Figura 19 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira irradiado, 1º Processamento.....	105
Figura 20 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira, 1º Processamento	106
Figura 21 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira reprocessado duas vezes, 3º Processamento	107
Figura 22 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira irradiado, 1º Processamento.....	108
Figura 23 - Valores de: A) temperatura de cristalização, B) entalpia de fusão, C) entalpia de cristalização, D) grau de cristalinidade e E) temperatura de transição vítrea dos materiais irradiados e não irradiados, em função da composição dos mesmos.....	109
Figura 24 - Valores de: A) temperatura de cristalização, B) entalpia de fusão, C) entalpia de cristalização, D) grau de cristalinidade e E) temperatura de transição vítrea para o primeiro e terceiro processamentos dos compósitos com 20 e 30% de pó de madeira.....	110
Figura 25 – Curvas de TG e DTG obtidas para o PHB puro processado.....	112
Figura 26 – Curvas de TG e DTG obtidas para o PHB com 30% de pó de madeira.....	113
Figura 27 – Valores do Índice de Fluidez em função da composição do material (1º Processamento).....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resultados dos ensaios de tração dos materiais virgens e reciclados.....	29
Tabela 2.2 – Resultados dos ensaios de flexão dos materiais virgens e reciclados.....	29
Tabela 2.3 - Propriedades térmicas e massa molecular numérica média (Mn) para amostras de PHB.....	43
Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas para polietileno de alta densidade e blendas de blendas de P(HB-co-HV, contendo 19,1 mol% de HV) e amido granulado.....	46
Tabela 2.5 - Entalpia de fusão (ΔH_m) e resultados de ensaios mecânicos de tração em função do conteúdo de 3HHx nos copolímeros Poli(3HB-co-3HHx).....	49
Tabela 2.6 - Tg, Tm e Td _(5%) (temperatura determinada por TGA para perda de 5% da massa) e resultados de ensaios de tração em função da porcentagem molar dos monômeros nos materiais.....	50
Tabela 2.7 – Propriedades térmicas do PHB e do PHB plastificado (% em massa de plastificante).....	57
Tabela 2.8 – Resultados de ensaios de DSC para PHB puro e para as formulações utilizando agente nucleante e plastificantes (% em massa de aditivos).....	59
Tabela 2.9 – Resultados médios dos ensaios mecânicos das formulações e polímeros puros.....	60
Tabela 2.10 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto para as composições estudadas.....	61
Tabela 2.11 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para as composições estudadas (PHB com fibras de bagaço de cana).....	62
Tabela 2.12 - Propriedades térmicas para o PHB puro e algumas misturas.....	62
Tabela 2.13 – Grau de cristalinidade dos filmes de PHB sem plastificante e das demais combinações preparadas de PHB e pó de coco.....	63
Tabela 2.14 – Propriedades mecânicas de ensaios de compressão dos compósitos PHAs/HA (30% / 70%, m/m).....	65
Tabela 3.1 - Dados analíticos de PHB (L-83) fornecidos pela PHB Industrial S.A.....	70
Tabela 3.2 – Identificação das formulações dos compósitos irradiados e não irradiados.....	71
Tabela 3.3 – Valores de temperatura para injeção de corpos de prova de PHB puro e PHB com 10% pó de madeira.....	75

Tabela 3.4 – Parâmetros de carregamento e de injeção de corpos de prova de PHB puro e PHB com 10% pó de madeira.....	75
Tabela 3.5 – Valores de temperatura para injeção de corpos de prova de PHB com 20% e 30% de pó de madeira.....	75
Tabela 3.6 – Parâmetros de carregamento e de injeção de corpos de prova de PHB com 20% e 30% de pó de madeira.....	76
Tabela 3.7 – Materiais analisados por DSC, de acordo com a numeração das amostras da Tabela 3.2.....	84
Tabela 3.8 – Materiais analisados por TGA, de acordo com a numeração das amostras da Tabela 3.2.....	85
Tabela 3.9 – Materiais analisados por IF, de acordo com a numeração das amostras da Tabela 3.2.....	87
Tabela 4.1 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira, em tração.....	89
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos PHB/pó de madeira, processados e reprocessados, em tração.....	91
Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira irradiados e não irradiados, em tração (1º Processamento).....	93
Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira com diferentes composições processados e reprocessados, irradiados, em tração.....	95
Tabela 4.5 – Valores obtidos a partir dos ensaios de Impacto Izod para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira, com diferentes composições, processados, reprocessados, irradiados e não irradiados.....	96
Tabela 4.6 – Valores de dureza Shore D para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira, com diferentes composições, processados, reprocessados, irradiados e não irradiados	98
Tabela 4.7 – Valores de HDT e de temperatura de amolecimento Vicat para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira, com diferentes composições, processados, reprocessados, irradiados e não irradiados.....	99

Tabela 4.8 – Valores de temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c), de transição vítrea (T_g), entalpias de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) para várias amostras.....100

Tabela 4.9 – Índice de Fluidiez para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira.....114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL – deformação final

DSC - “Differential Scanning Calorimeter”, Calorimetria Explanatória Diferencial

DTG – termogravimetria derivada

E – módulo de elasticidade ou de Young

HDT - “Heat Deflection Temperature”, Temperatura de Deflexão ao Calor

IF - Índice de Fluidez.

LRT – Limite de resistência à tração

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MM - massa molecular

Mn - massa molecular numérica média

PHA - polihidroxialcanoato

PHB - poli-3-hidroxibutirato

PHBV ou PHB-HV - poli-3-hidroxibutirato-3-hidroxivalerato (P3HB-co-3HV)

PCL – policaprolactona

PE - polietileno

PLA - polilactato

PP - polipropileno

PS - poliestireno

PVC - poli(cloreto de vinila)

SSF – “solid-state fermentation”, fermentação em estado sólido

Tc - temperatura de cristalização

Tg - temperatura de transição vítrea

TG – termogravimetria

TGA – “Thermogravimetric Analysis”, Análise Termogravimétrica

Tm – temperatura de fusão

Xc - grau de cristalinidade

ΔH_c - entalpia de cristalização

ΔH_m – entalpia de fusão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 POLÍMEROS: ADITIVOS, BLENDA E COMPÓSITOS - CONCEITOS.....	24
2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM FIBRAS CELULÓSICAS E COM MADEIRA.....	25
2.3 BIOPLÁSTICOS: SITUAÇÃO E PRODUÇÃO ATUAL.....	30
2.4 O POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB): BREVE HISTÓRICO.....	35
2.5 PHB, COPOLÍMEROS E BLENDA DE PHAs: PROPRIEDADES E ALGUMAS APLICAÇÕES.....	36
2.6 COMPÓSITOS DE PHAs e PHAs ADITIVADOS: PROPRIEDADES E ALGUMAS APLICAÇÕES.....	51
2.7 IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS.....	66
3 EXPERIMENTAL.....	70
3.1 MATERIAIS.....	70
3.2 MÉTODOS.....	70
3.2.1 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	70
3.2.1.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS POR CALANDRAGEM.....	72
3.2.2 EXTRUSÃO DOS MATERIAIS.....	73
3.2.3 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA POR INJEÇÃO.....	74
3.2.4 REPROCESSAMENTO DOS MATERIAIS.....	76
3.2.5 IRRADIAÇÃO DOS MATERIAIS.....	77
3.2.6 ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS.....	77
3.2.6.1 ENSAIO TENSÃO/DEFORMAÇÃO POR TRAÇÃO.....	77
3.2.6.2 ENSAIO DE IMPACTO IZOD.....	78
3.2.6.3 ENSAIO DE DUREZA SHORE D.....	9
3.2.6.4 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR SOB CARGA CONSTANTE – (HDT) E TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT.....	81
3.2.7 ANÁLISES TÉRMICAS.....	82
3.2.7.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC.....	82
3.2.7.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA.....	84
3.2.8 ENSAIO REOLÓGICO.....	86
3.2.8.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF).....	86

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	88
4.1 ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS.....	88
4.1.1 ENSAIOS TENSÃO/DEFORMAÇÃO POR TRAÇÃO.....	88
4.1.1.1 PHB PURO E COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	89
4.1.1.2 COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, REPROCESSADOS.....	90
4.1.1.3 PHB PURO E COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, IRRADIADOS.....	92
4.1.1.4 PHB E COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, REPROCESSADOS E IRRADIADOS.....	94
4.1.2 ENSAIO DE IMPACTO IZOD.....	96
4.1.3 ENSAIO DE DUREZA SHORE D.....	97
4.1.4 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR SOB CARGA CONSTANTE (HDT) E TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT.....	98
4.2 ANÁLISES TÉRMICAS.....	100
4.2.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	100
4.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	112
4.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF).....	114
4.4 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS.....	115
4.4.1 SOBRE O PHB PURO.....	115
4.4.2 ADIÇÃO DE PÓ DE MADEIRA AO PHB.....	117
4.4.3 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS.....	121
4.4.4 REPROCESSAMENTO DOS MATERIAIS.....	122
4.4.5 IRRADIAÇÃO DOS MATERIAIS.....	123
5 CONCLUSÕES.....	126
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

1 INTRODUÇÃO

Os materiais conhecidos como plásticos apresentaram, ao longo da segunda metade do século XX, uma evolução muito grande, tanto nas propriedades e características apresentadas como nas inúmeras aplicações na vida diária. Quantidades cada vez maiores desses materiais vêm sendo produzidas e postas em circulação, sendo o plástico, mais do que qualquer outro material, associado à idéia de avanço técnico e “modernidade” (ZANIN; MANCINI, 2004).

O desenvolvimento da tecnologia de caracterização desses materiais, ou seja, dos polímeros, foi uma das áreas mais interessantes da evolução do conhecimento científico do ser humano no século XX. Após a Segunda Guerra Mundial, com o processo de popularização do uso de polímeros sintéticos, surgiram as primeiras questões sobre a estrutura, composição, avaliação e durabilidade desses novos materiais. Somente nas décadas de 1970 e 1980 observou-se o primeiro grande impulso da ciência de identificação e caracterização dos polímeros. Foi, entretanto, durante as últimas décadas que a caracterização de polímeros teve um extraordinário avanço (CANEVAROLO, 2004).

Embora os plásticos representem um uso mais nobre do petróleo do que sua simples queima como combustível, estes causam, no ambiente, dois grandes problemas: o esgotamento de matéria-prima não renovável e o acúmulo de resíduos de difícil degradabilidade (ZANIN; MANCINI, 2004).

Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo resíduo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre alternativas possíveis para os mesmos. Para o gerenciamento de resíduo plástico produzido em sociedade, são propostas as seguintes soluções: reciclagem, incineração ou uso de polímeros biodegradáveis (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

A reciclagem é definida pela Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) como “a coleta, processamento, comercialização e uso dos materiais considerados lixo”. Uma definição mais ampla considera a reciclagem como “o processo pelo qual passa um mesmo material já utilizado para fazer o mesmo produto ou um produto equivalente”. Esse material, por sua vez, pode ter duas origens: rejeitos de processo industrial ou produto pós-consumo. As indústrias que realizam o reprocessamento do polímero, retornando-o à linha de produção, ganham em competitividade e produtividade. Atualmente, a reciclagem de resíduos de origem industrial, no próprio processo produtivo que os gerou, é realizada em um grande número de empresas (PIVA; WIEBECK, 2004).

Através da produção de bioplásticos está sendo procurada uma solução para o problema da matéria-prima e da poluição. De um modo geral, bioplásticos são plásticos biodegradáveis (degradados por microrganismos quando descartados no solo, em aterros) obtidos de fontes renováveis, ou seja, produzidos com matéria-prima preparada na natureza por organismos vivos (microrganismos ou plantas) através do processo de biosíntese que envolve o consumo de gás carbônico (CO_2). Ao serem degradados por microrganismos, os bioplástico geram CO_2 que é reutilizado pelas plantas (matérias-primas) através da fotossíntese.

As resinas bioplásticas têm tido uma atenção crescente devido tanto às tendências positivas do mercado quanto à evolução dos preços do petróleo e das resinas sintéticas, uma vez que a idéia de usar recursos renováveis ao invés de petróleo parece realmente bem mais promissora na situação mundial atual. Há alguns poucos anos as técnicas de obtenção e moldagem dos bioplásticos eram consideradas muito complicadas e embora tenha havido grandes avanços nessa área, ainda há muito que ser pesquisado até que as resinas bioplásticas se tornem materiais comuns (KAEB, 2007).

De um modo geral, a ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros, com estrutura química diferenciada, e pela modificação de polímeros já existentes. Neste último caso, tem-se como exemplo os copolímeros, as misturas poliméricas (blendas), os compósitos e o emprego de aditivos (RABELLO, 2000).

Em relação aos compósitos, diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas, sendo utilizadas diferentes matrizes poliméricas e diferentes tipos de reforços lignocelulósicos. Dados recentes mostram que, somente nos EUA, cerca de 400 mil t de polímeros carregados com reforços lignocelulósicos diversos foram utilizados no ano 2002.

O potencial de desenvolvimento de novos materiais compósitos combinando-se matrizes termoplásticas e cargas reforçativas de origem lignocelulósicas é imenso. A idéia básica é sempre combinar dois materiais, buscando-se sinergia de propriedades e redução do custo. Novos materiais compósitos, que trazem benefícios tanto ambientais quanto econômicos, estão sendo desenvolvidos para aplicação nas áreas da construção civil, moveleira, automobilística e de embalagens (RODOLFO; WANDERLEY, 2006).

Pesquisas envolvendo o emprego de polímeros biodegradáveis como substitutos dos polímeros sintéticos convencionais ganharam espaço nos últimos anos, em virtude da intensificação das questões ambientais. Contudo, a maior parte das matrizes biodegradáveis apresenta propriedades mecânicas inferiores aos polímeros tradicionais. Na tentativa de

solucionar este problema, tem-se como alternativa, o uso de fibras naturais como reforço de matrizes, a exemplo do que se faz com os polímeros convencionais (MACEDO; COSTA; THIRÉ, 2007).

Dentre muitas fibras naturais de interesse tecnológico, o resíduo de madeira substitui com vantagens as cargas e reforços tradicionalmente empregados em compostos e compósitos poliméricos, particularmente os de origem mineral, tais como talco, CaCO_3 e fibra de vidro. A tecnologia dos chamados “Wood-Plastic Composites” (WPC’s) apresenta grandes desafios tecnológicos para a formulação e estabilização da mistura devido a baixa estabilidade térmica da celulose. Muitos dos avanços tecnológicos em WPCs dependem de uma análise criteriosa das características físicas de seus componentes e das condições de processamento do sistema (CORREA et al., 2003).

Outro aspecto importante sobre os materiais poliméricos é que os mesmos estão sujeitos à ação de diversos agentes que provocam alterações em sua estrutura, tais como: luz, calor, substâncias químicas, espécies biológicas, tensões mecânicas e radiações de alta energia que podem provocar uma alteração das propriedades físicas e químicas, por meio de um processo denominado degradação. Nesse sentido, muitos trabalhos foram publicados sobre os efeitos das radiações de alta energia em polímeros, os quais buscaram uma melhor compreensão dos efeitos da interação da radiação com essas substâncias, marcadamente em relação às variações das propriedades físicas e da dependência desta com a estrutura das unidades repetitivas que compõem a cadeia polimérica (JELLINEK, 1983).

Os diferentes polímeros, blendas e compósitos já existentes e em desenvolvimento apresentam um largo espectro de propriedades e, em função dessas propriedades é que são definidas as escolhas dos materiais para as inúmeras aplicações. As propriedades dos polímeros, de uma forma geral, podem ser agrupadas da seguinte forma: mecânicas e físicas, térmicas e termodinâmicas, ópticas, elétricas, de degradação, resistência química e reológicas (MANRICH, 2005).

O objetivo desta tese é o estudo das propriedades mecânicas e térmicas do poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos de PHB/pó de madeira, processados, em diferentes condições. O PHB é um polímero biodegradável produzidos por microrganismos, consistindo, portanto, em um produto “biotecnológico”. Foi escolhido, como carga, o pó de madeira por ser um produto barato, biodegradável (CARASCHI et al., 2002; OKINO et al., 2007), de fácil obtenção e que tem sido muito utilizado atualmente como carga em diferentes polímeros. É subproduto do beneficiamento da madeira de *Pinus*, apresentando-se livre de impurezas e aditivos químicos. A seguir estão enumeradas as condições escolhidas para estudo.

1. Diferentes concentrações do pó de madeira nos compósitos: o objetivo da adição da carga pó de madeira ao polímero, em diferentes concentrações, foi procurar melhorar tanto as propriedades mecânicas como o processamento do mesmo. Não foram adicionados outros aditivos, apenas a carga citada, para que o material não perdesse a característica de ser totalmente biodegradável, o que não ocorreria com a adição de outros produtos químicos, muitas vezes nocivos ao meio ambiente e à saúde.

2. Reprocessamentos dos compósitos PHB/pó de madeira (reciclagem do produto): a realização de reprocessamentos dos materiais preparados visou o estudo da possibilidade de reciclagem dos mesmos, em especial, a reciclagem de rejeitos do processo industrial, através da qual rejeitos do polímero retornam à linha de produção, a fim de se aumentar a produtividade e reduzir gastos com matéria-prima na indústria.

3. Irradiação gama, na faixa de dose empregada para esterilização, do PHB puro e dos compósitos de PHB/pó de madeira, processados e reprocessados: a caracterização dos materiais preparados e irradiados teve por objetivo a verificação da manutenção das propriedades estudadas do material, visando a possibilidade de esterilização dos mesmos.

Como a matriz polimérica poli(hidroxibutirato) (PHB) apresenta propriedades termoplásticas da mesma forma que um termoplástico convencional, foi viável seu processamento, assim como de seus compósitos, através das mesmas etapas de processamento dos termoplásticos convencionais: calandragem, extrusão e injeção dos corpos de prova (PEREIRA, 1999). Uma parte dos materiais preparados foi submetida a reprocessamentos e à irradiação. Com os corpos de prova obtidos foram realizados ensaios físico-mecânicos de Tensão/Deformação por Tração, Impacto Izod, Dureza Shore D, HDT (Temperatura de Deflexão ao Calor) e Temperatura de Amolecimento Vicat. Foram também realizadas análises térmicas de determinados materiais por DSC (Calorimetria Explanatória Diferencial) e TGA (Análise Termogravimétrica) e ensaio reológico do Índice de Fluidiez.

A seguir, será apresentada uma revisão bibliográfica procurando-se abordar alguns conceitos envolvidos no estudo, histórico e situação atual da produção de poli(hidroxialcanoatos) (PHAs), emprego de resíduos celulósicos em matrizes poliméricas, mais especificamente, em matriz de PHB e/ou em blendas deste, comportamento e propriedades dos PHAs e de seus compósitos e blendas. Serão apresentados os materiais e métodos empregados na preparação e caracterização dos materiais analisados, os resultados obtidos, a discussão dos resultados, as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No Brasil, o consumo *per capita* de plástico aumentou de 23,2 quilos em 2005 para 24,4 quilos em 2006, numa população da ordem de 186,8 milhões de habitantes, dos quais cerca de 50% economicamente ativos. O país produziu cerca de 5 milhões de toneladas de resinas em 2006, isto é, 10,4% a mais do que no ano anterior. As importações evoluíram 3,1% em 2006, chegando a 730,6 mil toneladas, e as exportações subiram 21%, atingindo 1,15 milhão de toneladas. Além das cotações em alta, reflexo da economia global aquecida, as vendas externas de resinas do Brasil foram impulsionadas, na área dos polietilenos, pelo início da operação em escala industrial da Riopol, petroquímica brasileira que, além de gerar excedente na oferta interna do polímero, colaborou para aumentar as exportações, remetendo ao exterior cerca de 35% de sua produção inicial de 319.000 toneladas (O Plástico no Brasil, 2007).

O plástico convencional é, portanto, largamente utilizado no Brasil, que, como outros países, começa a enfrentar problemas de descarte. O plástico biodegradável é uma opção correta do ponto de vista ambiental, pois consegue voltar rapidamente ao meio ambiente, podendo ser destruído por microorganismos do próprio meio e transformando-se totalmente em gás carbônico e água, sem a geração de resíduos tóxicos, ao contrário dos polímeros de origem petroquímica (IPT - Inovação, pesquisa e desenvolvimento, 2007?).

A biodegradação, ou decomposição, é um processo biológico de nutrição e respiração. A nutrição tem como finalidade a obtenção de matéria orgânica para a estruturação de organismos e a obtenção de energia molecular para a realização das atividades biológicas normais. A respiração é o processo de oxidação através do qual é liberada a energia contida nas moléculas orgânicas. Os microrganismos utilizam a matéria orgânica constituinte de um resíduo sólido ou líquido, utilizando uma pequena parte dela para autoconstrução e reprodução, e oxidando o restante através da respiração, aproveitando sua energia e restituindo ao meio elementos na forma de subprodutos do seu metabolismo. Assim, C, N, P e outros elementos químicos que faziam parte das moléculas orgânicas do resíduo são devolvidos ao meio (água, ar, solo) na forma de compostos mais simples, como, gás carbônico, nitratos, fosfatos, etc, ocorrendo, portanto, uma decomposição ou biodegradação dessas moléculas. São biodegradáveis, portanto, materiais que possam ser decompostos por atividade microbiana, ou seja, sirva de alimento a algum tipo de microrganismo que possua enzimas necessárias à sua decomposição (LIMA et al., 2001).

2.1 POLÍMEROS: ADITIVOS, BLENDA E COMPÓSITOS - CONCEITOS

Monômeros são compostos químicos que reagem para formar polímeros. Polímeros que têm apenas um tipo de mero são chamados de homopolímero, enquanto que quando há mais de um tipo de mero na composição do polímero, este é designado copolímero.

A mistura de dois ou mais polímeros tem se tornado uma técnica importante para melhorar a razão custo/desempenho de plásticos comerciais. Misturas podem ser usadas para reduzir o custo de um termoplástico muito caro, para melhorar o processamento de um termoplástico em alta temperatura ou, ainda, para melhorar propriedades mecânicas dos produtos finais. Essas misturas são conhecidas como “blendas” (FRIED, 2003).

Os plásticos comerciais, em geral, são misturas de um ou mais polímeros e uma variedade de aditivos como plastificantes, retardantes de chama, lubrificantes, nucleantes, estabilizantes, pigmentos e cargas (FRIED, 2003). Os aditivos tem exercido uma função técnica importante no desenvolvimento de materiais poliméricos, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. Através da escolha e dosagem adequadas dos componentes, podem ser obtidos materiais poliméricos para aplicações específicas. Os aditivos permitem o uso de plásticos em aplicações onde, sem o uso dos mesmos, teriam reduzidas chances de sucesso, sendo, portanto, vistos, atualmente, como componentes indispensáveis (RABELLO, 2000).

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70 os materiais poliméricos atingiram preços exorbitantes. Para reduzir um pouco os custos de fabricação foi adotado o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. A necessidade despertou interesse maior pelo uso técnico de cargas, gerando grande desenvolvimento na área, tornando, atualmente, as cargas o aditivo mais empregado, possibilitando grandes alterações nos materiais com adição das mesmas em concentrações adequadas (RABELLO, 2000).

Cargas para termoplásticos e termofixos são materiais inertes que servem para reduzir custos e, em alguns casos, melhorar o processamento ou dissipar calor em reações exotérmicas em materiais termofixos. Exemplos de cargas são farinha de madeira, argila, talco, cinza, areia, mica e microesferas de vidro. Cargas reforçadoras são usadas para melhorar as propriedades mecânicas desses materiais, como, por exemplo, fibras contínuas ou descontínuas, nos quais o conteúdo de fibra varia de 20% a 80% da massa total (FRIED, 2003). A concepção de carga é ampla, deixando de ser, portanto, um simples aditivo de

polímeros e constituindo um componente de um material conjugado, ou seja, um compósito polimérico (RABELLO, 2000).

Os compósitos, segundo Callister (2002), são materiais multifásicos produzidos artificialmente, que possuem uma combinação desejável das propriedades das suas fases constituintes. Muitos compósitos são compostos por apenas duas fases, sendo uma chamada matriz, que é contínua e envolve completamente a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa.

Os compósitos podem ser classificados em três grupos: compósitos reforçados com partículas (as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções), compósitos reforçados com fibras (geometria das fibras: grande razão entre o comprimento e o diâmetro) e compósitos estruturais. Exemplos de compósitos estruturais são compósitos laminares compostos por folhas ou painéis bidimensionais empilhados e cimentados uns aos outros, possuindo uma resistência relativamente alta em uma diversidade de direções no plano bidimensional. Os compósitos também são subdivididos de acordo com a fase matriz do mesmo em: compósitos com matriz de polímero, conhecidos como PMC (“Polymer-matrix Composites”), compósitos com matriz metálica, MMC (“Metal-matrix Composite”) e compósitos com matriz cerâmica, CMC (“Ceramic-Matrix composites”).

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa encontra-se na forma de uma fibra, constituindo os compósitos reforçados com fibras. Os objetivos de projeto desses materiais incluem com frequência resistência e/ou rigidez alta em relação ao seu peso (CALLISTER, 2002).

2.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM FIBRAS CELULÓSICAS E COM MADEIRA

As principais vantagens da utilização de reforços lignocelulósicos em polímeros podem ser resumidas em baixa densidade, baixa abrasividade, possibilidade de incorporação de elevados teores resultando em elevada rigidez, manutenção da reciclabilidade, biodegradabilidade e ampla variedade de cargas reforçativas disponíveis em todo o mundo. Esta tecnologia emergente, entretanto, possui suas limitações sendo, talvez a principal delas, a impossibilidade de processamento de polímeros carregados com reforços lignocelulósicos em temperaturas demasiadamente elevadas, por exemplo acima de 200 °C por longos períodos, devido à susceptibilidade da carga lignocelulósica sofrer degradação térmica. Esta limitação define os tipos de termoplásticos que podem ser utilizados como matrizes poliméricas no sistema: termoplásticos ditos *commodities* tais como poli(cloreto de vinila) (PVC), o

polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), dentre outros, polímeros estes processáveis a temperaturas compatíveis com os limites impostos pelo reforço lignocelulósico. Entretanto, não se pode ignorar que estes quatro termoplásticos correspondem a mais de 70% de todo o plástico consumido anualmente no mundo e, conseqüentemente, o uso das reforços lignocelulósicos nestes polímeros supera em muito qualquer possibilidade de uso em outros plásticos mais nobres. Uma segunda limitação é a elevada capacidade de absorção de umidade do reforço lignocelulósico, a qual resulta em inchamento das partículas e perda de estabilidade dimensional. Esta capacidade de absorção de umidade pode ser limitada através do correto encapsulamento das partículas pela matriz polimérica, sendo que este encapsulamento é mais efetivo quanto melhor a capacidade de adesão da matriz polimérica à superfície das mesmas. A elevada capacidade de absorção de umidade também traz dificuldades no processamento do compósito, tornando necessária a secagem prévia do reforço lignocelulósico e uma série de cuidados para a manutenção dos baixos níveis de umidade conseguidos com esta operação, tais como o tratamento das partículas com lubrificantes ou ceras, as quais reduzem a tendência de reabsorção de umidade, desde que obedecidas condições de armazenamento adequadas (RODOLFO; VANDERLEY, 2006).

Um experimento realizado por Rodolfo e Vanderley (2006) consistiu na avaliação dos efeitos da incorporação de diferentes teores de resíduo de madeira industrializado em um composto de PVC rígido (Norvic[®] SP 800, fornecida pela Braskem S/A) tomado como referência. Dois tipos de resíduo de madeira ("farinha de madeira" procedentes da Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda), de diferentes tamanhos médios de partícula, foram secos e tratados segundo um procedimento padronizado e utilizando-se de dois tipos de tratamento superficial das partículas lignocelulósicas. As quatro alternativas de reforço lignocelulósico, em função do tipo de madeira e tratamento realizado, foram incorporadas em um composto rígido de PVC referência em concentrações mássicas variando entre 10 e 60%. Foram avaliados os efeitos da incorporação da farinha de madeira em concentrações variáveis e do tipo de agente de tratamento superficial utilizado na processabilidade do composto de PVC, bem como em propriedades finais do compósito. Os resultados mostram que o desenvolvimento deste tipo de material compósito é uma alternativa viável para a substituição da madeira convencional em diversas aplicações (RODOLFO; VANDERLEY, 2006).

A tecnologia dos chamados Compósitos Termoplásticos com Madeira (CORREA et al., 2003; VIANNA et al., 2004) envolve conceitos de compatibilidade e processabilidade e apresenta grandes desafios tecnológicos para a formulação e estabilização da mistura. Devido

à baixa estabilidade térmica da celulose, a grande maioria das resinas termoplásticas utilizadas na preparação desses compósitos está restrita às resinas poliolefinicas, estirênicas e ao poli(cloreto de vinila).

