

Hong Jing

Caracterização mecânica e térmica de blendas nanoestruturadas de poli (3-hidroxibutirato) PHB e polipropeno PP

Trabalho de Formatura Apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800007538

TF-2010
H 256 C

FICHA CATALOGRÁFICA

Hong, Jing

Caracterização mecânica e térmica de blendas nanoestruturadas de poli (3-hidroxibutirato) PHB e polipropileno PP / Hong Jing. São Paulo, 2010. Número de páginas 44.

Trabalho de formatura – Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Poli (3-hidroxibutirato) 2. Blendas poliméricas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais

2156752 M-2010 P

"Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta às mudanças."

(Charles Darwin)

Agradecimentos

Agradeço à minha família, que está sempre ao meu lado me apoiando.

Ao meu namorado Fabio e às minhas amigas Adriana, Julia e Sandra, pela ajuda durante este trabalho.

À professora Drª Wang Shu Hui pela orientação e dedicação durante a execução do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aos técnicos do laboratório Lívio, Rubens e Vinicius que me auxiliaram muitos no manuseio dos equipamentos.

Resumo

Devido à preocupação com a preservação do meio ambiente, muitas alternativas são estudadas com a finalidade de diminuir os impactos ambientais causados pelo acúmulo de resíduos de plástico na natureza. Uma das alternativas mais interessantes é a substituição dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis. No entanto, algumas desvantagens como o alto custo de produção, inviabilizaram a utilização destes materiais. Após alguns anos de estudo, as pesquisas sugeriram o uso de blendas de polímeros biodegradáveis. Essas blendas visam melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e reduzir os custos de produção em relação ao polímero biodegradável puro. Neste trabalho, serão discutidos os resultados de blendas de polipropileno e poli (3-hidroxibutirato) (PHB) obtidos pelos ensaios de tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Concluiu-se que à medida que aumenta a concentração de polipropileno na blenda, o material torna-se menos resistente a tração, porém mais dúctil. As blendas estudadas neste trabalho são todas imiscíveis, ou seja, apresentam mais de uma fase.

Abstract

Many alternatives are studied in order to reduce the environmental impacts caused by the waste plastic. One of the most interesting alternatives is the replacement of conventional polymers for biodegradable polymers. However, some disadvantages such as high costs of production, hampering the use of these materials. After some years of study, the researchers suggested the use of biodegradable polymer blends. These blends are aimed at improving the mechanical and thermal properties, and reduce costs of production. In this work, samples of blends of polypropylene and poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) were examined by tensile testing, scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). It was concluded that the increasing of the polypropylene's concentration in the blend results in a ductile material. All blends studied in this work are immiscible (have more than one phase). The blends of PHB and PP have melting temperatures and melting enthalpy lower as compared to pure PHB. And the addition of PP also favors the reduction of PHB's crystallinity in the blend.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química da glicose.....	4
Figura 2: Micrografia eletrônica de células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli-hidroxialcanoatos (PHA) no seu interior [25].	6
Figura 3: Estrutura química dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs): a) poli(3-hidroxibutirato) b) poli(3-hidroxivalerato) e c) poli(hidroxibutirato-covalerato)	6
Figura 4: Estrutura química de: a) poli(ϵ -caprolactona) (PCL); b) poli(ácido lático) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) e d) poli(ácido glicólico-lático)(PGLA).	7
Figura 5: Esquema de classificação dos compósitos [37].....	16
Figura 6: Imagens de microscopia óptica: a) Nylon (6,10); b) nano- Bi_2S_3 /Nylon (6,10) [43].....	19
Figura 7: Formato do corpo de prova.....	25
Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostras das séries: 1 (a) ; 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) e 6 (f). Aumento de 2000X.	29
Figura 9: MEV da superfície de fratura da amostra da série 1. Aumento 20000X.....	30
Figura 10: MEV da superfície de fratura da amostra da série2. Aumento de 20000X.....	30
Figura 11: MEV da superfície de fratura da amostra da série 3. Aumento de 20000X.....	31

Figura 12: MEV da superfície de fratura da amostra da série 5. Aumento de 20000X.....	31
Figura 13: MEV da superfície de fratura da amostra da série 4. Aumento de 20000X.....	32
Figura 14: MEV da superfície de fratura da amostra da série 6. Aumento de 20000X.....	32
Figura 15: MEV da superfície de fratura da amostra da série 5. Aumento de 5000X.....	33
Figura 16: Análise por DSC da amostra da série 1.....	35
Figura 17: Análise por DSC da amostra da série 2.....	36
Figura 18: Análise por DSC da amostra da série 3.....	37
Figura 19: Análise por DSC da amostra da série 4.....	37
Figura 20: Análise por DSC da amostra da série 5.....	38
Figura 21: Análise por DSC da amostra da série 6.....	38

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição das misturas "master".....	22
Tabela 2: Composição das 6 series de amostras	23
Tabela 3: Condições de extrusão.	24
Tabela 4: Condições de injeção.....	24
Tabela 5: Resultados do ensaio de tração.....	27
Tabela 6: Resultados da análise por DSC.....	33

Lista de Abreviaturas e Siglas

PHB	Poli (3-hidroxibutirato)
PP	Polipropileno
LDPE	Polietileno de baixa densidade
PCL	Policaprolactona
PHBV	Poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PHV	Poli(hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido lático)
PGA	Poli(ácido glicólico)
PGLA	Poli(ácido glicólico-ácido lático)
PVA	Poli (acetato de vinila)
EPR	Borracha etileno-propileno
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinila)
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítreia
PVA	Poliacetato de vinila
PEO	Poli(óxido-etileno)
t	Tonelada
CoA	Coenzima A
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
min	Minuto
EVOH	Poli(etileno-co- álcool vinílico)
DCP	Peróxido de dicumila
PPG	Poli(propileno glicol)
T_1	Temperatura de entrada (rotor temperature)
T_2	Temperatura de saída (header temperature)
% V	% of max output voltage
σ	Tensão
ε	Alongamento
E	Modulo de Young ou de elasticidade
δ	Desvio

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Polímeros biodegradáveis	3
2.1.1	Polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos	3
2.1.2	PHB	7
2.1.3	Biodegradação	9
2.2	Blendas poliméricas	10
2.2.1	Miscibilidade	11
2.2.2	Compatibilidade	14
2.2.3	Blendas de PHB	14
2.3	Compósitos	16
2.3.1	Nanocompósitos de matriz polimérica	17
3	Objetivos	21
4	Materiais e Métodos	21
4.1	Materiais	21
4.2	Preparação dos corpos de prova	22
4.3	Testes de caracterização	25
4.3.1	Ensaio de tração	25
4.3.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	26
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	26
5	Resultados e Discussões	27
5.1	Ensaios de tração	27
5.2	Microscopia eletrônica de varredura	28
5.3	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	33
6	Conclusões	39
7	Referências	41

1 Introdução

Os plásticos mais conhecidos e utilizados são o polipropileno, o polietileno, o poliestireno, o poli(tereftalato de etileno) e poli(cloreto de vinila). Apesar dos avanços tecnológicos, ainda existem dois problemas graves associados à produção destes materiais. O primeiro está relacionado com a obtenção de suas matérias-primas que necessitam de fontes não renováveis como o petróleo. O outro problema é a grande quantidade de resíduos gerada para descarte e o período longo para se degradarem.

O uso de plásticos vem aumentando muito nos últimos anos devido ao baixo custo e à possibilidade de uso em diversas áreas. Conseqüentemente, a quantidade de resíduos de plásticos descartados aumentou expressivamente. Devido às preocupações com a preservação do meio ambiente, os estudos e as pesquisas na área de polímeros biodegradáveis tiveram um crescimento acentuado.

O Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) é um poliéster biodegradável sintetizado por bactérias a partir de fontes renováveis de energia e pode ser biodegradado por uma enorme quantidade de microorganismos. Este material apresenta alta cristalinidade (50 a 70%), baixa permeabilidade a gases e propriedades físicas similares as do polipropileno [1]. O PHB apresenta módulo de elasticidade de 3 GPa e tensão na ruptura de 25 MPa. Entretanto, ele possui a desvantagem de ser um material frágil, apresentando o alongamento na ruptura de 3 a 5% [2]. Outra desvantagem deste material é a sua baixa estabilidade térmica acima da temperatura de fusão, pois a degradação térmica ocorre próxima da temperatura

de fusão [3]. Outro fator que limita a utilização do PHB em larga escala é o seu elevado custo de produção.

As pesquisas na área de PHB cresceram significativamente nos últimos anos devido à necessidade de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, e reduzir o custo deste material. Os estudos mostraram que uma das alternativas é a obtenção de blendas de PHB [4, 5]. Em alguns casos, é viável a adição de aditivos tais como agentes compatibilizantes, surfactantes, agentes de reforço e catalisadores para melhorar as propriedades finais da blenda. O EVOH é um agente compatibilizante que promove a interação interfacial entre as fases presentes na blenda [6, 7]. Os compatibilizantes reduzem a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz, facilitando a dispersão de uma fase na outra; aumentam a adesão entre os contornos das fases; e estabilizam a fase dispersa evitando a sua coalescência [8]. O EVOH é produzido pela hidrólise controlada do copolímero de etileno e de acetato de vinila (EVA), transformando o grupo acetato de vinila em álcool vinílico. Os grupos (-OH) são altamente polares e os grupos etileno são apolares [9]. Dessa forma, o compatibilizante EVOH age formando uma ponte entre as cadeias apolares do PP e as cadeias polares do PHB.

Neste trabalho foram preparadas blendas de PHB e PP de diferentes concentrações com adição de aditivos (EVOH, PPG, DCP) e de sílica. O estudo destas blendas visa obter materiais com propriedades melhores e custo de produção mais baixo em relação ao PHB puro. A morfologia das blendas foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV); algumas propriedades mecânicas foram analisadas através dos ensaios de tração; e algumas propriedades térmicas foram analisadas através da

calorimetria diferencial exploratória (DSC). Foram feitas comparações entre as blendas de concentrações diferentes a fim de mostrar a influência da composição da blenda nas propriedades e na morfologia do material.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis constituem uma família de polímeros que se degradam predominantemente por meio da ação enzimática de macro ou microrganismos, tais como fungos e bactérias [10]. Suas cadeias poliméricas também podem ser quebradas por processos não-enzimáticos, como a hidrólise e a fotólise. Os principais produtos finais desse processo são CO₂, água, metano, componentes inorgânicos e biomassa.

