

Sandra Aiko Kubota

Estudo das propriedades térmicas e de compatibilidade de blendas biodegradáveis

Trabalho de Formatura apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Engenheiro
de Materiais

Programa de Graduação do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dra. Wang ShuHui

SÃO PAULO
2011

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

“A cada dia sabemos mais e entendemos menos”
(Albert Einstein)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a professora Drª Wang ShuHui, pelas orientações, pela paciência, pela dedicação e tempo, disposta a me ajudar na execução deste trabalho;

À minha família, principalmente aos meus pais, pelo apoio e pela compreensão;

Ao meu marido, Théo, que ao longo destes anos tem estado ao meu lado em todos os momentos;

À minhas amigas Jing e Adriana, pela ajuda e pela companhia;

Ao Vinícius, pela ajuda e execução nas análises de MEV;

Ao Kléber e ao Lívio, pela ajuda com os equipamentos do Laboratório;

Ao Dennis, pela ajuda e execução nas análises de DSC;

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, especialmente ao Walker por me ajudar no processamento das amostras e aos alunos orientados pela professora Nicole por me auxiliarem no procedimento de fratura criogênica.

Resumo

Neste trabalho foi abordado o estudo da blenda de poli(3-hidroxibutirato/polipropileno) (PHB/PP) com nanopartículas de sílica. Com a finalidade de aumentar a compatibilização destas blendas, foram adicionados os copolímeros, EVA e PE-b-PEO, separadamente, como compatibilizantes e propriedades térmicas e morfologia da blenda foram estudadas. A presença de um compatibilizante nesta blenda se faz necessária já que a blenda (PHB/PP) resulta em uma mistura imiscível e incompatível, isto se deve às suas diferentes estruturas químicas e polaridades.

O PHB é um material muito visado na aplicação de novos produtos, devido ao seu curto tempo de degradação, porém sua utilização se torna desvantajosa pelo seu alto custo, sua fragilidade e seu estreito intervalo de temperatura de processamento (isto é, sua degradação térmica muito próxima à sua temperatura de fusão). Por estas razões, houve a necessidade de desenvolver compósitos formados a partir da mistura do PHB com outros polímeros com melhores propriedades.

O PP é um material interessante, por ser amplamente utilizado para diversas aplicações, possuir temperatura de fusão próxima ao do PHB (facilitando o processamento) e, além disso, ser constituído somente de hidrogênio e carbono, sendo praticamente inerte. Entretanto, numa blenda com o PHB deve também contribuir aumentando o tempo de degradação do produto descartado.

Para avaliar a compatibilidade da mistura, a morfologia e o comportamento térmico da blenda foram realizadas análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratometria de Raio-X (DRX).

Nos resultados obtidos no DSC, observou-se a diminuição das T_g e da T_m em todas as amostras devido a presença do PPG, da SiO₂ e dos copolímeros (EVA e PE-b-PEO) que aumentaram a estabilidade térmica e a janela de processamento. Outras constatações foram diminuição do grau de cristalinidade nas amostras que continham PE-b-PEO com o aumento de PP na composição, reduzindo a fragilidade; e o aparecimento de múltiplos picos de fusão em uma das amostras devido a fusão de cristalitos menores e mais instáveis (fusão em temperaturas mais baixas).

No DRX, os difratogramas confirmaram a estrutura semicristalina das amostras, e as fases cristalinas do PP e do PHB, picos característicos do componente puro.

E através do MEV, verificou-se que a fratura das amostras são frágeis, a sílica está bem dispersa, e o tamanho da fase dispersa, no caso o PP, possui um tamanho bem reduzido, não sendo observado nos aumentos obtidos, devido o rompimento das amostras durante a análise no MEV em aumentos maiores. Além disso, as imagens evidenciaram o aparecimento de poros nas amostras com PE-b-PEO, resultante da degradação do PHB. Estes poros diminuem a resistência mecânica do material e reduz o tempo de degradação. Ao comparar as amostras que contem EVA com as que contem PE-b-PEO, observa-se que as superfícies das fraturas das amostras com EVA são mais homogêneas.

Abstract

In this work, blends of poly(3-hydroxybutyrate)/polypropylene (PHB/PP) with silica nanoparticles were investigated. In order to improve the compatibility in the blends, copolymers, EVA and PE-b-PEO, were added as compatibilizers and thermal properties and morphology of the blends were investigated. The presence of a compatibilizer in this blend becomes necessary whereas the blend (PHB/PP) result in an immiscible and incompatible mixture, this is due to their different chemical structures and polarities.

PHB is an interesting material for new products, due to its short time of degradation, but its high cost is a disadvantage, as well as its fragility and its narrow range of processing temperature (i.e., thermal degradation occurs close to its melting temperature). For these reasons, it is necessary develop blends of PHB with other polymer with improved properties.

Polypropylene is widely used for many applications, its melting temperature is next to the PHB melting temperature (viable processing) and, moreover, the chemical structure of PP comprises only hydrogen and carbon, which presents chemical inertness. However, in a blend with PHB may increase the degradation time of the discharged products.

To estimate the blend's compatibility, the morphology and thermal behavior of the blends were analyzed for Differential Scanning Calorimetry(DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD).

In the results obtained in the DSC, it was observed a decrease in T_g and T_m for all samples due to the presence of PPG, SiO₂ and copolymers (EVA and

PE-b-PEO) which increased the thermal stability and the processing window. Other observations were a decrease of the degree of crystallinity in the samples containing PE-b-PEO with the increase of PP in the composition, reducing the fragility; and the occurrence of multiple melting peaks in a sample due to melting of crystallites smaller and more unstable (melting at lower temperatures).

In XRD, the spectrograms confirmed the semicrystalline structure of the samples, and crystalline phases of PP and PHB, the appearance of peaks characteristics of pure component.

And through the SEM, it was found that the fracture of the samples are fragile, silica was well dispersed, and the size of the dispersed phase, in this case, the PP, has greatly reduced size, due to the disruption of samples during the analysis in the SEM in larger increases, it wasn't observed. In addition, the images showed the appearance of pores in the samples with PE-b-PEO, resulting from the degradation of PHB. These pores decrease the mechanical strength of the material and the degradation time. By comparing the samples containing EVA with samples containing PE-b-PEO, it's observed that the fractures surfaces of the samples are more homogenous with EVA.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura química do PHB	11
Figura 2. Rota de obtenção do PHB	13
Figura 3. Estrutura química do Polipropileno	14
Figura 4. Estrutura química dos componentes do EVA, (a) Etileno e (b) Acetato de Vinila [16].....	15
Figura 5. Estrutura química do PE-b-PEO	16
Figura 6. Tipos de estruturas obtidas na síntese do PE-b-PEO	16
Figura 7. Estrutura tetraédrica da unidade da sílica	17
Figura 8. Reflexão dos raios-X a partir de dois planos de átomos no sólido	22
Figura 9. Câmara aberta do MEV – imagem obtida do Wikipédia	25
Figura 10. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 1	26
Figura 11. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 2	26
Figura 12. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 3	27
Figura 13. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 4	27
Figura 14. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 5	28
Figura 15. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 6	28
Figura 16. Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras 1 e 230	
Figura 17. Comparação entre os difratogramas de DRX das amostras 2(75,2%PHB e 18,8%EVA), 4 (56,4%PHB 18,8%PP e 18,8%EVA) e 6(37,6%PHB, 37,6%PP e 18,8%EVA)	31

Figura 18. Comparação entre os difratogramas de DRX das amostras 1(75,2%PHB e 18,8%PE-b-PEO), 3 (56,4%PHB 18,8%PP e 18,8%PE-b-PEO) e 5(37,6%PHB, 37,6%PP e 18,8%PE-b-PEO)	31
Figura 19. Curva do DSC da amostra 1 durante o segundo ciclo.....	34
Figura 20. Curva do DSC da amostra 2 durante o segundo ciclo.....	35
Figura 21. Curva do DSC da amostra 3 durante o segundo ciclo.....	35
Figura 22. Curva do DSC da amostra 4 durante o segundo ciclo.....	36
Figura 23. Curva do DSC da amostra 5 durante o segundo ciclo.....	36
Figura 24. Curva do DSC da amostra 6 durante o segundo ciclo.....	37
Figura 25. Imagem obtidas no MEV das fraturas das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) e 6 (f) com aumento de 2000X.....	39
Figura 26. Blenda de PP/PHB (50/50) [24] com aumento de 3000X	40

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tabela de composição dos másters	19
Tabela 2. Composições em gramas e em % dos másters nos compósitos.....	20
Tabela 3. Composições em % dos componentes nos compósitos.....	20
Tabela 4. Condições de processamento durante a injeção	21
Tabela 5. Condições do ensaio de DSC.....	24
Tabela 6. Dados obtidos na literatura e resultados da análise de DRX.....	29
Tabela 7. Tabela dos resultados obtidos através do DSC.....	32

Lista de Abreviaturas e Siglas

PHB – Poli(3-hidroxibutirato)

PHBV – Poli(Hidroxibutirato-co-Hidroxivalerato)

PP – Polipropileno

PE-b-PEO – Polietileno-b-Polióxido de Etileno

EVA – Etileno Acetato de Vinila

PPG – Poli(propileno glicol)