Agentes compatibilizantes são empregados para promover uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica através da interação química do compatibilizante com a superfície do reforço, isto é, a compatibilização. Correa et al. (2003) apresentaram estudos sobre a reatividade do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MAH) utilizado como compatibilizante (agente de acoplamento) em compósitos termoplásticos de polipropileno com farinha de madeira. A influência da carga celulósica e a eficiência do compatibilizante nas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas do sistema foi avaliada através de medidas de rigidez, grau de cristalinidade, temperatura de cristalização e fusão cristalina levando-se em conta as características da resina, a distribuição granulométrica e o teor de umidade da farinha de madeira. Observou-se que os compósitos compatibilizados com PP-MAH apresentaram ganhos significativos de rigidez em relação aos compósitos não-modificados, independente do tipo de farinha de madeira empregada enquanto as propriedades térmicas do polímero mostraram-se sensíveis à distribuição granulométrica e algumas composições apresentaram tendência ao escurecimento e a elevação da temperatura de cristalização do polímero na presença do reforço celulósico. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura ilustram o molhamento da fibra celulósica pela resina termoplástica na presença do compatibilizante indicando a possível ocorrência de reações de esterificação na interface polímero-madeira.

Segundo os autores citados, os compósitos termoplásticos apresentam inúmeras vantagens competitivas em relação aos compósitos convencionais de polipropileno reforçados com fibra de vidro, carbonato de cálcio e talco. Algumas vantagens são: temperaturas de processamento mais baixas (economia de energia); redução de ciclos de moldagem em produtos injetados (maior produtividade); aumento da resistência à tração e à flexão; menor peso específico (menor quantidade de resina utilizada por componente e redução de custos de transporte por tonelada) e redução de desgastes de ferramentas (baixa abrasividade).

O Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) é um termoplástico bifásico de grande versatilidade de propriedades decorrentes das variações de composição e morfologia das partículas de borracha dispersas na matriz estirênica. Além da sua temperatura relativamente baixa de processamento, estas características tornam o HIPS um termoplástico de grande interesse para aplicações em compósitos com farinha de resíduo de madeira, uma vez que a otimização do balanço de propriedades de rigidez e impacto pode ser alcançada através do

controle da morfologia e da formulação do compósito. No estudo realizado por Vianna et al. (2004), tipos comerciais de HIPS, fabricados e fornecidos pela empresa BASF S.A, com diferenças no índice de fluidez e na distribuição do tamanho de partículas foram utilizados na preparação de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira (*wwf* - *wood waste flour*, fornecida pela empresa PinhoPó). As propriedades mecânicas dos compósitos obtidos foram discutidas em termos das características morfológicas dos HIPS utilizados e da quantidade de farinha de resíduo de madeira no compósito. Devido à baixa densidade do resíduo de madeira, o reforço celulósico pode ser utilizado eficientemente na substituição de cargas minerais ou fibra de vidro em compósitos termoplásticos com um melhor desempenho em termos de resistência e rigidez específica. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na análise de superfícies de fratura para ilustrar a dispersão da farinha de madeira na matriz estirênica, a molhabilidade do reforço pela resina e as interações reforço-matriz.

Como mencionado anteriormente, a pesquisa na área de novos materiais, atualmente, é muito intensa. A competição na indústria, visando a obtenção de materiais que atendam as expectativas econômicas e a preservação do meio ambiente, tem levado à alternativa da utilização de fibras vegetais como reforço de plásticos, bem como o estudo da reciclagem desses materiais. O polipropileno (temperatura de fusão na faixa de 170 °C) tem sido muito utilizado como matriz para obtenção de compósitos utilizando diversas fibras naturais porque pode ser processado em temperatura inferior à temperatura da degradação da celulose, que é em torno de 190 °C. Em pesquisa conjunta do Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química de Lorena e da Divisão de Materiais do Instituto Aeroespacial (CTA), de São José dos Campos, Mota et al. (2005) avaliaram a reciclabilidade dos compósitos de polipropileno reforçado com diferentes porcentagens de bagaço de cana pré-tratado com água quente, bagaço sem tratamento prévio e celulose de bagaço. Os compósitos com diferentes porcentagens (10 e 20% em massa) de fibra foram obtidos em um misturador *Dryser* e, posteriormente moídos em moinho granulador e injetados para a obtenção de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração e flexão. Os materiais obtidos foram reprocessados, sendo novamente moídos, injetados e caracterizados mecanicamente. Os resultados obtidos em ensaios de tração estão nas tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 – Resultados dos ensaios de tração dos materiais virgens e reciclados

Compósito	LRT (MPa) - Virgem	LRT (MPa)- reciclado
90% PP / 10% Celulose de bagaço	30,0 ± 0,6	26,5 ± 0,0
80% PP / 20% Celulose de bagaço	26,4 ± 0,3	26,8 ± 0,2
90% PP / 10% Bagaço “in natura”	26,3 ± 0,2	25,7 ± 0,4
80% PP / 20% Bagaço “in natura”	24,8 ± 0,1	25,0 ± 0,2
90% PP / 10% Bagaço pré-tratado	27,0 ± 0,7	25,3 ± 0,3
80% PP / 20% Bagaço pré-tratado	26,0 ± 0,2	26,5 ± 0,0

FONTE: Mota et al. (2005)

Tabela 2.2 – Resultados dos ensaios de flexão dos materiais virgens e reciclados

Compósito	Resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
	Virgem	Virgem	Reciclado	Reciclado
90% PP / 10% Celulose de bagaço	32,7 ± 1,2	1814 ± 54	34,1 ± 0,1	1729 ± 19
80% PP / 20% Celulose de bagaço	34,2 ± 0,6	2381 ± 85	36,5 ± 0,6	2024 ± 60
90% PP / 10% Bagaço “in natura”	30,9 ± 0,1	1802 ± 30	28,7 ± 0,2	1624 ± 13
80% PP / 20% Bagaço “in natura”	35,1 ± 1,2	2370 ± 19	31,1 ± 0,5	1947 ± 20
90% PP / 10% Bagaço pré-tratado	29,4 ± 1,8	1806 ± 139	30,4 ± 0,2	1528 ± 27
80% PP / 20% Bagaço pré-tratado	34,5 ± 0,2	2463 ± 41	33,0 ± 0,2	1813 ± 38

FONTE: Mota et al. (2005)

Os materiais com 20% de fibra apresentaram maior estabilidade mecânica em relação à resistência à tração, mesmo após o reprocessamento do material, enquanto que nos

compósitos reforçados com 10% de fibras, com maior quantidade de matriz, pode estar ocorrendo maior degradação da matriz. A partir dos ensaios de flexão observou-se uma sensível diminuição do módulo de elasticidade dos materiais reprocessados em relação aos materiais originais, provavelmente devido à quebra excessiva das fibras e/ou degradação térmica da matriz no reprocessamento.

2.3 BIOPLÁSTICOS: SITUAÇÃO E PRODUÇÃO ATUAL

Atualmente muitas empresas produzem bioplásticos no mundo. Parte desses materiais são preparados a partir de substâncias obtidas diretamente da agricultura enquanto que a síntese de outros envolve a participação de microrganismos vivos, ou seja, são produzidos por processo fermentativo. Todos esses materiais, no entanto, apresentam a característica de biodegradabilidade.

Na Alemanha, devido ao trabalho realizado pela Associação Internacional de Polímeros Biodegradáveis, IBAW (*Interessengemeinschaft Biologisch Abbaubare Werkstoffe e.V.*), sediada em Berlim (Alemanha), conhecida, desde 2006, como European Bioplastics (Bioplásticos Europeus), as embalagens bioplásticas compostáveis certificadas estão isentas da obrigatoriedade da reciclagem, que normalmente é requerida pelas leis sobre embalagens desse país. Como a isenção está garantida até 2012, a indústria espera uma poderosa expansão de mercado. Na França, no final de 2005, houve uma iniciativa legislativa impondo que a partir de 2010 todas as embalagens plásticas fossem biodegradáveis, através da “Lei para a promoção da Agricultura”, que também tinha como objetivo aumentar o uso de recursos renováveis no país. Essa lei causou várias objeções por parte da indústria e, após terem sido feitas emendas durante o curso do processo legislativo, atualmente apenas sacolas de plástico são afetadas pela lei, embora nesse país as discussões sobre as formas para promover o desenvolvimento de produtos plásticos a partir de matérias-primas agrícolas continuem.

Nos Estados Unidos, desde 2003 vigora a “Farm Bill”, ou Lei da Fazenda, determinando que as agências federais do governo dêem preferência ao uso de produtos de origem biológica (os critérios que estes produtos têm que atender foram publicados em 2005), como uma das medidas do governo em relação à dependência do país de matérias-primas de origem fóssil importadas. Os Estados Unidos são o maior comprador mundial de mercadorias e a indústria estadunidense atribui a si própria o objetivo de aumentar o seu uso de recursos renováveis, desde o nível atual de 10%, para 25% em 2020. No Japão, muitas indústrias na área de eletrônica de consumo estão trabalhando para viabilizar o uso de resinas bioplásticas

como a substituição de parte das resinas sintéticas por bioplásticos em gabinetes de computador, carcaças para telefones celulares, entre outros (KAEB, 2007).

A seguir estão relacionados os fabricantes de plásticos biodegradáveis na Europa, Ásia e Estados Unidos, de acordo com informações do site BioMatNet (BioMatNet Database and Information Systems), ligado ao EPOBIO (“Realising the Economic Potential of Sustainable Resources - Bioproducts from Non-food Crops”), projeto internacional que tem o objetivo de analisar o potencial econômico de materiais naturais derivados de plantas que podem gerar novos tipos de “bio-produtos” para entrarem no mercado nos próximos 10 a 15 anos (produtos esses de aplicação não alimentar). Entre parênteses encontra-se o nome comercial de alguns produtos: Cargill-Dow (ECOPLA), Mitsui Toatsu Chemical, Shimadzu Corp., Galactic Laboratories, Biotec (BIOPLAST, BIOFLEX), BASF (ECOFLEX), Wolff Walsrode (Bayer) (WALOCOMP), Biomer (BIOMER), Dupont (BIOMAX), EPG (EPG POLYMERS), EasTman (EASTAR BIO),Orex (OREX and EnviroGuard), Idroplast (HYDROLENE), Kanebo (LACTRON), Novamont (MATER-BI), Mazzucchelli (BIOCETA), Metabolix (METABOLIX PHA), Novon (ECOSTAR), Solvay (CAPA) (Biopolymers as viable alternatives to common plastic materials, 2000).

Atualmente há quatro tipos principais de resinas bioplásticas no mercado: materiais a base de amido, polilactídeo (PLA, que é um poliéster), materiais celulósicos e os ácidos graxos polihidroxialcanoatos (PHA). Esses últimos são produzidos por processos biológicos, embora ainda disponíveis comercialmente apenas em pequenas quantidades (KAEB, 2007).

Dos bioplásticos fabricados provenientes de matérias-primas vegetais envolvendo alguma etapa química no seu processamento, o milho é utilizado em vários casos, como, por exemplo, pela Cargill-Dow’s NatureWorks, pela Dupont’ Sorona (e presas responsáveis pela produção dos bioplásticos), pela Novamont.

A Metabolix, Inc. eliminou a síntese química pelo emprego de microrganismos que produzem os polímeros finais PHAs. Atualmente essa empresa produz vários tipos desses plásticos naturais através de fermentação de açúcares de plantas e óleos usando “bio-usinas” microbianas. Esses materiais apresentam larga faixa de propriedades desde termoplásticos duros apropriados para bens de consumo até materiais altamente elásticos apropriados para adesivos e revestimentos. Em alguns casos, esses plásticos oferecem combinações de propriedades impossíveis em materiais sintéticos, segundo a empresa, por exemplo, a combinação de excelente resistência à água com biodegradabilidade, propriedades desejáveis em produtos de higiene pessoal. Segundo informações obtidas no site da empresa, esse plástico natural deverá ser produzido, futuramente, diretamente em plantas, através da

engenharia genética, tornando-o competitivo economicamente com resinas como o polietileno e outros plásticos “amigos do ambiente” produzidos atualmente.

O PHA produzido pela Metabolix é um termoplástico semicristalino com a seguinte estrutura (figura 1):

Figura 1 - Estrutura do PHB produzido pela Metabolix.

FONTE: www.metabolix.com.

O comprimento da cadeia e as cadeias laterais podem variar fornecendo uma ampla faixa de propriedades físicas e mecânicas. O radical R pode ser hidrogênio ou cadeias de hidrocarbonetos com até cerca de 13 átomos de C de comprimento, e x pode variar de 1 a 3, ou mais, átomos de C. Variando x e R, variam a hidrofobicidade, Tg, Tm e o grau de cristalinidade, que pode ir de cerca de 70% a valores bem baixos, resultando em excelentes durezas ou elasticidades, de acordo com a necessidade. Se R é um grupo metil e x igual a um, o polímero é o PHB, o homopolímero básico da família dos PHAs. Para comparação, quando R é um grupo metil e x é igual a zero, o produto é o PLA (poli-ácido láctico ou polilactato) e quando R é um átomo de hidrogênio e x é igual a 4 o produto é o poli-caprolactona (PCL) (Bioplastics: Mirel Structure and Properties, 2007).

A história da produção comercial de PHAs começou na Inglaterra quando a Imperial Chemical Industries (ICI) lançou, em 1983, a produção de Biopol, nome comercial de um dos polímeros biodegradáveis mais comercializados, inicialmente produzido a partir do açúcar de beterraba em instalação de 50 t/ano. Em 1992, a planta foi ampliada para 300 t/ano, e já em 1995 o custo do polímero no mercado era de US\$ 15,00/kg. A Monsanto (formalmente Zeneca Bio Products), sucessora da ICI, a partir de 1993, aumentou a produção do Biopol para 600 t/ano, a cerca de US\$ 10 a 12,00/kg (FORMOLO et al., 2003).

Em 1992 surgiu em Cambridge, nos Estados Unidos, a Metabolix Incorporated, com o objetivo de constituir uma plataforma tecnológica para possibilitar a vasta adoção de plásticos

naturais, PHAs, no mercado, alternativa sustentável aos materiais de origem petroquímica, através da biotecnologia.

Em 2001 a Metabolix, Inc. incorporou a Monsanto's Biopol para aumentar a produção de PHAs, adquirindo a tecnologia já desenvolvida pela Monsanto. Em 2006, a Metabolix, Inc. e a ADM (Archer Daniels Midland Company) criaram uma "join venture" operando com o nome de Telles para comercializar os plásticos naturais (PHAs) de nome comercial Mirel. A ADM iniciou a construção da primeira "bio-refinaria" do mundo localizada em Clinton, Iowa. Essa nova instalação produzirá 110 milhões de libras (50000 t) por ano da resina plástica Mirel com o início da operação marcado para 2008. A Telles é a responsável pela fabricação, comercialização e vendas do produto Mirel no mundo inteiro (Our core technology,199?).

No Brasil, está sendo produzido o bioplástico de nome comercial Biocycle, que significa ciclo da vida. O polímero é obtido por processo fermentativo a partir da sacarose proveniente da cana-de-açúcar. Além da sacarose, a partir da cana obtém-se fibra (bagaço) que é utilizada para a produção de energia. Dessa forma é obtido um polímero natural usando-se apenas insumos naturais, inclusive para a obtenção de energia. A PHB Industrial S.A., proprietária da marca Biocycle é controlada pelas empresas Irmãos Biagi S.A.-Açúcar e Álcool e o grupo Balbo, contando com mais de 70 anos de tradição no setor sucroalcooleiro. No total são cinco usinas que produzem cerca de 500.000 toneladas de açúcar e 500 milhões de litros de álcool por ano (BIOCYCLE. PHB Industrial S.A. São Paulo, 2007).

O desenvolvimento de tecnologia para obtenção do plástico biodegradável teve início em 1991, através de um acordo de cooperação entre o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo), a Copersucar (Cooperativa dos produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo) e o Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, contando com o apoio do Ministério da Ciência e Tecnologia (PADCT e FINEP). O interesse em desenvolver um biopolímero a partir da cana-de-açúcar surgiu no início da década de 90. Em 1995 foi instalada a planta piloto de produção na Usina da Pedra, em Serrana, no Estado de São Paulo. Nesta fase foram feitos os primeiros testes para a produção do plástico biodegradável polihidroxibutirato (PHB) e o seu co-polímero polihidroxibutirato/valerato (PHB-HV). A capacidade nominal da planta era da ordem de 1,5 a 2,0 t/mês, sendo que o importante era testar com equipamentos industriais a rota de produção desenvolvida laboratorialmente.

Em 1996 os lotes produzidos começaram a ser enviados a vários Institutos de Pesquisa e empresas nacionais e do exterior a fim de serem feitos os primeiros testes das propriedades físico-químicas do polímero e testes em máquinas injetoras tradicionais.

Em 2000, com a criação da empresa PHB Industrial S/A a planta piloto foi remodelada e adequada, operando com capacidade de 50 t /ano. A partir de 2001 tiveram início os estudos para o desenvolvimento de blendas e compósitos a partir do PHB e do seu copolímero PHB-HV. Com a conclusão da rota de produção através da planta piloto e a obtenção de um produto economicamente viável, está sendo implantada uma planta comercial de produção com capacidade de 2.000 t / ano. Segundo informação obtida no site da empresa, essa quantidade de polímero produzida será misturada com outros polímeros (“blendas”) e/ou misturadas com outros materiais, como cargas e reforços biodegradáveis, para a preparação de compósitos, visando a colocação no mercado de 5000 t /ano do bioplástico (FORMOLO et al., 2003; BIOCYCLE. PHB Industrial S.A. São Paulo, 2007).

Nonato, Mantelatto e Rossel (2001) fizeram um estudo sobre a produção integrada de plástico biodegradável, açúcar e etanol verificando que o PHB e seus copolímeros podem ser produzidos com muitas vantagens integrando sua produção com uma usina de açúcar de cana. No estado atual de desenvolvimento tecnológico, o bioprocessos para produção de PHB requer mais energia do que os processos para produção das resinas plásticas de origem petroquímicas. Entretanto, nesse modelo integrado de produção, os recursos, materiais e excedente de energia da indústria de açúcar da cana são utilizados, e que, de outra forma, seriam descartados ou vendidos a baixos preços. Nesse modelo integrado os resíduos da fabricação de PHB, diretamente ou após compostagem, podem retornar à plantação de cana, reduzindo a necessidade de fertilizantes nitrogenados e fosfatados. O dióxido de carbono (CO₂) liberado no processo, proveniente da cana de açúcar, também retorna à plantação pela fotossíntese. A produção em larga escala de PHB mostra uma grande oportunidade para expandir a indústria de açúcar. No caso da produção integrada, a quantidade de açúcar necessária para a produção de PHB representa uma baixa porcentagem da quantidade total de açúcar produzido pela usina, assegurando que a produção de PHB não afeta os estoques de açúcar, não apresentando, também, grande impacto nos preços do açúcar. Se o mercado de resinas biodegradáveis aumentar, é possível uma expansão da produção otimizando o consumo de energia na produção de PHB, pelo uso de folhagens e bagaço de cana como combustível. Assim, o polímero pode ser produzido a baixo custo considerando a disponibilidade de energia e de fonte de carbono barata.

As limitações de área para grandes plantações na Europa e Japão bem como os problemas causados pela incineração de resíduos sólidos impulsionaram o projeto desenvolvido por pesquisadores da Universidade do Hawaii (YU; DU, 2002): um novo processo de produção de PHAs a partir de resíduos de alimentação (restos, sobras de comida).

A conversão de resíduos alimentares em PHA é feita, em escala de laboratório, empregando-se dois biorreatores interligados por uma membrana. No primeiro biorreator, os resíduos alimentares são fermentados anaerobicamente produzindo ácidos orgânicos, como láctico, butírico, acético, propiônico. Esses ácidos passam através da membrana por difusão para o segundo biorreator, no qual a cultura da bactéria *Ralstonia eutropha* usa-os como fonte de carbono para síntese de PHA. A partir de diferentes ácidos a bactéria produz diferentes monômeros, originando polímeros com propriedades desejadas, o que pode ser obtido com o controle do perfil de ácidos na fermentação dos resíduos.

2.4 O POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB): BREVE HISTÓRICO

Em 1982, a ICI (Imperial Chemical Industries Ltd.), na Inglaterra, anunciou um programa de desenvolvimento de um novo tipo de poliéster termoplástico que era totalmente biodegradável e poderia ser processado por fusão em uma grande variedade de produtos de consumo incluindo plásticos, filmes e fibras. O polímero era fabricado por processo fermentativo envolvendo a produção do polímero dentro das células de bactérias (*Alcaligenes eutrophus*, atualmente *Waustersia eutropha*) que cresciam em alta densidade e continham aproximadamente 90% de seu peso seco como polímero (LENZ; MARCHESSAULT, 2005). Esse polímero comercializado com o nome comercial “Biopol” introduzido no mercado pela ICI/Zeneca era o copolímero PHB/V, 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato, sendo produzido, posteriormente também pela Monsanto. Além da biodegradabilidade, o polímero “Biopol” possuía propriedades químicas e físicas dos termoplásticos convencionais e poderia ser processado pelas técnicas convencionais de processamento de termoplásticos fundidos como extrusão, moldagem por injeção e por sopro (LIGGAT; BRIEN, 1996).

A presença de poliésteres em células bacterianas, a composição química destes e também o fato de que os mesmos se tratavam de polímeros foram relatados na literatura em 1926, embora para os químicos que trabalhavam com polímeros, para os bioquímicos e para os microbiologistas o fato de que bactéria poderia produzir poliésteres era desconhecido antes de 1958. Esses poliésteres naturais permaneceram desconhecidos pela comunidade científica por muito tempo porque seu descobridor, Maurice Lemoigne, então Diretor do Laboratório de Fermentação do Instituto Pasteur, em Lille, França, publicou seus resultados referindo-se a eles como lipídeos, não despertando o interesse de microbiologistas. Lemoigne e co-autores referiram-se aos seus estudos sobre o poli-3-hidroxibutirato, PHB, em 27 publicações de 1923 até 1951 e, em seu último trabalho, descobriram que células de *B. megaterium* podiam conter

cerca de 44% de sua massa seca, dependendo das condições de crescimento. Lemoigne foi o primeiro a descobrir um método analítico para quantificar PHB e ele mostrou que o PHB poderia ser moldado em filme como o então conhecido nitrato de celulose (LENZ; MARCHESSAULT, 2005).

Lemoigne publicou suas observações e interpretações enquanto Herman Staudinger na Universidade de Freiburg, Alemanha, estava sendo ridicularizado pelos químicos orgânicos na Europa por propor a existência de moléculas de alta massa molecular, ou polímeros, chamadas de macromoléculas. Em 1953, Staudinger recebeu o Prêmio Nobel de Química pelo seu trabalho em síntese polimérica e pela sua firme defesa do conceito de macromolécula.

A redescoberta do PHB ocorreu simultaneamente e foi publicada independentemente em 1957 por Wilkinson, na Escócia e, em 1958, por Stanier, nos Estados Unidos, ambos microbiologistas. Eles verificaram que grânulos de PHB na bactéria servem como reserva de alimento e de energia intracelular e que o polímero é produzido pela célula em resposta a uma limitação nutricional no ambiente a fim de evitar a “fome” se um elemento essencial faltar. As pesquisas sobre o metabolismo de síntese do PHB continuaram, envolvendo muitos pesquisadores e, em 1987, um mecanismo detalhado para a reação de polimerização, baseado na sugestão de Merrick's (1968) foi proposto por Ballard e colaboradores da ICI sendo, posteriormente, em 1992, aperfeiçoado por Doi e colaboradores do Instituto RIKEN no Japão (LENZ; MARCHESSAULT, 2005).

2.5 PHB, COPOLÍMEROS E BLENDS DE PHAs: PROPRIEDADES E ALGUMAS APLICAÇÕES

Os polímeros biodegradáveis, poliésteres naturais, que são produzidos por uma grande variedade de bactérias, como materiais de reserva intracelular, tem sido alvo de muita atenção para aplicações comerciais, vantajosamente produzidos por fontes renováveis. Esta classe de polímeros, os polihidroxialcanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos, também denominados biopolímeros ou bioplásticos, mostra uma grande variação em suas propriedades, isto é, de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero. Os poli(hidroxialcanoatos) mais conhecidos são poli(3-hidroxibutirato) (PHB), poli(3-hidroxivalerato)(PHV) e poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), apresentados na figura 2.

Figura 2 – Estrutura química dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs): a) poli(hidroxibutirato); b) poli(hidroxivalerato); c) poli(hidroxibutirato-co-valerato).

FONTE: Franchetti e Marconato (2006).

O poli(3-hidroxibutirato) é um poliéster que deriva quimicamente do ácido 3-hidroxibutírico (3-hidroxibutanóico) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$, enquanto que o poli(3-hidroxivalerato) deriva do ácido 3-hidroxivalérico (3-hidroxipentanóico) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) são polímeros acumulados por diversas bactérias na forma de grânulos intracelulares, podendo representar até 80% da massa seca celular. A função mais freqüente atribuída a esses grânulos é a reserva de carbono e energia e sua síntese normalmente ocorre quando há excesso de fonte de carbono disponível e limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células bacterianas como, por exemplo, N, P, Mg, Fe. Quando há limitação de carbono ou energia para as células PHAs podem ser utilizados para suprir essa necessidade.

Uma grande variedade de PHAs pode ser sintetizada por bactérias (já foram identificados cerca de noventa monômeros diferentes como constituintes de PHAs). A síntese e incorporação desses diferentes monômeros dependem do fornecimento de um substrato adequado que possa ser convertido no monômero, sendo necessário que a célula bacteriana contenha uma enzima denominada *PHA sintase* para a síntese da cadeia polimérica (LIMA et al., 2001).

Os PHAs além de serem produzidos a partir de fontes renováveis e serem completamente biodegradáveis são hidrofóbicos, superando outros polímeros biodegradáveis, até mais baratos, por sua resistência à umidade, ou seja, associa duas importantes características: biodegradabilidade e resistência à umidade, importantes na indústria

alimentícia e de produtos higiênicos. No desenvolvimento de aplicações do polímero outras características também precisam ser consideradas: propriedades mecânicas, temperatura de amolecimento e propriedades importantes para o processamento como estabilidade na fusão e taxa de cristalização. Segundo Koning (1995) os PHAs podem ser divididos em duas classes: PHAs de cadeia curta (scl-PHAs: short chain length), composto por unidades monoméricas contendo até 5 átomos de carbono, sendo o poli(3-hidroxibutirato) e seu copolímero poli(3-hidroxibutirato-*co*-3-hidroxivalerato) os mais conhecidos, e os PHAs de cadeia média (mcl-PHA: medium chain length), de mesmo potencial comercial que o PHB. Dentre todos os PHAs, o PHB é o mais frequentemente encontrado na natureza, sendo o PHA mais simples em relação à estrutura química.

Os polímeros, de uma forma geral, são constituídos de cadeias longas e podem existir no estado amorfo, caracterizado por um arranjo desordenado das moléculas, ou em estado cristalino, em que há uma ordenação tridimensional das mesmas, formando os cristalitos. A cristalização é o processo no qual uma fase sólida ordenada (cristalina) é produzida a partir de um líquido fundido (estrutura molecular altamente aleatória), por resfriamento. A fusão é o processo inverso, por aquecimento. A transição vítrea ocorre com polímeros amorfos ou não cristalizáveis, os quais, quando resfriados a partir de um líquido fundido, se tornam sólidos rígidos, porém com a estrutura molecular desordenada característica do estado líquido, podendo ser considerados líquidos congelados ou sólidos amorfos. Nos polímeros semicristalinos, como o PHB, as regiões cristalinas passam pelos processos de fusão e cristalização, enquanto as áreas não-cristalinas passam através da transição vítrea. As moléculas que estão virtualmente congeladas nas suas posições abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) começam a apresentar movimentos de rotação e translação em temperatura acima de T_g . O valor de T_g depende das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia: o aumento da massa molecular (MM) tende a aumentar a T_g e a presença de ligações cruzadas elevam o valor de T_g uma vez que estas restringem o movimento molecular (MANO, 2001; CALLISTER, 2002).