A biodegradação do polímero pode ser influenciada por fatores como a presença de ligações susceptíveis à hidrólise ou à oxidação na cadeia polimérica, a estereoconfiguração favorável, a flexibilidade conformacional e o caráter hidrofílico [11]. O aumento do caráter hidrofóbico, da massa molar, da cristalinidade ou do tamanho do esferulito pode diminuir a biodegradabilidade do polímero [10]. Já a aplicação de calor ou de luz UV na cadeia polimérica pode facilitar o processo de biodegradação [12].

2.1.1 Polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos

Existem duas classes de polímeros biodegradáveis: naturais e sintéticos. Os polímeros biodegradáveis naturais são sintetizados durante o ciclo de

crescimento de organismos vivos, geralmente a partir de reações de polimerização de monômeros formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Os principais polímeros biodegradáveis naturais são os polissacarídeos, dos quais se destacam o amido e a celulose, os polipeptídeos naturais e os poliésteres bacterianos. Estes polímeros são degradados na natureza por fungos e/ou bactérias, os quais secretam enzimas que catalisam as reações de degradação.

A celulose é um polissacarídeo formado por várias unidades de glicose, conforme mostra a Figura 1, e está presente em madeira, papel e algodão. Através da ação cooperativa de fungos e bactérias, ela pode ser degradada em glicose, que por sua vez resulta em CO₂ e água no final da degradação.

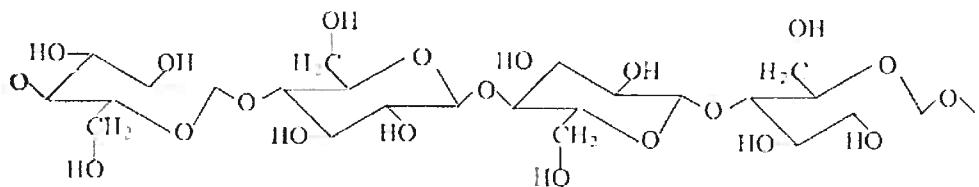


Figura 1: Estrutura química da glicose.

O amido é um polissacarídeo sintetizado pelos vegetais durante a fotossíntese, e é utilizado como reserva energética. A biodegradação desse polissacarídeo resulta em produtos finais como CO₂ e água. Devido a essa vantagem, o amido tem despertado um interesse acentuado na área de pesquisa. Nos últimos anos, o amido tem sido utilizado como aditivo em matrizes poliméricas não biodegradáveis a fim de possibilitar a ação dos microorganismos e consequentemente, a degradação parcial do polímero sintético [13]. A adição de amido proveniente da batata a filmes de LDPE melhorou a

biodegradabilidade dos filmes [14]. O amido adicionado a resinas de isocianatos reduziu o custo de produção e melhorou sua resistência a solventes.

Além das pesquisas na área de adição de amido em polímeros não biodegradáveis, há também pesquisas na incorporação de amido em polímeros biodegradáveis. O aumento de quantidade de amido no PCL e no PHBV resulta no aumento da taxa de degradação e reduz o custo de produção. Contudo a resistência à tração das blendas com 50% em massa de amido é 35% e 60% menor do que a dos polímeros PCL e PHBV puros, respectivamente. Ou seja, o aumento da dosagem de amido tende a reduzir a resistência mecânica [15].

Dentre os polipeptídeos naturais destacam-se a gelatina, a queratina e o colágeno. As gelatinas são polímeros biodegradáveis constituídas por proteínas do tipo animal, e geralmente são utilizadas em revestimentos, cápsulas na indústria farmacêutica e alimentícia, adesivos e surfactantes [16]. As queratinas provenientes de lã, cabelo e penas apresentam excelente capacidade de formar filmes biodegradáveis com boa resistência mecânica [17, 18].

Os poliésteres bacterianos são sintetizados, em meios apropriados, por uma grande variedade de bactérias como reserva de carbono e energia intracelular, conforme mostra a Figura 2. As principais bactérias utilizadas são *Ralstonia eutropha* (antigamente conhecida como *Alcaligenes eutrophus*) [19, 20], *Alcaligenes latus*[21, 22], *Comamonas acidovorans*[23] e *Pseudomonas putida*[24]. Além de serem biodegradáveis, esses materiais são produzidos a partir de fontes renováveis. Devido a essas vantagens, as pesquisas nessa área cresceram de forma acentuada. Nessa classe de polímeros destaca-se os poli(hidroxialcanoato)s (PHAs). Os PHAs mais conhecidos são poli (3-

hidroxibutirato) (PHB), poli (3-hidroxivalerato) (PHV) e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), comercialmente conhecido como Biopol. A Figura 3 mostra a estrutura química do PHB (a), PHV (b) e PHBV (c).

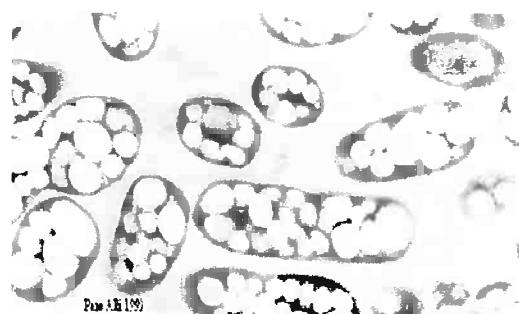


Figura 2: Micrografia eletrônica de células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli-hidroxialcanoatos (PHA) no seu interior [25].

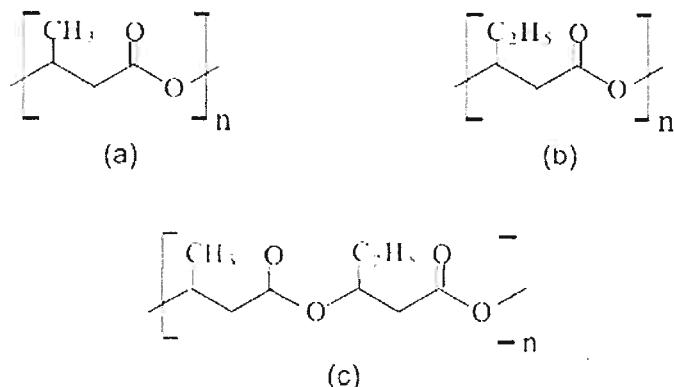


Figura 3: Estrutura química dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs): a) poli(3-hidroxibutirato) b) poli(3-hidroxivalerato) e c) poli(hidroxibutirato-covalerato)

As aplicações dos PHAs concentram-se principalmente na área médica, na agricultura e na área de embalagens. Na área médica, os PHAs biocompatíveis podem ser utilizadas como suturas cirúrgicas, próteses, pinos ortopédicos e para controlar a liberação de medicamentos dentro do organismo. Na agricultura, os PHAs são muito utilizados em produtos de liberação controlada de pesticidas e de nutrientes.

Os principais polímeros biodegradáveis sintéticos são poli(ácido lático) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-ácido lático) (PGLA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL). As estruturas químicas destes polímeros estão mostradas na Figura 4.

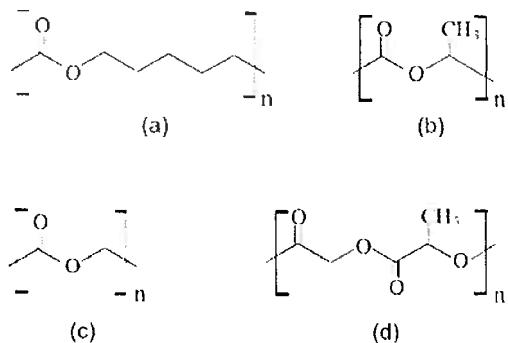


Figura 4: Estrutura química de: a) poli(ϵ -caprolactona) (PCL); b) poli(ácido lático) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) e d) poli(ácido glicólico-lático)(PGLA).

O PLA, PGA e PGLA apresentam biodegradabilidade por hidrólise simples e são muito utilizados em suturas absorvíveis dentro de um organismo vivo [26]. O PCL é um polímero semicristalino com temperatura de transição vítrea e de fusão na ordem dos -60°C e 60 °C, respectivamente. Trata-se de um polímero com baixa viscosidade e boa processabilidade. A aplicação desse polímero está sendo estudada particularmente no contexto de sistemas de liberação de drogas [27].

2.1.2 PHB

O PHB é um poliéster biodegradável sintetizado por bactérias a partir de fontes renováveis de energia e biodegradado na natureza por uma enorme quantidade de fungos e bactérias. Trata-se de um polímero insolúvel em água, de alta cristalinidade (mais de 60 %), com temperatura de fusão na faixa de 175 a 180°C e temperatura de transição vítrea na faixa de 4 a 7°C. Em relação às

propriedades termomecânica, este material apresenta um comportamento frágil e a sua temperatura de degradação é bem próxima da temperatura de fusão. Essas desvantagens dificultam a processabilidade e restringe o uso deste material em certas aplicações. Além disso, o custo do PHB é mais elevado em relação às resinas “commodities”.

Lemoigne [28], em 1925, foi o primeiro pesquisador a isolar e caracterizar o PHB. Posteriormente, em 1982, a indústria Imperial Chemical Industry desenvolveu um processo de produção em escala industrial utilizando a bactéria *Alcaligenes eutrophus* (atualmente conhecida como *Ralstonia eutropha*) crescida em glicose [29]. No Brasil, a produção de PHB foi desenvolvida por uma *joint venture* entre a Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana-de-Açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo), o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e pelo ICB (Instituto de Ciências Biomédicas da USP). Em 1996, uma planta piloto foi instalada na usina de açúcar e álcool Usina da Pedra, em Serrana (SP). Em 2000, foi criada a empresa PHB Industrial, instalada junto à Usina da Pedra. A disposição de açúcar a baixos preços e grandes quantidades, que é utilizado como substrato para o crescimento das bactérias do PHB, é uma das principais características que favorecem a produção desse polímero. A PHB Industrial é a única indústria no Brasil que produz PHB a partir de cana-de-açúcar.