SiO_2 – Silica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica

DRX – Difratometria de Raios-X

T_m – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítreia

T_c – Temperatura de cristalização

ΔG_m – Variação de energia livre da mistura

ΔH_m – Variação de entalpia da mistura

ΔS_m – Variação de entropia da mistura

w_i – Fração em massa de i

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Blendas Poliméricas	2
2.2	Miscibilidade de blendas poliméricas	3
2.2.1	Técnicas experimentais para avaliar a miscibilidade.....	5
2.2.2	Teoria de Flory-Huggins	8
2.3	Compatibilidade.....	9
2.4	Poli(3-hidroxibutirato) (PHB).....	10
2.5	Polipropileno (PP).....	13
2.6	Etileno-Aacetato de Vinila (EVA)	14
2.7	Poletíleno-b-Poli(óxido de etileno) (PE-b-PEO).....	15
2.8	Nanopartículas de Sílica (SiO_2)	16
3	Objetivos.....	17
4	Materiais e Métodos.....	18
4.1	Materiais utilizados	18
4.2	Difrações de Raios-X (DRX)	22
4.3	Calorimetria diferencial de Varredura (DSC).....	23
4.4	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	24
5	Resultados e Discussões.....	25
5.1	Resultado do DRX.....	25
5.2	Resultados do DSC	32
5.3	Resultados do MEV.....	37
6	Conclusões	41
7	Sugestões de trabalhos futuros	43
8	Referências.....	44

1 Introdução

Devido à versatilidade dos polímeros, baixo custo de produção, fácil manuseio, e por possuir baixo peso, o emprego dos plásticos expandiu-se consideravelmente, substituindo a utilização de outros materiais como o vidro, cerâmica, metal e outros. Exemplos deste uso difundido podem ser verificados em áreas mais convencionais como a produção de embalagens, nas indústrias têxteis, materiais para construção civil e até empregado em materiais que demandem melhores desempenhos como na indústria automobilística, em estruturas aeronáuticas e aeroespaciais. [1,2]

Porém associado ao aumento do consumo dos materiais poliméricos, o impacto ambiental também deve ser avaliado. Este impacto é gerado através do descarte destes materiais que possuem períodos elevados para se degradarem, ocorrendo um acúmulo cada vez maior de resíduo gerado. Visando reduzir os problemas com os resíduos poliméricos, a reciclagem, a incineração e o uso de polímeros biodegradáveis são soluções viáveis. A utilização de materiais biodegradáveis, além de diminuir a geração de resíduos, ainda reduz o uso de materiais sintéticos fabricados a partir do petróleo, evitando gastos de fonte fóssil.

O Poli(3-Hidrobutirato) (PHB) é um polímero biodegradável que pode ser processado como termoplástico, obtido pela biossíntese a partir de fontes renováveis. O PHB possui elevada massa molar, alto custo e alta cristalinidade que resulta em fragilidade e baixa resistência térmica de degradação, causando a facilidade de degradação do material e limitando o seu uso em larga escala.

Para possibilitar o uso do PHB, reduzindo o custo e melhorando as propriedades do polímero, os materiais biodegradáveis são preparados como blendas a partir da mistura de materiais biodegradáveis com não biodegradáveis. [1,3]

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de encontrar uma blenda que possa suprir as necessidades do uso de um material biodegradável reduzindo os custos. Foram estudadas blendas de polipropileno/poli(3-hidroxibutirato) com nanopartículas de sílica, alterando as concentrações do PHB e do PP. Outras variáveis neste estudo são os copolímeros EVA e PE-b-PEO, que podem ser utilizados como compatibilizantes em blendas imiscíveis. A morfologia da blenda foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura, o comportamento térmico analisado através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as fases presentes e o grau de cristalinidades através da difração de raio-X (DRX).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Blendas Poliméricas

A mistura de polímeros por definição são misturas físicas de homopolímeros estruturalmente diferentes e/ou copolímeros. Quando em equilíbrio, uma mistura de polímeros pode resultar em fase amorfa por possuir somente uma fase de segmentos mistos de mais de um componente, ser miscível termodinamicamente, e ser homogênea em escala microscópica. Quando esta mistura se separa em diferentes fases, componentes individuais, a mistura é heterogênea em escala microscópica e é considerada imiscível

termodinamicamente. A maioria dos polímeros é considerada imiscível do ponto de vista termodinâmico, desde que a energia livre da mistura seja insignificante.

A compatibilidade de uma mistura se refere ao grau da mistura, sendo heterogêneos em escala microscópica (fases imiscíveis), quando a mistura não apresenta uma segregação muito grande, isto é, há uma boa adesão dos constituintes, esta mistura apesar de ser imiscível é considerada compatível. Uma mistura polimérica imiscível é considerada incompatível quando existe heterogeneidade tanto microscópica quanto macroscópica.

A caracterização térmica é utilizada para determinar a miscibilidade de uma blenda polimérica. Miscibilidade entre polímeros no estado amorfo é detectada pela presença de uma única temperatura de transição vitrea (T_g) intermediário aos polímeros constituintes.

2.2 Miscibilidade de blendas poliméricas

A obtenção de uma blenda polimérica está associada à aquisição de um material com propriedades que não são encontradas em um único polímero, encontrando-se na mistura de um ou mais polímeros, um meio econômico de se desenvolver novos materiais (em relação à síntese de novos polímeros, custo maior). Deve-se levar em consideração a miscibilidade e a compatibilidade na escolha dos polímeros que constituirão a blenda.

É necessário que o resultado da mistura à energia livre de Gibbs seja negativa, para que o mistura de polímeros seja termodinamicamente miscível a nível molecular. Segue a equação abaixo:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0, \text{ } T \text{ e } p \text{ constantes} \quad (1) [3]$$

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

Porém para saber se uma mistura monofásica é estável termodinamicamente, não basta a Energia de Gibbs ser negativa, outro critério importante deve ser levado em conta:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2)[3]$$

onde ϕ_i a fração volumétrica do polímero i na mistura.

Caso a condição estabelecida pela equação 2 seja satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, caso contrario é imiscível. Para alguns autores, esta condição é valida somente para algumas composições, sendo a blenda parcialmente miscível.

Desta forma, para uma blenda ser miscível, é preciso que tenha somente uma fase, isto é, seja uma mistura homogênea com características dependentes da composição e fatores como temperatura e pressão. Poucas blendas poliméricas são miscíveis, já que a maioria das misturas poliméricas é heterogênea, isto quando não ocorrem interações específicas e fortes entre os diferentes componentes, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, interações iônicas, que causam redução na entalpia da mistura (ΔH_m) e consequentemente a energia livre da mistura, já que a variação na entropia da mistura de macromoléculas é praticamente nula. Quando as blendas são miscíveis, em geral, o material final possui propriedades diferentes dos polímeros iniciais, representando uma média proporcional das propriedades de ambos

componentes. Enquanto nas imiscíveis, obtêm-se um sistema heterogêneo, podendo encontrar as propriedades iniciais dos componentes. Porém a propriedade de um polímero pode camuflar a do outro.

O mais comum quando dois ou mais polímeros são misturados, independente do método, é um sistema imiscível, porém muitas vezes a imiscibilidade é desejada.

A compatibilidade possui diversas interpretações, alguns definem polímeros compatíveis como os que não exibem separação de fase significativa. Outra definição determina que a compatibilidade ocorra quando a mistura resultante atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Em geral, a mistura ou blenda é compatível desde que se adquira uma propriedade útil, senão a mistura é incompatível. Sendo assim a compatibilidade é um tanto subjetivo, diferente da miscibilidade.

Quando a blenda polimérica é imiscível, costuma apresentar uma morfologia complexa; uma forma de obter novos materiais com melhores propriedades que o polímero inicial é o controle da morfologia da blenda. A forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Sendo assim, pequenas mudanças no tamanho ou dispersão da fase, podem gerar variações nas características físicas da blenda.

2.2.1 Técnicas experimentais para avaliar a miscibilidade

A miscibilidade de uma blenda pode ser avaliada pela detecção de uma única temperatura de transição vítreia, a temperatura situada entre as transições

vítreas dos componentes. A temperatura de transição vítreia (T_g) representa o limite de temperatura na qual a energia térmica é insuficiente para que as barreiras rotacionais em torno das ligações sejam superadas e, portanto, as mudanças conformacionais dos polímeros são inibidas. De acordo com a temperatura, a porção amorfa do polímero pode estar no estado vítreo ou elastomérico.

Muitas blendas miscíveis exibem T_g dependente da composição de acordo com a equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (3)[3]$$

onde w_1 e w_2 são as frações em massa e T_{g_1} e T_{g_2} são as temperaturas de transição vítreia, e os índices 1 e 2 indicam cada componente.

Nas blendas imiscíveis, o material apresenta mais de uma transição vítreia e as temperaturas iguais às T_g s dos componentes puros. Em uma praticamente miscível, observa-se mais de uma transição vítreia, as temperaturas se deslocam das T_g s dos componentes puros. Para determinar a temperatura de transição vítreia pode-se utilizar diversas técnicas como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise dinâmico-mecânica (DMA), a dilatometria, entre outras. Sendo o DSC a técnica mais empregada, devido à versatilidade e rapidez. Porém utilizar somente a análise das transições vítreas pode levar a um critério equivocado para avaliar a miscibilidade, devido a discrepâncias que podem ocorrer por inúmeras razões.