Devido aos elevados tamanhos moleculares, os polímeros não apresentam cristalinidade total e o nível de cristalinidade que um material alcança é chamado grau de cristalinidade (X_m), podendo ser expresso em percentual mássico ou volumétrico. A cristalização de polímeros envolve duas etapas: formação do núcleo, ou nucleação, e crescimento deste. A principal forma morfológica dos polímeros é a formação esferulítica na qual os esferulitos são formados a partir de cristalitos que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si por moléculas atadoras (participam de mais

de um cristalito). A velocidade de nucleação expressa o número de núcleos estáveis por unidade de tempo e depende da temperatura. Assim como a cristalização como um todo, a nucleação só ocorre entre as temperaturas de transição vítrea T_g e a de fusão T_m uma vez que acima de T_m não há nucleação, pois o movimento térmico é muito intenso, e abaixo de T_g não há mobilidade molecular para a nucleação e o crescimento dos núcleos. A velocidade de nucleação apresenta um ponto de máximo que é a temperatura de cristalização T_c (RABELLO, 2000).

O PHB é um termoplástico que possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno (PP) isotático. É um material parcialmente cristalino com alta temperatura de fusão e alto grau de cristalinidade. O PHB é duro e quebradiço. O grau de fragilidade depende do grau de cristalinidade, da temperatura de transição vítrea e da microestrutura. Esse polímero não contém nenhum resíduo de catalisador, como outros polímeros sintéticos, sendo perfeitamente isotático não contendo nenhuma ramificação, da mesma forma que o polietileno (PE). Portanto, durante o processamento esse polímero escoia facilmente. Ele não é solúvel em água, apresentando baixa permeabilidade a O_2 , H_2O e CO_2 , sendo totalmente biodegradável (GHAFAR, 2002).

Em relação aos estereoisômeros, os polímeros atáticos são difíceis de serem cristalizados, enquanto que os polímeros isotáticos e sindiotáticos cristalizam muito mais facilmente: a regularidade da geometria dos grupos laterais facilita o processo de “encaixe” das cadeias adjacentes (CALLISTER, 2002). Segundo Koning (1995), o PHB possui uma excepcional regularidade estereoquímica: as cadeias são lineares e todos os centros quirais possuem configuração estereoquímica-R, implicando que o mesmo seja totalmente isotático, o que o torna capaz de cristalizar com cristalinidade na faixa de 55-80%. A taxa total de cristalização do PHB puro é relativamente baixa comparada com a dos polímeros sintéticos comuns, mostrando um máximo da faixa de temperatura de 55-60 °C. A fração mássica cristalina (X_m) de amostras de PHB moldado é de cerca de 60%. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente 5 °C e a temperatura de fusão (T_m) de 175 °C, tendo propriedades, como mencionado, aproximadamente comparáveis às do polipropileno isotático, que possui X_m de 0,65, T_m de 174 °C e T_g de -15 °C.

A maior desvantagem do PHB (KONING, 1995) é sua baixa estabilidade térmica. Acima de 170 °C ocorrem variações na massa molecular e desprende-se um odor marcante de ácido crotônico (ácido 2-butenóico: $CH_3(CH)_2COOH$). Análises termogravimétricas mostraram degradação total (completa perda de massa) em um único degrau entre 225 °C e 300 °C correspondendo à conversão quantitativa do polímero em ácido crotônico, através de

reação de eliminação. Embora a velocidade de degradação do PHB seja considerável na sua temperatura de fusão e o processamento por fusão do PHB puro seja crítico, difícil, este não é impossível, desde que tanto a temperatura de fusão como o tempo de residência nessa temperatura sejam reduzidos. Uma estratégia possível para reduzir a degradação térmica é a adoção de perfil de temperatura invertido durante a extrusão: o polímero é primeiramente fundido em temperatura alta e depois conduzido ao molde através de zonas mais frias, embora, obviamente, o polímero não recristalizará antes de ser resfriado. Outra alternativa para aumentar a estabilidade térmica é a adição de plastificantes, que diminuem tanto a T_g como a T_m , aumentando a janela de processamento.

Os agentes nucleantes são utilizados como aditivos em polímeros pelo fato de aumentarem a nucleação e, conseqüentemente, o grau de cristalinidade do produto final (MANRICH, 2005). A cristalização de polímeros envolve basicamente duas etapas: formação do núcleo (nucleação) e crescimento deste, ocorrendo entre as temperaturas de T_g e T_m . A velocidade global de cristalização, que depende das velocidades de nucleação e crescimento, apresenta um ponto máximo correspondente à temperatura de cristalização (T_c). O número e tamanho dos esferulitos formados dependem da velocidade de nucleação: quanto maior a velocidade, maior o número de núcleos e menor o tamanho médio dos esferulitos. Na nucleação heterogênea, com a presença de agentes de nucleação, requer-se um menor nível de resfriamento do que na nucleação espontânea, tendo-se como conseqüências diretas o maior número de núcleos formados, a maior velocidade de cristalização, maior temperatura de cristalização e aumento do grau de cristalinidade (RABELLO, 2000).

De acordo com Koning (1995), para minimizar o tempo do ciclo durante o processo, a baixa densidade de nucleação do PHB pode ser bastante aumentada pela adição de agentes nucleantes, como nitreto de boro e cloreto de amônio. A adição de agente nucleante também melhora as propriedades mecânicas pela redução do tamanho médio dos esferulitos. Ainda segundo Koning (1995), o produto analisado por Holmes et al. (1988) era rígido e frágil, possuindo módulo de elasticidade tão alto como 3,5 GPa, resistência à tração de 40 MPa e deformação máxima tão baixa como 2%. Reduzindo-se os raios dos esferulitos com um agente nucleante a deformação máxima pode aumentar para cerca de 5%. O PHB moldado mostra um comportamento dúctil, mas guardado em temperatura ambiente um processo de envelhecimento prejudicial torna-o frágil.

Quental e Felisberti (2001) verificaram, através de ensaios de TGA (Análise Termogravimétrica), que a degradação térmica do PHB ocorre em único processo de perda de massa com início em 250 °C até 350 °C quando o material é totalmente volatilizado, sem

deixar resíduo, tanto em atmosfera de argônio como de ar sintético, mostrando que a degradação térmica do polímero ocorre sem qualquer participação do oxigênio atmosférico. Também foi verificado como o processamento do polímero influencia o comportamento térmico e morfológico dos cristais de PHB e que essa influência é causada principalmente pela degradação térmica do mesmo, devido à diminuição da massa molecular que tem início a partir da temperatura de fusão (167 °C, para o PHB não processado), estendendo-se até a formação de produtos voláteis em torno de 250 °C. Nas curvas de DSC, a degradação do PHB fica bem evidenciada quando o mesmo é processado em temperaturas bem acima da temperatura de sua fusão. Quando o PHB é processado a temperatura de 230 °C há uma significativa diminuição da T_m (153 °C) e há o surgimento de picos múltiplos em temperaturas inferiores à T_m do PHB não processado, devido à drástica queda na massa molecular decorrente da cisão das cadeias, uma vez que essa temperatura de processamento está muito próxima do início da perda de massa do polímero. Também foi verificado que quanto maior a temperatura de processamento do polímero, maiores são as mudanças na T_g do mesmo: 0 °C para o polímero não processado, -6 °C para o mesmo processado a 180 °C e -9 °C, para o mesmo processado a 230 °C. A partir de micrografias ópticas com luz polarizada observou-se que o PHB processado a 230 °C, com massa molecular menor do que o não processado ou processado a temperaturas inferiores a esta, tende a formar esferulitos maiores sugerindo que a viscosidade menor causa um aumento na taxa de crescimento dos mesmos.

Rosa, Penteado e Calil (1999) avaliaram as propriedades térmicas de PHB e PCL não processados e processados por moldagem por compressão a 205 °C para o PHB e, 95 °C para o PCL, nas mesmas condições de tempo e pressão. Os resultados de análise térmica mostraram que as temperaturas de fusão T_m dos dois polímeros, processados e não processados, não sofreram variação significativa: 68,5 °C para o PCL e 65,6 °C para o mesmo processado, e 179,9 °C para o PHB e 177,8 °C para o mesmo processado. A entalpia de fusão (ΔH_m) do PHB, no entanto, apresentou redução significativa de 104,9 J/g para o PHB e 86,2 J/g para o PHB processado, acarretando decréscimo no grau de cristalinidade do material (71,9% para o PHB e 58,1% para o mesmo processado). A degradação proveniente do processamento é capaz de alterar a cristalinidade do material, reduzindo a fração cristalina, ou seja, aumentando a fase amorfa. Segundo os autores, essas mudanças estruturais podem aumentar a elasticidade e a flexibilidade e diminuir a densidade, dureza, resistências mecânica e térmica.

Os PHAs tem atraído muita atenção nos últimos anos como possíveis substitutos dos polímeros convencionais, apresentando possibilidade de aplicações nas áreas médica e

agrícola por serem polímeros biocompatíveis e biodegradáveis. Um grande número de PHAs com cadeias laterais de diferentes comprimentos e tipos tem sido produzidos empregando-se microrganismos e substratos apropriados. Embora PHAs com propriedades físicas que abranjam desde sólidos rígidos até borrachas macias tem sido obtidos por fermentação, para muitos deles a aplicação ainda é difícil porque o rendimento em polímero é geralmente muito baixo. Os custos de produção dos mesmos, portanto, ainda são muito altos em comparação aos polímeros de origem petroquímica (SCANDOLA, 1995; OLIVEIRA et al., 2007).

Apenas fermentações submersas tem sido utilizadas para produção de PHAs e, nesses processos, cerca de 40% dos custos de produção são relativos às matérias-primas empregadas e outros 40%, às etapas de recuperação do produto final. A fermentação em estado sólido (solid-state fermentation, SSF) é uma alternativa para a produção de PHAs pois geralmente requer baixos investimentos e permite o uso de resíduos agroindustriais como meio de cultura, empregando, portanto, matérias-primas de baixo custo. Além disso, dependendo da aplicação final do polímero, processos com altas produtividades possibilitam a eliminação das etapas finais do processo, podendo ser processados diretamente os sólidos fermentados contendo os PHAs. A SSF representa, portanto, uma alternativa com alto potencial de reduzir os custos da fabricação de PHA (OLIVEIRA et al., 2007).

Oliveira et al. (2007) utilizaram vários métodos para caracterizar a estrutura química, as propriedades térmicas e a morfologia cristalina de amostras de PHB produzido em SSF, pela bactéria *Cupriavidus necator* (anteriormente conhecida como *Ralstonia eutropha*) empregando como matéria-prima torta de soja ou torta de soja suplementada com 25%, em massa, de melaço de cana. Comparando-se o PHB produzido em meio à base de soja (PHBsoy), o PHB produzido em meio à base de soja suplementado com melaço (PHBs/m) e o PHB obtido comercialmente (Biocycle, Serrana/SP, Brasil), produzido por fermentação submersa, concluiu-se que os três possuem estruturas químicas praticamente idênticas. Os biopolímeros obtidos por SSF, independentemente do meio de cultura, são materiais semi-cristalinos, da mesma forma que o PHB obtido comercialmente. As propriedades térmicas foram obtidas por DSC, aquecidas e resfriadas duas vezes na faixa de -25 °C até 190 °C a uma taxa de 10 °C/min, obtendo-se T_g, T_m, temperatura de cristalização no aquecimento (Thc), temperatura de cristalização no resfriamento (Tcc, obtida no segundo resfriamento) e o grau de cristalinidade (X_m, calculado a partir de ΔH_m). A massa molecular (M_n) foi obtido por GPC (Gel permeation chromatography). Os dados estão na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades térmicas e massa molecular numérica média (Mn) para amostras de PHB

Amostra	Tg(°C)	Thc(°C)	Tm(°C)	Tcc(°C)	ΔH_m (J/g)	Xm(%)	Mn(mol/g)
PHB soy	-0,3	43,5	170,4	92,3	66,9	46	348800
PHBs/m	-0,2	42,9	169,5	86,6	65,6	45	356400
PHBcomercial	1,1	47,9	173,0	92,6	77,6	53	266600

FONTE: Oliveira et al. (2007)

Verificou-se que o SSF forneceu um biopolímero praticamente idêntico ao comercial, obtido por fermentação submersa. As únicas diferenças foram a massa molecular mais alta e o grau de cristalinidade menor do polímero obtido por SSF em relação ao comercial. A menor cristalinidade está associada às massas molares mais altas, já que polímeros com altas massas molares geralmente cristalizam mais lentamente. Esses dois aspectos representam vantagens para o processo de produção SSF, uma vez que essas propriedades contribuem para ampliar a faixa de aplicações para o PHB produzido desta forma, confirmando que o processo de produção de PHB por SSF representa uma alternativa interessante para a produção de PHB Oliveira et al. (2007).

Comonômeros como 3-HV e 4-Hidroxibutirato (4-HB) foram incorporados nas cadeias de PHB pela adição de nutrientes específicos ao meio de cultura das bactérias. Copolímeros contendo entre 5 e 20 mol% de HV constituíam a maior parte do Biopol comercial (Zeneca Bioprodutos), que possuía estabilidade térmica e características mecânicas superiores ao PHB puro (Koning, 1995). Para toda a gama de copolímeros de PHB-HV as cristalinidades são similares. A Tm do PHB é consideravelmente reduzida quando unidades de HV são incorporadas ao polímero, enquanto que a estabilidade térmica do mesmo não é afetada, tornando o processamento do copolímero menos crítico uma vez que o ponto de fusão mais baixo aumenta a janela de processamento do polímero. A taxa de cristalização do copolímero é bem mais lenta devido a uma queda no calor de fusão do PHB pela introdução de unidades de HV, correspondendo a um decréscimo na nucleação e na velocidade de crescimento dos cristais. A baixa taxa de cristalização do copolímero, no entanto, é a sua maior desvantagem, uma vez que o mesmo necessita de ciclos de processamento mais longos. Em relação às propriedades mecânicas o módulo de elasticidade e a resistência à tração diminuem com o aumento do conteúdo de HV, enquanto que a deformação na ruptura aumenta (Koning, 1995).

Segundo Scandola (1995) apenas o PHB e uma gama de copolímeros randômicos de 3-HB-3-HV são comercialmente possíveis em quantidades suficientes para permitir aplicações práticas de poliésteres bacterianos. O PHB é um polímero estereoregular, parcialmente cristalino, composto por uma fase amorfa de T_g de 4 °C e uma fração cristalina que funde em T_m de 174 °C, sendo suas maiores desvantagens a baixa estabilidade térmica, apresentando uma drástica redução da massa molecular em temperatura pouco superior à T_m , e sua excessiva fragilidade.

Scandola (1995) comparou os resultados de vários trabalhos sobre blendas de PHB, obtidas por misturas fundidas. Misturas de polímeros, ou blendas, são comuns na área de polímeros para melhorar as propriedades físicas não satisfatórias de polímeros existentes e blendas foram feitas com PHB ultimamente. As técnicas mais comuns para misturar polímeros são misturar os componentes poliméricos diretamente no estado fundido, método que tende a simular as condições de processos industriais, ou preparação de um filme com um solvente comum aos polímeros que serão misturados, sendo um método laboratorial que, em alguns casos induz a formação de filmes com superfícies de diferentes composições e morfologias, ou seja, filmes heterogêneos, com duas faces diferentes. Todas as blendas analisadas neste trabalho foram obtidas por misturas por fusão, apresentando diferentes características em relação à miscibilidade, dependendo da natureza do segundo componente incorporado às mesmas, das suas composições e da história térmica. As misturas foram analisadas por DSC (“Differential Scanning Calorimeter” ou Calorimetria Diferencial por Varredura) a 20 °C/min na faixa de -80 °C a +220 °C, e por DMTA (“Dynamic Mechanical Thermal Analysis” ou Análise Térmica Dinâmico-Mecânica).

Foram preparadas blendas de PHB com vários derivados de celulose e com outros polímeros. As blendas com ésteres de celulose (CEs) são miscíveis na fusão em todas as proporções. Imediatamente após atingir a temperatura ambiente, todas as blendas são opticamente claras mas aquelas ricas em PHB guardadas a temperatura ambiente tornam-se opacas devido à cristalização parcial do PHB. A T_g é dependente da composição das blendas em blendas miscíveis, sendo superiores à temperatura ambiente para as composições de 0 a 50% de PHB, implicando que em temperatura ambiente as mesmas são misturas vítreas homogêneas estáveis. Quando o conteúdo de PHB aumenta acima de 50-60%, a T_g da blenda cai para valores abaixo da temperatura ambiente e em temperatura ambiente o PHB cristaliza parcialmente, sendo que a taxa de cristalização do PHB nas blendas é muito mais baixa do que quando está puro devido à presença de macromoléculas de CEs intimamente misturadas ao mesmo.

As blendas de PHB com poli(epicloridrina) (PEC), uma borracha de baixa Tg, é outro exemplo de sistema binário completamente miscível uma vez que após resfriamento a partir da fusão as blendas mostraram uma única Tg intermediária aos valores de Tg dos componentes puros que muda regularmente com a composição. Como os sistemas PHB-PEC têm Tg abaixo da temperatura ambiente para todas as composições, o PHB cristaliza parcialmente a temperatura ambiente em todas as blendas. A Tm do PHB diminui com o aumento do conteúdo de PEC, embora os valores de ΔH_m mudam linearmente com a composição, indicando que as frações de PHB que cristalizam nas blendas são constantes e iguais à fração do polímero puro, sendo obtido grau de cristalização de 58% para o PHB puro.

As blendas de PHB com poli(ciclohexil metacrilato)(PCHMA) mostraram um comportamento típico de sistemas imiscíveis: em todas as composições as blendas exibiram duas Tgs invariáveis e idênticas às dos componentes puros, indicando que essas blendas são constituídas de duas fases puras independentes. Nas análises de DSC e de DMTA a taxa de cristalização do PHB nas blendas não foi afetada pela presença do outro componente. Blendas de PHB com poli(metilmetacrilato) (PMMA) apresentam miscibilidade parcial, ou seja, dependendo da composição as blendas são homogêneas (sistema com uma única fase) ou heterogênea (sistema multi-fases). Com conteúdo de PHB na faixa de 0-20% as blendas são misturas homogêneas, mostrando uma única Tg que diminui gradualmente com o aumento do conteúdo de PHB, enquanto que a mistura com 20% de PHB representa a solubilidade limite de PHB em PMMA. Acima de 20% de PHB a quantidade excedente de PHB acima do limite de solubilidade separa-se como uma fase pura de PHB, e, nessa situação, a blenda apresenta duas Tgs invariáveis, uma correspondendo à da mistura no limite de solubilidade, e outra do PHB puro.

Blendas totalmente imiscíveis são obtidas de PHB e etilcelulose (Etc): em temperaturas abaixo da temperatura ambiente o PHB cristaliza quantitativamente em blendas com baixos teores do mesmo, mostrando que PHB e Etc não se misturam. A partir da segunda curva de resfriamento após a fusão obtida do DSC para a blenda contendo 30% de PHB, são observadas claramente as transições características dos dois componentes puros: PHB mostra a transição vítrea (mudança da linha de base por volta de 0 °C), exoterma de cristalização e endoterma de fusão, enquanto que a mudança da linha de base localizada entre os fenômenos exo- e endotérmicos indica a transição vítrea do Etc (por volta de 130 °C) (SCANDOLA, 1995).

A miscibilidade, a morfologia e a biodegradabilidade da blenda binária de PHB (Mn = 300 000) com PLA atático (Mn = 9000) foram estudadas através de DSC, microscopia ótica,

microscopia eletrônica de varredura, e hidrólise com e sem enzima por Doi e Koyama (1995). Por DSC foi observado que a blenda tem uma única Tg para todas as proporções dos dois componentes. Os esferulitos do PHB preencheram todo o volume dos filmes das blends, indicando a inclusão do outro componente amorfo entre os esferulitos e que a taxa de crescimento dos esferulitos decresceu com o aumento do conteúdo do PLA. Os resultados indicaram que a blenda formada é miscível nos estados fundido e não cristalino. Através de ensaios com a enzima poli(hidroxibutirato) depolimerase bacteriana observou-se que a cisão hidrolítica das cadeias do polímero PHB foi acelerada pela mistura deste com o outro polímero na blenda, embora a velocidade da hidrólise enzimática tenha sido muito maior do que a da hidrólise não enzimática.

Ramsay et al. (1993) preparam blends de amido granulado e P(HB-co-HV) com 19,1 mol% HV, a 160 °C e, com essas, foram preparados corpos de prova por compressão para ensaios mecânicos. Foram determinadas a tensão de escoamento (σ_m), o alongamento no escoamento (ϵ_m), a resistência à ruptura (LRT), o alongamento na ruptura (AL) e módulo de Young (E). Essas propriedades foram comparadas com as do polietileno de alta densidade, conforme a tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas para polietileno de alta densidade e blends de blends de P(HB-co-HV, contendo 19,1 mol% de HV) e amido granulado

Composição	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	LRT (MPa)	AL (%)	E (MPa)
Polietileno	$24,9 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$	$35,4 \pm 3,4$	759 ± 65	1004 ± 37
P(HB-co-HV)- amido					
50:50	$12,5 \pm 1,2$	$0,7 \pm 0,1$	$7,7 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,2$	2498 ± 120
75:25	$17,5 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,0$	$8,6 \pm 2,6$	$5,1 \pm 1,0$	2132 ± 36
100:0	$24,4 \pm 2,5$	$5,9 \pm 1,0$	$17,7 \pm 3,9$	25 ± 8	1525 ± 114

FONTE: Ramsay et al. (1993)

Segundo os autores, as propriedades mecânicas foram comparáveis às do polietileno de alta densidade, exceto o Módulo de Young que foi mais alto e o alongamento na ruptura que foi consideravelmente menor. Embora a adição do amido ao P(HB-co-HV) tenha resultado em diferenças significativas de propriedades em relação ao polietileno, mesmo com 50% de amido o material exibiu propriedades de termoplásticos aproveitáveis, além de que a adição do amido ao copolímero reduz significativamente seu custo. Esses materiais são suspensões de partículas rígidas nas matrizes poliméricas, ou compósitos. Amidos com superfícies alteradas podem aderir mais fortemente ao P(HB-co-HV), aumentando a

resistência dos compósitos, enquanto plastificantes podem aumentar a flexibilidade do mesmo.

O objetivo do estudo de Rosa et al. (2007) foi avaliar as propriedades das blendas de PHB/PEBD (Polietileno de baixa densidade) com a adição de cera de polietileno oxidado (CPO) e estearato de manganês (EMn), bem como a sua biodegradação após terem sido submetidas aos envelhecimentos natural e térmico. As blendas foram preparadas em duas etapas: foram adicionados 5% de CPO e 2,5% de EMn ao PEBD e misturados em um homogeneizador. A seguir, a mistura foi extrudada e granulada em uma extrusora mono-rosca. Blendas de PHB contendo 0, 25, 50, 75 e 100 %, em massa, de PEBD(CPO5/EMn2,5) foram preparadas com o uso de uma extrusora mono-rosca e os corpos-de-prova utilizados no ensaio de resistência à tração foram injetados. A incorporação do PEBD(CPO5/EMn2,5) ao PHB promoveu a redução da resistência à tração na ruptura e essa redução foi proporcional à quantidade de PEBD(CPO5/EMn2,5) adicionada à blenda, indicando uma possível compatibilidade entre os polímeros nessa propriedade (cerca de 29MPa para o PHB puro até cerca de 9 MPa para a mistura 25/75 PHB/ PEBD(CPO5/EMn2,5)). Quanto ao alongamento, a incorporação do PEBD(CPO5/EMn2,5) aumentou significativamente essa propriedade, principalmente na blenda contendo 75 % de PEBD(CPO5/EMn2,5) (cerca de 2% para o PHB puro até cerca de 30% para essa blenda), conferindo à blenda o comportamento característico do PEBD(CPO5/EMn2,5) já que o PHB apresenta comportamento frágil do polímero biodegradável. Quanto ao módulo de elasticidade, as blendas contendo maiores teores de PHB apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade (cerca de 8000 MPa para o PHB até cerca de 1000 MPa para a mistura 25/75 PHB/ PEBD(CPO5/EMn2,5)), devido à maior rigidez do PHB quando comparado ao PEBD(CPO5/EMn2,5). Também foi encontrado valor semelhante do módulo de elasticidade para o PHB na literatura. Por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) concluiu-se que os polímeros são imiscíveis, com a existência de um sistema bifásico, apresentando fraca adesão interfacial entre o PHB e o PEBD.

Rosa et al. (2002) procuraram relacionar as diferenças na biodegradação dos polímeros com os diferentes valores de cristalinidade e diferentes estruturas químicas dos mesmos. Para isso, avaliaram a biodegradação, em solo compostado, através de técnica de biodegradação aeróbica, e determinaram a temperatura de fusão e a cristalinidade, por DSC, de três polímeros biodegradáveis: o PHB, o PHB-V, e o PCL. Tanto o PHB (MM = 250 000 g/mol) como o PHB-V (MM = 150 000 g/mol, com 5,5% em massa de HV) eram da safra 98/99, lotes 21 e 54, respectivamente, fornecidos pela Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo). As T_m e as cristalinidades do PHB, PCL e

PHB-V eram, respectivamente, 179,9 °C e 71,9%, 68,5 °C e 58,9%, 152 °C e 39,8%. O trabalho mostrou que o PHB foi o polímero que sofreu maior biodegradação, seguido do PHB-V e PCL, embora os dois últimos apresentaram esse processo bem mais reduzido, provavelmente devido à estrutura ramificada de ambos, apesar do PHB apresentar maior grau de cristalinidade do que os demais.

Zinn, Witholt e Egli (2001) apresentaram um trabalho de revisão a fim de despertar o interesse de pesquisadores sobre as aplicações dos PHAs na medicina. Uma alta biocompatibilidade é essencial para um objeto ser incorporado em seres humanos e mamíferos e novos materiais são necessários porque alguns tradicionais, como o silicone, são suspeitos de causar efeitos malignos e câncer. Análises mostraram que o PHB é biocompatível, uma vez que o ácido R-3-hidroxibutírico é um constituinte normal do sangue em concentrações entre 0,3 e 1,3 mM sendo, também, encontrado em membranas de células eucarióticas. O PHB apresenta uma baixa taxa de degradação no corpo em comparação a de outros copolímeros devido à sua alta cristalinidade de 60-90%, dificultando a degradação enzimática. Os estudos nessa área, portanto, estão mais focados para o copolímero P(HB-co-HV) que possui menor cristalinidade. No sentido de se obter propriedades melhores, estão sendo estudadas blendas de PHAs, a fim de se modificar a cristalinidade, a taxa de cristalização e também as propriedades mecânicas destes. Uma mistura de 40-60% de PCL em PHB tem melhores propriedades mecânicas do que o P(HB-co-HV). Blendas de PHB e propionato de celulose são completamente miscíveis apresentando uma única Tg, uma redução da Tm em relação à do PHB e redução na taxa de crescimento dos esferulitos do componente PHB, além de uma melhora na resistência à tração em relação ao PHB puro. Ainda devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, microesferas de PHAs podem ser utilizadas para liberação controlada de medicamentos no organismo, além de material para enxertos, implantes em ossos, suturas, tecidos, pele.

Asrar et al. (2002) estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de copoliésteres de 3-hidroxibutirato (HB) e 3-hidroxihexanoato (3HHx) com fração molar de 3HHx variando de 2,5 a 35 mol% e massa molecular média na faixa de $1,15 \times 10^5$ até $6,65 \times 10^5$, produzidos por fermentação utilizando *Aeromonas hydrophila* e uma cepa recombinante de *Pseudomonas putida* GPP104. As propriedades térmicas foram afetadas pela incorporação de 3HHx no polímero. Os termogramas obtidos por DSC de todos os copolímeros estudados apresentaram a presença de duas endotermas distintas, atribuídas a polimorfismo. A presença de múltiplas endotermas pode ser tanto devido à heterogeneidade na composição (várias formas cristalinas) ou simplesmente devido à recristalização durante o aquecimento no DSC, onde as cadeias do

copolímero têm tempo suficiente para rearranjar-se em um empacotamento cristalino melhor. Como a história térmica do material afeta o comportamento na fusão de vários polímeros semicristalinos, para eliminar o efeito devido a diferenças na história térmica de cada amostra, decidiu-se tratar termicamente os polímeros a 75 °C por 30 minutos antes de analisá-los por DSC. Os dois picos de T_m continuaram presentes em todos os copolímeros analisados e os valores de T_m dos picos apresentaram redução com o aumento do conteúdo de 3HHx, assim como a cristalinidade, medida pela ΔH_m , também diminuiu com o aumento do conteúdo de 3HHx no copolímero e o tempo de cristalização aumentou. Os termogramas obtidos a partir de análises de TGA, determinados a 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio mostraram que a temperatura na qual a perda de massa inicia aumentou com o aumento da quantidade de 3HHx no copolímero (observando-se o gráfico, nota-se aumento de cerca de 220 °C para 2,5 % de 3HHx até cerca de 250 °C para 9,5% de 3HHx), aumentando a estabilidade térmica dos copolímeros. O efeito do conteúdo de 3HHx sobre as propriedades mecânicas dos copolímeros foi estudado em filmes obtidos por fusão do material, observando-se que a incorporação de unidades de 3HHx no PHB aumentou o alongamento na ruptura (ϵ), reduziu o módulo de elasticidade (E) e a resistência à tração (LRT). Os resultados para algumas amostras estão na tabela 2.5. Para copolímeros com altas concentrações de 3HHx os erros nas medidas foram muito grandes porque a presença de defeitos ou impurezas em um material dúctil conduz a grandes diferenças entre as amostras.