O processo de produção de PHB consiste basicamente de duas etapas. A primeira corresponde à fermentação e a segunda, à separação e à purificação. O processo de fermentação pode ser dividido em duas fases. Na primeira fase emprega-se um meio rico em açúcares e nutrientes próprio para o crescimento das bactérias. Na segunda fase, o meio deve apresentar uma carência de

nutrientes, sobretudo de nitrogênio, a fim de possibilitar a síntese e o acúmulo de PHB no interior das células como fonte de energia. A bactéria mais utilizada para produzir PHB é a *Ralstonia eutropha*. A degradação dos carboidratos resulta em acetil-CoA (acetilcoenzima A). Por reação de condensação, duas moléculas de acetil-CoA são catalisadas pela enzima beta-cetotiolase, resultando em acetoacetil-CoA. Esta, por sua vez, é catalizada pela enzima 3-cetoacil-CoA redutase e NADPH dependente, formando a molécula de D-3-hidroxibutiril-CoA. Posteriormente, esta molécula é polimerizada pela enzima PHA sintase, formando PHB. Em alguns casos, a bactéria pode gerar intermediários na forma de hidroxiacil-CoA, os quais são reconhecidos e polimerizados pela enzima PHA sintase.

A etapa de separação e purificação é baseada no uso de solventes, agentes surfactantes e preparamos enzimáticos para romper as células das bactérias. Posteriormente, os grânulos de PHB são removidos e submetidos a uma secagem.

2.1.3 Biodegradação

A biodegradação pode ser quantificada através de métodos físico-químicos, porém tais métodos ainda não estão totalmente padronizados. Os institutos de normalização, tais como American Society for Testing and Materials (ASTM), Comité Européan de Normalisation (CEN), International Organization for Standardization (ISO), Japanese Institute for Standardization (JIS) e Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), têm proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação dos polímeros.

Os ensaios de biodegradabilidade consistem basicamente em expor as amostras a microorganismos por meio do uso de compostos em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos. Diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados para quantificar a biodegradabilidade das amostras. Entre eles, pode-se destacar o crescimento de colônia de fungos e bactérias (norma ASTM G-21 e G-22), consumo de O₂ (ISO 14851:1999), produção de CO₂ (ISO 14852:1999 e ISO 14855:1999) e perda de massa (ASTM G 160-03). Dependendo da norma escolhida, a biodegradabilidade dos polímeros pode ser avaliada em meio sólido ou líquido. Contudo, há uma tendência em avaliá-los em meio sólido.

A escolha do teste depende muito da aplicação final do produto, isto é, a simulação da biodegradabilidade do produto deve ser feita o mais semelhante possível das condições reais de uso e descarte.

2.2 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles. Estes materiais são desenvolvidos com o intuito de obter uma melhoria nas propriedades ou diminuir os custos de produção em relação aos seus polímeros puros.

As propriedades desses materiais são influenciadas por fatores como a composição, a compatibilidade dos componentes, o processamento e a morfologia das fases presentes. A escolha dos polímeros para produzir uma blenda depende de dois fatores importantes, a miscibilidade e a compatibilidade.

2.2.1 Miscibilidade

Blendas poliméricas são, na sua maioria, imiscíveis. Estas formam misturas heterogêneas (multifásicas) e apresentam mais de uma temperatura de transição vítreia (T_g). As blendas miscíveis são homogêneas e monofásicas, ou seja, os componentes estão uniformemente misturados em escala molecular. Outra característica típica das blendas miscíveis é a presença de uma única temperatura de transição vítreia (T_g).

O comportamento de fases da blenda influencia as estruturas (morfologia) que nelas se formam durante a preparação e as propriedades mecânicas da mistura final. Assim, as pesquisas nessa área direcionam-se fortemente para o estudo da influência da interface e o seu controle, através do aumento da adesão e da dispersão.

Para que dois ou mais polímeros sejam miscíveis a energia livre de mistura deve ser negativa, conforme verificado na Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad T, p = \text{constantes} \quad \text{Equação(1)}$$

sendo T a temperatura absoluta, p a pressão, ΔG_m a variação da energia livre, ΔH_m a variação da entalpia e ΔS_m a variação da entropia da mistura.

A Equação 1 é uma condição necessária, porém não é suficiente para a estabilidade das fases. Misturas monofásicas são estáveis termodinamicamente se a seguinte condição também for satisfeita:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T, p} > 0 \quad \text{Equação 2}$$

sendo ΔG_m a variação da energia livre e ϕ_i a fração volumétrica do polímero "i" na mistura.

A blenda é miscível se a Equação 2 for satisfeita para todas as composições, caso contrário, ela pode ser imiscível ou parcialmente miscível (quando a equação é satisfeita somente para algumas composições).

A teoria mais utilizada para analisar e prever a separação de fases em misturas binárias de polímeros é o modelo de Flory-Huggins. Segundo esta teoria, o comportamento das fases numa blenda pode ser analisado através da equação da variação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \quad \text{Equação 3}$$

onde n_1 e n_2 são os números de mols dos polímeros 1 e 2, ϕ_1 e ϕ_2 são suas frações volumétricas, respectivamente, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e o χ_{12} é o parâmetro adimensional conhecido como parâmetro de interação ou parâmetro de Flory-Huggins.

As frações volumétricas são dadas por:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + rn_2} \quad \phi_2 = \frac{rn_2}{n_1 + rn_2} \quad \text{Equações 4 e 5}$$

sendo que n_1 e n_2 são os números de mols dos polímeros 1 e 2 e r é o número de segmentos na molécula de polímero.

O termo χ_{12} está relacionado com o calor de mistura desenvolvido e é dado por:

$$\chi_{12} = \frac{\Delta H_m}{kTn_1\phi_2} \quad \text{Equação 6}$$

sendo T a temperatura absoluta, ΔH_m a variação da entalpia, k a constante de Boltzmann, n_1 o número de mols do polímero 1 e ϕ_2 a fração volumétrica do polímero 2.

O termo $-kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$ corresponde à variação de entropia (ΔS_m) e é dada pelo número de modos em que as moléculas da mistura podem ser arranjadas. Em misturas poliméricas, a ΔS_m é muito pequena devido à ligação entre os segmentos de uma macromolécula que diminui o grau de liberdade das macromoléculas. Assumindo uma blenda com dois componentes com alta massa molar, temos que:

$$\Delta G_m \cong \Delta H_m$$

Portanto, para que a blenda seja miscível é necessário que a ΔH_m seja negativa, ou seja, o processo de mistura deve ser exotérmico.

A determinação da T_g através do DSC e DMTA são as principais técnicas utilizadas para verificar o grau de miscibilidade dos componentes de uma blenda polimérica. Para blendas de dois polímeros miscíveis, a T_g pode ser obtida através da equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Equação 7}$$

onde T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítreia do polímero 1 e 2, respectivamente e W_1 e W_2 são as suas respectivas frações em massa.

Se os polímeros são imiscíveis, então as T_g s da blenda são iguais às dos polímeros separados. As blendas parcialmente miscíveis apresentam mais de uma transição vítreia e as T_g s da blenda estão deslocadas em relação às dos componentes puros.

2.2.2 Compatibilidade

A compatibilidade está relacionada com as propriedades desejadas em uma determinada mistura. Se estas propriedades são alcançadas, as blendas são ditas compatíveis; caso contrário, elas são incompatíveis. A compatibilidade em blendas imiscíveis pode ser obtida através da adição de compatibilizantes, que geralmente melhora a adesão interfacial.

Existe uma variedade muito grande de compatibilizantes. Estão incluídos os copolímeros diblocos, triblocos e multiblocos, os alternados, os estatísticos, os estrelados, os grafitizados e os em pente. Um homopolímero com estrutura química intermediaria também pode agir como um compatibilizante, pois é solúvel em ambos os componentes da blenda.

A massa molecular do compatibilizante é um fator que influencia muito na eficiência do mesmo. Quanto maior a massa molecular, melhor é a ancoragem numa situação de compatibilidade. Contudo, na prática, existe um tamanho ideal de peso molecular, pois as cadeias muito longas não têm tempo suficiente para se difundirem até a interface. Além do tamanho ideal, os compatibilizantes apresentam uma concentração critica a partir da qual perde a eficiência. Quanto mais imiscíveis forem os componentes da blenda, mais rapidamente o compatibilizante atinge a concentração critica.

2.2.3 Blendas de PHB

As pesquisas na área de PHB cresceram significativamente nos últimos anos devido à necessidade de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas e

reduzir o custo deste material. Os estudos mostraram que uma das alternativas é a obtenção de blendas de PHB [4, 5].

Abbate [30] estudou blenda de PHB com EPR (borracha etileno-propileno) e EVA (copolímero de etileno-acetato de vinila). Neste estudo, concluiu-se que as blendas de PHB e EPR são imiscíveis, as T_g e T_m permaneceram distintas e inalteradas, e que possuem maior alongamento na ruptura e maior resistência à tração em relação ao PHB puro.

Greco [31] estudou as taxas de degradação, as propriedades térmicas e a morfologia das blendas de PHB e PVA. Essas blendas são miscíveis e suas T_g e T_m eram intermediárias entre as do PHB e PVA puros. A adição de PVA reduz a cristalinidade e a taxa de cristalização do PHB, ou seja, quanto maior a concentração de PVA, menor é a cristalinidade da blenda de PHB e PVA.

Avella [32-34] caracterizou as propriedades mecânicas e térmicas, a morfologia e a cristalização de blendas de PHB e PEO (poli(óxido etílico)). As blendas de PHB e PEO são imiscíveis e a adição de PEO reduz os valores de T_m e T_g da blenda. O PEO reduz a cristalinidade, uma vez que este impede o crescimento dos esferulitos de PHB.

Pachekoski [5] estudou blendas de PHB e PP e verificou que elas são imiscíveis e a adição de PP diminui a cristalinidade. As blendas de PHB e PP são menos frágeis em relação ao PHB puro, ou seja, quanto maior a concentração de PP, maior é a flexibilidade da blenda. Contudo o aumento da concentração de PP diminui a dureza da blenda.

2.3 Compósitos

Os compósitos são materiais heterogêneos (multifásicos) em escala micro e macroscópica, resultante da combinação de uma fase contínua denominada matriz e uma fase descontínua denominada fase dispersa [35, 36]. Os compósitos compreendem uma classe de materiais que a cada dia ganha mais importância tecnológica, pois visa imprimir melhorias ou novas propriedades aos materiais.

Existem compósitos que são encontrados na natureza, tais como a madeira que apresenta suas células envoltas em lignina, que confere propriedades como elevada resistência ao impacto, à compressão e a dobra, fazendo com que a sua utilização pelo homem seja plena.

A matriz pode ser de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos. O compósito, quanto à geometria da fase dispersa ou agente de reforço, pode ser classificada em três categorias: reforço particulado, reforço fibroso e estrutural [37]. A Figura 5 mostra um esquema de classificação dos compósitos.