A blenda pode estar em estados metaestáveis de acordo com o método de preparação, uma forma comum é utilizando uma solução em solvente de

baixa massa molar, na qual a evaporação muito rápida do solvente conduz a um sistema homogêneo, isto se deve ao fato de não haver tempo suficiente de ocorrer a separação das fases. Mas também pode ser que o solvente induza a separação de fases ao solvatar um dos polímeros preferencialmente.

Quando se trata de uma blenda imiscível (com baixos teores de um dos componentes ou uma fase com dimensões reduzidas), a detecção da transição vítreia pode se tornar pouco confiável devido à inadequação na escolha da técnica utilizada para a análise. Como, em geral, numa blenda, um componente está disperso em uma matriz de outro, aplicando-se a análise dinâmico-mecânica (DMA) se torna mais viável neste caso, já que esta técnica consegue diferenciar duas transições vítreas melhor que o DSC.

Porém quando se deseja avaliar dois polímeros com T_g s muito próximas ou quando o polímero possui elevado grau de cristalinidade, a avaliação da miscibilidade não é um bom critério, já que somente uma T_g acaba sendo detectada ou a sensibilidade da técnica é um fator relevante.

No caso da blenda miscível quando um dos componentes é semicristalino existe somente uma transição vítreia (miscibilidade da fase amorfa). Observando a taxa de crescimento dos esferulitos (G) dependente da temperatura de cristalização (T_c), G tende a zero à medida que T_c se aproxima da T_g ou de T_m (temperatura de fusão) do polímero semicristalino e apresenta um valor em T_{\max} numa temperatura entre T_g e T_m . Ao diluir o polímero semicristalino por um miscível, isto irá alterar a T_g e T_m e, consequentemente, a T_{\max} . Portanto o efeito do componente miscível sobre G depende de como o módulo de $|T_c - T_{\max}|$ varia com a composição. Por outro lado, ao diminuir $|T_c - T_{\max}|$, a taxa de crescimento

de esferulitos aumenta com a concentração do polímero miscível. Quando se tem um polímero amorfó e um semicristalino, ocorre à redução da cristalinidade total, quando são dois polímeros semicristalinos, não é possível observar mudança na cristalinidade total, além disso, a miscibilidade de blendas contendo polímeros semicristalinos auxilia na depressão da temperatura de fusão.

A teoria de Flory-Huggins é um método favorável na análise da depressão da temperatura de fusão.

2.2.2 Teoria de Flory-Huggins

A teoria de Flory-Huggins foi desenvolvida com a finalidade de estudar soluções solvente-polímero, além de verificar a estabilidade de fase em blendas poliméricas. Utilizando a microscopia de infravermelho, obtém-se os parâmetros de interação polímero-polímero de Flory-Huggins ($\chi_{1,2}$), assumindo condições de equilíbrio para blendas; deve-se verificar a equação abaixo derivada a partir da energia livre da mistura de dois componentes.

$$\chi_{1,2} = \frac{\left[m_2 \ln\left(\frac{\phi_{12}}{\phi_{11}}\right) + (m_1 - m_2)(\phi_{21} - \phi_{22}) \right]}{2m_1m_2(\phi_{21}^2 + \phi_{22}^2)} + \frac{\left[m_1 \ln\left(\frac{\phi_{22}}{\phi_{21}}\right) + (m_2 - m_1)(\phi_{11} - \phi_{12}) \right]}{2m_1m_2(\phi_{11}^2 + \phi_{12}^2)} \quad (4)[22]$$

onde ϕ_{11} e ϕ_{21} são, respectivamente, a fração volumétrica do polímero 1 na fase 1 e do polímero 2 na fase 1. Da mesma maneira, ϕ_{12} e ϕ_{22} são, respectivamente, a fração volumétrica do polímero 1 na fase 2 e do polímero 2 na fase 2. Os valores de m_1 e m_2 podem ser considerados iguais ao grau de polimerização dos polímeros 1 e 2.

Com esta teoria também é possível determinar a condição de estabilidade critica, onde o parâmetro crítico de Flory-Huggins ($\chi_{1,2}$)_c define as condições nas quais ocorrem dissolução e separação de fase e é dado por:

$$(\chi_{1,2})_c = \frac{1}{2} \left((m_1)^{-0.5} + (m_2)^{-0.5} \right)^2 \quad (5)[22]$$

Quando $\chi_{1,2}$ forem mais elevados que ($\chi_{1,2}$)_c significa que a blenda é imiscível para a composição analisada. Quando os valores $\chi_{1,2}$ deslocam para valores próximos do ($\chi_{1,2}$)_c indica que há uma menor compatibilidade do sistema para esta composição.

2.3 Compatibilidade

Para avaliar a compatibilidade de uma mistura, devem-se observar as propriedades, é dito que uma mistura é compatível quando a propriedade almejada é alcançada, caso contrário, não é compatível. Para blendas imiscíveis, quando se deseja obter a compatibilidade dos polímeros, um compatibilizante é utilizado, para trazer à mistura uma melhor adesão interfacial.

[13]

Um exemplo de compatibilizante são copolímeros, já que estes possuem segmentos com diferentes características, isto é, facilitando a interação entre os componentes da blenda e os segmentos do copolímero. Porém, um homopolímero também pode ser utilizado, isto irá depender da solubilidade do compatibilizante nos componentes da blenda.

Para se avaliar a eficiência do compatibilizante, um fator importante é a massa molecular. Existe um tamanho crítico de cadeia, que influí na difusão na interface. Como o compatibilizante é o responsável pela interação superficial dos componentes, este valor crítico será menor em blendas imiscíveis.

2.4 Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

A empresa inglesa Imperial Chemical Industries Ltd, em 1982, anunciou um programa de desenvolvimento de um novo poliéster termoplástico que era totalmente biodegradável e que tinha a possibilidade de ser processado por fusão em uma gama de produtos de consumo, como plásticos, filmes e fibras. Sua fabricação era feita através do processo de fermentação, onde o polímero é produzido no interior de uma bactéria (*Alcaligenes eutrophus*, atualmente *Waustersiae eutopha*), crescendo em alta densidade e contendo cerca de 90% do seu peso seco como polímero; este foi comercializado com o nome de Biopoli e introduzido no mercado. Além de sua biodegrabilidade, o polímero Biopoli possui propriedades químicas e físicas dos termoplásticos convencionais, podendo ser processamento pelas mesmas técnicas dos termoplásticos, fundido e transformado por extrusão, moldagem por injeção e por sopro.

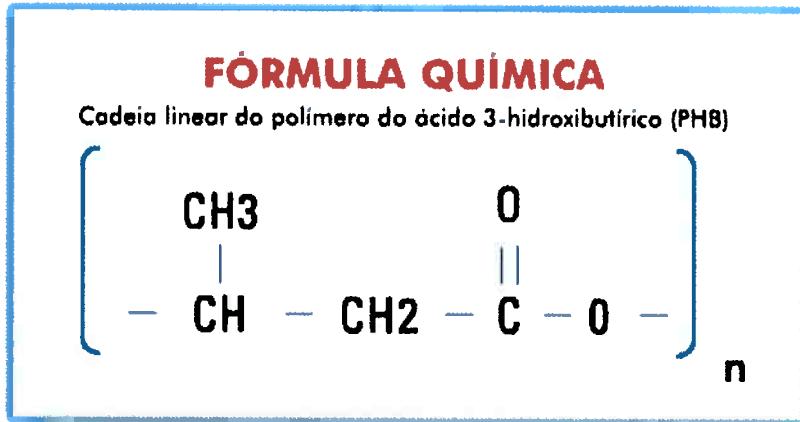


Figura 1. Estrutura química do PHB

O PHB tem as propriedades físicas e mecânicas comparáveis ao PP isotáctico. Caracteriza-se por ser um material rígido e quebradiço, e por escoar com facilidade durante o processamento, insolúvel em água e pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂. O PHB é totalmente isotáctico e capaz de cristalizar com cristalinidade na faixa de 55 – 80%. A temperatura de transição vítreia (T_g) é de aproximadamente 5°C, e a temperatura de fusão (T_m) de 175°C. O PHB possui uma grande desvantagem, tem baixa estabilidade térmica, sendo que quando atinge temperaturas acima de 170°C, ocorre uma diminuição da massa molecular. Análises termogravimétricas demonstram uma total degradação num único degrau entre 225 e 300°C, e corresponde à conversão quantitativa do polímero em ácido crotônico. Utilizando um perfil de temperatura invertido na extrusão durante o processamento, é possível reduzir a degradação térmica do PHB. Para isso, o polímero é fundido em alta temperatura e, em seguida, conduzido ao molde através de zonas mais frias, não recristalizando antes de ser resfriado. Para aumentar a estabilidade térmica e a janela de processamento, deve-se diminuir tanto a T_g quanto a T_m com a adição de plastificantes. Adicionando agentes nucleantes, pode-se aumentar a densidade

de nucleação do PHB podendo minimizar o tempo do ciclo durante o processo, como também reduzir o tamanho dos esferulitos, melhorando-se as suas propriedades mecânicas.