Tabela 2.5 - Entalpia de fusão (ΔH_m) e resultados de ensaios mecânicos de tração em função do conteúdo de 3HHx nos copolímeros Poli(3HB-co-3HHx)

Conteúdo de 3HHx (mol %)	ΔH_m (J/g)	AL (%)	LRT (MPa)	E(GPa)
2,5	66,7	6,7	25,7	631,3
4,6	66,9	6,5	22,9	599,9
5,4	54,7	17,6	23,9	493,7
6,3	54,4	24,0	17,9	342,6
7,0	49,9	23,6	17,3	288,9
8,5	35,6	34,3	15,6	232,3
9,5	37,8	43,0	8,8	155,3

FONTE: Asrar et al. (2002)

Terpoliésteres contendo 3-hidroxibutirato (3HB), 4-hidroxibutirato (4HB) e 3-hidroxihexanoato (3HHx), representado por P(3HB-co-4HB-co-3HHx), foram produzidos por *Aeromonas hydrophila* 4AK4 recombinante, em meios de cultura apropriados. A massa molecular média do terpoliéster foi de $4,4 \times 10^5$ a $5,5 \times 10^5$ mol/g, dependendo da composição

do mesmo, sendo bem maior do que a massa molecular do copolímero composto de 3HB e 12 mol% de 3HHx produzido pela cepa selvagem do mesmo microrganismo ($MM = 2,2 \times 10^5$ mol/g). As propriedades térmicas e mecânicas do terpoliéster determinadas foram melhores do que as do homopolímero PHB e do seus copolímeros P(3HB-co-7mo%4HB) e P(3HB-co-12mol%3HHx), entretanto, as propriedades físicas do terpoliéster mudaram com a variação da composição monomérica do mesmo. As transições térmicas do terpoliéster foram caracterizadas por DSC com aquecimento na faixa de temperatura de -70 a 170 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio, sendo as propriedades analisadas no segundo aquecimento. A Tg foi determinada como o ponto médio da mudança da capacidade térmica enquanto que a Tm foi determinada no pico da endoterma. Na presença de múltiplos picos endotérmicos a Tm foi determinada como o máximo pico de temperatura. A análise termogravimétrica foi determinada com aquecimento de 10°/min em atmosfera de nitrogênio até 500 °C. As propriedades mecânicas foram determinadas em filmes obtidos for fusão do material. A tabela 2.6 mostra as propriedades térmicas e mecânicas obtidas para as diferentes composições (XIE; CHEN, 2007).

Tabela 2.6 - Tg, Tm e Td_(5%) (temperatura determinada por TGA para perda de 5% da massa) e resultados de ensaios de tração em função da porcentagem molar dos monômeros nos materiais

PHA (mol%)			Td _(5%) (°C)	Tg(°C)	Tm(°C)	E(MPa)	AL(%)	LRT(MPa)
3HB	4HB	3HHx						
100	0	0	235	5,4	165	1510	4,45	18,5
93	7	0	243	-6,7	114	480	48,2	11,5
88	0	12	239	-1,8	94	135	108	4,5
73,7	4,3	22	253	-9,3	-	3,8	504	0,62
73,9	6,6	19,5	250	-7,6	-	10	364	1
73,8	7,6	18,6	245	-11,7	-	2,85	143	0,34
73,9	8,5	17,6	249	-9,2	-	2,49	110	0,21

FONTE: Xie e Chen (2007)

Não foi observado pico de fusão em todos os terpoliésteres, indicando a natureza amorfa deste comparando-se com a natureza cristalina do PHB e seus copolímeros, sugerindo que a dispersão de unidades de 4HB e 3HHx dentro das unidades de HB prejudica muito o processo de cristalização do 3HB o que é confirmado pelas variações em Tm. Os terpoliéstres apresentaram Tg mais baixa, maiores estabilidade térmica e flexibilidade em comparação ao

homo- e copoliésteres do PBH, P(3HB-*co*-7mol%4HB) ou P(3HB-*co*-12mol%HHx) (XIE; CHEN, 2007).

Vogelsanger et al. (2003) prepararam filmes de blendas de PHB/PCL nas proporções 0/100, 20/80, 50/50, 80/20, 100/0 m/m por evaporação do solvente clorofórmio. Através de ensaios de MDSC observou-se que houve um decréscimo de T_c do PHB com o aumento da concentração de PCL nas blendas, sendo que para concentrações de PCL acima de 50% a T_c do PHB não foi detectada. Os valores de T_c do PCL e de ΔH_c (entalpias de cristalização) de ambos os polímeros não sofreram alteração em função da composição. Os valores de T_g obtidos foram 2 °C e -67 °C para o PHB e PCL, respectivamente. As temperaturas de transição vítrea tanto do PHB como do PCL permaneceram na mesma ordem de grandeza para todas as composições estudadas, sugerindo que os polímeros são imiscíveis na fase amorfa. A T_m dos polímeros puros foi de 168 °C e 55 °C para o PHB e para o PCL, respectivamente. A T_m do PCL permaneceu constante enquanto que a T_m do PHB decresceu com o aumento de PCL nas blendas, sugerindo que a composição da blenda influencia na cristalização do PHB. Para os polímeros puros foi obtido X_m igual a 51% para o PHB e 45% para o PCL. Nas blendas, o X_m do PCL tende a diminuir com o aumento do conteúdo do mesmo, enquanto que o X_m do PHB permanece constante. Foram também realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura observando-se que a morfologia variou significativamente em função da composição das blendas: as blendas com maior conteúdo de um determinado polímero apresentaram morfologia similar à do polímero presente em maior concentração. A microscopia óptica com luz polarizada mostrou a presença de esferulitos dos dois polímeros, que se separam em duas fases distintas, concordando com os resultados da análise térmica.

2.6 COMPÓSITOS DE PHAs e PHAs ADITIVADOS: PROPRIEDADES E ALGUMAS APLICAÇÕES

As boas perspectivas dos compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais, segundo Bhardwaj et al. (2006), provém das propriedades dessas fibras, como, capacidades de renovação e de biodegradação, baixo custo, baixa densidade, propriedades mecânicas satisfatórias e absorção de CO₂ da atmosfera. Fibras naturais estão sendo vistas como uma alternativa “amigável” e econômica à fibra de vidro e compósitos reforçados com as mesmas estão progredindo em muitas áreas de aplicações como automobilística, embalagem e habitacional. Esses compósitos com matrizes de poliolefinas convencionais como

polipropileno (PP) e polietileno (PE) já foram muito estudados. Entretanto, a não biodegradabilidade dos polímeros citados e a escassez de petróleo tem impulsionado a pesquisa e desenvolvimento na área de biopolímeros e suas aplicações. Há um grande interesse em desenvolver biocompósitos “verdes”, ambientalmente não agressivos, de fibras provenientes de plantas e de bioplásticos derivados da agricultura devido à origem renovável e à biodegradabilidade dos mesmos. Os PHAs, portanto, são muito promissores como novos materiais devido à sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e biocompatibilidade. Copolímeros baseados em PHB estão sendo desenvolvidos para superar as deficiências do mesmo, como, por exemplo, o PHBV, que apresenta ponto de fusão mais baixo e maior flexibilidade em relação ao homopolímero PHB. Como já foi citado, o ponto de fusão mais baixo do PHBV melhora a estabilidade na fusão e amplia a janela de processamento do polímero. A quantidade de hidroxivalerato (HV) contida no copolímero PHBV influencia fortemente as propriedades do mesmo como a cristalinidade, ponto de fusão e velocidade de cristalização.

Compósitos “verdes” foram preparados pelos autores citados a partir de poliéster bacteriano PHBV e fibras de celulose recicladas (RCF – recycled cellulose fibers). Várias composições (15%, 30% e 40%) em massa de fibras foram incorporadas na matriz de PHBV. O polímero (nome comercial Biopol – Zeneca Bio Products) foi obtido da Biomer, Alemanha, e a RCF (nome comercial CreaMix), da CreaFill Fibers Corp. A RCF é uma mistura de fibras recuperadas a partir de jornais, revistas ou papel “kraft”. Os corpos de prova foram feitos pelos processos de extrusão e injeção, em temperatura muito próxima da temperatura de fusão do copolímero para melhorar a estabilidade do mesmo na fusão. O emprego de baixa temperatura e tempo de ciclo curto no processamento contribuíram para evitar a degradação das fibras celulósicas. Foi investigado o efeito da quantidade de fibra no compósito em relação às propriedades térmicas e mecânicas do polímero.

No trabalho citado, a partir das análises de DSC, foram obtidos valores de Tg de 0,3 °C para o PHBV puro, 1,9 °C para PHBV/15%RCF, 2,6 °C para PHBV/30%RCF e 2,7 °C para PHBV/40%RCF, ou seja, Tg aumentou com o aumento de RCF na matriz polimérica, possivelmente devido ao impedimento causado pela estrutura rígida da RCF à mobilidade das cadeias poliméricas no PHBV. A Tm do PHBV aumentou de 157,3 para 162,4 °C com adição de 15% de RCF. A nucleação e o crescimento dos cristais no PHBV é muito mais lenta do que no PHB. A superfície da fibra reduziu o tamanho crítico dos núcleos necessários para a formação de núcleos estáveis no PHBV e esse decréscimo no tamanho dos núcleos teve um efeito mais notável no PHBV com baixa carga de fibra. Os compósitos de PHBV com 30 e

40% de RCF apresentaram dois picos de T_m . O valor mais baixo de T_m (143,5 °C para PHBV/30%RCF e 141,3 para PHBV/40%RCF), segundo os autores, provavelmente é devido à fusão dos cristais mais finos e instáveis formados devido à distribuição heterogênea dos cristais e à camada não uniforme de cristais formada no PHBV devido ao impedimento das fibras, enquanto que o valor mais alto de T_m representa o verdadeiro ponto de fusão do PHBV, ou seja, cerca de 155 °C. A temperatura de cristalização T_c , obtida na curva de resfriamento do DSC, do PHBV aumentou levemente com 15% de RCF (112,8 °C para o PHBV e 114 °C para o compósito), porém diminuiu consideravelmente com 30 e 40% de RCF, provavelmente devido ao confinamento das cadeias poliméricas causado pela grande quantidade de fibras levando a uma difusão e migração das cadeias poliméricas à superfície dos núcleos mais lenta. Houve também um decréscimo considerável na entalpia de fusão (ΔH_m) nos compósitos com 30 e 40% de RCF, provavelmente devido à redução no volume livre do polímero causado pela grande quantidade de fibra, que pode ter levado ao crescimento limitado de esferulitos do PHBV. As curvas de TGA mostram que tanto o PHBV como seus compósitos sofrem degradação térmica maciça acima de 250 °C, uma vez que o PHBV é termicamente instável. As reações de quebra das cadeias reduzem a massa molecular e resultam na formação de produtos ácidos voláteis como o ácido crotônico que, por sua vez, supõe-se que cause hidrólise da celulose da RCF. As curvas mostram que não há degradação térmica adicional do PHBV com a incorporação da RCF, ocorrendo formação de maiores quantidades de resíduo na degradação dos compósitos com maior quantidade de RCF, devido à quantidade de cinzas presente na carga. Em relação aos ensaios de HDT (“Heat Deflection Temperature”), esse parâmetro aumentou após a incorporação de RCF ao PHBV, subindo de 105 °C para o PHBV puro até 116, 127 e 131 °C com adição de 15, 30 e 40% de RCF, respectivamente.

Bhardwaj et al. (2006) verificaram, ainda, através de ensaios mecânicos, que o comportamento tensão-deformação dos compósitos de PHBV mostrou que houve uma mudança da natureza flexível e resistente do PHBV para um comportamento rígido e frágil dos compósitos. O módulo de elasticidade do compósito com 40% de RCF aumentou em 220%, ou seja, de 1,0 GPa para o PHBV puro para 3,2 GPa para esse compósito. A resistência à tração dos compósitos primeiramente decresceu de 26 MPa para o PHBV puro para 19 MPa com adição de 15% de RCF, enquanto que para os compósitos com 30 e 40% de RCF houve um aumento com o aumento do teor de fibra (LRT de 21 MPa para 70%PHBV/30%RCF, e de 24 MPa para 60%PHBV/40%RCF). Com baixo volume de fibra a matriz polimérica não está reprimida, ocorrendo grande deformação com baixa tensão e, quando o volume de fibra está

acima de um valor crítico, a matriz está reprimida, resultando em deformação mais baixa em altas tensões. Segundo os autores, as propriedades mecânicas de um compósito reforçado com fibra curta dependem de vários fatores como o volume e a proporção da fibra, a adesão fibra-matriz e a orientação da fibra. A resistência à tração é mais dependente da matriz e da compatibilidade entre a fibra e a matriz, enquanto o módulo de elasticidade é mais influenciado pela impregnação da fibra e pela proporção da mesma. Os autores concluíram, portanto, que os compósitos biodegradáveis reforçados PHBV-RCFAs podem ser uma alternativa sustentável aos materiais baseados em termoplásticos convencionais além de que o emprego de fibras em compósitos a base de PHBV podem reduzir a quantidade da resina PHBV, de elevado custo, nos mesmos (BHARWAJ, 2006).

Caraschi, Ramos e Leão (2002) prepararam e avaliaram compósitos poliméricos a partir do plástico biodegradável polihidroxibutirato (PHB), fornecido pela Copersucar de Piracicaba, Brasil, com e sem reforço de farinha de madeira nas proporções de 10% a 40% em massa, pelo processo de extrusão e moldagem por injeção. As amostras foram avaliadas quanto à estabilidade dimensional, à absorção de água, à resistência química e à degradação natural em cinco diferentes situações ambientais, por diversos períodos de tempo. Os resultados obtidos indicaram que todas as amostras sofreram degradações evidenciadas pela perda de massa e pela descoloração em todas as situações avaliadas, e que a utilização de farinha de madeira resultou em materiais com menor resistência química e maiores taxas de absorção de umidade e velocidade de degradação no ambiente. A partir da avaliação dos resultados concluiu-se que o bioplástico PHB tem grande capacidade de biodegradação em diferentes ambientes naturais, visto que os resultados foram promissores no que diz respeito à resistência química e à degradação natural em ambientes microbiologicamente ativos (solos, aterros sanitários, cursos naturais de águas, etc.) para aplicações de rápida biodegradabilidade que se encontram nos segmentos de embalagens descartáveis (filmes e frascos). Quanto à madeira, concluiu-se que ela pode ser aproveitada de maneira satisfatória como reforço nesse material, visto que os compósitos de PHB/madeira apresentaram maior taxa de degradação com relação ao PHB puro, ou seja, são mais vulneráveis à biodegradação, o que seria benéfico quando se trata de materiais com aplicações de descartabilidade rápida, já que, quando forem descartados para os lixões, aterros sanitários, etc., degradar-se-ão mais rapidamente. Com relação ao teor de madeira, conclui-se que o seu aumento leva a uma diminuição da resistência química, a um aumento na taxa de absorção de umidade e, conseqüentemente, à maior velocidade de degradação no ambiente.

De acordo com Coats et al. (2007), pesquisas anteriores demonstraram que a produção de compósitos termoplásticos reforçados com fibra natural (NFRTCs - natural fiber reinforced thermoplastic composites) utilizando polihidroxibutirato (PHB) bacteriano puro não resultou em um produto competitivo, em termos de custos, em relação aos NFRTCs a base de plástico sintético. Foi preparado, portanto, NFRTC empregando-se PHB não purificado, eliminando, dessa forma, tanto um gasto significativo de energia com a purificação do mesmo como o impacto ambiental resultante dos processos de purificação devido ao uso de solventes. Foram produzidos compósitos a partir de PHB rico em biomassa, sintetizado por *Azotobacter vinelandii* UWD, PHB puro obtido da PHB Industrial S/A, Brasil (Biocycle 1000), e de polipropileno, todos com farinha de madeira de pinheiro (60 mesh) proveniente da American Wood Fibers (Wisconsin, USA), como fibra reforçadora natural, com diferentes composições (0 a 30% de farinha de madeira). Os resultados obtidos demonstraram que PHB rico em biomassa pode ser utilizado para produzir NFRTCs. Nos compósitos de PHB rico em biomassa, a farinha de madeira parece compensar a redução do conteúdo do polímero (e um aumento associado do conteúdo de restos de células) para manter a resistência à tração, embora simultaneamente produza um compósito levemente mais duro. Um melhoramento nas propriedades do compósito pode ser obtido através do uso de PHB rico em biomassa contendo células com altos conteúdos de polímero ou com o emprego de polímeros ricos em biomassa contendo co-monômeros, por exemplo, PHBV.

Ainda, segundo os autores, investigações adicionais são necessárias para um entendimento maior sobre o efeito da biomassa celular em relação às cargas convencionais ou às fibras nas propriedades dos NFRTC. Por exemplo, fibras naturais tem mostrado um aumento na cristalinidade do PHB, embora não esteja claro que as propriedades dos compósitos também melhorem. A biomassa pode servir também como um agente plastificante nas formulações dos compósitos, sendo que certos plastificantes melhoraram as propriedades de NFRT, como mostrado por outros autores.

Os plastificantes são aditivos extremamente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos como, por exemplo, policloreto de vinila, acetato e nitrato de celulose, poliestireno, policarbonato, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade, devido ao aumento da mobilidade das macromoléculas. Segundo Rabello (2000) os plastificantes reduzem a Tg e a Tm, além de afetar as propriedades físicas e mecânicas, não alterando a natureza química das macromoléculas. A adição destes é chamada de plastificação externa. Outra forma de se aumentar a flexibilidade molecular é através da plastificação interna, isto é, através de copolimerização com um monômero que gere polímeros de menor

Tg. Em relação à plastificação externa, a interna tem a vantagem de não provocar a migração de moléculas, que é um dos principais problemas da adição de plastificantes a polímeros, já que o agente redutor de Tg (comonômero) encontra-se ligado quimicamente. Por outro lado, a plastificação externa tem a grande vantagem de possibilitar ao fabricante “regular” as características dos materiais em função dos teores e tipos de plastificantes adicionados, sem exigir alterações na síntese destes. Além de miscível com o polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema, ou seja, deve haver similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes e a massa molecular do plastificante deve ser alta o suficiente para não ocorrer uma difusão acentuada e este não ser vaporizado durante o processamento.

O PHB pode ser processado como outros termoplásticos sintéticos, no entanto, algumas de suas propriedades como estabilidade térmica, fragilidade e relativo alto custo são fatores que limitam seu processamento e uso. A modificação do PHB através de sua mistura com componentes de alta e baixa massa molecular fornece uma forma potencialmente barata e simples para mudar e controlar as propriedades do material polimérico com custo competitivo, preservando sua propriedade particular de biodegradação. Várias tentativas foram feitas de misturar o PHB com polímeros naturais e sintéticos a fim de se determinar a influência do segundo componente nas propriedades físicas e na biodegradabilidade das misturas. O objetivo do trabalho de Kalnins et al. (1999) foi o de melhorar a competitividade do PHB produzido por *Azotobacter chroococcum* 23 misturando-se PHB com plastificantes a fim de se obter materiais tanto com biodegradabilidade como com propriedades físicas e térmicas controladas. O PHB foi misturado com plastificantes e, com as misturas, foram feitos filmes. Os dados de alongamento na ruptura (AL próximo a 1% para o PHB puro) indicaram um aumento na flexibilidade dos filmes contendo 20%, em massa, ou mais de plastificante e, esse efeito mais acentuado foi obtido com os plastificantes de massas molares menores, ou seja, DBS (AL atingiu cerca de 280%), DOS (AL atingiu cerca de 280%) , PEG-300 (AL atingiu cerca de 200%) e laprol 503 (AL atingiu cerca de 330%).

As propriedades térmicas do PHB plastificado, medidas por DSC, mostraram que a plastificação não afetou a capacidade do PHB cristalizar. A Tg do PHB diminuiu com o aumento do conteúdo de plastificante, o que pode ser devido à maior mobilidade das macromoléculas do PHB. A presença de alguns plastificantes diminuiu a Tm em 10-15 °C, aumentando a janela de processamento. Os dados obtidos estão na tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Propriedades térmicas do PHB e do PHB plastificado (% em massa de plastificante)

	Tm (°C)	Xm (%)	Tg (°C)
PHB puro	182,6	58,3	5,4
16% PEG-300	174,8	62,8	-74,3
33% PEG-300	168,8	69,9	-73,2
16% laprol 503	174,5	65,8	-12,6
33% laprol 503	172,8	66,6	-59,6
16% DBS	175,3	66,8	-8,0
33% DBS	170,9	65,6	-70,0
16% DOS	177,4	64,7	-6,7
33% DOS	170,7	66,6	-6,4
16% laprol 5003	181,5	64,7	3,3
33% laprol 5003	182,1	64,9	-17,7

conclusão

FONTE: Kalnins et al. (1999)

O objetivo da pesquisa realizada por Savenkova et al. (2000) foi encontrar uma matriz polimérica biodegradável barata e apropriada para agroquímica. Através de comparação das propriedades físicas e mecânicas de filmes a base de PHB e suas características de biodegradação, no solo, procurou-se escolher as composições mais apropriadas para matrizes para pesticidas. Primeiramente foi determinado o efeito de plastificantes sobre o alongamento na ruptura (AL, %) de filmes a base de PHB. Foram utilizados os seguintes plastificantes, em diferentes composições (0-50%): PEG (polietilenoglicol), LAP (laprol ou “oxypropylated glycerol”), DBS (dibutil sebacato), DOS (dioctil sebacato) e PIB (poliisobutileno). Os dados obtidos indicaram que a flexibilidade dos filmes aumentou consideravelmente com conteúdo de plastificante acima de 15% para todos os produtos testados, sendo que o LAP apresentou os melhores resultados (AL aumentou de valores bem baixos, entre 0 e 10%, até cerca de 280% com 33% de plastificante), juntamente com o DBS. O LAP foi escolhido para dar continuidade à pesquisa por ser barato e ser um polímero sintético não-tóxico, podendo ser usado como plastificante. Foram preparados filmes de PHB puro, blenda de PHB/LAP (33% de LAP, em massa) e filmes de PHB com carga biodegradável ou filme BM (biomassa de *Azotobacter chroococcum* 23, produtora do PHB) e as características de biodegradabilidade foram testadas. As amostras que foram degradadas mais rapidamente foram as de filmes BM, seguidas das de filmes de PHB puro e as amostras de PHB/LAP foram parcialmente degradadas no período determinado. Segundo os autores, em termos ecológicos e econômicos, o PHB contendo biomassa de *A. chroococcum* 23 poderia ser um material apropriado para a produção de matriz polimérica para agroquímica, por exemplo, para pesticidas de ação

prolongada. Seria possível, ainda, regular as velocidades de degradação da matriz de PHB e de liberação do pesticida incorporado à matriz pelo plastificante não-degradável contido na mesma. O uso de biomassa de *A. chroococcum* 23 como uma fonte de PHB poderia ser também vantajoso pra a redução de resíduos na produção de PHB.

Os agentes de nucleação ou nucleantes servem como núcleos de cristalização e as consequências diretas da presença destes são o maior número de núcleos formados, maior velocidade de cristalização e maior temperatura de cristalização (ou de solidificação), sendo comum também ocorrer aumento no grau de cristalinidade do material. Em geral, usam-se concentrações de até 0,5% de nucleante pois concentrações maiores do que o necessário normalmente não provocam grandes efeitos na velocidade de nucleação (RABELLO, 2000).

Ainda segundo Rabello (2000), em relação às propriedades físicas, os efeitos do aumento do grau de cristalinidade são maiores dureza, módulo de elasticidade, resistência à tração e tensão de escoamento, em comparação ao material não nucleado. Para um mesmo grau de cristalinidade a diminuição do tamanho dos esferulitos implica em maior número de moléculas atadoras provocando maior alongação e maior resistência ao impacto. A textura de esferulitos menores resulta, ainda, em melhores propriedades ópticas como transparência e lucidez. O grande interesse tecnológico dos nucleantes, no entanto, está também na diminuição dos ciclos de produção, ou seja, com a elevação da Tc os produtos moldados por injeção, por exemplo, podem ser retirados mais quentes dos moldes, sem problemas de empenamento, pois solidificam em temperaturas maiores.

A alta cristalinidade e a estreita faixa entre a fusão do polímero e sua degradação dificultam muito o trabalho com o PHB. A utilização de agentes nucleantes resulta em um número maior de cristais com tamanho menor, tornando o material menos quebradiço e mais translúcido, enquanto os plastificantes têm a capacidade de diminuir a cristalinidade do sistema, interferindo na Tg e Tm do mesmo. Borges, Baltieri e Mei (1999) analisaram a influência destes dois aditivos, isoladamente e conjuntamente, nas propriedades térmicas do PHB com a finalidade de melhor sua processabilidade. As amostras foram processadas no estado fundido a 180 °C utilizando-se agentes nucleantes (talco, sacarina, uréia, carbonato e nitreto de boro) nas porcentagens de 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7% em massa, e, para os plastificantes, porcentagens de 10, 20 e 30%. Os plastificantes empregados foram DOP (dioctil ftalato), DOA (dioctil adipato), DES (dietil succinato), TAG (“tri acetate glycerine”), ABC (“acetyl tri butyl citrate”) e TEF (“tri ethyl fosfate”). Foram feitas análises por DSC com taxa de aquecimento de 20 °C/min (de -50 °C a 230 °C), determinando-se valores de Tg, Tc, Tm e ΔHc. Através da análise geral de todos os resultados, concluiu-se que o melhor agente

nucleante para o PHB foi o carbonato de cálcio a 0,7% e que os plastificantes que apresentaram melhores desempenhos foram o DOP a 20% e o DOA a 10, 20 e 30%. Esses resultados estão na tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Resultados de ensaios de DSC para PHB puro e para as formulações utilizando agente nucleante e plastificantes (% em massa de aditivos)

	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)
PHB puro	-1,36	51,82	32,41	170,75
0,7% carbonato	-16,38	47,94	11,75	135,96
20% DOP	-18,86	38,17	19,87	143,28
10% DOA	-19,55	28,65	4,31	141,45
20% DOA	-9,46	32,62	12,29	163,41
30% DOA	-13,99	31,93	23,73	148,31

FONTE: Borges, Baltieri e Mei (1999)

Da mesma forma que os termoplásticos convencionais, os polihidroxialcanoatos (PHAs) necessitam de uma formulação de acordo com a aplicação que terão. Uma necessidade comum aos termoplásticos é diminuir os tempos dos ciclos durante o processamento e para isso frequentemente são empregados aditivos nucleantes. Liggat e Brien (1996) descreveram o uso de PHB, que tem alta temperatura de fusão, como nucleante para o copolímero PHB/HV, que tem temperatura de fusão inferior à do PHB. A eficácia do nucleante foi demonstrada pela análise térmica e pelos ensaios de processamento por injeção.

Misturas poliméricas contendo diferentes teores de amido foram preparadas e analisadas por Rosa, Franco e Calil (2001) procurando-se obter novos materiais que apresentassem uma maior velocidade de degradação e custo mais baixo já que o amido é um material de baixo custo. As misturas foram preparadas por extrusão e injeção dos corpos de prova, a partir dos polímeros PHB (MM = 80 000 g/mol), PHBV (MM = 150 000 g/mol) e PCL, sendo os dois primeiros obtidos da safra 98/99 (PHB do lote 62 e PHBV, lote 54) da Copersucar. Os resultados médios dos ensaios mecânicos dos polímeros puros e das misturas estão na tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Resultados médios dos ensaios mecânicos das formulações e polímeros puros

Formulação	LRT (MPa)	AL (%)	E (MPa)
PCL puro	16,9 ± 0,5	393,0 ± 29,3	432,9 ± 47,4
PCL 25% amido	14,5 ± 0,2	302,9 ± 67,7	306,0 ± 15,9
PCL 50% amido	11,0 ± 0,7	3,5 ± 0,1	520,9 ± 22,5
PHB puro	28,6 ± 2,7	0,7 ± 0,1	5633,7 ± 948,8
PHB 25% amido	9,3 ± 1,3	1,4 ± 0,2	940,0 ± 126,8
PHBV puro	34,2 ± 1,0	2,6 ± 0,9	3940,6 ± 323,3
PHBV 25% amido	18,9 ± 0,5	3,3 ± 0,4	1191,8 ± 61,2
PHBV 50% amido	13,8 ± 0,5	3,6 ± 0,2	924,4 ± 72,8

FONTE: Rosa, Franco e Calil (2001)

A incorporação do amido, de maneira geral, reduziu os valores da resistência à tração, obtendo-se, com 25% de amido, redução de 14% para o PCL, 69% para o PHB e 44% para o PHBV e, com 50% de amido nas misturas, redução de 35% para o PCL e 60% para o PHBV. Não se conseguiu preparar os corpos-de-prova para a mistura PHB com 50% amido devido à forte incompatibilidade dos materiais nessas proporções. Para as outras propriedades foi observado um comportamento semelhante, exceto para a mistura de PCL com 50% de amido para a qual o módulo de elasticidade aumentou. A incorporação de cerca de 25%, em massa, de amido, no entanto, permitiu, ainda, a obtenção de materiais com valores mínimos de resistência de tração na ruptura de 10 MPa. Provavelmente a perda das propriedades mecânicas ocorreu devido a pouca miscibilidade do amido com os polímeros estudados, uma vez que o amido utilizado possui cadeia molecular grande ($MM = 486\ 000\text{ g/mol}$) com estrutura ramificada, provocando diminuição nas interações entre as cadeias dos polímeros.