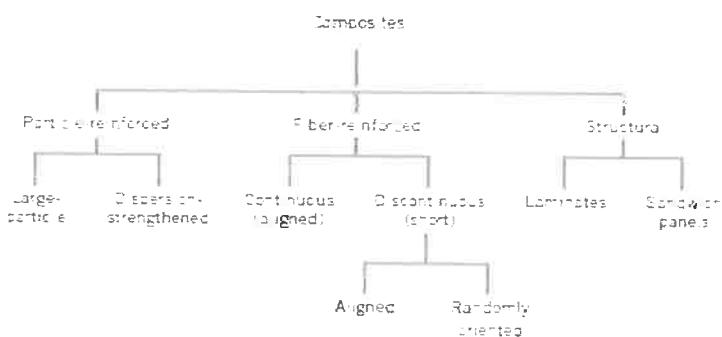


Figura 5: Esquema de classificação dos compósitos [37].

As propriedades dos compósitos variam em função da geometria da fase dispersa, da distribuição, da concentração, da orientação e da compatibilidade interfacial entre os componentes do compósito. A interface tem um papel decisivo na determinação das propriedades e desempenho desses materiais. Ela é responsável pela transmissão de tensões da matriz para os agentes de reforço. Dessa forma, é necessário haver boa afinidade química e adesão interfacial para evitar possíveis falhas resultantes de uma má distribuição de tensão mecânica. O uso de surfactantes pode promover a compatibilização química entre os componentes e melhorar a adesão interfacial entre a matriz e a fase dispersa [38].

2.3.1 Nanocompósitos de matriz polimérica

Os nanocompósitos são materiais compósitos em que pelo menos um dos componentes apresenta dimensões nanométricas. A natureza dos componentes do nanocompósito podem ser orgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou orgânica/orgânica. Nos nanocompósitos de matriz polimérica, geralmente, as nanopartículas são compostos inorgânicos tais como argilas (montmorilonita e hectorita), sílica (SiO_2), carbonatos de cálcio, alumino-silicatos, óxidos metálicos (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) e semicondutores (CdS , ZnS , ou CdSe). As nanopartículas de TiO_2 são muito estudadas na preparação de compósitos com aplicação na indústria de tintas e revestimentos. As nanopartículas de SiO_2 podem conferir maior resistência mecânica ou apresentar características retardadoras de chamas [39, 40].

A adição de nanocargas resulta em materiais com melhorias nas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e térmicas. Isso se deve ao fato das

cargas apresentarem uma área de superfície maior e consequentemente, uma melhor dispersão na matriz polimérica. A aplicação de nanopartículas como carga é interessante, pois vários pesquisadores verificaram alterações significativas nas propriedades entre materiais quimicamente análogos macrocristalinos e os que apresentam dimensões na escala nanométrica.

Bershtein *et al.* [41] estudou um compósito constituído de nanopartículas de SiO_2 e poliamida. Neste estudo, conclui-se que a formação de ligações químicas entre as nanopartículas e os grupos terminais da poliamida resultou em alterações na estabilidade térmica e na temperatura de transição vítrea do polímero. Esteves *et al.* [42] realizou um estudo sobre nanocompósitos de poli(tetrametileno tereftalamida) com nanocargas de SiO_2 em fibras e esferas e concluiu que a morfologia das nanopartículas influencia na cinética de cristalização da poliamida. Neves [43], nas pesquisas sobre nanocompósitos de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Nylon}(6,10)$, verificou que a presença de nanofibras de Bi_2S_3 , que atuam como sítios de nucleação, resultam em um número maior de esferulitos em relação ao Nylon(6,10) puro, conforme mostra a figura 6.

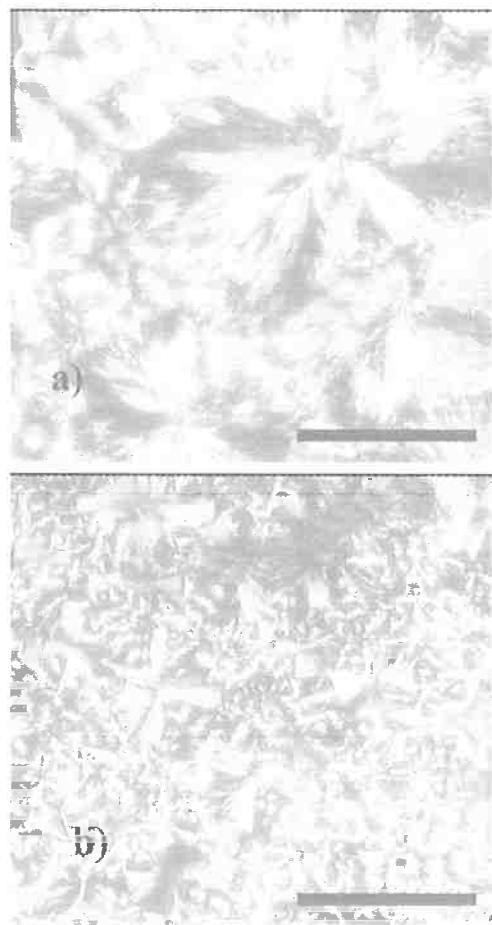


Figura 6: Imagens de microscopia óptica: a) Nylon (6,10); b) nano- Bi_2S_3 /Nylon (6,10) [43]

O estudo da afinidade química entre as nanocargas inorgânicas (hidrofílicas) e a matriz polimérica (predominantemente hidrofóbica) é extremamente relevante durante a preparação dos nanocompósitos e interfere nas características e propriedades resultantes. A compatibilidade entre as cargas e a matriz pode ser melhorada através do uso de surfactantes, que promovem uma modificação química superficial dos componentes. A compatibilização é obtida através de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica. Existem duas formas principais de estabelecer as interações químicas entre os

componentes: a primeira consiste na passivação orgânica da superfície das cargas inorgânicas (tomar a superfície das cargas inorgânicas hidrofóbica através surfactantes orgânicos) e a outra consiste na inserção previa de monômeros hidrofílicos na cadeia polimérica da matriz (copolimerização).

Existem essencialmente três métodos de síntese de nanocompósitos de matriz polimérica: a mistura simples dos componentes no estado fundido, a síntese das nanopartículas *in situ* e a polimerização da matriz *in situ*. As características dos nanocompósitos dependem do processo de síntese, das reações químicas e das interações físicas envolvidas no processo.

O método da mistura simples é o método mais utilizado na síntese de nanocompósitos, pois fornece bons resultados e apresenta custo relativamente baixo. Vários nanocompósitos foram sintetizados através deste método, sobretudo com matrizes poliméricas de PE [44], PS [45, 46], PP [47], poliamida [48], poliéster [49] entre outros. A mistura simples dos componentes, quanto ao método de preparação, pode ser subdividido em três mecanismos: a intercalação por fusão, a esfoliação ou adsorção e a utilização de materiais micro e mesoporosos. O mecanismo de intercalação por fusão consiste no aquecimento de uma mistura do polímero e das cargas inorgânicas, a uma temperatura superior ao ponto de fusão para polímeros semicristalinos, ou acima da T_g para polímeros amorfos. Este método é considerado ecologicamente correto, pois não é necessário o uso de solventes orgânicos. Rong *et al.*[47] estudaram e prepararam um nanocompósito de SiO_2/PP no qual as cargas foram misturadas com o PP numa extrusora. Nesse estudo, concluíram que os nanocompósitos apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas. Este método também pode ser aplicado quando as cargas dos nanocompósitos são

lamelares. Nesses casos, determinados segmentos poliméricos adquirem mobilidade suficiente e difundem-se para o interior das lamelas. Vaia *et al.*[46] preparam nanocompósitos constituídos por silicatos lamelares e PS e registraram alterações significativas no comportamento térmico, sobretudo na T_g .

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de blendas de PHB e PP com propriedades melhores e custo mais baixo em relação ao PHB puro. O presente trabalho também visa caracterizar mecânica e termicamente as blendas de PHB e PP obtidas através de mistura mecânica no estado fundido.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados para preparar as amostras:

- Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) da PHB INDUSTRIAL S/A, comercialmente conhecido como Biocycle®;
- Polipropileno (PP) da empresa Braskem;
- Poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (EVOH) da ALDRICH, contendo 44%mol etileno e melt index corresponde a 3,50g/10min (210°, ASTM D1238). O EVOH foi utilizado como um agente de compatibilização entre o PHB e PP;
- Peróxido de dicumila (DCP), utilizado como agente de ligação entre os componentes da mistura;

- Poli(propileno glicol) ou poli(glicol propilênico) (PPG), fornecido como Poly-G 55-28 pela ARCH CHEMICALS, que é utilizado como plastificante e também como agente de passivação (surfactante) da superfície das partículas de sílica;
- Sílica (SiO_2) da SIGMA, com tamanho da partícula de $0,007\mu$ e área superficial igual a $390\pm40\text{m}^2/\text{g}$.

4.2 Preparação dos corpos de prova

Neste trabalho, foram preparadas 6 séries de amostras.

Primeiramente prepararam-se as misturas “master”, cujas composições estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das misturas “master”.

Master	PHB %	PP %	EVOH	DCP %	PPG %	SiO_2 %
1	-	94	-	-	5	1
2	94	-	-	-	5	1
3	-	-	94	-	5	1
4	93	-	-	1	5	1

Para preparar as misturas “master”, os materiais foram misturados manualmente e colocadas em estufas a 60°C por pelo menos 3 horas a fim de retirar a umidade contida nas misturas. Para obter os compósitos 1 a 6, as misturas “master” foram misturadas manualmente de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Composição das 6 series de amostras

Compósito	Master 1 (%) (g) (%PP)	Master 2 (%) (g) (%PHB)	Master 3 (%) (g) (%EVOH)	Master 4 (%) (g) (%PHB)
1	-	80 (16) (75,2)	20 (4) (18,8)	-
2	-	-	20 (4) (18,8)	80 (16) (74,4)
3	20 (4) (18,8)	60 (12) (56,4)	20 (4) (18,8)	-
4	20 (4) (18,8)	-	20 (4) (18,8)	60 (12) (55,8)
5	40 (8) (37,6)	40 (8) (37,6)	20 (4) (18,8)	-
6	40 (8) (37,6)	-	20 (4) (18,8)	40 (8) (37,2)

Posteriormente, as misturas 1 a 6 foram colocadas na estufa a 60°C por aproximadamente 3 horas antes de realizar a extrusão. Foi utilizada a extrusora de rosca única Dynisco Polymer Test-LME (Laboratory Mixing Extruder). Os parâmetros de extrusão estão mostrados na Tabela 3. T₁ corresponde a temperatura de entrada (rotor temperature), T₂ corresponde a temperatura de saída (header temperature) e % V corresponde % of max output voltage.