Muitas pesquisas com materiais compósitos biodegradáveis e fibras provenientes de plantas foram e estão sendo realizada, isto se deve ao fato de que seria de grande valia obter um material com excelentes propriedades e ao mesmo tempo com a vantagem de ser descartado sem gerar resíduos. Por isso, são analisadas as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos, o grau de cristalinidade, a adesão entre o reforço e a matriz, a influência da fibra na nucleação e biodegradação. Alguns exemplos de compósitos pesquisados são o PHBV e fibras de celulose recicladas, o PHBV com pó de madeira, PHB com e sem reforço de farinha de madeira, compósitos de PHB rico em biomassa (eliminação da etapa de purificação do polímero) reforçada com farinha de madeira, PHB com fibra de bagaço de cana de açúcar e casca de arroz, com e sem plastificante e compósito de PHB com pó de casca de coco, com e sem plastificante.

Segue abaixo a rota de obtenção do PHB,

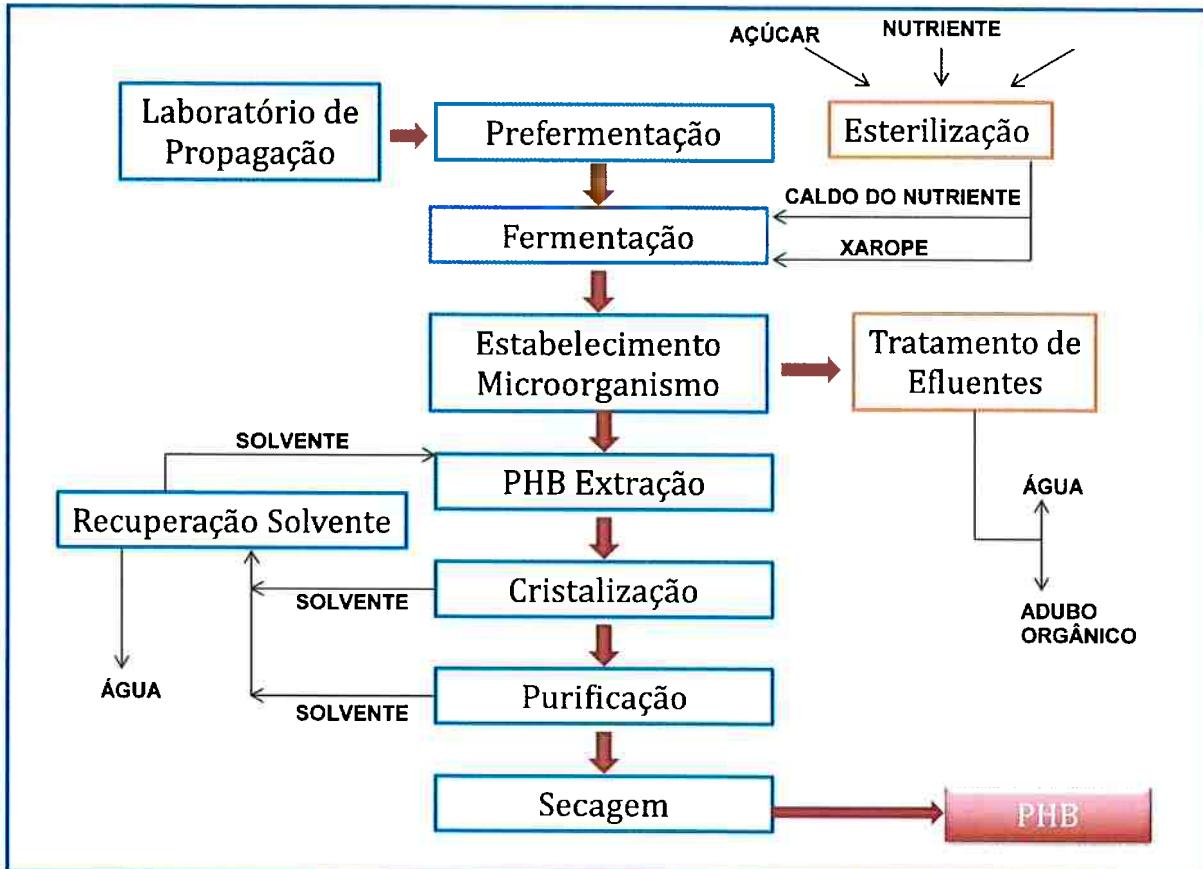


Figura 2. Rota de obtenção do PHB

2.5 Polipropileno (PP)

Polipropileno é um polímero termoplástico usada em uma grande variedade de aplicações incluindo embalagens, indústria têxteis, componentes automotivos, equipamentos de laboratórios e muitos outros.

A maioria dos polipropilenos são isotáticos e tem um grau de cristalinidade intermediário entre o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE). O PP é resistente e flexível, principalmente quando copolimerizado com etileno. Permitindo o uso em aplicações de alto desempenho substituindo o ABS. Possui boa resistência a fadiga, além de não possuir um custo elevado.

O PP perfeitamente isotáctico possui um ponto de fusão em torno de 171°C. O PP isotáctico comercial tem um ponto de fusão entre 160 e 166°C, dependendo da taticidade e cristalinidade do material. O PP sindiotáctico com a cristalinidade em torno de 30% tem um ponto de fusão de 130°C.

Existem três tipos comerciais de polipropileno: homopolímeros, copolímeros aleatórios e copolímeros em bloco. O comonômero usado é tipicamente o etileno. A borracha etileno-propileno ou EPDM adicionada ao homopolímero polipropileno aumenta sua resistência ao impacto em baixas temperaturas. O monômero etileno polimerizado aleatoriamente adicionado ao homopolímero polipropileno diminui a cristalinidade do polímero e aumenta a transparência.

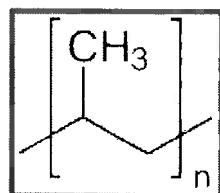


Figura 3. Estrutura química do Polipropileno

2.6 Etileno-Acetato de Vinila (EVA)

O EVA é um copolímero semicristalino anfótero, possui segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, suas propriedades dependem da composição do copolímero, ao exceder 50% de VA, o copolímero é considerado amorf. E sua massa molar varia com as condições de polimerização. [15]

Quando o EVA possui baixos teores de VA, é um termoplástico, caso contrário, é um elastômero termoplástico.

Este copolímero é formado a partir do encadeamento aleatório de polietileno (PE) e de poli(acetato de vinila) (PVAc), resultando em propriedades intermediárias aos componentes puros. O EVA apresenta uma complexa morfologia, com fase cristalina (unidades metilênicas), região interfacial (segmentos metilênicos e de acetato de vinila (VA)) e fase amorfia (segmentos metilênicos e unidades de VA). [15]

O copolímero EVA que apresenta cristalinidade (dependente da composição) possui temperatura de fusão variando de aproximadamente 73°C (28% de VA) a 101°C (9% de VA) de acordo com o teor de VA.

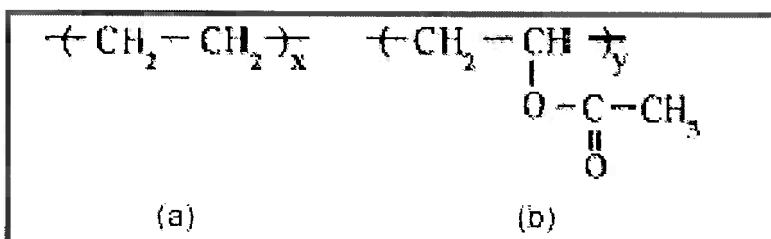


Figura 4. Estrutura química dos componentes do EVA. (a) Etíleno e (b) Acetato de Vinila [16]

2.7 Polietileno-b-Poli(óxido de etileno) (PE-b-PEO)

O PE-b-PEO é um copolímero em bloco formado por dois blocos, dibloco, com duas subunidades de homopolímeroligadas por ligações covalentes. Ele possui segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, garantindo uma maior exploração deste como um eficiente compatibilizante em blendas. Suas propriedades variam de acordo com composição do copolímero, dependendo da proporção dos segmentos na composição.

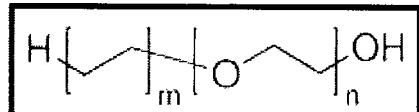


Figura 5. Estrutura química do PE-b-PEO

A estrutura do PE-b-PEO pode ser: PE cristalina e PEO não cristalina; PEO cristalina e PE não cristalina; PE e PEO cristalina dupla; uma ou dupla camada cristalina; e dobramento de cadeia (100% cristalina), isto irá depender da forma e condições em que é sintetizado. Como foram detectados alguns picos diferentes dos picos característicos do PHB e PP nas amostras que continham PE-b-PEO durante a análise de DRX, o copolímero utilizado no estudo possui fase cristalina.