Kobayashi e Agnelli (2007) utilizaram fibra de bagaço de cana de açúcar e casca de arroz, também biodegradáveis, e misturas (blendas) com outros polímeros biodegradáveis ou não. Foram preparados os seguintes compósitos por extrusão: PHB com os dois tipos de fibras de bagaço de cana (B1: 3,1 – 7,0 mm e Medula: 0,1 – 3,0 mm) nas proporções: 80/20, 70/30, 60/40, PHB puro, PHB com plastificante (não foi citado o nome do plastificante) e PHB/B1 (70/30), com e sem plastificante e PHB/Casca de Arroz na proporção 70/30. Após a extrusão os corpos de prova foram injetados para os ensaios de tração, flexão e de impacto. Os resultados mostrados na Tabela 2.10 são referentes aos resultados obtidos em ensaio de impacto Izod, com entalhe. Através dos resultados apresentados percebe-se, primeiramente, a perda de propriedade quando o plastificante é adicionado ao PHB. Quando se compara o ganho de propriedade nas composições com a fibra B1, a composição com plastificante

apresenta um melhor desempenho devido, provavelmente, ao fato do próprio plastificante poder estar agindo como um auxiliar na compatibilização da fibra B1 com a matriz PHB. Já quando se compara as composições de fibra B1, com e sem plastificante, com a de casca de arroz, os resultados melhores nas composições com fibra são explicados pelo tamanho do reforço. A casca de arroz, por ser bastante frágil, após o processamento é significativamente reduzida, sendo menor que a fibra, e, portanto, diminuindo a eficiência na resistência ao impacto.

Tabela 2.10 - Resultados obtidos a partir do ensaio de impacto para as composições estudadas

PHB	PHB/Plastificante	PHB/B1 (70/30)	PHB/B1/Plastif. (66/30/4)	PHB/Casca de Arroz
32,5	18,0	50,0	55,5	41,0

FONTE: Kobayashi e Agnelli (2007)

Na Tabela 2.11 encontram-se os resultados do ensaio de tração realizados. Através dos resultados apresentados, observa-se que com exceção do módulo de elasticidade, as outras propriedades obtidas, comparadas às do PHB puro, são inferiores. O aumento no módulo de elasticidade com a introdução das fibras (B1 e Medula) revela que as composições modificadas são mais rígidas que o PHB puro. A diminuição nas propriedades mecânicas com a adição das fibras é um indício da falta de interação, uma vez que não foi utilizado nenhum tratamento superficial nas fibras, entre a matriz e as fibras, e também pode ser explicada pelo fato da introdução das fibras poderem causar tensões localizadas, devendo funcionar como uma região de falha prematura. Ao se comparar as propriedades das composições utilizando fibras, observa-se que a fibra B1 apresenta melhores resultados. Através de Microscopia Eletrônica de Varredura, foram realizadas análises morfológicas da matriz, das interações interfaciais em todas as composições, do mecanismo de fratura ocorrido e do grau de adesão interfacial fibra-polímero alcançado, observando-se a falta de aderência da fibra, não sendo observado nenhum ancoramento mecânico, ou seja, não há molhabilidade e adesão das fibras pela matriz.

Tabela 2.11 - Resultados obtidos a partir do ensaio de tração para as composições estudadas (PHB com fibras de bagaço de cana)

Composição	LRT (MPa)	AL (%)	E (GPa)
PHB puro	36,2 ± 1,5	3,5 ± 0,3	3,07 ± 0,1
PHB/B1 (80/20)	30,7 ± 1,2	1,5 ± 0,1	4,68 ± 0,1
PHB/B1 (70/30)	28,6 ± 1,1	1,2 ± 0,1	5,32 ± 0,2
PHB/B1 (60/40)	25,0 ± 1,3	1,0 ± 0,2	6,17 ± 0,1
PHB/Medula (80/20)	24,9 ± 1,1	1,4 ± 0,1	4,49 ± 0,1
PHB/Medula (70/30)	19,5 ± 1,1	1,0 ± 0,2	4,98 ± 0,2
PHB/Medula (60/40)	16,4 ± 1,2	0,9 ± 0,1	5,43 ± 0,1

FONTE: Kobayashi e Agnelli (2007)

Foram também realizadas análises térmicas por DSC, tanto para o PHB puro como para algumas misturas com a proporção de 70% PHB, com 30% de fibra, cujos resultados estão na tabela 2.12. Pode-se observar que a adição do plastificante altera as temperaturas de transições da mistura sem plastificante de forma significativa, porém a cristalinidade desta se mantém praticamente a mesma.

Tabela 2.12 - Propriedades térmicas para o PHB puro e algumas misturas

Composição	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Xm (%)
PHB puro	-	-	177,2	-	63
PHB/B1	98,3	54,0	174,8	66,9	46
PHB/B1/Plastificante	91,8	48,4	167,6	66,2	45

FONTE: Kobayashi e Agnelli (2007)

No trabalho de Macedo, Costa e Thiré (2007) o PHB foi utilizado como matriz biodegradável e o material de reforço escolhido foi o pó da casca de coco. Trata-se de um resíduo orgânico lignocelulósico com alto teor de lignina (41-45 %) oriundo do processamento do mesocarpo fibroso deste fruto. Este resíduo é de ampla disponibilidade no litoral do país em forma de lixo. O emprego do pó de coco ainda é limitado ao setor agrícola, como substratos para mudas, uma vez que proporciona ótima aeração no solo e possui a capacidade de reter até 8 vezes o seu peso seco em água, melhorando significativamente o cultivo de plantas em solos arenosos, que normalmente apresentam baixa retenção de água. O uso do pó como reforço consiste numa alternativa viável para o manejo deste resíduo, aumentando o seu valor agregado. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do PHB, foram preparados compósitos biodegradáveis à base de PHB e pó residual do processamento de fibras de coco (pó de coco). Os compósitos obtidos foram caracterizados

por ensaios de tração, análises de difração de raios-X (DR-X) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes biodegradáveis foram produzidos com proporções em massa de PHB/pó de coco equivalentes a 100/0%, 90/10%, 80/20% e 70/30%. O plastificante empregado foi o hexilenoglicol (30 % da massa total da mistura entre os dois principais componentes). Filmes contendo apenas PHB sem plastificante também foram produzidos. O processamento do material foi realizado em câmara de mistura Rheomix 600. Posteriormente, o material foi comprimido sob 55,2 MPa numa prensa hidráulica a quente por 45 minutos e em seguida resfriado. Os corpos de prova foram cortados em formato gravata.

Em relação aos resultados dos ensaios de tração para os compósitos obtidos, pode-se observar que a incorporação do pó de coco na matriz promoveu aumentos na resistência e no alongamento de ruptura dos filmes PHB/pó-90:10, cujos valores atingiram 11,49 MPa e 4,92 %, respectivamente. Nos demais casos, o efeito foi negativo, sugerindo que o aumento de pó no compósito dificulte a sua dispersão na matriz e induza a formação de aglomerados, conduzindo a perdas nas propriedades do material. Os valores do grau de cristalinidade (Tabela 2.13) mostram que a adição do pó não exerceu influência significativa sobre a cristalinidade das amostras. A adição do hexilenoglicol na matriz reduziu a cristalinidade do polímero, mostrando-se eficiente para o filme PHB/pó-100:0.

Tabela 2.13 – Grau de cristalinidade dos filmes de PHB sem plastificante e das demais combinações preparadas de PHB e pó de coco

Amostras	Grau de Cristalinidade
PHB puro (sem plastificante)	0,571
PHB/pó-100:0	0,452
PHB/pó-90:10	0,458
PHB/pó-80:20	0,412
PHB/pó-70:30	0,394

FONTE: Macedo, Costa e Thiré (2007)

A utilização do pó de coco como reforço para o PHB puro, mostrou-se viável em baixas concentrações de pó, até 10 %, o que foi evidenciado pela evolução das suas propriedades mecânicas observadas nas curvas tensão-deformação. Os resultados da difração de raios-X mostraram que o hexilenoglicol funciona como um bom plastificante para a mistura PHB/pó de coco com até 10 % de pó, não apresentando, porém, o mesmo comportamento para as misturas com teores mais elevados de pó de coco. Os resultados de MEV revelaram baixa adesão entre o reforço e a matriz, levando à produção de compósitos com propriedades ainda não satisfatórias do ponto de vista industrial, porém melhores do que

o PHB puro. Um tratamento químico do pó de coco pode ser feito para melhorar a adesão deste com a matriz levando à obtenção de um biocompósito com propriedades adequadas para fins industriais.

O efeito do processo de moldagem por injeção na massa molecular, na distribuição da massa molecular e nas propriedades térmicas de vários polímeros foram estudados por Gogolewski, Jovanovic e Perren (1993). Foram estudados polímeros reabsorvíveis com importantes aplicações em cirurgia ortopédica, como implantes para fixação interna de fraturas ósseas, a saber, polilactato (PLA), polihidroxibutirato (PHB) e polihidroxibutirato-co-valerato (PHB/HV). Dispositivos para fixação interna precisam apresentar características adequadas de resistência à tração, ductilidade, resistência ao desgaste e à fadiga, além de que dispositivos feitos com os polímeros citados podem ser superiores aos dispositivos metálicos uma vez que não precisam ser removidos do local do implante. Foram testados vários tipos de polilactatos, empregando-se diferentes temperaturas de injeção (as mais baixas possíveis para cada um), que variaram de 130 a 215 °C. Todos os polilactatos sofreram grande degradação térmica, na faixa de 50-88%, na massa molecular, devido à alta temperatura necessária no processo de moldagem por injeção. Para o PHB e para o PHB/HV, com conteúdos de 5,5 a 22% de HV, ao contrário, o decréscimo da massa molecular após injeção com temperaturas de 135 °C a 160 °C (valores de temperaturas para cada polímero recomendados pelo produtor) não foi tão grande (na faixa de 4-53%). Em geral, o PHB e, em particular, o PHB/HV são mais estáveis termicamente que os polilactatos. O aumento da estabilidade do PHB/HV provavelmente é devido à temperatura de fusão menor deste polímero, permitindo a injeção em temperaturas mais baixas, resultando, portanto, em menores degradações. Sobre os resultados obtidos a partir de ensaios de DSC, verificou-se que para os PLA, o processo de injeção levou a um decréscimo na T_m de 6 a 10% e um decréscimo no calor de fusão (ΔH_m) de 15 a 30%. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado à queda na massa molecular causada pelo processo de fusão e à correspondente queda na cristalinidade do material. Para o PHB e para os PHB/HV o processo de injeção não afetou significativamente os valores de T_m , embora ΔH_m tenha apresentado uma pequena redução após o processamento, assim como o grau de cristalinidade dos polímeros.

A hidroxiapatita (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses. Entretanto as principais limitações para seu emprego são a

migração de partículas da região do implante antes do crescimento do novo tecido e as manipulações cirúrgicas. PHA bacterianos além de serem biocompatíveis possuem propriedades mecânicas iguais ou superiores aos tradicionais termoplásticos, sendo totalmente biodegradáveis. Os PHAs podem formar compósitos parcialmente biodegradáveis com HA, unindo a bioatividade do HA com a biodegradabilidade do PHA, evitando a migração de partículas e induzindo a formação do osso, com a vantagem da lenta degradação polimérica. Galego et al. (2000) estudaram as propriedades de P(HB-co-HV) contendo 0, 8, 12 e 24% de HV, obtidos da Aldrich Chemical Co. Foram também preparados compósitos PHA/HA com os polímeros citados, contendo 30% de PHA e 70% de HA, em massa, preparados por compressão das misturas homogeneizadas em pó, em temperatura de aproximadamente 5 °C acima do ponto de fusão do PHA. Os valores de T_m , obtidos por DSC diminuíram de 170 °C para o PHB até 129 °C para o P(HB-co-24%HV) e as faixas de temperatura de T_g foram obtidas para o P(HB-co-8%HV) (de 5 a -9 °C) e para o P(HB-co-12%HV) (7 a -7 °C) por DMA (Dynamic Mechanical Data). O grau de cristalinidade apresentou uma pequena tendência de redução com o aumento do teor de HV, variando de 69% para o PHB puro até 54,7% para o P(HB-co-24%HV), sendo obtido por difração de raio X. Os resultados obtidos para os compósitos 30%/70% PHA/HA citados estão apresentados na tabela 2.14.

Tabela 2.14 – Propriedades mecânicas de ensaios de compressão dos compósitos PHAs/HA (30%/70%, m/m)

Compósitos	Resistência máxima na compressão(MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Alongamento na ruptura (%)
PHB	67	2,52	2,65
P(β HB-co-8% β HV)	62	2,75	2,25
P(β HB-co-12% β HV)	54	0,51	5,42
P(β HB-co-24% β HV)	23	0,47	3,84

FONTE: Galego et al. (2000)

O compósito contendo 8% de HV apresenta o maior valor do módulo de elasticidade e este é reduzido drasticamente com teores superiores do copolímero. Os resultados sugerem que o aumento do teor de HV pode introduzir um efeito plastificante adicional refletido na redução do módulo de elasticidade dos copolímeros. Observa-se, portanto, que a composição do PHA influencia muito as propriedades mecânicas e o grau de cristalinidade. A partir dos resultados obtidos foram ainda preparados compósitos de P(HB-co8%HV)/HA com composições de 20,25,30,35 e 40% de PHA, observando-se que o compósito com 30% de PHA apresentou o maior módulo de elasticidade, da ordem de 2,8 GPa. Os autores concluíram

que o compósito P(HB-co8%HV)/HA (30% m/m) tem propriedades mecânicas comparáveis às dos ossos humanos, uma vez que os ossos densos possuem resistência mecânica à compressão de 137,8 MPa, enquanto que ossos esponjosos, 41,4 MPa, tornando interessante o seu estudo como material para implantes ósseos em fixação de fraturas (Galego et al., 2000).

2.7 IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS

Como já foi citado, um aspecto importante sobre os materiais poliméricos é que os mesmos estão sujeitos à ação de diversos agentes que provocam alterações em sua estrutura, tais como: luz, calor, substâncias químicas, espécies biológicas, tensões mecânicas e radiações de alta energia. Todos esses agentes podem provocar uma alteração das propriedades físicas e químicas, através de um processo denominado degradação. Alguns autores (SCHNABEL, 1981; JELLINEK, 1983) definem a degradação como mudanças nas propriedades físicas e químicas do polímero, provenientes da cisão de ligações da cadeia principal da macromolécula, a qual leva à diminuição da massa molecular do polímero. A formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que leva ao aumento da massa molecular, também é considerado um fenômeno de degradação.

Devido à importância tecnológica e científica dos polímeros, existe um grande interesse no sentido de se conhecer as alterações causadas por vários agentes, seus mecanismos e como evitar ou reduzir as alterações de suas propriedades, ou ainda utilizar esta variação de propriedades para fins específicos.

Nesse sentido, muitos trabalhos foram publicados sobre os efeitos das radiações de alta energia em polímeros, os quais buscaram uma melhor compreensão dos efeitos da interação da radiação com essas substâncias, principalmente em relação às variações das propriedades físicas e da dependência desta com a estrutura das unidades repetitivas que compõem a cadeia polimérica.

A radiação, ao interagir com materiais poliméricos transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações na sua estrutura molecular. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na degradação (cisão) das cadeias poliméricas, processos simultâneos e concorrentes, cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da estrutura molecular do polímero e da dose de radiação com que foi tratado o material (Processamento e modificação de polímeros por radiação, 2006).

Segundo informações obtidas no site da EMBRARAD- Empresa Brasileira de Radiações, a radiação ionizante é usada industrialmente para produzir modificações físicas e

químicas úteis em muitos polímeros e na borracha. A vulcanização por radiação do látex de borracha natural (LBN) e a reticulação / enxertia de polímeros como matéria-prima e em produtos acabados são duas aplicações promissoras da irradiação gama. As propriedades do LBN vulcanizado por radiação são similares às do LBN vulcanizado termicamente, exceto que resíduos químicos, como as nitrosaminas, são reduzidos e / ou eliminados. A irradiação de polímeros como matéria-prima ou produtos acabados, a partir desses polímeros, pode melhorar muitas propriedades importantes, incluindo a permeabilidade de gases e líquidos específicos (Embrarad – Reticulação e degradação de materiais, 2008).

Como exemplo da importância atual da irradiação de polímeros, pode-se citar as áreas de atuação do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares): processamento de fios e cabos elétricos, plásticos reciclados, processos de polimerização, reticulação e estabilização por radiação, enxertia de polímeros, vulcanização de látex de borracha natural e caracterização de polímeros (Processamento e modificação de polímeros por radiação, 2006).

Um exemplo interessante de estudo do efeito de radiações ionizantes em materiais poliméricos foi o trabalho feito por Alves, Nascimento e Suarez (2004). Materiais poliméricos, quando expostos às radiações ionizantes, apresentam modificações estruturais, que resultam, geralmente, em redução das propriedades tecnológicas. Os materiais compósitos de matrizes poliméricas (PMCs) reforçados por fibras são considerados excelentes materiais de engenharia. Materiais fabricados com fibra de polietileno de altíssimo peso molecular (UHMWPE) são empregados na produção de blindagens, para proteção pessoal e em carros de combate, todavia ainda não existem informações suficientes sobre o desempenho balístico desses materiais após sua exposição aos agentes ambientais. Alves, Nascimento e Suarez (2004) estudaram o comportamento balístico de placas compósitas fabricadas com UHMWPE, após sua exposição à radiação gama, com doses de irradiação de 25 kGy e 250 kGy, por meio de ensaios mecânicos (dureza, impacto, flexão) e físico-químicos (DSC, TGA e espectroscopia no infravermelho). Foi verificado que a irradiação gama provoca modificações nas cadeias macromoleculares do polímero, alterando as propriedades mecânicas do compósito, reduzindo, nas doses de irradiação mais elevadas, o seu desempenho balístico.

Pesquisas estão sendo realizadas sobre o efeito de radiações sobre o PHB, como as citadas a seguir.

Oliveira e Araújo (2005) estudaram o efeito da radiação gama (^{60}Co) nas propriedades químicas, mecânicas e estruturais do PHB, através da irradiação de corpos de prova

concedidos pela PHB Industrial SA. Foram empregadas doses de irradiação entre 5 e 200 kGy (5, 15, 25, 35, 50, 100, 200 kGy) verificando-se que o efeito da irradiação gama é predominantemente de cisões na cadeia polimérica principal, verificada pela queda da Massa Molecular Viscosimétrica Média, desde doses baixas de irradiação. indicando uma forte degradação do polímero. Segundo os autores, a resistência à tração, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto são propriedades muito afetadas pela destruição da região amorfa, onde a quebra das cadeias provocada pela irradiação ocorre rapidamente. Para doses de irradiação acima de 35 kGy observa-se decréscimo acentuado da resistência à tração e da deformação na ruptura. Para dose de 35 kGy, o LRT caiu cerca de 20% e a deformação, 10%, e, para 50 kGy, o LRT caiu cerca de 30% e a deformação, 20%, continuando a apresentar queda para doses acima de 50 kGy. Em doses até 25 kGy essas propriedades praticamente não sofrem alteração, permanecendo em torno de 20 MPa para a resistência à tração e de 6% para a deformação na ruptura. O Módulo de Tração apresentou pequenas variações (em torno de 75 e 80 GPa) até dose de 50kGy, caindo após esse valor. A resistência ao impacto apresentou queda desde doses baixas: em dose de 25 kGy a queda dessa propriedade foi de cerca de 18%, continuando a cair em doses superiores. Segundo os autores, como o material estudado foi obtido a partir de processo industrial, o alto grau de degradação molecular pode ser atribuído à presença de impurezas macroscópicas e microscópicas, monômeros e oligômeros, uma vez que o polímero não passa por processo de purificação. Essas impurezas contribuem para a formação de radicais livres e espécies excitadas na quebra radiolítica do polímero, que promovem as cisões na cadeia polimérica.

A influência da radiação gama, em doses de 5 a 10 kGy, nas propriedades de filmes PHB/PEG, com diferentes massas moleculares de polietilenoglicol, foi estudada por Rodrigues et al. (2005). Todos os resultados obtidos demonstram a ocorrência do processo de reticulação dos filmes através do processo de radiação. Nos filmes irradiados observa-se que a radiação provoca uma melhora na resistência à tração e à perfuração dos filmes irradiados e uma diminuição no percentual de deformação dos mesmos em função da ocorrência de reticulação, nos níveis de radiação utilizados. Também em razão dos efeitos da reticulação, através de ensaios de TGA, foi verificado aumento da estabilidade térmica com a irradiação, aumentando um pouco a temperatura do início da degradação (aumento de 2 a 4%, dependendo da composição dos filmes). Os resultados de permeabilidade ao vapor de água demonstram que os filmes de PHB quando irradiados apresentam decréscimo desta propriedade em função da dose de radiação.

O PHB está sendo investigado enquanto matriz polimérica para confecção de formulações para liberação de fármacos. O trabalho de Rodrigues et al. (2006) teve como objetivo avaliar o comportamento da teofilina (1,3-dimetilxantina), fármaco bastante conhecido e amplamente utilizado no desenvolvimento de formulações, em matriz polimérica de PHB em comprimidos irradiados com diferentes doses de radiação ionizante de fonte gama. Inicialmente foram obtidos filmes do polímero em mistura com Polietilenoglicol (PEG). Os filmes foram caracterizados antes e após o processo de radiação através dos testes de tração, perfuração, permeabilidade ao vapor de água e TGA. Todos os resultados obtidos demonstram a ocorrência do processo de reticulação dos filmes através do processo de radiação. Foram confeccionados comprimidos de teofilina com PHB e PHB + PEG, os quais foram submetidos à radiação e foi avaliada a liberação de teofilina em solução aquosa de pH neutro.

3 EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados PHB e pó de madeira.

O PHB, na forma de pó, de nome comercial Biocycle, foi fornecido pela PHB Industrial S.A. (Lote L-83), Usina da Pedra, localizada em Serrana, Estado de São Paulo, e possui as propriedades apresentadas na tabela 3.1, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.1 - Dados analíticos de PHB (L-83) fornecidos pela PHB Industrial S.A.

Massa Molecular	563.110,00 mol/g
Densidade	1,23 g/cm ³
Índice de Fluidez (Grânulo)	18,40 g/10 minutos
Resistência à tração na ruptura (LRT)	(37,9 ± 0,3) MPa
Alongamento na ruptura em tração (AL)	(3,8 ± 0,1) %
Módulo de elasticidade em tração (E)	(2,82 ± 0,08) GPa
Resistência ao Impacto IZod c/ entalhe	(29,8 ± 1,1) J/m
Grau de cristalinidade	52,90%
Temperatura de fusão	178,4 °C

O pó de madeira, de nome comercial farinha de madeira, foi fornecido pela Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda. A farinha de madeira é oriunda do beneficiamento da madeira *Pinus Elliottis* através de laminação, sendo livre de impurezas e aditivos químicos, com tamanho de partícula de malha 80 mesh. A farinha possui aparência opaca, cor de areia, odor não perceptível, densidade real de 1,4 a 1,5 e, aparente, de 0,2 a 0,45, apresentando umidade variando de 6% a 8%, dependendo das condições climáticas e da armazenagem. É insolúvel em água. A máxima temperatura de uso é de 200 °C porque após esta temperatura a madeira começa a degradar, segundo informações da FISP (Ficha de Informações de Segurança do Produto), enviada pelo produtor. Em relação à temperatura de fusão, não é determinada: a madeira, quando é aquecida não se funde, mas carboniza-se, isto é, seus constituintes transformam-se em substâncias voláteis.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Foram preparados compósitos PHB/pó de madeira com diferentes porcentagens de pó de madeira: 10%, 20% e 30%. As misturas de PHB e pó de madeira, nas diversas composições, foram submetidas a reprocessamentos (até dois reprocessamentos). O processamento dos materiais e a injeção dos corpos de prova foram realizados no Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Após a preparação dos corpos de prova, como descrito a seguir, de PHB puro e dos compósitos, alguns deles foram irradiados com uma dose de 30 kGy com uma taxa de dose de 1,2 kGy/h em uma fonte de ^{60}Co tipo panorâmica, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

Na tabela 3.2 estão identificadas as formulações dos compósitos preparados e aqueles que foram reprocessados. Foram irradiados uma parte dos compósitos processados uma única vez e alguns reprocessados.

Tabela 3.2 – Identificação das formulações de todos os compósitos, irradiados e não irradiados

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação
1	100	0	1°	
2	100	0	1°	X
3	100	0	2°	X
4	90	10	1°	
5	90	10	2°	
6	90	10	3°	
7	80	20	1°	
8	80	20	2°	
9	80	20	3°	
10	70	30	1°	
11	70	30	2°	
12	70	30	3°	
13	90	10	1°	X
14	90	10	2°	X
15	80	20	1°	X
16	80	20	2°	X
17	70	30	1°	X
18	70	30	2°	X

3.2.1.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS POR CALANDRAGEM

As misturas com as composições citadas foram preparadas através de pesagem dos materiais, tamboreamento e calandragem para maior homogeneização das mesmas e incorporação da carga (PEREIRA, 1999). A fim de se manter as mesmas condições de processamento para posteriores comparações o PHB puro também foi processado na calandra.

A máquina utilizada foi a calandra Mecanoplast Modelo C-400 (Figura 3), sendo composta por dois cilindros com afastamento de 4 milímetros entre si. A temperatura empregada foi definida no início do trabalho, experimentalmente, sendo fixada em 170 °C, abaixo da temperatura de fusão do polímero, a fim de se evitar a degradação térmica do mesmo.

Figura 3 – Calandra – Mecanoplast – série 1778

O equipamento utilizado a seguir foi o Moinho de Facas da WEG SEIBT modelo MGHS 4/180 (Figura 4), que teve a função de triturar o filme obtido na calandra, transformando-o em grânulos irregulares. O material recolhido em grânulos seguiu para o processamento por extrusão.

Figura 4 – Moinho de Facas – MGHS – série: A23/99

3.2.2 EXTRUSÃO DOS MATERIAIS

O material granulado foi processado em Rêometro Haake Reomix 252 adaptado para extrusora (Figura 5) monorosca, composta por 4 zonas de aquecimento, a saber:

Zona 1 – 150°C - seção de alimentação – está localizada logo abaixo do funil de alimentação. É a zona de entrada do material no parafuso de Arquimedes.

Zona 2 – 170 °C - Seção de transição (compressão) – a seção de transição ou de compressão destina-se a iniciar e promover a compressão e a plastificação, ou seja, a transformação do polímero em uma pasta num estado plástico, moldável, dos grânulos do compósito. O material pressionado realiza a troca de calor com o cilindro previamente aquecido com o contato principalmente por fricção. O ar contido entre o material é liberado e empurrado para trás, saindo pelo funil de alimentação.

Zona 3 – 170 °C - Seção de dosagem – Sua finalidade é dar estabilidade ao polímero e ajudar a manter constante o fluxo do material.

Zona 4 – 170 °C - Seção da matriz – A matriz é quem dá forma final ao polímero. Pode-se obter o formato de fita, cilindro, ou qualquer outro tipo de matriz adaptada à extrusora.

Após passagem do compósito por todas as zonas de aquecimento o material é expelido pela matriz ou molde saindo na forma de fio e entrando na zona de resfriamento, um banho de

água a temperatura ambiente com polias de plástico, orientando o polímero até o moinho adaptado KIE modelo GK3 para que o material seja cortado no formato de grânulos.