Tabela 3: Condições de extrusão.

Compósito	T ₁	T ₂	%V
1	175	160	50
2	183	165	44
3	177	163	60
4	183	165	44
5	177	163	60
6	183	165	44

Após a extrusão, as amostras foram granuladas e injetadas na injetora Thermo Scientific HAAKE MiniJet II em corpos de prova. As condições de injeção para cada série de amostras estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de injeção.

Série de amostras	Temperatura do cilindro (°C)	Temperatura do molde (°C)	Tempo de injeção (s)	Pressão de injeção (bar)	Tempo de recalque (s)	Pressão de recalque (s)
1	183	40	5	350	4	220
2	183	40	5	350	4	220
3	188	40	5	350	4	220
4	186	40	5	350	4	220
5	186	40	5	350	4	220
6	187	40	6	350	4	220

4.3 Testes de caracterização

4.3.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 [50] em uma máquina de ensaio universal Kratos. Os corpos de prova foram ensaiados com as seguintes condições:

- célula de carga: 50kgf
- velocidade: 1,0mm/min
- pré-carga: 2,00%
- comprimento inicial (L_0): 15mm
- largura (l): 3mm
- espessura (e): 3mm
- uso do extensômetro: não

As amostras foram do tipo gravata (Figura 7) com as dimensões descritas acima.



Figura 7: Formato do corpo de prova.

Os ensaios de tração foram realizados em pelo menos 5 amostras de cada série de amostras.

4.3.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Para a análise de DSC, foi utilizado o equipamento DSC Q10 V9.9 Build 303. A análise foi realizada através das etapas de aquecimento/resfriamento/aquecimento, com a temperatura inicial e final de -80 °C e 200 °C, respectivamente. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 a 50 ml/min. Foi utilizada uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

O valor do ponto de fusão foi obtido durante o segundo ciclo de aquecimento e a temperatura de cristalização foi obtida durante o ciclo de resfriamento. A cristalinidade pode ser obtida através da seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f \text{ blenda}}{\Delta H_f \text{100% cristalino}}$$

Onde X_c é a cristalinidade, $\Delta H_f \text{ blenda}$ é a entalpia de fusão da blenda e $\Delta H_f \text{100% cristalino}$ é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas através do microscópio da PHILIPS EDAX XL30. As amostras foram fraturadas criogenicamente e metalizadas pelo equipamento BALTEC BALZERS SCD 050 Sputter Coater.

5 Resultados e Discussões

5.1 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração podem ser observados na Tabela 5, onde são mostrados os valores da tensão máxima (σ_{\max}), da tensão de ruptura (σ_R), do alongamento (ϵ) da série de amostras e dos seus respectivos desvios (δ_{medio}).

Tabela 5: resultados do ensaio de tração.

Série de amostras	σ_{\max} (Mpa)	δ_{medio}	σ_R (Mpa)	δ_{medio}	ϵ %	δ_{medio}	E (MPa)	δ_{medio}
1	12,21	1,34	11,06	1,47	1,59	0,28	918,256	85,4592
2	12,87	1,12	12,77	1,20	1,65	0,12	920,846	23,199
3	8,94	0,88	7,57	0,72	1,58	0,05	892,965	57,160
4	10,14	0,82	9,80	1,02	1,59	0,25	805,655	41,142
5	7,74	1,36	2,88	1,27	4,07	1,01	731,767	38,449
6	10,88	0,74	9,32	1,10	4,52	0,84	676,83	34,200

Devido à falta de uso do extensômetro durante os ensaios de tração, os resultados obtidos são muito imprecisos, uma vez que os corpos de prova são pequenos e não há um controle da deformação na região uniforme do corpo de prova. Contudo, é possível analisar os resultados através de uma comparação relativa, entre os valores obtidos.

As séries 1 e 2, que não possuem PP na composição, apresentam maiores valores de tensão máxima e de ruptura. As séries 5 e 6, que possuem maior porcentagem de PP na composição, apresentam maior alongamento na ruptura. Portanto a adição de PP diminui a tensão máxima e a de ruptura, aumenta o alongamento na ruptura e diminui a fragilidade do PHB. Contudo, as

series 3 e 4, que possuem metade da porcentagem de PP da serie 5, não apresentaram uma alteração significativa no valor do alongamento em relação às series 1 e 2. Isso mostra que existe uma quantidade mínima a partir da qual o a adição de PP é eficiente na redução da fragilidade do PHB.

É possível observar que o módulo de Young decresce à medida que aumenta a quantidade de PP na blenda. Comparando as séries de amostras que não possuem catalisador DCP, o módulo de Young da série 5 é menor que o da serie 3 e que é menor que o da serie 1. O mesmo é verificado com as séries de amostras com DCP. O módulo de Young da série 6 é menor do que da série 4, que por sua vez, é menor do que da série 2. Portanto, o aumento da quantidade de PP resulta na diminuição da rigidez do material.

Comparando os resultados das series 3 e 4, que possuem quase a mesma concentração de PP, os valores de tensão máxima e de ruptura, e o alongamento da serie 4 são maiores que os da serie 3. Isso se deve a presença do agente reativo DCP na composição da serie 4. O mesmo comportamento é verificado nas series 5 e 6, que possuem quase a mesma porcentagem de PP nas suas composições. Os valores de tensão máxima e de ruptura e o alongamento da serie 6 são maiores que os da serie 5. Portanto, a adição do catalisador DCP melhora as propriedades mecânicas, uma vez que aumenta a resistência à tração e a ductilidade do material.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 8 mostra as micrografias de amostras das series 1 a 6. As Figuras 8 (a) e (b) mostram que as amostras das séries 1 e 2 são imiscíveis, ou

seja, há a presença de uma fase dispersa em uma matriz contínua. A fase dispersa da amostra da serie 2 apresenta tamanhos mais uniformes em relação à da serie 1. Nas Figuras 8 (c), (d), (e) e (f), é possível observar que as blendas PP/PHB são imiscíveis para todas as composições estudadas neste trabalho.

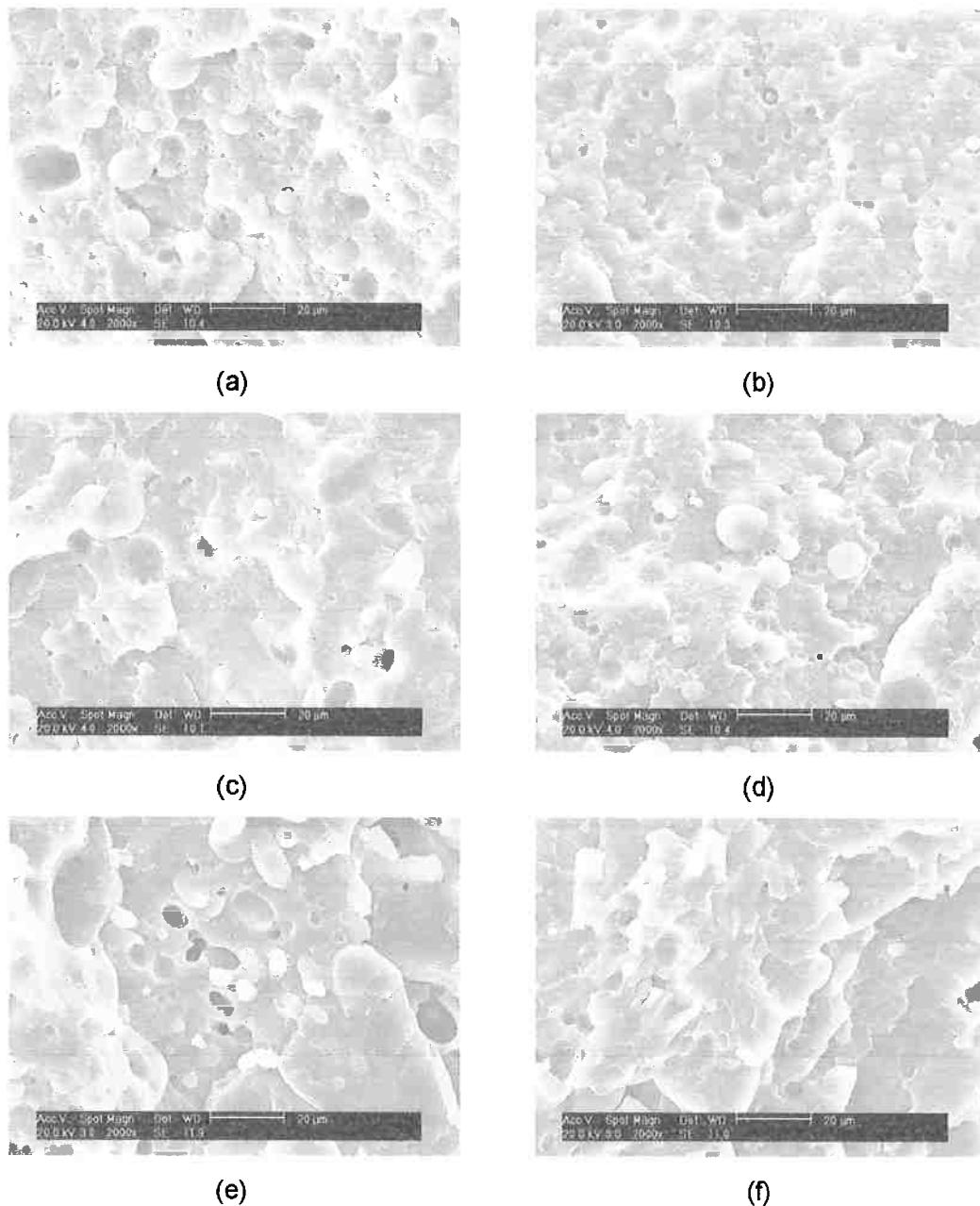


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostras das séries: 1 (a) ; 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) e 6 (f). Aumento de 2000X.

As Figuras 9 e 10 mostram as micrografias das amostras das séries 1 e 2, respectivamente, com aumento de 20000X. Nestas micrografias é possível verificar a presença de grãos de nanosílica dispersas uniformemente na matriz.