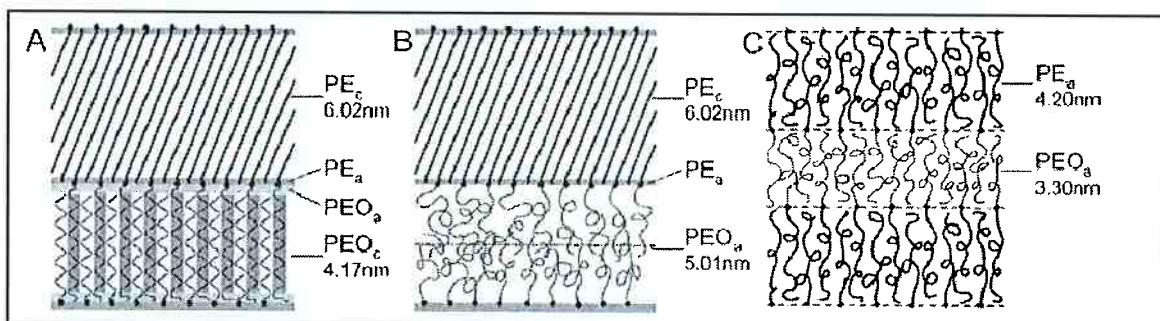


Figura 6. Tipos de estruturas obtidas na síntese do PE-b-PEO

2.8 Nanopartículas de Sílica (SiO_2)

Utiliza-se cargas inorgânicas em polímeros para obter um material com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica, propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. Sendo que estas características variam em função de seu grau de dispersão, sua orientação dentro da matriz, sua adesão interfacial, sua morfologia e sua área superficial. Estas cargas estão classificadas em três grupos:

lamelares, fibrosas e isodimensionais ou esféricas. [25]

A carga escolhida neste trabalho foi a sílica, do tipo nanoparticulada (esférica).

A sílica possui alta resistência a abrasão, é um bom isolante elétrico e possui alta estabilidade térmica. Ela é altamente utilizada com a finalidade de aumentar as propriedades superficiais e mecânica incorporadas em diversos materiais.

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício (SiO_2), e apresenta várias formas como as sílicas cristalinas, vítreas e amorfas. Sua aquisição é de fácil acesso devido sua abundância na crosta terrestre, sendo obtida através das “areias de sílica”. [25]

Na forma amorfada é utilizada como dessecante, absorvente, carga e componente catalisador; na forma vítreia, como componente ótico e nas indústrias de vidro.

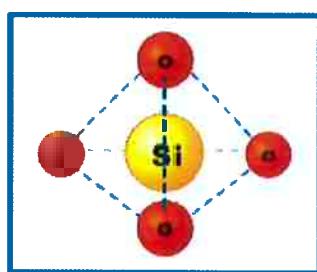


Figura 7. Estrutura tetraédrica da unidade da sílica

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi à preparação de blendas biodegradáveis de PP/PHB com nanopartículas de sílica, adicionando os copolímeros EVA e PE-b-PEO, como compatibilizantes, com o intuito de obter um material de melhor

qualidade, observando a mudança da estrutura e das propriedades térmicas da blenda biodegradável influenciada pela composição.

- 1) O trabalho se propõe a analisar, com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura a morfologia dos materiais, a presença de fases e seus tamanhos nas diferentes amostras.
- 2) Outra proposição é observar a caracterização das fases cristalina, para isto é utilizada a difração de raio-X.
- 3) Outra observação proposta no trabalho é a observação das propriedades térmicas e da cristalinidade utilizando o método de análise DSC;
- 4) Variando a composição de PP e PHB, encontrar a proporção ideal para que a blenda obtenha as propriedades esperadas;
- 5) E por fim, comparar qual o melhor compatibilizante para a blenda PP/PHB.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados

Neste ensaio foram utilizados:

- Poli(3-hidroxi butirato) (PHB) da PHB Industrial S/A, comercialmente conhecida como Biocycle;
- Polipropileno (PP) granulado fabricado pela Braskem;
- Sílica Fumed (SiO_2) com tamanho de partícula de $0,007\mu$ e área de superfície igual a $390\pm40\text{m}^2/\text{g}$, fornecida pela SIGMA;

- Polipropileno glicol (PPG) denominado Poly-G 55-28, fabricado pela ArchChemicalsInc, utilizado como um dispersante da sílica no PP/PHB;
- PE-b-PEO (polietileno-b-políóxido de etileno) usado como compatibilizante na blenda PP/PHB;
- EVA (etileno-acetato de vinila) usado como compatibilizante na blenda PP/PHB, fabricado pela Petroquímica Triunfo Tritheva.

Primeiramente, foram preparadas misturas primárias (masters), formadas pelos polímeros individuais citados acima. A seguir está descrita a composição:

Tabela 1. Tabela de composição dos masters

MASTER	PHB (%)	PP (%)	PE-b-PEO (%)	EVA (%)	PPG (%)	SiO2 (%)
1	-	94	-	-	5	1
2	94	-	-	-	5	1
3	-	-	94	-	5	1
4	-	-	-	94	5	1

Preparação do máster:

- Pesar 15 g de PPG e 3 g de SiO₂ em um becker de 100 mL;
- Aquecer levemente a mistura e misturar bem;

Para máster 1: Em um becker de 100 mL pesar 2,4 g da mistura de PPG e SiO₂ e 37,6 g de PP

Para máster 2: Em um becker de 200 mL pesar 6 g da mistura de PPG e SiO₂ e 94 g de PHB

Para máster 3: Em um becker de 100 mL pesar 1,2 g da mistura de PPG e SiO₂ e 18,8 g de PE-b-PEO

Para máster 4: Em um becker de 100 mL pesar 1,2 g da mistura de PPG e SiO₂ e 18,8 g de EVA

Após pesar, misturar cada máster manualmente até estar bem homogênea.

Preparação do compósito:

- Pesar em um becker e misturar manualmente na proporção indicada na tabela abaixo os másteres

No ensaio as misturas foram realizadas com as composições abaixo:

Tabela 2. Composições em gramas e em % dos másters nos compósitos

COMPÓSITO	Master 1 (g)	Master 2 (g)	Master 3 (g)	Master 4 (g)	TOTAL
1	-	16(80%)	4(20%)	-	20
2	-	16(80%)	-	4(20%)	20
3	4(20%)	12(60%)	4(20%)	-	20
4	4(20%)	12(60%)	-	4(20%)	20
5	8(40%)	8(40%)	4(20%)	-	20
6	8(40%)	8(40%)	-	4(20%)	20
TOTAL	24	72	12	12	120

Tabela 3. Composições em % dos componentes nos compósitos

COMPÓSITO	PHB (%)	PP (%)	PE-b-PEO (%)	EVA (%)	PPG (%)	SiO2 (%)
1	75,20%	-	18,80%	-	5,00%	1,00%
2	75,20%	-	-	18,80%	5,00%	1,00%
3	56,40%	18,80%	18,80%	-	5,00%	1,00%
4	56,40%	18,80%	-	18,80%	5,00%	1,00%
5	37,60%	37,60%	18,80%	-	5,00%	1,00%
6	37,60%	37,60%	-	18,80%	5,00%	1,00%

Após misturar, deixar dentro da estufa para que a mistura seque.

Realizar a extrusão dos compósitos, utilizando a extrusora de rosca única

DyniscoPolymer Test-LME (Laboratory Mixing Extruder). Cortar a amostra

extrudada com o auxílio de uma tesoura de forma a obter pedaços com cerca de 3mm. Isto facilita a fusão do compósito, devido à área de contato.

Com o uso da Injetora Thermo Fischer Scientific, modelo HaakeMinijet II, fundir o material obtido na extrusora em corpos de prova, modelo V de acordo com a Norma ASTM D638, para que seja realizado o ensaio de tração. Segue a tabela abaixo com as condições de processamento:

Tabela 4. Condições de processamento durante a injeção

Compósito	Temperatura do cilindro (°C)	Temperatura do molde (°C)	Pressão de injeção (bar)	Tempo de injeção (seg)
1	187,5	35	200	5
2	187,5	35	200	5
3	187,5	35	200	5
4	187,5	35	200	5
5	183	40	350	5
6	187	35,5	200	5

Com o equipamento de ensaio universal Kratos, realizou-se o ensaio de tração das amostras, porém as medições não foram detectadas. Isto ocorreu, pois o equipamento estava incompleto, o extensômetro estava quebrado, e por isso, não foi possível obter os resultados do ensaio de tração. Para observar a superfície de fratura das amostras, estas foram submetidas a fratura com nitrogênio líquido (criogênica).

4.2 Difrações de Raios-X (DRX)

Nesta análise, os raios-x são gerados quando uma partícula com alta energia cinética é rapidamente acelerada. O feixe de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno de difração. De acordo com a Lei de Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$, onde d é a distância entre planos em uma rede cristalina), a radiação de um único comprimento de onda é difratada para cada posição angular do cristal e a intensidade desta radiação pode ser medida por um contador adequado. Como a radiação de vários comprimentos de onda é difratada em diferentes direções no espaço é possível identificar estes planos através do difratograma obtido.

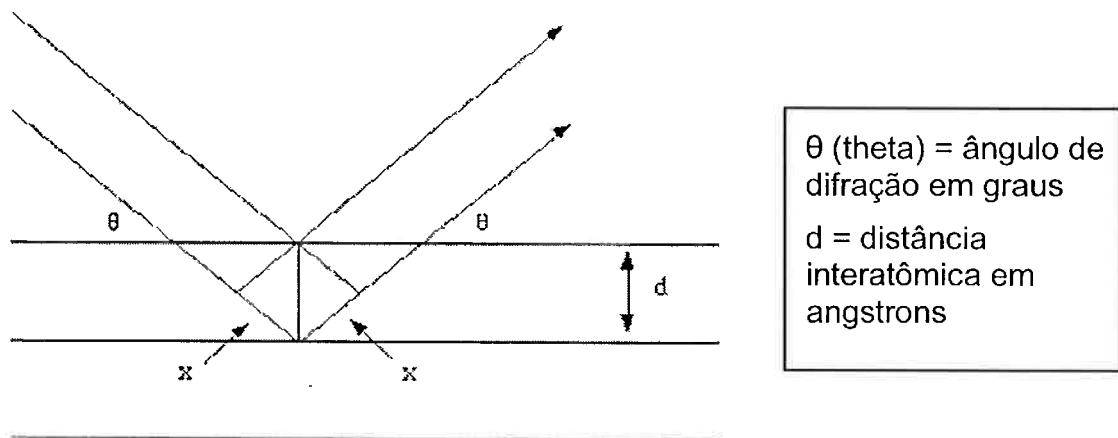


Figura 8. Reflexão dos raios-X a partir de dois planos de átomos no sólido

Com os dados obtidos pelo DRX, pode-se calcular o grau de cristalinidade, sendo:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_A} (\%) \quad [6]$$

Onde X_C é o grau de cristalinidade, A_C é a área da fase cristalina (área dos picos) e A_A é a área da fase amorfa (abaixo da curva).