Como o material extrudado teve o contato com a água, este foi encaminhado para estufa para a retirada da umidade. A temperatura da estufa foi de 50 °C, durante um período médio de 2 horas. Concluída esta etapa, o material foi injetado para obtenção de corpos de prova para estudo de ensaio dos materiais.

Figura 5 - Extrusora – Mecanoplast – série 1898

3.2.3 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA POR INJEÇÃO

Na injetora ROMI Primax 65R control master 8 (Figura 6), utilizada no processo de confecção de corpos de prova, o material é colocado no funil de alimentação passando pelo parafuso que realiza o carregamento na zona de dosagem e plastificação sendo injetado por um pistão hidráulico no molde de corpos de prova.

Os parâmetros de trabalho da injetora foram escolhidos experimentalmente, após várias tentativas de injeção dos corpos de prova, procurando-se utilizar as menores temperaturas possíveis, de acordo com a processabilidade dos materiais. O mesmo conjunto de parâmetros foi utilizado para a injeção do PHB puro e para os compósitos com 10% de madeira, uma vez que ambos apresentaram comportamentos muito semelhantes. Os parâmetros utilizados estão nas tabelas 3.3 e 3.4.

Para os compósitos com 20 e 30% de pó de madeira foi utilizado outro conjunto de parâmetros, que se encontram nas tabelas 3.5 e 3.6.

A injeção é um processo intermitente, seguindo um ciclo chamado de “ciclo de injeção”. Na injetora, as zonas são denominadas da esquerda para a direita, ou seja, do molde para o funil de alimentação. A zona 4 é a zona de alimentação: o polímero está na forma de grânulos e inicia o processo de fusão. A zona 3 é a zona de transição ou zona de compressão, na qual é acelerada a passagem do polímero do estado sólido para o estado fundido. A função dessa zona é comprimir e fundir o material, continuar o bombeamento e, principalmente, homogeneizar e misturar bem o material, ocorrendo a plastificação do polímero homogêneo tanto em temperatura quanto em distribuição dos elementos presentes. A zona 2 é a zona de controle de vazão ou de bombeamento, na qual é efetivada a mistura dos elementos do sistema polimérico e a temperatura é homogeneizada e, a zona 1, é a zona de injeção (bico de injeção) (MANRICH, 2005).

Tabela 3.3 – Valores de temperatura para injeção de corpos de prova de PHB puro e PHB com 10% pó de madeira.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
Temperatura (°C)	170	170	160	155

Tabela 3.4 – Parâmetros de carregamento e de injeção de corpos de prova de PHB puro e PHB com 10% pó de madeira.

	Pressão (bar)	Velocidade (mm/s)	Volume (cm ³)	Vazão (cm ³ /s)
Carregamento	10	400	43	--
Injeção	800	--	39	50

Tabela 3.5 – Valores de temperatura para injeção de corpos de prova de PHB com 20% e 30% de pó de madeira.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
Temperatura (°C)	150	150	160	160

Tabela 3.6 – Parâmetros de carregamento e de injeção de corpos de prova de PHB com 20% e 30% de pó de madeira.

	Pressão (bar)	Velocidade (mm/s)	Volume (cm ³)	Vazão (cm ³ /s)
Carregamento	10	400	43	--
Injeção	1600	--	39	15

O tempo de recalque foi de 6s a pressão de 500 bar.

Figura 6 – Injetora – Primax – Série: 015-002269289

Após todo o procedimento descrito foram obtidos os corpos de prova para realização de ensaios dos compósitos.

3.2.4 REPROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

O reprocessamento dos materiais foi realizado no reômetro Haake, adaptado para extrusora monorosca. Para a obtenção dos compósitos reprocessados, parte do material proveniente da extrusora foi reintroduzido na mesma, na forma de grânulos, proveniente do

moinho adaptado à mesma. Como o material extrudado teve novamente o contato com a água, este foi encaminhado, após ser moído, para estufa para a retirada da umidade. Uma parte do material foi reprocessado duas vezes, ou seja, processado três vezes na extrusora.

Concluída esta etapa, o material foi injetado para obtenção de corpos de prova para a realização de ensaio dos materiais.

3.2.5 IRRADIAÇÃO DOS MATERIAIS

Após a injeção, os corpos de prova foram irradiados com o emprego de fonte de ^{60}Co pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Universidade de São Paulo (USP). Na tabela 3.2 encontram-se listados os materiais que foram irradiados.

Os corpos de prova foram irradiados com uma dose de 30kGy com uma taxa de dose de 1,2k Gy/h em uma fonte de ^{60}Co tipo panorâmica. Foi escolhida essa dose para irradiação a fim de se estudar o comportamento do PHB e dos compósitos em dose próxima à dose empregada para esterilização, que é de 25 kGy (OLIVEIRA; ARAÚJO, 2005).

3.2.6 ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS

Os ensaios físico-mecânicos foram realizados no Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

3.2.6.1 ENSAIO TENSÃO/DEFORMAÇÃO POR TRAÇÃO

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns empregados aos materiais poliméricos é executado sob tração. O ensaio de tração pode ser usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais. Uma amostra é deformada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova.

O módulo de elasticidade (chamado de módulo de tração) e a ductibilidade em termos do alongamento percentual são determinados para os polímeros da mesma maneira que para os metais (CALLISTER, 2002).

A resistência à tração foi determinada pela norma da Association Standards Testing Materials (ASTM) ASTM D638 (ASTM, 2003a). O objetivo do ensaio é descrever o comportamento de um material quando este é submetido a forças que tendem a puxá-lo

separadamente (opostamente), e determina a extensão em que um material estava antes da ruptura. O módulo de elasticidade sob tração é uma indicação da rigidez relativa de um material, sendo determinado pelo diagrama tensão versus deformação.

O equipamento utilizado para a realização desse ensaio foi a Máquina de Ensaio Universal QTest QT/100 (célula de carga 10kN) (Figura 7).

Foram utilizados corpos de prova tipo IV que, segundo a norma, apresentam as seguintes dimensões: (115x19) mm, com dimensões da seção reduzida de (33x6) mm.

Os resultados obtidos representam a média aritmética do resultado de cinco corpos de prova.

Figura 7 – Máquina de Ensaio Tração/Flexão – DXL – série: 022896

3.2.6.2 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

A resistência ao impacto foi determinada pela norma ASTM D256 (ASTM, 2006), utilizando para o ensaio de impacto IZOD, corpos de prova sem entalhe. O objetivo do ensaio

de impacto é medir a susceptibilidade relativa de um corpo de prova padrão à carga de impacto de um peso na extremidade de um pêndulo. Os resultados são expressos em termos de energia cinética consumida pelo pêndulo para quebrar o corpo de prova. A energia requerida para quebrar o corpo de prova é a soma das energias necessárias para deformá-lo, para iniciar sua fratura, para propagar a fratura através de sua secção transversal, e a energia para alcançar sua destruição final. A energia perdida através de fricção e vibração do aparelho deve ser mínima e geralmente desprezada (CALLISTER, 2002).

O equipamento utilizado para esse ensaio foi o Tinius Olsen Modelo 92T (Figura 8) com martelo de 2,82 Joules.

Os corpos de prova, na forma de barras retangulares, segundo a norma, apresentam as seguintes dimensões: (60,5x12,7) mm (corpos de prova sem entalhe).

Os resultados obtidos representam a média aritmética do resultado de oito a dez corpos de prova.

Figura 8 – Impacto –Tinius Olsen – série: 022896

3.2.6.3 ENSAIO DE DUREZA SHORE D

A dureza é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco). No ensaio de dureza um pequeno penetrador é forçado contra a superfície do material a ser testado. Faz-se a medida da

profundidade ou do tamanho da impressão resultante, a qual é relacionada a um número índice de dureza, com unidades arbitrárias (CALLISTER, 2002).

De acordo com a norma ASTM D 2240 (ASTM, 2005), o ensaio de dureza mede a resistência oferecida pelo material, na sua superfície, à penetração de uma agulha de 1mm. Para cada composição de material o ensaio foi realizado em dez corpos de prova e calculados os valores médios e os desvios padrões.

O equipamento utilizado para esse ensaio foi o Durômetro - Shore D - Digital Mitutoyo (Figura 9).

Figura 9 – Durômetro Shore D – Mitutoyo – série: 90046

3.2.6.4 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR SOB CARGA CONSTANTE (HDT E TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT)

O ensaio de HDT é de fundamental importância porque revela a temperatura na qual o material cede, sob calor, a uma determinada tensão. As temperaturas de deflexão ao calor e de amolecimento são temperaturas de interesse técnico, servindo como referências para o processamento de polímeros ou para seus usos.

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D648 (ASTM, 2007a). O corpo de prova é colocado sobre dois apoios e imerso em óleo e sobre a parte central é aplicada uma força fletora. Após a montagem do aparato, a temperatura é variada a uma velocidade constante e quando o corpo de prova fletir em 0,25 mm, lê-se a temperatura de deflexão ao calor (MANRICH, 2005). Foram empregados os seguintes parâmetros para o ensaio, obtidos após testes preliminares: aquecimento de 3°C por minuto e massa empregada para realizar a força de flexão de 315,6 g.

O equipamento utilizado para esse ensaios foi o Tinius Olsen HDTUL Modelo HD94/398 - Deflection Temperature and Vicat tester (Figura 10). O equipamento citado realiza dois ensaios simultaneamente: HDT e Vicat.

Para a determinação da temperatura de amolecimento Vicat foi utilizada a norma ASTM D1525 (ASTM, 2007b). Uma agulha, com área de 1 mm², atua sob tensão sobre o corpo de prova imerso no óleo, com variação de temperatura a uma taxa constante. Quando a agulha penetrar 1 mm no corpo de prova, é lida a temperatura de amolecimento Vicat (MANRICH, 2005). O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D1525, empregando-se uma massa de 1020,1 g para exercer a força sobre a agulha.

Os corpos de prova, na forma de barras retangulares, segundo a norma, apresentam as seguintes dimensões: (127x13x) mm.

Figura 10 – Máquina de Deflexão ao Calor sob carga (HDT) e Ponto de Amolecimento VICAT – Tinius Olsen – série: 191932

3.2.7 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório da Micronal S.A., associado ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

3.2.7.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

Através do ensaio de DSC são obtidos valores de temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e as entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_m). Para polímeros semicristalinos calcula-se o grau de cristalinidade (X_m) com o valor de ΔH_m , da amostra (ΔH_{ma}), desde que seja conhecida a ΔH_m para o mesmo polímero, quando 100% cristalino ($\Delta H_{m100\%}$, valor teórico), segundo a Equação 1. No caso de blendas ou compósitos de PHB utiliza-se a Equação 2 na qual W_{PHB} é a fração mássica do PHB na mistura. Para o PHB o valor de $\Delta H_{m100\%}$ utilizado é de 146 J.g^{-1} (GHAFFAR, 2002).

$$X_m (\%) = [\Delta H_{ma} / \Delta H_{m100\%}] \cdot 100 \quad (1)$$

$$X_m (\%) = [\Delta H_{ma} / (\Delta H_{m100\%} \cdot W_{PHB})] \cdot 100 \quad (2)$$

As temperaturas T_m e T_g são aquelas nas quais ocorrem transições termodinâmicas, sendo T_m uma transição termodinâmica de primeira ordem pois ocorre mudança de fase (cristalina para amorfa ou vice-versa) e T_g , transição termodinâmica de segunda ordem, pois não ocorre mudança de fase, mudando apenas o grau da mobilidade molecular, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina. Tanto para T_m como para T_g , o valor da temperatura dependerá do método de determinação utilizado (MANRICH, 2005; LUCAS et al., 2001). Nesta tese a determinação da T_m foi feita pela temperatura do pico da curva, ou seja, a temperatura na qual a maioria dos cristais se fundem. A determinação do T_g foi feita na meia altura dos prolongamentos das linhas tangentes à curvas antes e após a transição, ou seja, o ponto-médio da mudança da capacidade calorífica (GHAFAR, 2002; XIE; CHEN, 2007).

Como a velocidade de aquecimento influencia no valor da temperatura encontrada para a transformação, a norma ASTM D-3418 (ASTM, 2003b) especifica como velocidades de aquecimento adequadas 10 °C/min para a determinação de T_m e 20 °C/min para a determinação de T_g (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

As temperaturas de fusão e de transição vítrea são parâmetros importantes em relação às aplicações de serviços dos polímeros porque definem, respectivamente, os limites de temperatura superior e inferior para numerosas aplicações, especialmente no caso de polímeros semicristalinos (CALLISTER, 2002).

Nesse ensaio uma massa pequena de material é colocada em recipiente específico. Em outro foi colocado um material padrão, inerte. Com a variação da temperatura dos materiais, amostra e padrão, é medida a variação da entalpia associada a uma mudança térmica da amostra. Quando ocorrem mudanças ou transições na amostra é detectada a diferença de energia fornecida a essa amostra, em relação ao padrão, e o registrador indica a quantidade de calor tirado ou fornecido para igualar as temperaturas entre o padrão e a amostra (MANRICH, 2005). Nos ensaios realizados nesta tese foram utilizadas massas de cerca de 10,0 mg, recipiente de alumínio, Índio como material padrão.

As análises de DSC foram realizadas utilizando-se o aparelho da Mettler Toledo DSC 822. Essa análise foi realizada nas amostras de materiais processados como descrito anteriormente, apresentadas na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Materiais analisados por DSC, de acordo com a numeração das amostras da Tabela 3.2

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação
1	100	0	1°	
2	100	0	1°	X
7	80	20	1°	
9	80	20	3°	
10	70	30	1°	
12	70	30	3°	
15	80	20	1°	X
17	70	30	1°	X

A análise foi realizada inicialmente através das três etapas padrão: aquecimento, resfriamento e aquecimento, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (vazão de 50,0 ml/min), na faixa de -50° a 200 °C. Todas as amostras sofreram o primeiro aquecimento para apagar a história térmica das mesmas porque, segundo Callister (2002), o comportamento do processo de fusão depende do histórico da amostras, em particular, da temperatura em que a amostra foi cristalizada uma vez que a espessura das lamelas com cadeias dobradas depende da temperatura de cristalização. Os dados sobre o ponto de fusão foram obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento, enquanto que a temperatura de cristalização foi obtida durante o ciclo de resfriamento. Para a determinação da temperatura de transição vítrea, Tg, foi realizada uma segunda análise, na mesma faixa de temperatura, a 20 °C/min., obtendo-se claramente a Tg.

3.2.7.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento a velocidades na faixa de 5 a 10 °C/min (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A análise termogravimétrica fornece duas curvas: a curva de TG e a primeira derivada desta (DTG) (Equação 3), que esclarece os passos da curva TG. O platô horizontal na curva de TG corresponde ao platô horizontal na curva de DTG devido a $dm/dt = 0$. O máximo na curva de DTG é obtido quando a curva de TG tem um ponto de inflexão, isto é, a velocidade de variação de massa é maior (temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

$$dm/dt = f(\text{tempo ou temperatura}) \quad (3)$$

As análises de TGA foram realizadas utilizando-se o aparelho da Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Essa análise foi realizada nas amostras de materiais processados como descrito anteriormente, apresentadas na tabela 3.8. A análise foi realizada aquecendo-se a amostra de 25 °C a 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 3.8 – Materiais analisados por TGA, de acordo com a numeração das amostras da Tabela 3.2

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação
1	100	0	1°	
10	70	30	1°	

3.2.8 ENSAIO REOLÓGICO

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Os materiais fluem, uns com mais facilidade, necessitando pouca energia e pouco tempo, outros, ao contrário, exigindo grandes quantidades de energia e longos períodos de tempo para se deformarem ou fluírem. Toda matéria flui sob influência de uma energia externa aplicada sobre a mesma. Polímeros fluem dependendo da estrutura molecular e da temperatura e suas propriedades reológicas podem ser medidas em equipamentos específicos (MANRICH, 2005).

3.2.8.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)

O IF é uma medida de fluidez dos polímeros utilizada para controle da qualidade da matéria-prima, servindo também como padrão para classificação de resinas quanto ao processamento e aplicação.

O equipamento para medida do IF consiste de um recipiente aquecido com um pistão acionado por um peso padrão. O polímero flui por um capilar também padronizado. O valor do IF é a massa que flui pelo capilar durante 10 minutos (g/10 min). A norma fixa os parâmetros principais para o teste (MANRICH, 2005).

A norma utilizada para esse ensaio foi a ASTM-D1238 (ASTM, 2004) e, dentre as condições padronizadas para o ensaio, as que melhores atenderam o material ensaiado foram temperatura de 190 °C e carga de 2160 g (Condição padrão E). Como o PHB, quando fundido, é pouco viscoso, para realizar o ensaio foi necessário encher o recipiente como o orifício inferior tampado e aguardar-se um tempo de 200 s a fim de que o material fundisse totalmente, antes de iniciar as retiradas das amostras. Esse procedimento foi realizado em todos os ensaios.

O equipamento utilizado para esse ensaio foi o Plastômetro – Tinius Olsen – modelo: MP993a (Figura 11).

Figura 11 – Plastômetro – Tinius Olsen – modelo: MP993a

Essa análise foi realizada nas amostras de materiais processados como descrito anteriormente, apresentadas na tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Materiais analisados por IF, de acordo com a numeração das amostras da Tabela 3.2

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação
1	100	0	1°	
4	90	10	1°	
7	80	20	1°	
10	70	30	1°	

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos através de caracterizações físico-mecânicas e térmicas do polímero puro e dos compósitos PHB/pó de madeira, alguns reprocessados e/ou irradiados, serão apresentados nesse capítulo. Através das técnicas utilizadas buscou-se correlacionar as propriedades obtidas com a composição das misturas (porcentagem de pó de madeira) e, ainda, se as condições de reprocessamento e irradiação do material afetaram as propriedades dos materiais.

4.1 ENSAIOS FÍSICO-MECÂNICOS

4.1.1 ENSAIOS TENSÃO/DEFORMAÇÃO POR TRAÇÃO

A partir do ensaio de tração-deformação são obtidos os seguintes valores: Módulo de elasticidade ou módulo de tração E (MPa), que é a constante de proporcionalidade da Lei de Hooke, dada pela Equação 4, na qual σ é tensão (MPa) e ϵ é deformação. Essa lei é válida para a região do gráfico obtido no ensaio referente à deformação elástica (reta inicial). O limite de escoamento é tomado como sendo um valor máximo na curva, ocorrendo imediatamente após o término da região elástica linear e a tensão nesse ponto é o limite de escoamento (σ_m).

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (4)$$

O limite de resistência à tração (LTR) corresponde ao nível de tensão no qual a fratura ocorre e, normalmente, a resistência à tração é tomada como sendo o LRT.

O alongamento percentual (deformação final), $AL\%$, é a porcentagem de deformação plástica no momento de fratura, expresso pela Equação 5, na qual l_o é o comprimento útil original (comprimento da seção reduzida do corpo de prova) e l_f é o comprimento da mesma no momento da fratura do corpo de prova (CALLISTER, 2002).

$$AL\% = [(l_f - l_o)/l_o] \times 100 \quad (5)$$

4.1.1.1 PHB PURO E COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

Os resultados do ensaio de tração para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira com diferentes composições (1º Processamento) estão na Tabela 4.1 e na Figura 12.

Tabela 4.1 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira, em tração.

Amostra	Composição PHB/pó (%)	LRT (MPa)	E(MPa)	AL(%)
1	100/0	29,82±2,42	1185,25±177,00	5,52±0,60
4	90/10	25,65±1,44	1085,30±209,29	6,41±0,18
7	80/20	27,41±2,52	1973,33±109,60	5,74±0,56
10	70/30	28,80±2,41	2489,74±296,63	3,93±0,50

O LRT não apresentou variação muito significativa com a introdução da carga pó de madeira. O menor valor de LRT foi obtido com 10% de pó de madeira com pequeno e gradativo aumento do mesmo com o aumento da quantidade de pó. O compósito com 30% de pó apresentou valor de LRT mais próximo ao do PHB puro, enquanto que o compósito com 10% de pó apresentou redução de 10% em relação ao valor obtido para o PHB puro, indicando que o PHB com 10% de pó tornou-se um pouco menos resistente à ruptura em tração do que o material puro.

Em relação à rigidez, o compósito com 10% de pó apresentou uma pequena queda em relação ao material puro, acompanhada de pequeno incremento na deformação final, enquanto que os compósitos com maiores quantidades de carga tornaram-se mais rígidos, com valores de Módulo de Elasticidade superiores ao obtido com o material puro: com 20% de pó o aumento do Módulo foi de 70% enquanto que com 30% de pó, o Módulo teve aumento de cerca de 100%. A deformação final teve redução de 4% com 20% de pó e redução de 29% com 30% de pó, em relação ao material puro, devido ao aumento da rigidez do material, mostrado pelo aumento do Módulo de Elasticidade.

Figura 12 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira, em tração: A) Limite de Resistência à Tração em função da composição, B) Módulo de Elasticidade em função da composição, C) Deformação Final em função da composição.

4.1.1.2 COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, REPROCESSADOS

Os resultados do ensaio de tração para os compósitos PHB/pó de madeira processados e reprocessados, com diferentes composições, estão na Tabela 4.2 e na Figura 13.

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos PHB/pó de madeira, processados e reproprocessados, em tração.

Amostra	Composição PHB/pó (%)	Processamento	LRT (MPa)	E(MPa)	AL(%)
4	90/10	1°	25,65±1,44	1085,30±209,29	6,41±0,18
5	90/10	2°	25,40± 5,19	1760,29±301,53	5,66±0,73
6	90/10	3°	22,31± 3,31	1880,26±209,72	5,99±0,92
7	80/20	1°	27,41± 2,52	1973,33±109,60	5,74±0,56
8	80/20	2°	31,66± 4,15	2203,15±267,57	5,24±1,71
9	80/20	3°	35,47± 1,00	2555,04±114,64	3,78±0,48
10	70/30	1°	28,80± 2,41	2489,74±296,63	3,93±0,50
11	70/30	2°	29,37± 2,66	2472,17±306,81	3,95±0,41
12	70/30	3°	29,12± 1,36	2225,00±270,53	3,33±0,09

De um modo geral, os materiais que apresentaram maiores alterações nas propriedades com os reproprocessamentos foram os compósitos com 10 e 20% de pó de madeira. O compósito com 10% de pó teve aumento de 62% do Módulo de Elasticidade e redução de 11,7% na deformação final, perdendo, portanto, rigidez com o primeiro reproprocessamento. O LRT manteve-se. Do segundo para o terceiro processamentos a maior alteração foi do LRT, ocorrendo redução de 12% deste valor, indicando redução da resistência do material e, ainda, um pequeno aumento da rigidez, com aumento de 6% do Módulo de Elasticidade.

O compósito com 20% de pó apresentou as seguintes alterações das propriedades com os reproprocessamentos: do primeiro para o segundo processamento, aumentos de 15% do LRT e 11,6% do Módulo de Elasticidade e, no segundo reproprocessamento, aumentos de 12% do LRT e de 15,9% do Módulo de Elasticidade e redução de 28% do alongamento na ruptura. Este material, portanto, com os reproprocessamentos, teve aumento tanto da resistência à tração como da rigidez.

O compósito com 30% de pó não apresentou alterações significativas nas propriedades mecânicas, apenas o Módulo de Elasticidade teve redução de 10% do segundo para o terceiro processamento, indicando que o material pode ser reproprocessado uma vez sem qualquer perda de suas propriedades.

Figura 13 – Propriedades mecânicas dos compósitos PHB/pó de madeira, processados e reprocessados, em tração: A) Limite de Resistência à Tração em função dos processamentos, B) Módulo de Elasticidade em função dos processamentos, C) Deformação Final em função dos processamentos.

4.1.1.3 PHB PURO E COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, IRRADIADOS

Os resultados do ensaio de tração para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira irradiados e não irradiados com diferentes composições (1º processamento) estão na Tabela 4.3. Na Figura 14 estão os resultados do ensaio de tração para o PHB e para os

compósitos PHB/pó de madeira irradiados e não irradiados (1º processamento), com diferentes composições.

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira irradiados e não irradiados, em tração (1º Processamento).

Amostra	Composição PHB/pó (%)	LRT (MPa)	E(MPa)	AL(%)
1-não irradiada	100/0	29,82±2,42	1185,25±177,00	5,52±0,60
2- irradiada	100/0	25,09±2,15	1889,38±81,51	3,86±0,61
4-não irradiada	90/10	25,65±1,44	1085,30±209,29	6,41±0,18
13- irradiada	90/10	26,98±1,45	1857,43±150,83	4,57±0,37
7-não irradiada	80/20	27,41±2,52	1973,33±109,60	5,74±0,56
15- irradiada	80/20	26,52±1,08	2151,91±87,46	4,28±0,27
10-não irradiada	70/30	28,80±2,41	2489,74±296,63	3,93±0,50
17- irradiada	70/30	24,65±1,64	2274,53±308,19	4,44±0,35

Os materiais cujas propriedades sofreram maior alteração devido à irradiação foram o PHB puro e o compósito com 10% de pó de madeira. O Módulo de Elasticidade de ambos aumentou consideravelmente com a irradiação: aumento de cerca de 60% para o PHB puro e de 70% para o compósito, aumento acompanhado de queda da deformação final de 30% e 28%, respectivamente, indicando que o material tornou-se mais rígido com a irradiação. O LRT não apresentou grandes alterações, ou seja, queda de 16% para o PHB puro e aumento de 5% para o compósito com 10% de pó, indicando que a resistência do material à tração não sofreu muita alteração.

Os compósitos com 20% e 30% de pó de madeira tiveram alterações de cerca de 10% tanto para o LRT como para o Módulo. A deformação final do compósito com 20% de pó sofreu redução de 25% com a irradiação enquanto que a mesma aumentou 13% para o compósito com 30% de pó. O compósito com 20% de pó, portanto tornou-se pouco mais rígido, enquanto que o com 30% de pó, pouco menos rígido.

Figura 14 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira, irradiados e não irradiados, em tração: A) Limite de Resistência à Tração em função da composição, B) Módulo de Elasticidade em função da composição, C) Deformação Final em função da composição.

4.1.1.4 PHB E COMPÓSITOS PHB/PÓ DE MADEIRA, COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, REPROCESSADOS E IRRADIADOS

Os resultados do ensaio de tração para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira com diferentes composições processados e reprocessados, todos irradiados, estão na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos PHB/pó de madeira com diferentes composições processados e reprocessados, irradiados, em tração.

Amostra	Composição PHB/pó (%) irradiados	Processa- mento	LRT (MPa)	E(MPa)	AL(%)
2	100/0	1°	25,09±2,15	1889,38±81,51	3,86±0,61
3	100/0	2°	25,69±1,49	1957,06±77,70	3,61±0,47
13	90/10	1°	26,98±1,45	1857,43±150,83	4,57±0,37
14	90/10	2°	28,34±1,85	1928,64±124,97	4,52±0,41
15	80/20	1°	26,52±1,08	2151,91±87,46	4,28±0,27
16	80/20	2°	27,66±1,82	1994,44±285,65	4,82±0,66
17	70/30	1°	24,65±1,64	2274,53±308,19	4,44±0,35
18	70/30	2°	23,71±2,07	2315,26±184,46	4,50±0,69

O reprocessamento, seguido de irradiação, não afetou significativamente as propriedades mecânicas do PHB puro e dos compósitos PHB/pó de madeira. O valor do LRT sofreu pouca variação com os processamentos, seguidos de irradiação, apresentando maior variação apenas para os compósitos com 20 e 30% de pó no último processamento (queda de 20% e de 8%, respectivamente). O Módulo de Elasticidade também permaneceu constante com alterações menores de 10% após o primeiro reprocessamento, seguido de irradiação, para todos os materiais, e as maiores alterações após o segundo reprocessamento, seguido de irradiação, foram de 15% para o PHB puro e de 20% para o compósito com 30% de pó. A deformação na ruptura quase não apresentou variação após o primeiro reprocessamento, seguido de irradiação, para todas as composições, apresentando maiores alterações após o segundo reprocessamento, seguido de irradiação, também para o PHB puro e para o compósito com 30% de pó de madeira.

Comparando-se os resultados obtidos dos compósitos reprocessados não irradiados (tabela 4.2) e dos compósitos reprocessados e irradiados a seguir (tabela 4.4), verifica-se que a irradiação aumentou a rigidez e a resistência à ruptura, em tração, com diminuição da deformação final, para o compósito com 10% de pó de madeira. Tanto a rigidez como a resistência à tração diminuíram após o reprocessamento, seguido de irradiação, para os dois compósitos com maiores teores de pó de madeira.