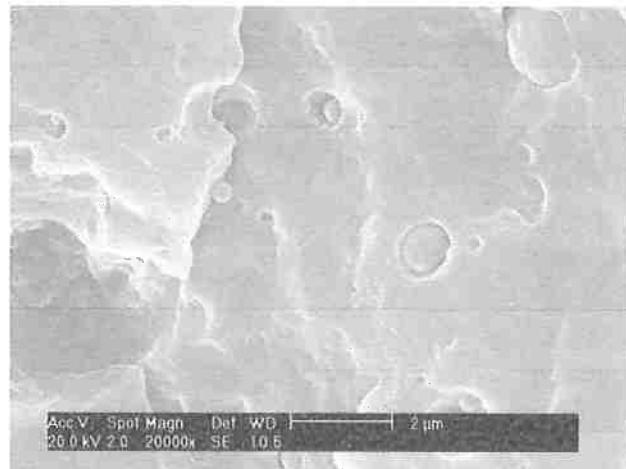


Figura 9: MEV da superfície de fratura da amostra da série 1. Aumento 20000X.

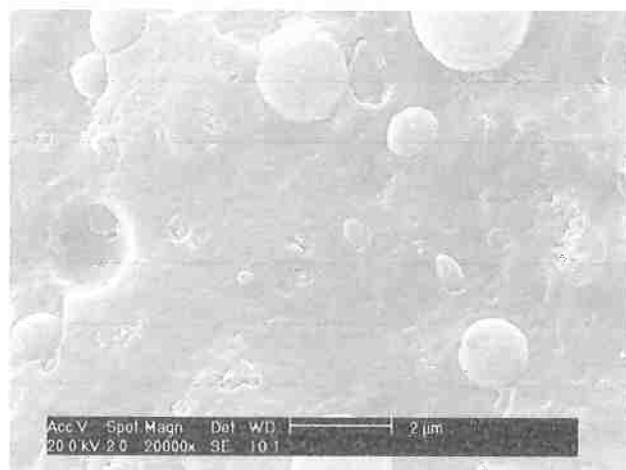


Figura 10: MEV da superfície de fratura da amostra da série2. Aumento de 20000X.

As Figuras 11 e 12 correspondem as micrografias de amostras das séries 3 e 5 com aumento de 20000X. Nestas Figuras, é possível verificar a presença de grãos de sílica e de alguns vazios decorrentes do descolamento dos grãos de

silica durante a fratura. Isso demonstra a fraca adesão entre os grãos de sílica e a matriz.

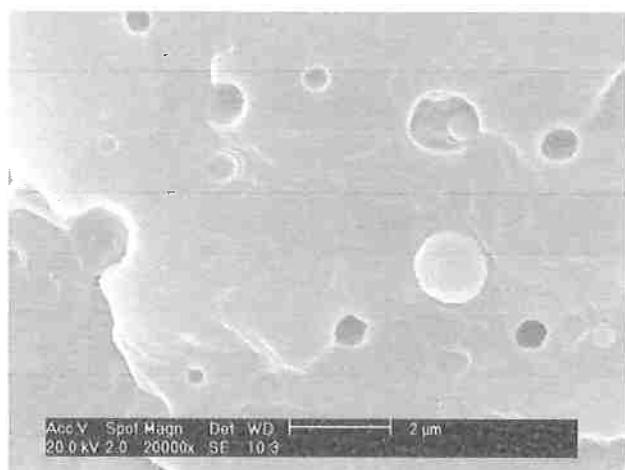


Figura 11: MEV da superfície de fratura da amostra da série 3. Aumento de 20000X.

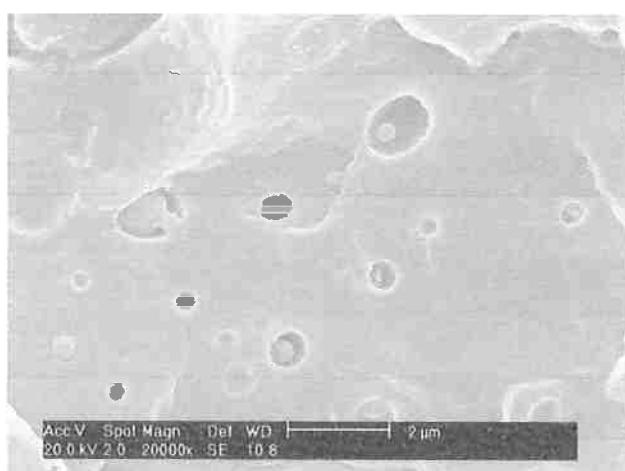


Figura 12: MEV da superfície de fratura da amostra da série 5. Aumento de 20000X.

As Figuras 13 e 14 correspondem as micrografias de amostras das séries 4 e 6 com aumento de 20000X. Assim como nas amostras das séries 3 e 5, é também possível verificar a presença de grãos de sílica. Há presença de vazios decorrentes do descolamento dos grãos de sílica, porém a quantidade é menor em relação às amostras das séries 3 e 5.

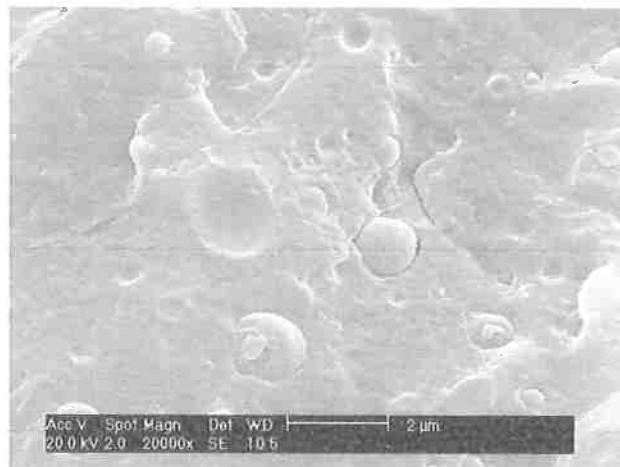


Figura 13: MEV da superfície de fratura da amostra da série 4. Aumento de 20000X.

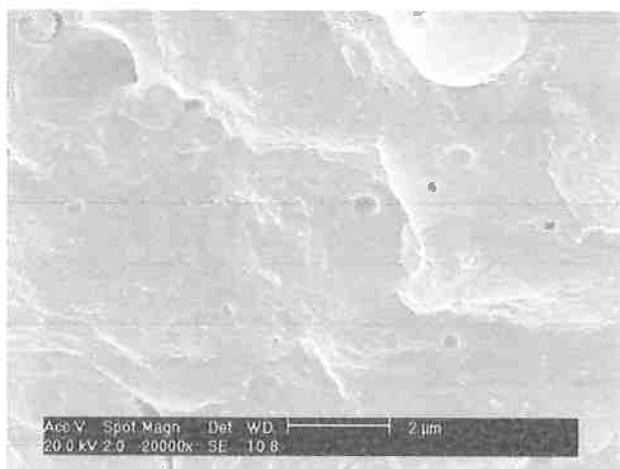


Figura 14: MEV da superfície de fratura da amostra da série 6. Aumento de 20000X.

A Figura 15 mostra a micrografia da superfície de fratura da amostra da série 5 com aumento de 5000X. Observa-se que há presença de vazios possivelmente provenientes da fase dispersa que descolou durante a fratura. Isto indica que a eficiência do EVOH não foi o suficiente para compatibilizar PP e PHB.

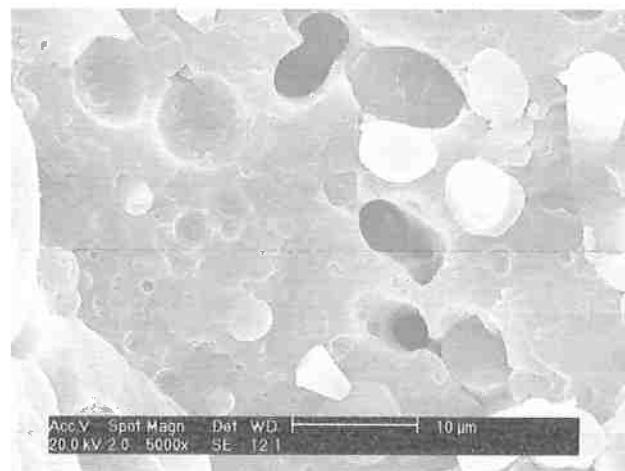


Figura 15: MEV da superfície de fratura da amostra da série 5. Aumento de 5000X.

5.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Os resultados obtidos no segundo aquecimento estão apresentados na tabela 6. T_m corresponde a temperatura de fusão, ΔH_f corresponde a entalpia de fusão e $\%X_c$ corresponde a cristalinidade.

Tabela 6: resultados da análise por DSC.

Amostra	T_m (°C)		ΔH_f (J/g)	$\%X_c$	
	PP	PHB		PP	PHB
1	-	171,78	92,94	-	63,66
2	-	166,41	87,88	-	60,19
3	165,10	170,43	85,33	44,91	58,45
4	155,71	164,22	86,09	45,31	58,97
5	151,47	165,70	86,28	45,41	59,10
6	158,66	165,80	82,08	43,20	56,22
PP puro	172[51]	-	190 [51]	-	-
PHB puro	-	180[52]	146[52]	-	-

As amostras 1 e 2 apresentaram temperaturas de fusão mais baixos em relação ao PHB puro. Isso possivelmente deve-se a presença do compatibilizante EVOH, do PPG e da sílica.

As amostras 1 e 2 possuem concentrações de PHB aproximadamente iguais, porém na amostra 2 houve a adição do catalisador DCP. O valor da temperatura de fusão da amostra 1 é maior do que o da amostra 2. A cristalinidade do PHB na amostra 2 é menor em relação à amostra 1.

As amostras 3, 4, 5 e 6, apresentaram cristalinidade do PHB inferior à das amostras 1 e 2. Verificou-se uma redução na cristalinidade à medida que aumenta a concentração do PP na blenda.