A análise de difração de raios-X foi realizada com uma faixa de ângulo de de 4° a 70° obtidas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e de Petróleo.

4.3 Calorimetria diferencial de Varredura (DSC)

Mudanças estruturais são normalmente associadas com mudanças na absorção ou emissão de calor e são mensuráveis utilizando calorimetria. A calorimetria também pode medir mudanças em taxas constantes de aquecimento e resfriamento. A diferença em perda ou ganho de calor entre as amostras e as células de referências são medidas pelo DSC. Neste caso, o calor necessário para manter ambas as células na temperatura da amostra é medido. A célula é montada em blocos de metais, ao qual podem ser resfriados para maior estabilidade calorífica. A diferença é rapidamente compensada pelo controle de fornecimento ou retirada de calor.

Para realizar a análise de DSC foi utilizado o equipamento DSC – 60 Q10 V9.9 Build 303. A análise é constituída de dois ciclos, sendo resfriamento (-80°C) → aquecimento (220°C) → resfriamento (-80°C) → aquecimento (220°C) com taxa de aquecimento igual a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, taxa de resfriamento igual a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, e atmosfera de nitrogênio com fluxo de $100 \text{ ml}/\text{min}$.

Tabela 5. Condições do ensaio de DSC

Ciclo	Taxa de Temperatura (°C/min)	Temperatura de espera (°C)	Tempo de espera (min)
1	-20	-80	2
	10	220	2
2	-20	-80	2
	10	220	0

Os valores adotados para o estudo foram obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento, estes valores foram a temperatura de cristalização (T_c) , a temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão da mistura (ΔH_m).

4.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Nesta técnica, a superfície da amostra a ser analisada é varrida por um feixe de elétrons de diâmetros variáveis, e ao atingir a amostra ocorre uma perda de energia devido às interações com a amostra, sendo refletido ou absorvido em um volume com formato de gota, denominado volume de interação. Quando se realiza uma ampliação da imagem, esta é obtida através da detecção dos elétrons secundários (gerados na interação entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra) ou com elétrons retroespelhados. Para observar a morfologia da blenda, utilizou-se a fratura criogênica com deposição de uma fina camada de ouro.



Figura 9. Câmara aberta do MEV – imagem obtida do Wikipédia

Apesar do MEV possuir uma alta resolução, o problema está no contraste das diferentes composições elementares, já que muitos polímeros não se diferenciam uns dos outros.

5 Resultados e Discussões

5.1 Resultado do DRX

Seguem abaixo os difratogramas obtidos na Difração de Raio-X das amostras 1 a 6:

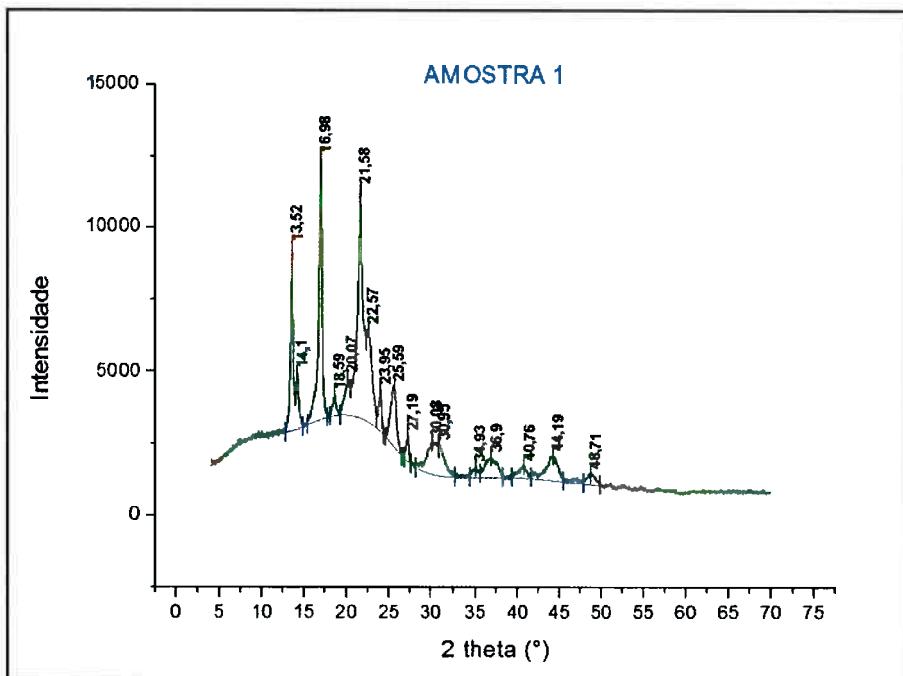


Figura 10. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 1

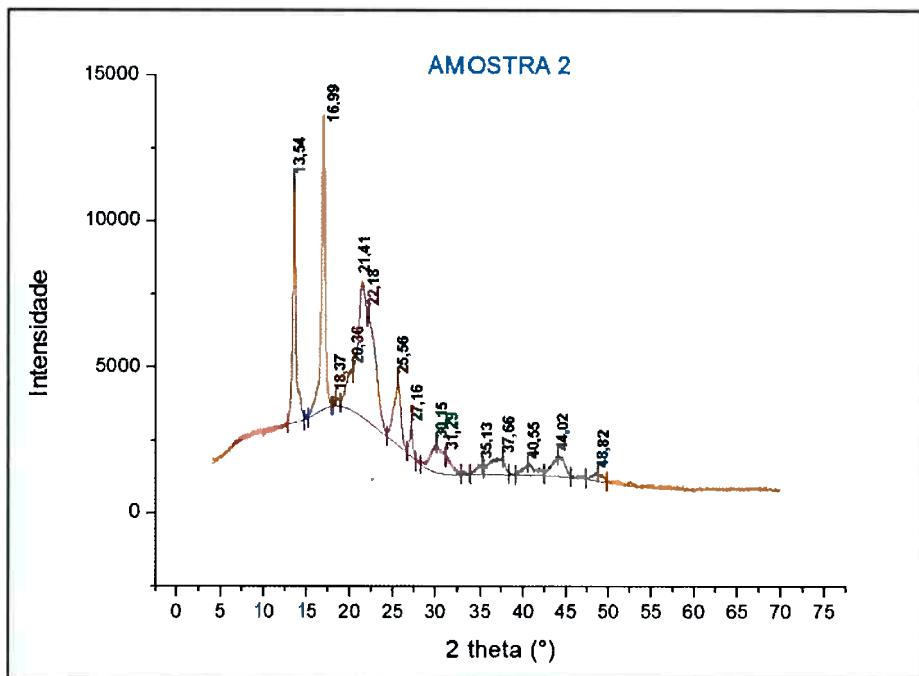


Figura 11. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 2

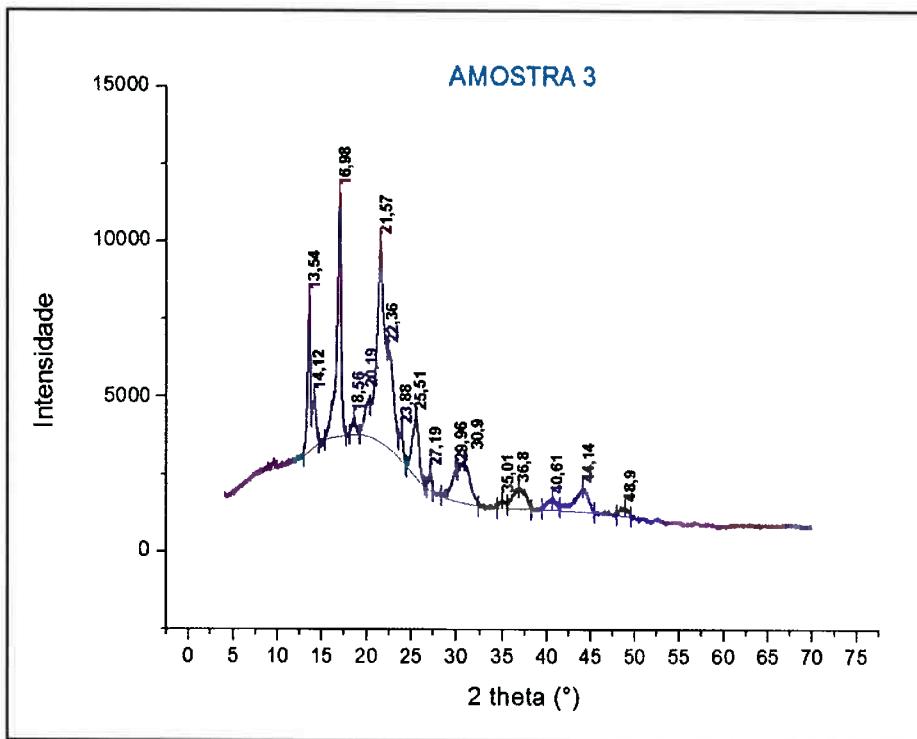


Figura 12. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 3

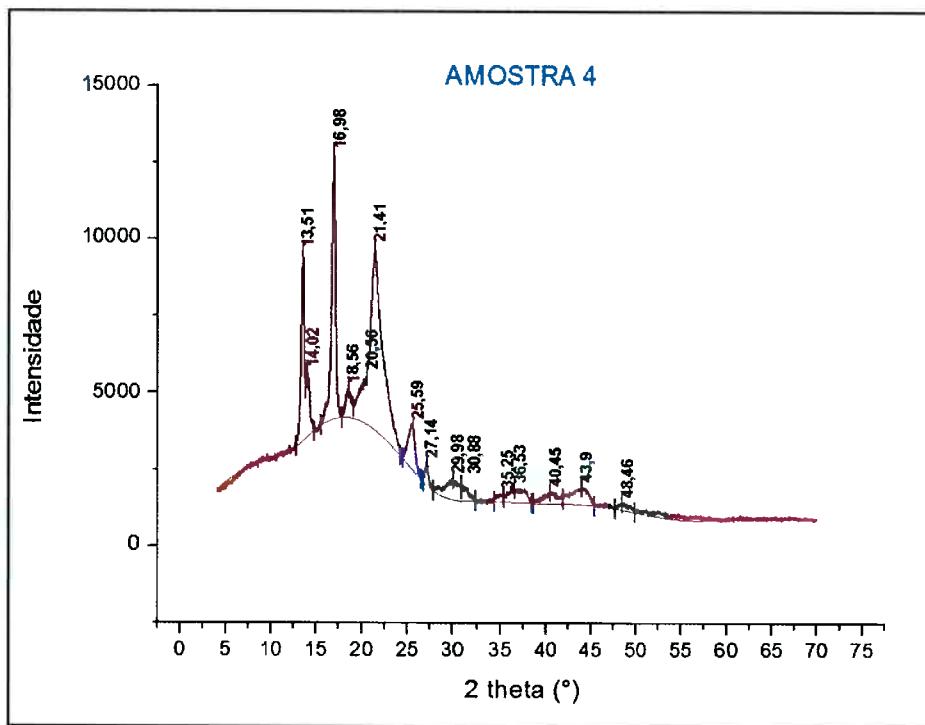


Figura 13. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 4

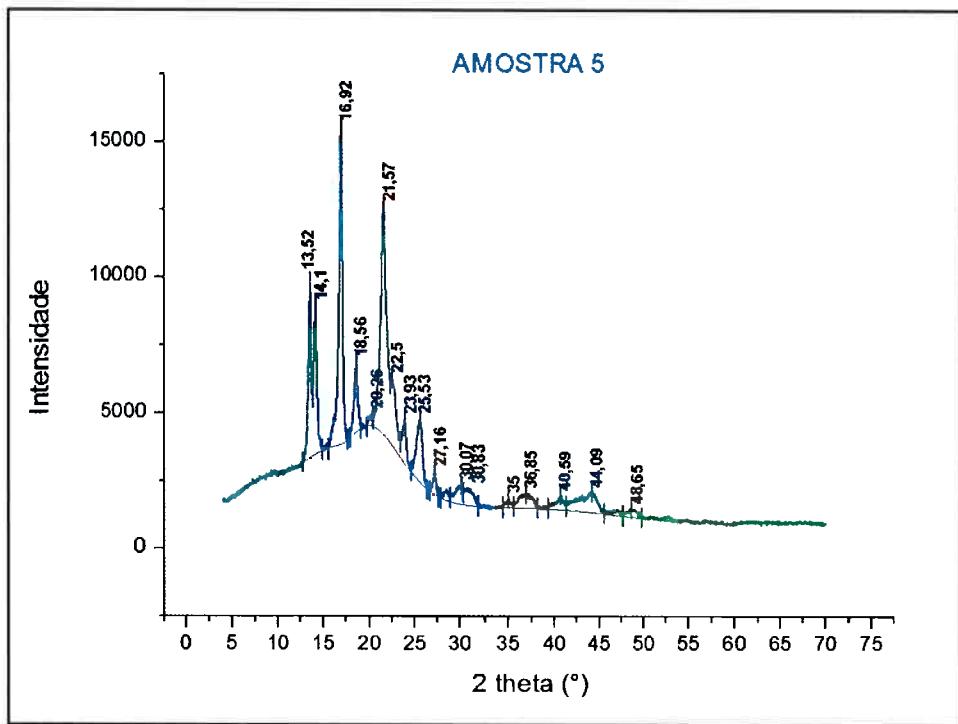


Figura 14. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 5

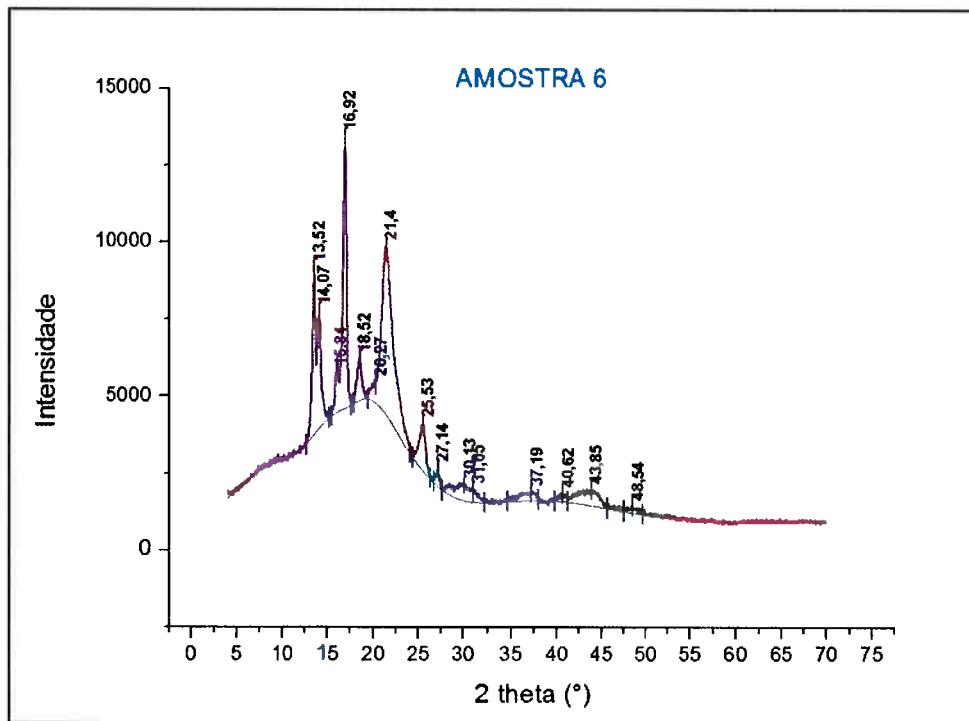


Figura 15. Difratograma obtido pela difração de raio-X da amostra 6

De acordo com os resultados da tabela 6, comparando os valores de 2θ da literatura referente ao PHB com os picos da Figura 11, verifica-se que os picos que aparecem no difratograma da amostra 2 (contendo PHB e EVA), são os picos característicos do PHB. Sendo assim, o EVA não afetou o padrão de difração de raio-X do PHB. Algumas amostras não apresentam todos os picos na tabela, isto ocorre pois quando um pico é muito próximo a outro, eles se tornam um pico único.

Tabela 6. Dados obtidos na literatura e resultados da análise de DRX

PP		PHB		Valores obtidos nas análises					
Plano	Valores Literatura	Plano	Valores Literatura[14]	AM01	AM02	AM03	AM04	AM05	AM06
	2θ		2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ
110	13,4°	020	13,4°	13,52°	13,54°	13,54°	13,51°	13,52°	13,52°
130	17°	110	17°	16,98°	16,99°	16,98°	16,98°	16,92°	16,92°
041	18,7°	-	-	18,59°	18,37	18,56°	18,56°	18,56°	18,52
-	-	021	19,9°	20,07°	20,36°	20,19°	20,56°	20,26°	20,27°
111	21,2°	101	21,5°	21,58°	21,41°	21,57°	21,41°	21,57°	21,4°
		111	22,5°	22,57°	22,18°	22,36°	-	22,5°	-
		121	25,5°	25,59°	25,56°	25,51°	25,59°	25,53°	25,53°
		040	27,3°	27,19°	27,16°	27,19°	27,14°	27,16°	27,14°
		002	30,6°	30,08°	30,15°	29,96°	29,98°	30,07°	30,13°
		200	31,5°	30,95°	31,29°	30,9°	30,88°	30,83°	31,05°
		142	44,1°	44,19°	44,02°	44,14°	43,9°	44,09°	43,85°

Na Figura 16, ao comparar os picos da amostra 1 com os da amostra 2, observa-se que os picos que aparecem no difratograma, não são os mesmos do picos característicos do PHB ($2\theta = 14,1^\circ$; $18,59^\circ$ e $23,59^\circ$; além de um aumento no pico $21,58^\circ$). Sendo assim, diferente do EVA, o PE-b-PEO afeta o padrão de difração de raio-X do PHB, o surgimento de novos picos indicam mudança na estrutura cristalina, aparecendo cristais com orientação diferente do PHB. O pico mais acentuado indica somente que houve mudança na quantidade das fases.