4.1.2 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

Os resultados dos ensaios de impacto Izod para todos os ensaios estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores obtidos a partir dos ensaios de Impacto Izod para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira, com diferentes composições, processados, reprocessados, irradiados e não irradiados.

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
1	100	0	1°		93,82±7,56
2	100	0	1°	X	81,03±14,13
3	100	0	2°	X	79,86±9,36
4	90	10	1°		108,24±9,94
5	90	10	2°		101,47±6,62
6	90	10	3°		97,06±4,09
7	80	20	1°		96,47±6,00
8	80	20	2°		96,76±6,74
9	80	20	3°		95,88±8,41
10	70	30	1°		95,00±6,74
11	70	30	2°		92,35±8,35
12	70	30	3°		85,59±9,12
13	90	10	1°	X	85,23±4,92
14	90	10	2°	X	88,80±10,91
15	80	20	1°	X	92,11±12,39
16	80	20	2°	X	89,59±8,47
17	70	30	1°	X	78,40±4,51
18	70	30	2°	X	87,69±5,79

Analisando-se os valores de resistência ao impacto para o PHB puro e os compósitos (1° Processamento), amostras 1, 4, 7 e 10, verifica-se-se que essa propriedade teve um pequeno incremento com a adição do pó de madeira, incremento inversamente proporcional ao aumento da carga no compósito. Em relação ao PHB puro, a resistência do compósito com 10% de madeira (amostra 4) aumentou 15%, a resistência do compósito com 20% de pó

(amostra 7) aumentou 2,8% e, com 30% de pó (amostra 10), aumentou 1,3%. O maior aumento, portanto, foi apresentado pelo compósito com 10% de pó.

Em relação aos reprocessamentos, os compósitos com 10% e 30% de pó de madeira apresentaram redução da resistência após os reprocessamentos, embora todas as reduções não tenham sido superiores a 7%. O compósito com 20% de pó de madeira apresentou pequena redução da resistência, apenas após o segundo reprocessamento.

Uma alteração um pouco mais significativa foi obtida com a irradiação, observando-se queda da resistência ao impacto para os materiais: queda de 13% para o PHB puro, 21% para o compósito com 10% de pó, e de 17% para o compósito com 30% de pó. O compósito com 20% de pó praticamente não sofreu alteração. Com o reprocessamento, seguidos de irradiação, as alterações foram de no máximo 10%.

4.1.3 ENSAIO DE DUREZA SHORE D

Os resultados dos ensaios de dureza Shore D para todos os ensaios estão apresentados na Tabela 4.6.

Os valores de dureza apresentaram uma pequena variação de dureza, variação máxima de 5%, com a incorporação da carga ao polímero, não variando com o conteúdo de pó de madeira (amostras 1, 4, 7 e 10). Em relação aos reprocessamentos também não foi verificada alteração significativa nessa propriedade em nenhum dos compósitos.

Uma pequena queda da dureza foi observada nos materiais irradiados, porém todas inferiores a 5%, o mesmo ocorrendo com os reprocessamentos seguidos de irradiação.

Tabela 4.6 – Valores de dureza Shore D para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira, com diferentes composições, processados, reprocessados, irradiados e não irradiados

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação	Dureza Shore D
1	100	0	1°		81,4±1,0
2	100	0	1°	X	85,0±1,0
3	100	0	2°	X	85,1±0,7
4	90	10	1°		85,1 ± 0,9
5	90	10	2°		85,6 ± 0,8
6	90	10	3°		86,4 ± 0,5
7	80	20	1°		85,1 ± 1,2
8	80	20	2°		85,9 ± 0,4
9	80	20	3°		85,9 ± 0,8
10	70	30	1°		85,9 ± 1,5
11	70	30	2°		86,1 ± 0,6
12	70	30	3°		85,7 ± 0,6
13	90	10	1°	X	83,9±0,7
14	90	10	2°	X	82,2±0,4
15	80	20	1°	X	83,9±0,7
16	80	20	2°	X	85,2±1,3
17	70	30	1°	X	83,6±0,5
18	70	30	2°	X	82,0±0,7

4.1.4 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO AO CALOR SOB CARGA CONSTANTE (HDT) E TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT

Os resultados dos ensaios de HDT e de temperatura de amolecimento Vicat, para todos os ensaios, estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores de HDT e de temperatura de amolecimento Vicat para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira, com diferentes composições, processados, reprocessados, irradiados e não irradiados.

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação	HDT(°C)	Vicat (°C)
1	100	0	1°		150,3	153,5
2	100	0	1°	X	122,9	153,4
3	100	0	2°	X	130,1	151,8
4	90	10	1°		141,8	158,4
5	90	10	2°		150,7	156,3
6	90	10	3°		156,0	159,8
7	80	20	1°		142,2	156,2
8	80	20	2°		156,0	162,1
9	80	20	3°		157,8	159,5
10	70	30	1°		153,8	157,6
11	70	30	2°		150,4	157,4
12	70	30	3°		149,2	156,6
13	90	10	1°	X	131,3	147,4
14	90	10	2°	X	136,1	148,0
15	80	20	1°	X	129,7	144,6
16	80	20	2°	X	133,4	148,1
17	70	30	1°	X	137,4	145,8
18	70	30	2°	X	135,4	145,4

Em relação ao PHB puro, o HDT teve redução de cerca de 5% para os compósitos com 10% e 20% de pó de madeira e aumento de 2,5% para o compósito com 30% de pó (amostras 1, 4, 7, 10). O ponto de amolecimento Vicat apresentou um pequeno incremento de, no máximo, 4% para todos os compósitos, em relação ao PHB puro.

Com os reprocessamentos, o HDT apresentou pequenos aumentos para todos os compósitos (maior aumento de 9% no primeiro reprocessamento do compósito com 20% de pó de madeira). O ponto de amolecimento Vicat teve pequenas variações, mas todas inferiores a 4%.

Com a irradiação, houve uma queda nos valores de HDT: redução de 18% para o PHB puro, 7% para o compósito com 10% de pó, 9% para o compósito com 20% de pó e, 10% para o compósito com 30% de pó. Os valores do ponto de amolecimento Vicat também

apresentaram redução com a irradiação, ao redor de 7% para todos os compósitos. Em relação aos reprocessamentos, seguidos de irradiação, não foi observada nenhuma variação superior a 4% para as duas propriedades analisadas.

Os valores do ponto de amolecimento Vicat não apresentaram nenhuma variação significativa com os reprocessamentos dos materiais, com a irradiação e com os reprocessamentos seguidos de irradiação: pequenas alterações foram observadas mas todas inferiores a 5%.

4.2 ANÁLISES TÉRMICAS

4.2.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Na Tabela 4.8 estão os resultados obtidos a partir das curvas de DSC para todos os ensaios realizados. Os valores do grau de cristalinidade foram obtidos a partir das Equações 1 e 2 apresentadas anteriormente.

Tabela 4.8 – Valores de temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c), de transição vítrea (T_g), entalpias de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_m) para várias amostras.

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Processamento	Irradiação	T_m (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	X_m (%)
1	100	0	1°		173,56	-	92,91	67,07	63,54	2,62	63,64
2	100	0	1°	X	171,94	-	85,54	67,88	62,17	1,83	58,59
7	80	20	1°		171,06	-	78,05	96,43	66,09	3,44	66,82
9	80	20	3°		171,35	-	77,7	97,95	64,96	3,51	66,52
10	70	30	1°		169,01	173,0	68	90,81	57,23	4,23	66,54
12	70	30	3°		161,0	173,59	65,46	92,21	55,55	2,97	64,05
15	80	20	1°	X	162,0	172,9	70,37	87,6	59,2	2,44	60,25
17	70	30	1°	X	162,0	173,08	62,95	85,32	51,61	3,32	61,59

A Figura 15 mostra as curvas de DSC obtidas para o PHB puro processado (amostra 1).

Figura 15 – Curvas de DSC obtidas para o PHB processado.

A Figura 16 mostra as curvas de DSC obtidas para o PHB irradiado, 1º Processamento (amostra 2).

Figura 16 – Curvas de DSC obtidas para o PHB irradiado, 1º Processamento.

A Figura 17 mostra as curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira, 1º Processamento (amostra 7).

Figura 17 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira, 1º Processamento.

A figura 18 mostra as curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira reprocessado duas vezes, 3º Processamento (amostra 9).

Figura 18 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira, 3º Processamento.

A Figura 19 mostra as curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira irradiado, 1º Processamento (amostra 15).

Figura 19 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 80%PHB/20% de pó de madeira irradiado, 1º Processamento.

A Figura 20 mostra as curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira, 1º Processamento (amostra 10).

Figura 20 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira, 1º Processamento.

A Figura 21 mostra as curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira reprocessado duas vezes, 3º Processamento (amostra 12).

Figura 21 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira reprocessado duas vezes, 3º Processamento.

A Figura 22 mostra as curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira irradiado, 1º Processamento (amostra 17).

Figura 22 – Curvas de DSC obtidas para o compósito 70%PHB/30% de pó de madeira irradiado, 1º Processamento.

Na Figura 23 estão apresentados os resultados dos ensaios de DSC para os materiais irradiados e não irradiados (1º processamento), amostras 1, 2, 7, 10, 15 e 17.

Na Figura 24 estão os resultados das análises de DSC para o primeiro e terceiro processamentos dos compósitos com 20 e 30% de pó de madeira, amostras 7, 9, 10 e 12.

A

B

C

D

E

Figura 23 – Valores de: A) temperatura de cristalização, B) entalpia de fusão, C) entalpia de cristalização, D) grau de cristalinidade e E) temperatura de transição vítrea dos materiais irradiados e não irradiados, em função da composição dos mesmos.

A

B

C

D

E

Figura 24 - Valores de: A) temperatura de cristalização, B) entalpia de fusão, C) entalpia de cristalização, D) grau de cristalinidade e E) temperatura de transição vítrea para o primeiro e terceiro processamentos dos compósitos com 20 e 30% de pó de madeira.

Cada amostra foi primeiramente aquecida a fim de se apagar a história térmica da mesma. Após o aquecimento, a amostra foi resfriada e, no resfriamento foi registrada uma curva exotérmica, cujo pico correspondeu à temperatura de cristalização do material. Após ser atingida a temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a amostra foi novamente aquecida e, durante o aquecimento, foi registrada uma curva endotérmica cujo pico correspondeu à temperatura de fusão do material. A seguir a amostra foi novamente resfriada, porém com taxa de resfriamento maior, e nesse resfriamento foi observada a mudança da linha de base do gráfico, indicando alteração do calor específico do material e, no ponto médio da perpendicular aos prolongamentos das linhas de base, foi determinada a temperatura de transição vítrea do mesmo. Com o valor obtido de entalpia de fusão foi calculado o grau de cristalinidade de cada amostra, de acordo com as equações (1) e (2), apresentadas anteriormente.

Com a incorporação de 30% de pó de madeira dois picos endotérmicos foram observados, o segundo deles correspondendo à temperatura de fusão do polímero ($173\text{ }^{\circ}\text{C}$). A entalpia de fusão das amostras dos compósitos foram inferiores à do PHB puro. A temperatura de cristalização dos compósitos foram superiores às do PHB: para o compósito com 20% de pó de madeira, foi 44% superior e, para o compósito com 30% de pó, foi 35% superior. As temperaturas de transição vítrea dos compósitos também foram superiores à do PHB: com 20% de pó, houve elevação de 32% e, com 30% de pó, elevação de 61%. O grau de cristalinidade dos dois compósitos foi cerca de 5% superior ao do PHB.

Analisando-se os resultados obtidos das amostras reprocessadas duas vezes, ou seja, terceiro processamento, observa-se que não ocorreram variações muito significativas das propriedades dos compósitos com os reprocessamentos, apenas a temperatura de transição vítrea do compósito com 30% de pó de madeira apresentou grande redução (redução de 30%).

Com a irradiação, houve redução das propriedades do PHB puro e dos compósitos. Para o PHB puro, as propriedades que mais variaram foram a temperatura de transição vítrea (redução de 30%) e grau de cristalinidade (redução de 8%).

Após a irradiação dos compósitos, as curvas endotérmicas de ambos apresentaram dois picos, um pequeno e inferior à temperatura de fusão do polímero ($162\text{ }^{\circ}\text{C}$) e outro correspondente ao valor da temperatura de fusão do PHB ($173\text{ }^{\circ}\text{C}$). A propriedade que apresentou maior redução, também para os compósitos, foi a temperatura de transição vítrea: redução de 29% para o compósito com 20% de pó de madeira, e de 21% para o compósito com 30% de pó. O grau de cristalinidade decresceu em 10% para o compósito com 20% de pó, e em 7,5% para o compósito com 30% de pó.

4.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As figuras 25 e 26 mostram as curvas obtidas a partir da análise de TGA para o PHB (Amostra 1) e para o PHB com 30% de pó de madeira (amostra 10).

Figura 25 – Curvas de TG e DTG obtidas para o PHB puro processado

Figura 26 – Curvas de TG e DTG obtidas para o PHB com 30% de pó de madeira (amostra 10)

Na curva obtida para o PHB puro, observou-se que o mesmo sofreu acentuada degradação térmica acima de 270 °C. A curva fornecida pela análise do PHB puro indicou que não foi gerado resíduo, ou seja, o material foi totalmente decomposto, em um único passo, até 360 °C. Através da curva de DTG verificou-se que a temperatura na qual ocorreu a maior velocidade de degradação do PHB foi de, aproximadamente, 305 °C. A curva de DTG apresentou um pico pequeno antes do pico de degradação do PHB com temperatura de degradação máxima em 280 °C. Esse pico provavelmente representa a degradação de 3HV, presente na amostra em pequena quantidade. A presença de cerca de 0,4 mol% de 3HV foi detectada através de análise prévia de cromatografia gasosa realizada para se verificar a pureza do material enviado pela empresa PHB Industrial SA.

A curva de DTG obtida da análise do compósito com 30% de madeira também apresentou dois picos, como na análise do PHB puro, com os mesmos valores de temperatura. A degradação térmica do compósito ocorreu em dois estágios: a degradação de cerca de 75% da massa da amostra ocorreu em um único estágio atingindo cerca de 305 °C, após 28 min do

início da análise. A partir dessa temperatura a degradação da massa da mostra prosseguiu, com uma velocidade menor, até cerca de 350 °C e, a partir dessa temperatura, a mesma sofreu uma degradação mais acentuada até 390 °C, permanecendo um resíduo de 9% da massa inicial da amostra. No início da análise observou-se uma leve variação da massa e, a partir de 200 °C foi iniciada uma pequena degradação da mesma (a curva de DTG deixa de ser uma linha reta). Segundo dados do produtor do pó de madeira, Pinhopó (FISP – Ficha de Informações de Segurança do Produto), a máxima temperatura de uso do mesmo é 200 °C porque, após essa temperatura, a madeira começa a degradar. Na FISP fornecida pelo produtor, não há dados a respeito do teor de cinza presente no pó de madeira, mas, como a curva do PHB puro indicou que o mesmo é 100% degradado até o final da análise, o resíduo que permanece na análise é proveniente do pó de madeira.

4.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)

Os resultados do ensaio de Índice de Fluides (IF) para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira com diferentes composições (1º Processamento) estão na tabela 4.9 e na Figura 27. Os dados representam a média de cinco a oito amostras.

Tabela 4.9 – Índice de Fluides para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira

Amostra	Composição PHB/pó (%)	IF (g/10min)
1	100/0	51,90 ± 2,24
4	90/10	55,86 ± 3,55
7	80/20	30,90 ± 1,97
10	70/30	15,78 ± 2,38

Figura 27 – Valores do Índice de Fluidez em função da composição do material (1º Processamento).

Comparando-se os resultados de índice de Fluidez para o PHB puro e seus compósitos, com diferentes composições, nota-se que, em geral, o IF decresce com o aumento da carga no polímero. Com a introdução de 10% de pó na matriz polimérica o IF não apresentou variação significativa, mas com a introdução de 20% e de 30% de pó, o IF caiu 40,5% e 69,6%, respectivamente, em relação ao material puro.

4.4 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

4.4.1 SOBRE O PHB PURO

Muitos autores determinaram as características do PHB.

Segundo Koning (1995) o X_m de amostras de PHB moldado é tipicamente cerca de 60%, apresentando uma T_g de aproximadamente 5 °C e uma temperatura de fusão cristalina T_m de aproximadamente 175 °C, sendo comparável ao polipropileno isotático, que apresenta valores aproximados de X_m , T_m e T_g de 0,65, 174 °C e -15 °C, respectivamente.

Macedo, Costa e Thiré (2007) determinaram o grau de cristalinidade do PHB puro como 57,1% e Scandola (1995) encontrou a T_g de 4 °C e T_m de 174 °C. Oliveira et al (2007) determinaram as propriedades de PHB obtido por fermentação semi-sólida, em meios a base de soja e de soja suplementado com melaço, e compararam com as propriedades do PHB comercial Biocycle (PHB Industrial SA), obtido por fermentação submersa. Os valores obtidos para o PHB produzido por fermentação semi-sólida não apresentaram muita alteração

com o emprego de meio suplementado e não suplementado com melaço, sendo, para meio não suplementado, Tg de -0,3 °C, Tc de 43,5 °C, Tm de 170,4 °C, ΔH_m de 66,9 J/g e Xm de 46%. Para o Biocycle foram obtidos Tg de 1,1 °C, Tc de 47,9 °C, Tm de 173 °C, ΔH_m de 77,6 J/g e Xm de 53%. Alguns dados fornecidos pela PHB Industrial SA do polímero utilizado nesta tese foram Xm de 52,90% e Tm de 178,4 °C. Kalnins et al (1999) prepararam filmes de PHB não processado e determinaram suas propriedades: Tm de 182,6 °C, Xm de 58,3% e Tg de 5,4 °C.

Rosa, Penteado e Calil (1999) avaliaram as propriedades térmicas de PHB não processado e processado por moldagem por compressão a 205 °C. Os resultados de análise térmica mostraram que as temperaturas de fusão Tm do polímero não sofreram variação significativa: 179,9 °C para o PHB e 177,8 °C para o mesmo processado. A entalpia de fusão (ΔH_m) do PHB, no entanto, apresentou redução significativa de 104,9 J/g para o PHB e 86,2 J/g para o PHB processado, acarretando decréscimo no grau de cristalinidade do material (71,9% para o PHB e 58,1% para o mesmo processado). A degradação proveniente do processamento é capaz de alterar a cristalinidade do material, reduzindo a fração cristalina, ou seja, aumentando a fase amorfa. Segundo os autores, essas mudanças estruturais podem aumentar a elasticidade e a flexibilidade e diminuir a densidade, dureza, resistências mecânica e térmica.

Galego et al. (2000) estudaram as propriedades de P(3-HB-co-3-HV) contendo 0, 8, 12 e 24% de HV, obtidos da Aldrich Chemical Co. Os valores de obtidos para o PHB puro foram: Tm de 170 °C e Xm de 69%, sendo obtido por difração de raio X.

Nesta tese foram obtidos, por DSC, para o PHB puro, processado, Tm de 173, 6 °C, ΔH_m de 92,91 J/g, Tc de 67,07 °C, ΔH_c de 63,54 J/g, Tg de 2,62 °C e Xm de 63,64%. O valor de Tm foi bem próximo aos apresentados por outros autores. Os valores de Tg apresentados por outros autores estavam, aproximadamente, entre 0 °C e 5 °C, portanto o valor de 2,62 °C encontra-se dentro da faixa citada. Alguns valores de Tc citados foram mais baixos do que o obtido nesta tese e os valores citados do grau de cristalinidade variaram bastante, sendo alguns próximos ao obtido neste trabalho.

O produto analisado por Holmes et al. (1988) era rígido e frágil, possuindo módulo de elasticidade tão alto como 3,5 GPa, resistência à tração de 40MPa e deformação máxima tão baixa como 2%. Segundo esses autores, reduzindo-se os raios dos esferulitos com um agente nucleante a deformação máxima pode aumentar para cerca de 5%.

Xie e Chen (2007) produziram terpoliésteres P(3HB-co-4HB-co-3HHx) por *Aeromonas hydrophila* 4AK4 recombinante, em meios de cultura apropriados. O poliéster

contendo apenas 3HB, ou seja, PHB, apresentou as seguintes propriedades: Tg de 5,4 °C, Tm de 165 °C, módulo de elasticidade de 1510MPa, deformação final de 4,45% e LRT de 18,5 MPa.

As características do PHB apresentadas pelo fabricante do PHB utilizado nesta tese, em tração, foram LRT de $37,9 \pm 0,3$ MPa, deformação final de 3,8%, E de 2820 MPa e Resistência ao Impacto Izod c/ entalhe de 29,8 J/m.

Misturas poliméricas contendo diferentes teores de amido foram preparadas e analisadas por Rosa, Franco e Calil (2001). As misturas foram preparadas por extrusão e injeção dos corpos de prova, a partir do polímero PHB (MM = 80 000 g/mol), da safra 98/99 (lote 62) da Copersucar. Os resultados médios dos ensaios mecânicos para o PHB foram: LRT de 28,6 MPa, deformação final de 0,7% e módulo de elasticidade de 5633,7 MPa.

Nesta tese foram obtidas as seguintes propriedades mecânicas para o PHB puro: LRT de 29,82 MPa, E de 1185,3 MPa e AL de 5,52%. Foram também obtidos valores de outras propriedades: resistência ao impacto de 93,8 J/m (sem entalhe), dureza Shore D de 81,4, HDT de 150,3 °C e Ponto de amolecimento Vicat de 153,5 °C.

Os valores das propriedades apresentados pelos autores citados apresentaram variações entre si, assim como os valores obtidos nesta tese também apresentaram diferenças em relação aos citados por outros autores, embora o valor do módulo de elasticidade obtido neste trabalho tenha sido inferior a todos os outros citados, assim como a deformação final tenha sido superior aos apresentados, indicando que o PHB utilizado neste trabalho pareceu ser menos rígido do que os demais. Provavelmente as diferenças entre os valores obtidos e os valores apresentados pelos autores citados devem-se a alguns fatores, como, processamento do polímero (etapas e condições de processamento do polímero empregadas nos diferentes trabalhos), presença de pequena quantidade de 3-HV (0,4 mol%) no PHB utilizado nesta tese e, para o mesmo produto comercial (Biocycle), diferentes lotes de fabricação do produto.

4.4.2 ADIÇÃO DE PÓ DE MADEIRA AO PHB

Nesta tese a Tg do PHB aumentou com a adição do pó de madeira à matriz polimérica. Bhardwaj et al. (2006), estudando compósitos de PHBV/Fibra de celulose reciclada (PHBV/RCF), obteve resultados semelhantes. O aumento de Tg é, provavelmente, devido à dificuldade de mobilidade das cadeias da fase amorfa do polímero causada pela estrutura rígida das fibras do pó, ou seja, as moléculas só conseguem sair do estado de quase total imobilidade em temperatura superior àquela necessária para o PHB puro. Para o compósito

com 30% de pó observa-se dois picos endotérmicos com valores de temperatura muito próximos: 169 °C e 173 °C, sendo o segundo valor a T_m do PHB puro. Bhardwaj et al. (2006) também observaram a presença de dois picos em compósitos com 30 e 40% de RCF em matriz de PHBV, enquanto que o PHBV puro e o compósito com 15% de RCF apresentaram apenas um pico. Quental e Felisbert também observaram a existência de dois picos de fusão de PHBs processados em temperaturas superiores a 200 °C , provavelmente devido à existência de cristais com lamelas de espessuras diferentes. Segundo Bhardwaj et al. (2006), o pico de temperatura inferior pode corresponder à fusão de cristais de PHB mais delgados. A presença das fibras do pó de madeira impõe um obstáculo, ou limitação, à formação dos cristais, sendo formados cristais com distribuição heterogênea e de espessura não uniforme.

Ainda no trabalho de Bhardwaj et al. (2006) a T_c do PHBV com 15% de RCF foi levemente superior (cerca de 1%) à do polímero puro, reduzindo significativamente com 30 e 40% de RCF, provavelmente devido ao confinamento (restrição) das cadeias de polímero causado pela grande quantidade de fibras levando à difusão e migração mais lenta das cadeias poliméricas à superfície dos núcleos, resultando, portanto, em decréscimo da T_c durante o resfriamento, ocorrendo, também, um decréscimo considerável da entalpia de fusão para esses compósitos: decréscimo de 22% e de 45,5% para T_c e ΔH_m , respectivamente, para o compósito com 30% de RCF (os valores para o compósito com 40% de fibra foram semelhantes). A redução do volume livre do PHBV causado pela grande quantidade de fibra pode ter causado um crescimento limitado nos esferulitos do polímero, causando decréscimo da ΔH_m .

Através dos resultados obtidos nesta tese, considerando os compósitos com 20% e 30% de pó de madeira, a ΔH_m também decresceu: decréscimo de 16% para o compósito com 20% de pó e de 27% para o compósito com 30% de pó, embora a temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade tenham aumentado em relação ao PHB puro.

Embora Rabello (2000) cite que são usadas, em geral, concentrações de nucleantes de até 0,5% porque concentrações superiores normalmente não provocam grandes efeitos na velocidade de nucleação, pelos resultados obtidos nesta tese para os compósitos com 20 e 30% de pó de madeira, supõe-se que o pó contribuiu na nucleação do polímero uma vez que a T_c aumentou consideravelmente, não sendo necessário um grande resfriamento para que ocorresse a cristalização, ocorrendo, simultaneamente, aumento de X_m . É interessante notar que as duas propriedades diminuíram com o aumento da carga, provavelmente, devido ao confinamento (restrição) das cadeias de polímero causado pela grande quantidade de pó

dificultando, nessa situação, a nucleação como citado anteriormente (BHARDWAJ et al., 2006).

Segundo Callister (2002) o grau de cristalinidade pode ter influência significativa sobre as propriedades mecânicas, pois o mesmo afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Nas regiões cristalinas existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias adjacentes, ligações muito menos presentes nas regiões amorfas. Consequentemente, o módulo de elasticidade para os polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade. Manrich (2005) também afirma que a rigidez do material aumenta com o aumento do grau de cristalinidade. Ainda segundo Rodolfo e John (2006) uma das principais vantagens da utilização de reforços lignocelulósicos em polímeros é a possibilidade de incorporação de elevados teores desses, resultando em elevada rigidez. Através dos valores obtidos nesta tese, o módulo de elasticidade dos compósitos com 20% e 30% de pó de madeira, analisados por DSC, teve aumento considerável em relação ao PHB puro, enquanto que os graus de cristalinidade dos compósitos também foram superiores ao do PHB puro. A deformação final, para esses compósitos, teve redução em relação ao material puro, devido ao aumento da rigidez dos materiais.

Segundo Rabello (2000), em geral, o uso de cargas inertes altera as propriedades dos polímeros de seguinte forma: maior rigidez, maior dureza, maior HDT, menor resistência à tração, menor custo, embora as propriedades dos polímeros variem muito com o tipo de carga presente. A partir dos resultados obtidos nesta tese, O LRT não apresentou variação muito significativa com a introdução da carga pó de madeira. O menor valor de LRT foi obtido com 10% de pó de madeira com pequeno e gradativo aumento do mesmo com o aumento da quantidade de pó. O compósito com 30% de pó apresentou valor de LRT mais próximo ao do PHB puro, enquanto que o compósito com 10% de pó apresentou redução de 10% em relação ao valor obtido para o PHB puro, indicando que o PHB com 10% de pó tornou-se menos resistente à ruptura em tração do que o material puro.

A termogravimetria foi feita para verificar a estabilidade térmica do material, sendo realizada com o PHB puro e com o compósito com maior conteúdo de pó de madeira, ou seja, 30% de pó. A temperatura na qual inicia a degradação dos materiais foi de 270 °C, indicando que esses materiais não devem ser expostos a temperaturas próximas a esta, uma vez que a integridade do material passa a ser comprometida. A curva fornecida pela análise do PHB puro indicou que não foi gerado resíduo, ou seja, o material foi totalmente decomposto, em

um único passo, até 360 °C (menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído).

Quental e Felisberti (2001), analisando os resultados de TGA tanto em atmosferas de argônio como de ar sintético verificaram que a degradação térmica do PHB ocorre em uma única etapa, com início em 250 °C e conclusão em 350 °C, sendo o material totalmente degradado em ambas atmosferas.

A degradação térmica do compósito com 30% de pó de madeira ocorre em dois estágios: a degradação de cerca de 75% da massa da amostra ocorre em um único estágio atingindo cerca de 305 °C, correspondendo, provavelmente à massa de PHB presente no mesmo. A partir dessa temperatura a degradação prossegue, com velocidade menor, até 390 °C, permanecendo um resíduo de 9% da massa inicial, proveniente do pó de madeira, uma vez que o PHB puro sofre degradação total da massa.