A Figura 16 mostra a curva de DSC da amostra da série 1. O pico maior corresponde a temperatura de fusão do PHB ($171,78^{\circ}\text{C}$) e o pico menor corresponde a cristalização secundária do PHB numa temperatura de $57,44^{\circ}\text{C}$

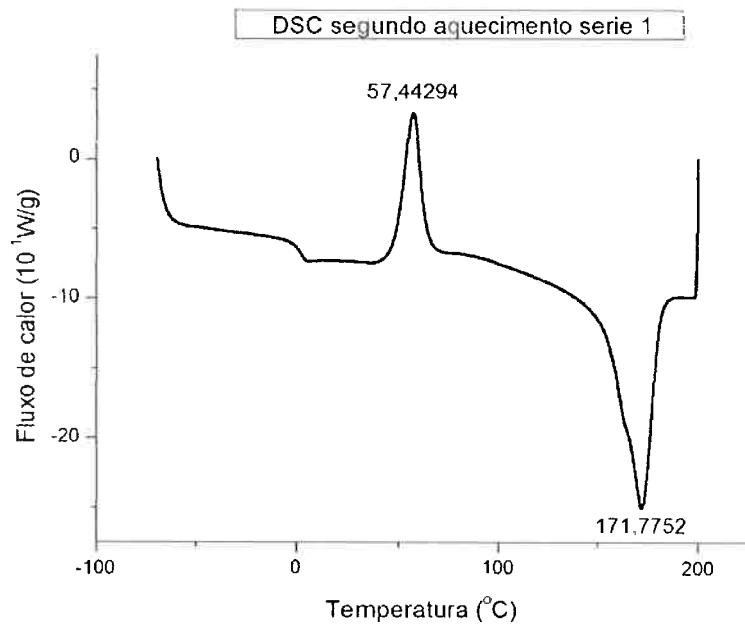


Figura 16: Análise por DSC da amostra da série 1.

A curva de DSC da amostra da série 2 pode ser vista pela Figura 17. Neste caso, não houve a cristalização secundário e portanto é possível observar somente um pico que corresponde a temperatura de fusão do PHB (166,41°C).

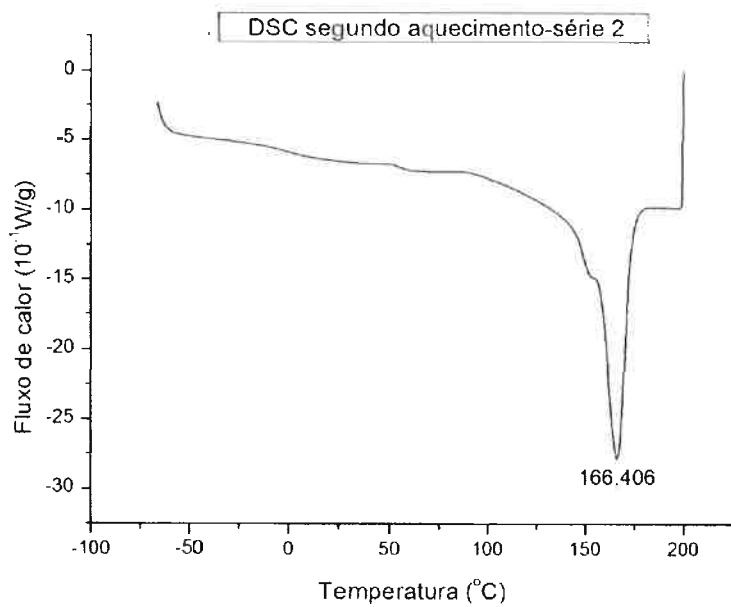


Figura 17: Análise por DSC da amostra da série 2.

Devido à proximidade entre as temperaturas de fusão do PP e PHB, ocorreu uma superposição de picos de fusão do PP e do PHB, que pode ser verificada nas Figuras 18, 19, 20 e 21. Nestas mesmas Figuras, é possível observar que as amostras das séries 3 e 5, que não adicionaram DCP durante a mistura dos componentes, apresentaram um pico de cristalização secundária. Já nas amostras 4 e 6, os quais adicionaram DCP, não ocorreram esse fenômeno.

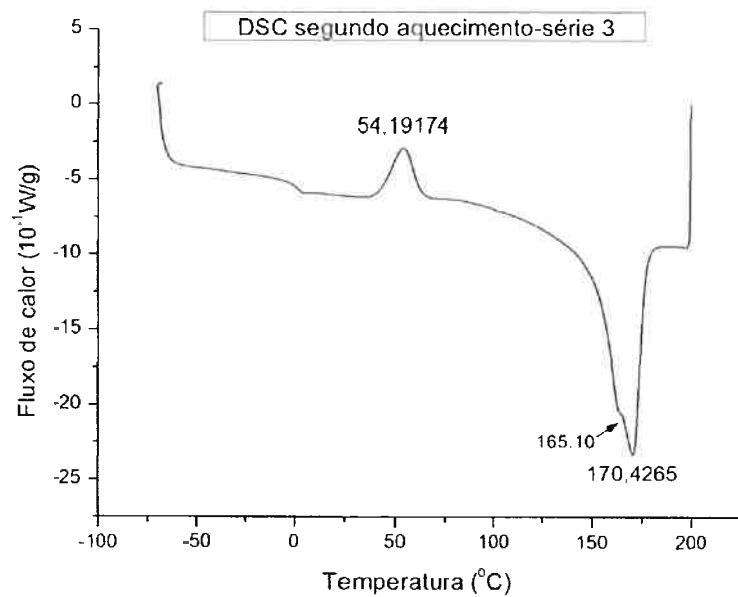


Figura 18: Análise por DSC da amostra da série 3.

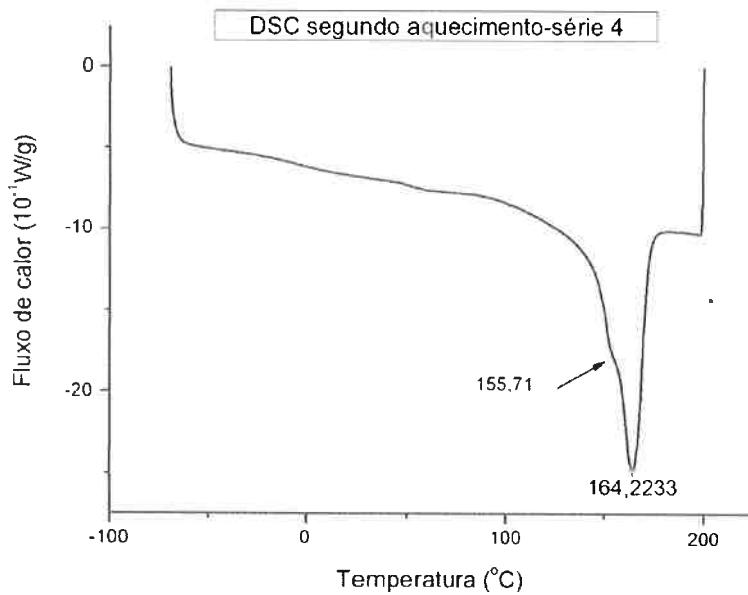


Figura 19: Análise por DSC da amostra da série 4.

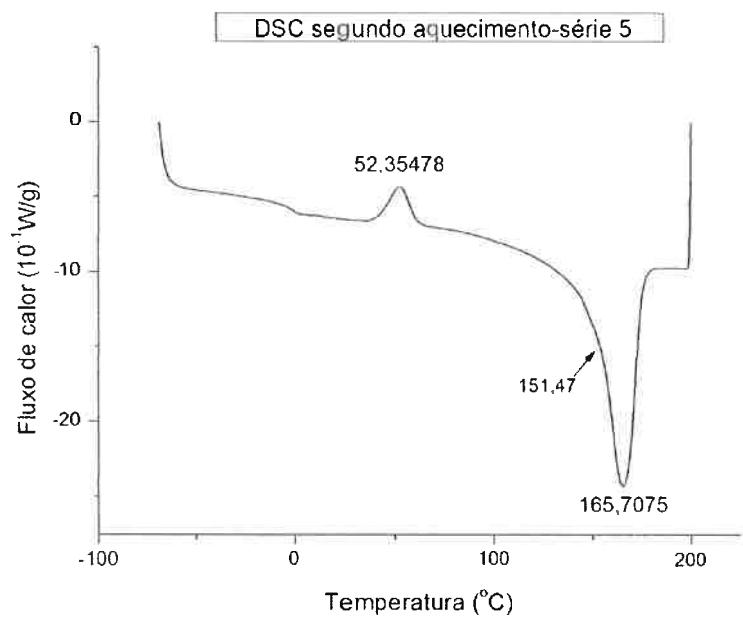


Figura 20: Análise por DSC da amostra da série 5.

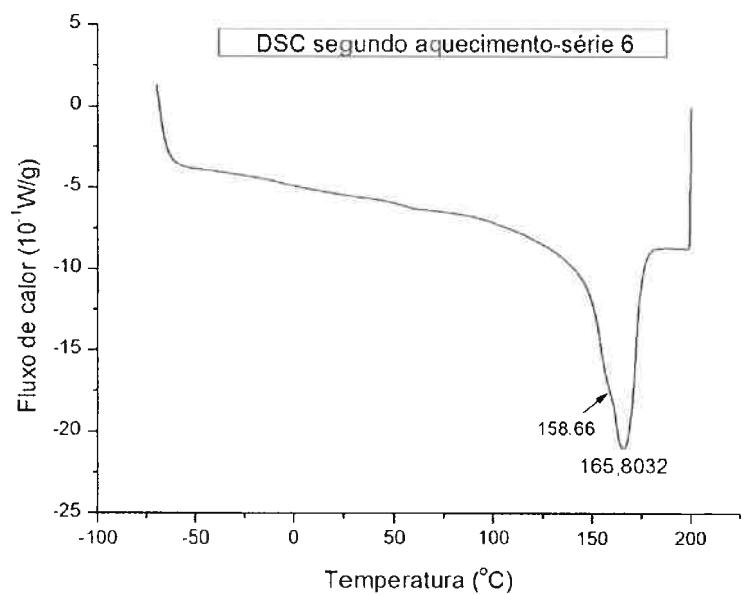


Figura 21: Análise por DSC da amostra da série 6.

6 Conclusões

Nos ensaios de tração, devido à falta do extensômetro, os resultados foram muito imprecisos, impossibilitando a análise quantitativa dos resultados. Comparando entre si os resultados do ensaio de tração, conclui-se que as blendas com concentrações maiores de PHB apresentaram valores maiores de tensão máxima e de ruptura, e valor menor de alongamento na ruptura (mais frágeis). Ou seja, à medida que aumenta a concentração de polipropileno na blenda, o material torna-se menos resistente a tração, porém mais dúctil. O aumento da quantidade de PP também resulta na diminuição da rigidez do material, ou seja, com valores de módulos de Young menores. A adição do catalisador DCP influencia nas propriedades finais da blenda. As blendas com adição de DCP apresentaram valores maiores de tensão máxima e de ruptura, e no alongamento na ruptura em relação às blendas sem DCP de mesma concentração de PP. Portanto, a adição do catalisador DCP melhora as propriedades mecânicas, pois aumenta a resistência à tração e a ductilidade do material.