Em ensaios semelhantes, mas com compósitos PHBV/Fibra de celulose reciclada (PHBV/RCF), contendo 0, 15, 30 e 40% de RCF, Bhardwaj et al. (2006) verificaram que tanto o PHBV puro como os compósitos sofreram degradação térmica acentuada a partir de 250 °C devido a reações de quebra das cadeias poliméricas o que leva à redução da massa molecular e à formação de produtos ácidos voláteis como o ácido crotônico, supondo-se, também, que esse ácido cause hidrólise da celulose presente na fibra. Segundo os autores, a incorporação de RCF não causou degradação térmica adicional ao PHBV e houve formação de diferentes quantidades de resíduos nos ensaios com diferentes quantidades de RCF nos compósitos, sendo essas quantidades maiores nos compósitos com maior conteúdo de fibra. A razão para a presença de resíduo nos compósitos é o alto conteúdo de cinzas na composição da RCF empregada. Nas curvas apresentadas para todos os materiais observa-se que a degradação ocorre em dois estágios: após uma queda brusca de massa em 250 °C ocorre uma degradação menos acentuada até cerca de 350 °C, permanecendo, após essa temperatura, um resíduo para os compósitos.

Segundo Manrich (2005), com o aumento do grau de cristalinidade a dureza do material aumenta, enquanto que a resistência ao impacto diminui. Analisando-se os valores de resistência ao impacto para o PHB puro e para os seus compósitos (1º Processamento), obtidos nesta tese, observa-se que essa propriedade teve um pequeno incremento com a adição do pó de madeira, embora esse incremento tenha sido inversamente proporcional ao aumento da carga no compósito, ou seja, com o aumento da carga, a resistência ao impacto decresceu. A dureza do material teve um pequeno incremento com a incorporação da carga, não apresentando alteração com a variação do conteúdo da mesma nos compósitos.

Tanto os valores de HDT como do ponto de amolecimento Vicat não apresentaram variações significativas com a introdução da carga ao polímero e nem com a variação do conteúdo da mesma nos compósitos: em relação ao PHB puro, o HDT teve redução de cerca de 5% para os compósitos com 10% e 20% de pó de madeira e aumento de 2,5% para o compósito com 30% de pó. O ponto de amolecimento Vicat apresentou um pequeno incremento de, no máximo, 4% para todos os compósitos, em relação ao PHB puro.

4.4.3 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

Pereira (1999), estudando tipos de processamento para o compósito de polipropileno com 30% de fibras de sisal, propôs o processo de calandragem como um pré-processo para a extrusão por rosca simples. As etapas do processo proposto por esse autor foram as empregadas nesta tese, ou seja, processamento por calandragem, obtendo-se laminados que foram granulados em moinho de facas, sendo o granulado, a seguir, submetido à extrusão. O extrudado foi granulado e foi feita a moldagem dos corpos de prova por injeção.

Segundo Rodolfo e John (2006) a elevada capacidade de absorção de umidade dos reforços lignocelulósicos em polímeros provoca dificuldades no processamento dos compósitos, tornando necessária a secagem prévia desse reforço. Segundo os mesmos autores, a principal limitação do emprego desses reforços é a impossibilidade de processamento de polímeros carregados com reforços lignocelulósicos em temperaturas acima de 200 °C por longos períodos, devido à degradação térmica desses reforços. Correa et al. (2003) também propuseram a secagem prévia do pó de madeira para o processamento de compósitos de polipropileno.

Nesta tese, os compósitos com pó de madeira foram secados após a extrusão, em estufa, para a retirada da água, apresentando resultados satisfatórios. O PHB foi processado em temperaturas da ordem de 170 °C, mostrando-se, portanto, um polímero processável em temperatura compatível com o limite imposto por reforços lignocelulósicos, como o pó de madeira. Pode-se concluir que o PHB pode ser utilizado como matriz polimérica para o pó de madeira, uma vez que a temperatura de processamento deste é inferior à temperatura na qual a madeira começa a sofrer degradação térmica.

Sobre o processamento dos diversos materiais (extrusão e, principalmente, injeção) verificou-se que o processamento do PHB puro foi muito difícil devido à sua baixa viscosidade quando fundido. O compósito com 10% de madeira apresentou comportamento muito semelhante ao do PHB puro, também sendo difícil o seu processamento. Ambos

apresentaram Índices de Fluidez semelhantes, da ordem de 50 g/ 10 min, bem superiores aos obtidos com os demais compósitos. Para os dois materiais foram usados os mesmos parâmetros na injetora (Tabelas 3.3 e 3.4), procurando-se trabalhar com os menores valores possíveis de temperatura: aumento gradativo de temperatura, a partir de 155 °C, na alimentação da injetora, até 170 °C no bico de injeção. Os parâmetros foram escolhidos empiricamente, sendo escolhidos após várias tentativas de injeção do PHB.

Os compósitos com maiores teores de pó apresentam aumento de viscosidade e redução significativa do Índice de Fluidez: com a introdução de 20% e de 30% de pó de madeira o IF caiu 40,5% e 69,6%, respectivamente, em relação ao polímero puro. O processamento melhorou bastante, principalmente o processamento do compósito com 30% de pó de madeira. Foram empregados para os dois compósitos os mesmos parâmetros na injetora (Tabelas 3.5 e 3.6), sendo possível o emprego de temperaturas mais baixas do que para o PHB puro, reduzindo, portanto a degradação térmica dos materiais empregados (PHB e pó), empregando-se maior pressão na injeção devido ao aumento da viscosidade do material. Foi empregado um gradiente de temperaturas decrescente, de 160 °C na alimentação até 150 °C no bico de injeção, sendo todos os parâmetros determinados empiricamente, após várias tentativas de injeção. Koning (1995) sugeriu a adoção de um perfil de temperatura invertido de forma que o polímero fosse primeiramente fundido em temperatura mais alta e depois conduzido para zonas mais frias, obviamente não cristalizando antes de ser resfriado.

Correa et al. (2003) citaram, estudando compósitos de polipropileno com farinha de madeira, que alguns deles apresentaram elevação da Tc do polímero na presença do reforço celulósico. De acordo com os resultados obtidos nesta tese, a Tc aumentou de 67,1 °C, para o PHB puro, para temperaturas superiores a 90 °C, para os compósitos com 20% e 30% de pó de madeira, sendo necessária, portanto, a partir dos materiais fundidos, uma menor redução de temperatura para a cristalização dos mesmos. Esse fato pode contribuir para a redução do ciclo de processamento.

4.4.4 REPROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

Em relação ao reprocessamento dos compósitos, foram analisados por DSC os compósitos com 20% e 30% de pó de madeira, processados pela primeira e pela terceira vez (segundo reprocessamento) a fim de se verificar a influência dos reprocessamentos nas propriedades dos materiais.

Para o compósito com 20% de pó, as propriedades analisadas praticamente não sofreram alteração com o terceiro processamento: a T_m e a ΔH_m não variaram, enquanto que a T_c , a ΔH_c , a T_g e a X_m apresentaram variações de 1 a 2%.

As variações foram um pouco mais significativas para o compósito com 30% de pó. Com o terceiro processamento, T_m e T_c tiveram em pequeno aumento, enquanto que ΔH_m , ΔH_c e X_m tiveram uma pequena redução. A variação mais importante foi de T_g , que apresentou maior queda, indicando que o material pode ter sofrido degradação térmica, principalmente da fase amorfa, já que o X_m não apresentou grande variação, provavelmente devido ao alto conteúdo do pó de madeira que auxilia na cristalização.

Em relação à resistência ao impacto, essa propriedade não sofreu alteração após o primeiro reprocessamento para nenhum dos materiais e, após o segundo reprocessamento, foram notadas variações muito pequenas, da ordem de, no máximo, 5%, para alguns materiais.

Os valores de dureza não apresentaram variações para nenhum dos materiais com os reprocessamentos.

Tanto os valores de HDT como do ponto de amolecimento Vicat não apresentaram alterações para nenhum dos materiais analisados com os reprocessamentos.

Em relação às propriedades mecânicas analisadas através do ensaio de tração, as maiores alterações foram observadas para o compósito com 10% de pó, do primeiro para o segundo processamento (1º reprocessamento), com aumento significativo do módulo de elasticidade, indicando aumento de rigidez do material. As propriedades dos compósitos com maiores teores de pó de madeira, após o primeiro processamento, foram as que permaneceram mais estáveis, provavelmente devido à menor quantidade de polímero presente, que é sensível às condições de processamento (QUENTAL; FELISBERTI, 2001; ROSA, 1999). O primeiro reprocessamento do compósito com 30% de pó de madeira não resultou em praticamente nenhuma alteração nas propriedades analisadas através do ensaio de tração.

Considerando as análises feitas de todas as propriedades, após o primeiro reprocessamento, pode-se dizer que o compósito com 30% de pó de madeira pode ser reprocessado uma vez sem prejuízo de suas propriedades físico-mecânicas.

4.4.5 IRRADIAÇÃO DOS MATERIAIS

No caso de polímeros lineares, a cristalização é realizada com facilidade, pois não existem restrições impedindo o alinhamento das cadeias. A presença de ramificações e de

ligações cruzadas dificultam o processo de cristalização. Os polímeros em rede são quase totalmente amorfos e, para aqueles que apresentam ligações cruzadas, são possíveis vários graus de cristalinidade (CALLISTER, 2002).

Através de ensaio de DSC, nesta tese, verificou-se redução do grau de cristalinidade (X_m) dos materiais irradiados em relação aos não irradiados: redução de 8% para o PHB puro, 11% para o compósito com 20% de pó de madeira e, 7,4% para o compósito com 30% de pó. A T_c para o PHB puro não apresentou alteração com a irradiação enquanto que, para os compósitos, houve redução da T_c de 9% para o compósito com 20% de pó e de 6% para o compósito com 30% de pó. Essa redução, provavelmente, é devido à maior dificuldade no processo de cristalização, devido à reticulação das cadeias poliméricas e possíveis interações entre o polímero e o pó de madeira.

Através dos valores obtidos de T_g verifica-se que houve redução do mesmo com a irradiação, em todos os casos analisados: redução de cerca de 30% tanto para o PHB puro como para o compósito com 20% de pó de madeira irradiados em relação aos não irradiados, e redução de 21,5%, para o compósito com 30% de pó. Como a T_g é uma característica da fase amorfa, provavelmente esta sofreu mais acentuadamente a redução da massa molecular das cadeias, não sendo tão afetada pela reticulação das mesmas, com a irradiação.

A partir das curvas obtidas das análises de DSC dos materiais irradiados observa-se uma pequena alteração nas endotermas de fusão, em relação às curvas obtidas dos materiais não irradiados. Na curva do PHB puro aparece uma pequena alteração, não chegando a caracterizar-se como um pico. Para o compósito com 20% de pó de madeira, com a irradiação, aparece um pequeno pico de valor inferior ao da T_m do PHB e para o compósito com 30% de pó, continuam a aparecer dois picos de T_m , porém o primeiro com intensidade reduzida em relação ao material não irradiado. Com a irradiação, provavelmente, é favorecida a formação de uma camada de cristais mais finos e não uniformes, devido a alterações moleculares (cisão de moléculas e reticulação) com T_m inferior à do polímero.

Com a irradiação tanto ΔH_m como ΔH_c do PHB puro e dos compósitos apresentaram reduções de, no máximo, 10%.

A rigidez do PHB puro e dos compósitos com 10% e 20% de pó de madeira aumentaram com a irradiação, sendo que para o último o aumento foi bem menor do que para os demais. O compósito com 30% de pó ficou menos rígido e menos resistente à tração com a irradiação. O PHB puro também perdeu resistência à tração com a irradiação, enquanto que os compósitos com 10% e 20% de pó não tiveram grandes modificações em relação à essa propriedade.

Com a irradiação, observou-se, também, queda da resistência ao impacto do PHB puro e dos compósitos com 10% e 30% de pó de madeira. O compósito com 20% de pó de madeira praticamente não sofreu alteração. Os valores apresentados indicam, portanto, que, para dose de irradiação de 30 kGy, os materiais analisados tiveram comportamento semelhante ao descrito pelos autores citados (OLIVEIRA; ARAÚJO, 2005), embora, no presente trabalho, o Módulo de Elasticidade para os materiais irradiados tenham apresentado considerável incremento, principalmente para o PHB puro e para o compósito com 10% de pó. Esse incremento pode ser explicado pelo aumento de rigidez do material, também detectado pela redução significativa da deformação na ruptura com a irradiação.

Com o reprocessamento seguido de irradiação, as alterações foram pequenas, permanecendo abaixo de 10%, de um processamento para outro, para cada material.

Uma leve alteração de dureza foi observada nos materiais irradiados, porém todas inferiores a 5%, o mesmo ocorrendo com o reprocessamento seguido de irradiação.

Com a irradiação, houve queda nos valores de HDT tanto para o PHB puro como para os compósitos. Em relação ao reprocessamento seguido de irradiação, não foi observada nenhuma variação superior a 10%.

Os valores do ponto de amolecimento Vicat não apresentaram variação significativa com a irradiação e nem com o reprocessamento seguidos de irradiação: pequenas alterações foram observadas embora todas inferiores a 5%.

5 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos nesta tese pode-se concluir, em relação aos diferentes compósitos preparados e analisados, que:

1. O processamento realizado com todos os materiais, através da seqüência de etapas descritas, ou seja, calandragem, extrusão, secagem e injeção, foi adequado, fornecendo corpos de prova uniformes na mistura, não ocorrendo problemas durante o processamento.

2. É possível o processamento do PHB com pó de madeira uma vez que a madeira sofre degradação térmica em temperaturas acima de 200 °C e o processamento dos compósitos ocorreu em temperatura máxima de 170 °C.

3. É possível a redução do tempo do ciclo de processamento com a incorporação do pó de madeira à matriz polimérica devido ao significativo aumento da temperatura de cristalização dos compósitos em relação ao PHB puro.

4. Compósito com 10% de pó de madeira:

- O comportamento do material foi muito semelhante ao do PHB puro, principalmente na injeção dos corpos de prova, devido à baixa viscosidade do mesmo (Índice de Fluidadez muito próximo ao do PHB puro), tornando difícil o seu processamento.

- A rigidez do compósito, a sua resistência à tração e a temperatura de deflexão térmica foram um pouco inferiores às do polímero puro, enquanto que a resistência ao impacto, a dureza e a temperatura de amolecimento Vicat tiveram um pequeno incremento.

- Após o primeiro reprocessamento, a rigidez e a temperatura de deflexão ao calor, sob carga, aumentaram, a resistência ao impacto e a temperatura de amolecimento Vicat tiveram uma pequena redução, enquanto que a dureza e a resistência à tração do compósito foram mantidas.

- A irradiação aumentou a rigidez do material, enquanto que a resistência ao impacto, a dureza e as temperaturas de deflexão térmica e de amolecimento Vicat caíram. A resistência à tração teve um pequeno aumento.

5. Compósitos com 20% e 30% de pó de madeira:

- O processamento dos materiais melhorou muito em relação ao processamento tanto do PHB puro como do compósito com 10% de pó de madeira, devido ao aumento significativo da viscosidade desses compósitos em relação aos demais (Índices de Fluidadez bem inferiores aos apresentados pelo PHB e pelo compósito com 10% de pó). Os corpos de prova foram injetados com mais facilidade, sendo adotado um perfil invertido de temperaturas na extrusora, além de temperaturas mais baixas do que as empregadas para o PHB e para o compósito com 10% de pó, contribuindo para uma menor degradação térmica do material. As altas temperaturas de cristalização desses compósitos contribuem para a redução do ciclo de processamento.

- Em relação ao PHB puro pode-se afirmar que: a rigidez dos compósitos aumentou bastante e outras propriedades tiveram um pequeno aumento, como, a resistência ao impacto, a dureza e o ponto de amolecimento Vicat. Os dois compósitos tiveram a resistência à tração um pouco reduzida. Os valores do grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização aumentaram.

- Após o primeiro reprocessamento, em relação às propriedades físico-mecânicas, o compósito com 30% de pó foi o mais estável, apresentando pequenas variações nos valores de suas propriedades, podendo-se concluir que o mesmo pode ser reprocessado uma vez sem prejuízo de suas propriedades físico-mecânicas.

- Em relação à irradiação, pode-se afirmar que, em geral, as propriedades, tanto mecânicas como térmicas, para os dois compósitos apresentaram redução. A rigidez do compósito com 20% de pó aumentou um pouco, embora não de forma tão acentuada como no compósito com 10% de madeira.

- Um aspecto importante a ser considerado é que a incorporação de 30% de pó de madeira, em massa, nessa mistura, apresenta uma grande vantagem econômica, reduzindo o custo do material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de DSC com compósitos com 10% de pó de madeira não irradiados e irradiados para verificar se o grau de cristalinidade é superior ao do compósito com 20% de pó de madeira e, ambos superiores ao PHB puro. Preparar e analisar compósitos com menores quantidades de pó de madeira a fim de se verificar o efeito nucleante do pó na matriz polimérica.
2. Realizar ensaios de DSC com os materiais reprocessados uma vez para se verificar a estabilidade das propriedades térmicas após o primeiro reprocessamento, principalmente com os compósitos com 20% e 30% de pó de madeira.
3. Irradiar e analisar os compósitos com outras doses de irradiação a fim de se analisar mais profundamente o efeito da irradiação sobre os mesmos.
4. Analisar os compósitos preparados por Microscopia Eletrônica de Varredura a fim de se analisar a ocorrência ou não de adesão entre os componentes dos mesmos. Análise que pode ser feita tanto nos materiais não irradiados como nos irradiados.
5. Realizar ensaios de biodegradação com os compósitos preparados com a finalidade de se verificar se os mesmos são mais ou menos facilmente biodegradáveis que o PHB puro.
6. Realizar ensaios de biodegradação com os materiais irradiados a fim de se verificar se os mesmos continuam biodegradáveis, devido a possíveis mudanças na estrutura molecular dos componentes dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento balístico de compósitos de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 105-111, 2004.

ASRAR, J.; VALENTIN, H. E.; BERGER, P. A.; TRAN, M.; PADGETTE, S.; GARBOW, J. R. Biosynthesis and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) polymers. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 5, p. 1006-1012, 2002.

ASSOCIATION STANDARDS TESTING MATERIALS. **ASTM D256**: standard test methods for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics. Philadelphia, 2006.

_____. **ASTM D638**: standard test method for tensile properties of plastics. Philadelphia, 2003a.

_____. **ASTM D648**: standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the Edgewise position. Philadelphia, 2007a.

_____. **ASTM D1238**: standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. Philadelphia, 2004.

_____. **ASTM D1525**: standard test method for vicat softening temperature of plastics. Philadelphia, 2007b.

_____. **ASTM D 2240**: standard test method for rubber property – durometer hardness. Philadelphia, 2005.

_____. **ASTM D3418**: standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. Philadelphia, 2003b.

BHARDWAJ, R.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; POURBOGHRAT, F.; MISRA, M. Renewable resource-based green composites from recycled cellulose fiber and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastic. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 2044-2051, 2006.

BIOCYCLE. PHB Industrial S.A. São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/site.htm>>. Acesso em: 19 nov. 2007.

BIOMATNET DATABASE AND INFORMATION SYSTEMS. **Biopolymers as viable alternatives to common plastic materials**. [2000]. Disponível em: <<http://www.biomatnet.org/secure/Fair/S1264.htm>>. Acesso em: 17 nov. 2006.

* **De acordo com:**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

BORGES, E. L. S. P.; BALTIERI, R. C.; MEI, L. H. I. Estudo da influência de agentes nucleantes e plastificantes nas propriedades térmicas do poli(ácido-3-hidroxibutírico) (PHB). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5., 1999, Águas de Lindóia, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Abpol, 1999. p. 1267-1269.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

CARASCHI, J. C.; RAMOS, U. M.; LEÃO, A. L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

COATS, E. R.; LOGE, F. J.; WOLCOTT, M. P.; ENGLUND, K.; MCDONALD, A. G. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2680-2686, 2008.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE JR., E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

COX, M. K. The effect of material parameters on the properties and biodegradation of BIOPOL. In: DOI, Y; FUKUDA, K. (Ed.). **Biodegradable plastics and polymers**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995. p. 95-99.

DU, G.; YU, J. Green technology for conversion of food scraps to biodegradable thermoplastic polyhydroxyalkanoates. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 24, p. 5511-5516, 2002.

EMBRARAD. Reticulação e degradação de materiais. 2008. Disponível em: <<http://www.embrarad.com.br/modificacoes.aspx>>. Acesso em: 28 mar. 2008.

ESPERT, A.; CAMACHO, W.; KARLSON, S. Thermal and thermomechanical properties of biocomposites made from modified recycled cellulose and recycled polypropylene. **Journal Applied Polymer Science**, v. 89, n. 9, p. 2353-2360, 2003.

FORMOLO, M. C.; DUARTE, M. A. T.; SCHNEIDER, A. L.; FURLAN, S. A.; PEZZIN, A. P. T. Poliidroxialcanoatos: biopoliésteres produzidos a partir de fontes renováveis. **Health and Environmental Journal**, v. 4, n. 2, p. 14-21, 2003.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FRIED, J. R. **Polymer science and technology**. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GALEGO, N.; ROZSA, C.; SÁNCHEZ, R.; FUNG, J.; VASQUEZ, A.; TOMÁS, J. S. Characterization and application of poly(β -hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. **Polymer Testing**, v. 19, n. 5, p. 485-492, 2000.

GHAFFAR, A. M. E. A. **Development of a biodegradable material based on poly(3-hidroxybutyrate) PHB**. 2002. 115 f. Ph. D. Thesis - Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther Universität, Halle-Wittenberg, 2002.

GOGOLEWSKI, S.; JOVANOVIĆ, M.; PERREN, S. M. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 40, n. 3, p. 313-322, 1993.

IPEN. **Polímeros**. Processamento e modificação de polímeros por radiação. 2006. Disponível em: <<http://www.ipen.br/sitio/?idc=230>>. Acesso em: 28 mar. 2008.

IPT. **Inovação, pesquisa e desenvolvimento**. [200?]. Disponível em: <<http://www.ipt.br/atividades/inovacao/exemplos/plastico/>>. Acesso em: 19 ago. 2005.

JELLINEK, H. H. G. **Degradation and stabilization of polymers**. New York: Elsevier Science, 1983.

KAEB, H. Plásticos biodegradáveis de origem vegetal tornam-se economicamente viáveis. **Plástico Industrial**, v. 9, n. 106, p. 74-89, 2007.

KALNINS, M.; DICS, I.; SAVENKOVA, L.; VIESTURS, U. Environmentally degradable polymeric composite materials. In: R'99 WORLD CONGRESS (RECOVERY, RECYCLING, RE-INTEGRATION), 1999, Geneva Switzerland. **Proceedings...** Geneva, 1999.

KOBAYASHI, M.; AGNELLI, J. A. M. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos biodegradáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande, 2007.

KONING, G. Physical properties of bacterial poly(R-3-hydroxyalkanoates). **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 303-309, 1995.

KOYAMA, N., DOI, Y. Morphology and biodegradability of a binary blend of poly((R)-3-hydroxybutyric acid) and poly((R,S)-lactic acid). **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41, p. 316-322, 1995. Supplement 1.

LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005.

LIGGAT, J. J.; BRIEN, G. O. Melt processing of biopolTM polymers – recent advances. In: EGGINK, G.; STEINBUCHER, A.; POIRIER, Y.; WITHOLT, B. (Ed.). **International symposium on bacterial polyhydroxyalkanoates**. Canada: NRC Research Press, 1996. p. 151-160.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. (Ed.). **Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.

MACEDO, J. S.; COSTA, M. F.; THIRÉ, R. M. S. M. Compósitos biodegradáveis: matrizes poliméricas reforçadas com resíduos do processamento de fibras de casca de coco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande, 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2001.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

METABOLIX. **Bioplastics**: mirl structure and properties, 2007. Disponível em: <<http://www.metabolix.com>>. Acesso em: 17 nov. 2007.

METABOLIX. **Our core technology**. [199?]. Disponível em: <<http://www.metabolix.com>>. Acesso em: 17 nov. 2007.

MOTA, J. M.; LUZ, S. M.; DEL'ARCO JR., A. P.; GONÇALVES, A. R. Estudo do reprocessamento de compósitos de polipropileno reforçado com diferentes tipos de fibras de bagaço de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** Campinas, 2005.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

NONATO, R. V.; MANTELATTO, P. E.; ROSSEL, C. E. V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, n. 1, p. 1-5, 2001.

OKINO, E. Y. A.; ALVES, M. V. S.; TEIXEIRA, D. E.; SOUZA, M. R.; SANTANA, M. A. E. Biodegradação de chapas de partículas orientadas de pinus, eucalipto e cipreste expostas a quatro fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, n. 74, p. 67-74, 2007.

OLIVEIRA, F. C.; DIAS, M. L.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. G. Characterization of poly(3-hydroxybutyrate) produced by *Cupriavidus necator* in solid-state fermentation. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 633-638, 2007.

OLIVEIRA, L. M.; ARAÚJO, E.S. Effects of gamma irradiation on the molecular structure and mechanical properties of biodegradable polymer poly(hydroxybutyrate). In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC, 2005, Santos. **Anais...** Santos, 2005.

PEREIRA, N. C. **Compósitos polipropileno-fibras de sisal**: preparação, desempenho mecânico e caracterização estrutural. 1999. 134 f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

PIETRINI, F. E. G.; CHIELLINI, E. M. Bio-based polymeric composites comprising wood flour as filler. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 4, p. 1200-1205, 2004.

PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico**: como fazer da reciclagem um negócio lucrativo. São Paulo: Artliber, 2004.

O PLÁSTICO no Brasil. **Plásticos em Revista**, v. 45, n. 528, p. 4-26, 2007.

QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. I. Comportamento térmico e morfológico do poli(hidroxibutirato) – PHB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado. **Anais...** Gramado, 2001. p. 1260-1263.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2000.

RAMSAY, B. A.; LANGLADE, V.; CARREAU, P. J.; RAMSAY, J. A. Biodegradability and mechanical properties of Poly-(β -Hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-Starch blends. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 4, p. 1242-1246, 1993.

RODOLFO JR., A.; JOHN, V. M. Desenvolvimento de PVC reforçado com resíduos de Pinus para substituir madeira convencional em diversas aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 1-11, 2006.

RODRIGUES, J. F. R.; PARRA D. F.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Influência da radiação gama nas propriedades de filmes PHB/PEG com diferentes massas moleculares de PEG. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC, 2005, Santos. **Anais...** Santos, 2005.

RODRIGUES, K. M. S.; PARRA, D. F.; ISSA, M. G.; FERRAZ, H. G.; LUGÃO, A. B. Estudo da influência da irradiação ionizante empregada na esterilização de comprimidos de matriz de PHB para liberação de teofilina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006. p. 7962-7972.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. Avaliação da biodegradação de poli- β -(hidroxibutirato), poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros**, v. 11, n. 2, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282001000200010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 20 maio 2007.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; GABOARDI, F.; FOGACCIA, J. Biodegradação de blendas de PHB/PEBD submetidas aos envelhecimentos natural e térmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande, PB. **Anais...** Campina Grande, 2007.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação**: um ensaio com polímeros. Bragança Paulista: Editora Universitária São Francisco, 2003.

ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F.; CALIL, M. R. Evaluation of the thermal properties and the biodegradability of PCL and PHB submitted in fungus. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5., 1999, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia, 1999. p. 1270-1274,

SAVENKOVA, L.; GERBERGA, Z.; NIKOLAEVA, V.; DZENE, A.; BIBERS, I.; KALNIN, M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 6, p. 573-579, 2000.

SCANDOLA, M. Polymer blends base don bacterial poly(3-hydroxybutyrate). **Canadian Journal of Microbiology**, v. 41, n. 1, p. 310-315, 1995.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation**. Principles and pratical aplications. New York: Hanser International, 1981.

VIANNA, W. L.; CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 339-348, 2004.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M. C.; PEZZIN, A. P. T.; SCHNEIDER, A. L. S.; FURLAN, S. A.; BERNARDO, H. P.; PEZZIN, S. H.; PIRES, A. T. N.; DUEK, E. A. R. Blendas Biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ε-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p.359-365, 2003.

XIE, W. P.; CHEN, G. Q. Production and characterization of terpolyester poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) by recombinant *Aeromonas hydrophila* 4AK4 harboring genes phaPCJ. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 3, p. 384-389, 2008.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem**: aspectos gerais e tecnologia. São Carlos: EdUFSCar, 2004.

ZINN, M.; WITHOLT, B.; EGLI, T. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, n. 1, p. 5-21, 2001.