Através das micrografias obtidas pelo MEV, pode-se concluir que as blendas estudadas neste trabalho são imiscíveis, ou seja, apresentam mais de uma fase. Com um aumento apropriado, foi possível verificar a presença de grãos de nanosilica. No caso das amostras das séries 3 e 5, verificou-se a presença de alguns vazios decorrentes do descolamento dos grãos de sílica durante a fratura. Isso indica a fraca adesão entre os grãos de sílica e a matriz. Portanto, é muito importante conhecer as características das interfaces do compósito, uma vez que as mesmas interferem nas propriedades físicas e químicas do material.

Pelas análises das curvas de DSC, foi possível concluir que as blendas de PP e PHB possuem temperaturas de fusão e entalpias de fusão menores em relação ao PHB puro. Adicionalmente, a adição de PP também favorece a diminuição da cristalinidade do PHB na blenda. As amostras em que não foi utilizado o catalisador DCP apresentaram cristalização secundária do PHB.

Neste trabalho não foi realizado nenhuma caracterização em relação à biodegradabilidade das blendas nanoestruturadas de PHB e PP. Além do estudo das propriedades mecânicas e térmicas, é necessário estudar a biodegradabilidade dessas blendas em relação ao PHB puro a fim de averiguar a possibilidade de redução da biodegradabilidade.

7 Referências

1. Griffin, G.J.L., ed. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. 1993, Springer.
2. Asrar J. G.K., ed. *Biodegradable polymer (Biopol) in: biopolymers Vol. 4 - Polyesters III: applications and commercial products*. 1 ed., ed. E.b.Y.D.A. Steinbüchel. Vol. Vol. 4 - Polyesters III: applications and commercial products. 2002, Weinheim: Wiley-VCH;.
3. Kopinke F D, R.M., Mackenzie K, *Thermal decomposition of biodegradable polyesters—I: Poly(β-hydroxybutyric acid)*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **52**(1): p. 25-38.
4. Chandra, R.R., *Biodegradable Polymers*. Progress in Polymer Science, 98. **23**(7): p. 1273-1335.
5. Pachekoski, W.M., J.A.M. Agnelli, and L.P. Belem, *Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing*. Materials Research, 2009. **12**: p. 159-164.
6. Utracki, L.A., ed. *Polymer Alloys And Blends: Thermodynamics And Rheology* 1989, Hanser Publ.: New York.
7. Paul, D.R.N., S., ed. *Polymer Blends*. ed. A. Press. 1981: New York
8. Plochocki, A.P.D., S. S. & Andrews, R. D. , *The interface in binary mixtures of polymer containing a corresponding block copolymer: effects of industrial mixing processes and of coalescence*. Polym.Eng.Sci, 1990 **30**: p. 741-752.
9. HERNANDEZ, R.J.S., S. E. M.; CULTER, J. D., ed. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. 2000, Munich: Hanser Gardner.
10. Karlsson, S. and A.C. Albertson, *Biodegradable polymers and environmental interaction*. Polymer Engineering and Science, 1998. **38**: p. 1251.
11. Huang, S.J.E., P. G., ed. *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 1995, Chapman & Hall: London.
12. Guo, X.X.S., *A Study on Morphological Structure of Low Molecular Weight PVC Prepared by Vibromilling Degradation*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1995. **34**(4): p. 621-632.
13. Khanna, S.S., Ak., *Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates*. Process Biochemistry 2005. **40**: p. 607-619.
14. Arvanitoyannis, I., et al., *Biodegradable Films Made from Low-Density Polyethylene (LDPE), Rice Starch and Potato Starch for Food Packging Application: Part 1. Carbohydrate Polymers*, 1998. **36**: p. 89-104.
15. Rosa, D.S., B.L.M. Franco, and M.R. Calil, *Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas*. Polímeros, 2001. **11**: p. 82-88.

16. Chiellini, E.C., P.; Fernandes, E. G.; Kenawy, E.-R. S.; Lazzeri, A, *Gelatin-Based Blends and Composites. Morphological and Thermal Mechanical Characterization.* . Biomacromolecule, 2001. **2**: p. 806-811.
17. Yamauchi, K.Y., A.; Kusunoki, T.; Kohda, A.; Konishi, Y., *Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films.* Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **31**: p. 439-444.
18. Yamauchil, K.H., H.; Yamamoto, Y.; Tanabe, T., *Enhanced cell adhesion on RGDS-carrying keratin film.* Materials Science & Engineering, 2003. **23**: p. 467-472.
19. Koizumi, F.A., H; Doi, Y, *Molecular Weight of Poly(3-Hydroxybutyrate) during Biological Polymerization in Alcaligenes Eutrophus* Journal of Macromolecular Science, 1995. **32**(4): p. 759 - 774
20. Jurasek, L.M., R. H, *Polyhydroxyalkanoate (PHA) granule formation in Ralstonia eutropha cells: a computer simulation.* Applied Microbiology and Biotechnology, 2004. **64**(5): p. 611-617.
21. Choi, J.L., S.Y; Han, K, *Cloning of the Alcaligenes latus Polyhydroxyalkanoate Biosynthesis Genes and Use of These Genes for Enhanced Production of Poly(3-hydroxybutyrate) in Escherichia coli.* Appl Environ Microbiol, 1998. **64**: p. 4897-4903.
22. Thammawong, C.T., K; Iamtassana,K; Sharp, A; Opaprakasit, P, *Production and Characterization of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) from Inexpensive Substrates by Alcaligenes Latus* Advanced Materials Research 2008. **55**: p. 893-896.
23. Sudesh, K., et al., *Improved production of poly(4-hydroxybutyrate) by Comamonas acidovorans and its freeze-fracture morphology.* International Journal of Biological Macromolecules, 1999. **25**(1-3): p. 79-85.
24. Annuar, M.S.M., et al., *A kinetic model for growth and biosynthesis of medium-chain-length poly-(3-hydroxyalkanoates) in Pseudomonas putida.* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2008. **25**: p. 217-228.
25. Silva, L.F.d., et al., *Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil.* Química Nova, 2007. **30**: p. 1732-1743.
26. Chandra, R.R., *Biodegradable Polymers.* Progress in Polymer Science, 1998. **23**(7): p. 1273-1335.
27. Chiellini, E.S., R., *Biodegradable Polymeric Materials.* Advanced Materials Research, 1996. **8**(4): p. 305-313.
28. Kumar, G., S., ed. *Biodegradable Polymers: Prospects and Progress* 1987, Dekker, M: New York.
29. Sharma, R.R., A.R., *Polyhydroxybutyrate, Its Copolymers and Blends.* Polymer Reviews 1995. **35**(2): p. 327 - 359
30. Abbate M, M.E., Ragosta G, Scarinzi G., *Tensile properties and impact behavior of poly(D(-)3-hydroxybutyrate)/rubber blends.* Journal of Material Science, 1991. **26**(4): p. 1119-1125.

31. Greco P, M.E., *Crystallization and thermal behavior of poly(D(—)-3-hydroxybutyrate)-based blends*. Polymer, 1989. **30** (8): p. 1475-1483.
32. Avella M, M.E., *Poly-d-(—)(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behavior*. Polymer, 1988. **29** (10): p. 1731-1737.
33. Avella M, M.E., Greco P., *Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) from poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase structuring, morphology and thermal behaviour*. Polymer, 1991. **32** (9): p. 1647-1653.
34. Avella M, M.E., *Poly(3-hydroxybutyrate)/poly(methyleneoxide) blends: thermal, crystallization and mechanical behavior*. Polymer, 1997. **38** (25): p. 6135-6143.
35. Freire, E., *Caracterização e análise estrutural de polipropileno reforçado com fibra de vidro através do método de elementos finitos*, in IMA/UFRJ. 1992, UFRJ: Rio de Janeiro.
36. Mano, E.B., ed. *Polímeros como materiais de engenharia*. 1991, Edgar Blucher: São Paulo.
37. Callister, D.W.J., ed. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 2002, LTC. 589.
38. Cai, L.F., et al., *Interfacial effects in nano-silica/polypropylene composites fabricated by in-situ chemical blowing*. EXPRESS Polymer Letters 2007. **1**: p. 2-7.
39. Gilman, J.W., et al., *Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 1866-1873.
40. Ou, Y., F. Yang, and Z.-Z. Yu, *A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. **36**(5): p. 789-795.
41. Bershtein, V.A., et al., *Molecular dynamics in nanostructured polyimide-silica hybrid materials and their thermal stability*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(10): p. 1056-1069.
42. Esteves, A.C.C.B.-T., A. M. V.; Trindade, T.; Martins, J. A.; Cruz-Pinto, J.; Zhang, W., *Crystallization behaviour of new poly(tetramethyleneterephthalamide) nanocomposites containing SiO₂ fillers with distinct morphologies*. Composites part B: engineering, 2005. **36**: p. 51-59.
43. Neves, M.C., *Novos pigmentos a base de bismuto*, in *Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Química 2002*, Universidade de Aveiro. p. 124.
44. Wang, S., et al., *Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite*. Materials Letters, 2003. **57**(18): p. 2675-2678.
45. Vaia, R.A., et al., *Kinetics of Polymer Melt Intercalation*. Macromolecules, 1995. **28**(24): p. 8080-8085.

46. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. Chemistry of Materials, 1993. **5**(12): p. 1694-1696.
47. Rong, M.Z., et al., *Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism*. Polymer, 2001. **42**(7): p. 3301-3304.
48. Abdalla, M.O., D. Dean, and S. Campbell, *Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polyimide-clay nanocomposites*. Polymer, 2002. **43**(22): p. 5887-5893.
49. Suh, D.J., Y.T. Lim, and O.O. Park, *The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods*. Polymer, 2000. **41**(24): p. 8557-8563.
50. D638-99, A., *Standard test method for tensile properties of plastics*. 2000. **v.08.01**.
51. Otaguro, H., et al., *Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia*. Polímeros, 2004. **14**: p. 99-104.
52. Rosa, D.S., et al., *Avaliação da Biodegradação de Poli-*b*-(Hidroxibutirato), Poli-*b*-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-*e*-(caprolactona) em Solo Compostado*. Polímeros, 2002. **12**: p. 311-317.