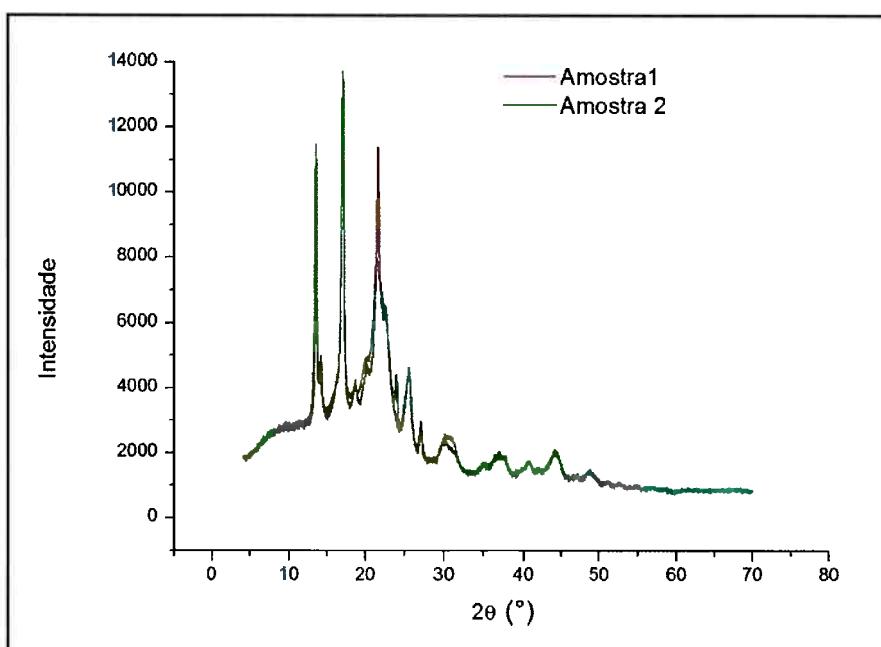


Figura 16. Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras 1 e 2

Abaixo se observa a sobreposição dos gráficos difratogramas obtidos pelo DRX das amostras que contem EVA (fig.17) e que contem PE-b-PEO (fig.18), onde se verifica que a adição do PP causa um aumento na intensidade dos picos, porém ao mesmo tempo a área da região amorfa (abaixo da curva) também é aumentada, causando uma redução no grau de cristalinidade.

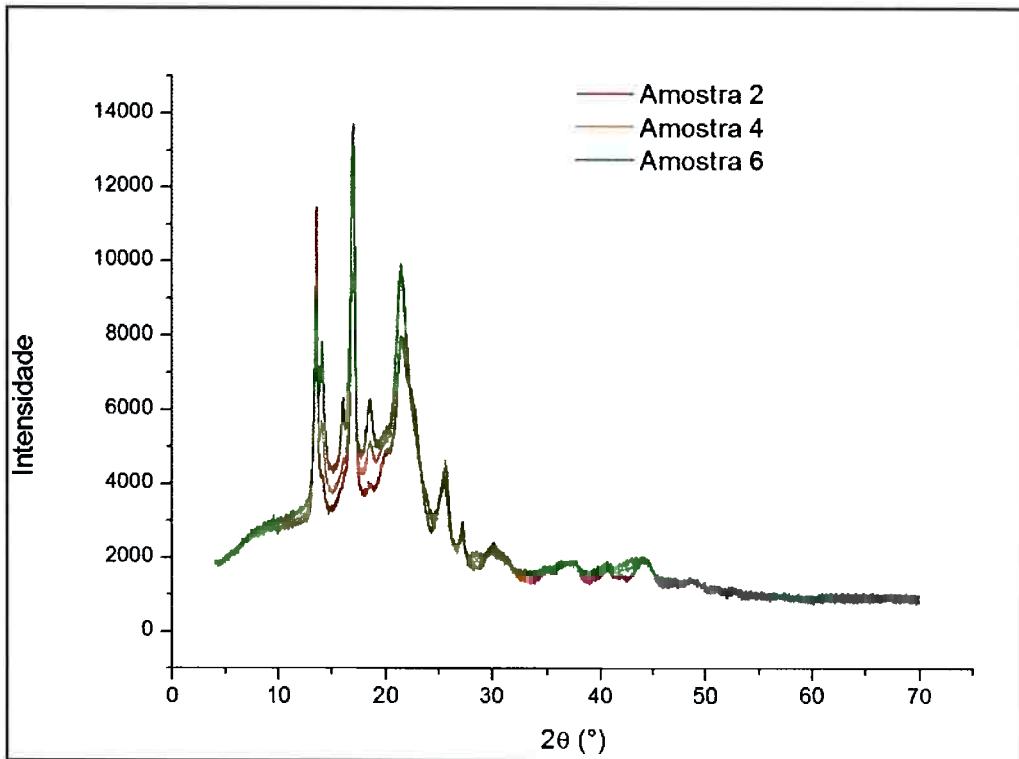


Figura 17. Comparação entre os difratogramas de DRX das amostras 2(75,2%PHB e 18,8%EVA), 4 (56,4%PHB 18,8%PP e 18,8%EVA) e 6(37,6%PHB, 37,6%PP e 18,8%EVA)

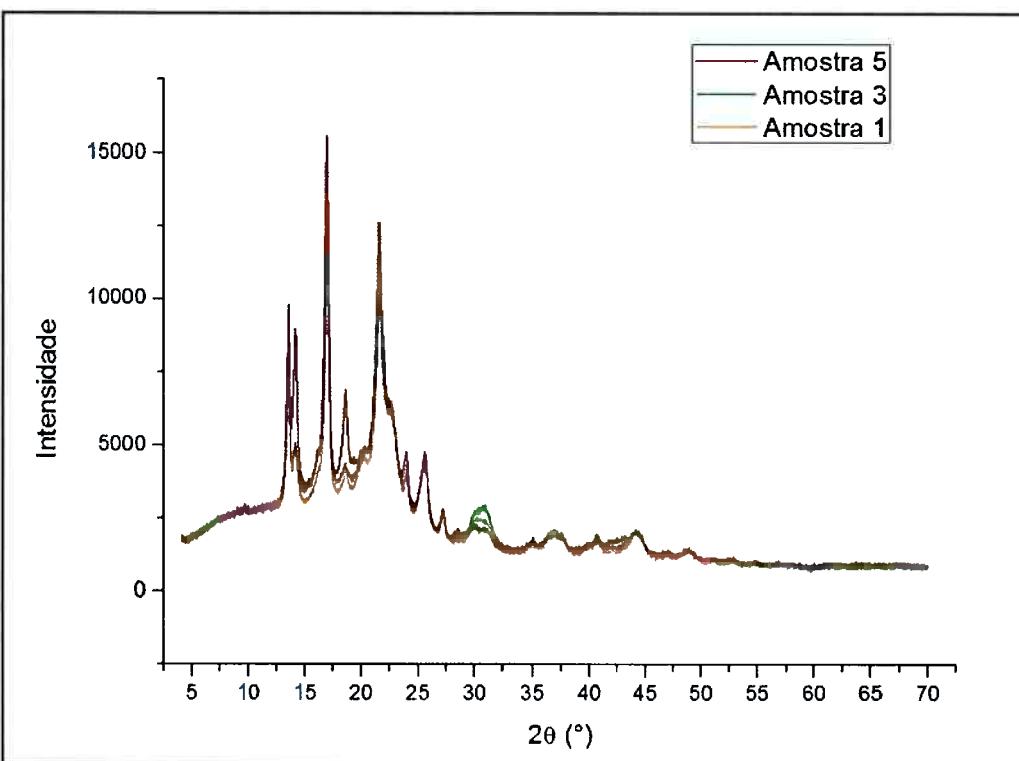


Figura 18. Comparação entre os difratogramas de DRX das amostras 1(75,2%PHB e 18,8%PE-b-PEO), 3 (56,4%PHB 18,8%PP e 18,8%PE-b-PEO) e 5(37,6%PHB, 37,6%PP e 18,8%PE-b-PEO)

5.2 Resultados do DSC

Na tabela abaixo se encontram os dados obtidos através da análise de DSC:

Tabela 7. Tabela dos resultados obtidos através do DSC

Amostras	massa (mg)	T _c (°C)	T _m (°C)		ΔH _f (J/g)	%X _c	%X _c
			PP	PHB		DSC	DRX
1	4,9	34,4	-	158,5	69	47,26%	48,72%
2	4,9	39,95	-	165,9	69,74	47,77%	48,57%
3	4,9	34,2	145,5	164,1	74	47,13%	48,57%
4	5,4	36,8	149,6	163,6	80,31	51,15%	47,98%
5	4,6	34,4	145	159,3	44,88	26,71%	48,39%
6	4,6	36,85	145,6	161,8	79,47	47,30%	48,08%
PP puro	-	-	172	-	190		
PHB puro	-	-	-	180	146		

Como os picos de fusão do PP e do PHB estão muito próximos, supondo que X_c seja calculado como,

$$\chi_c(\%) = \left\{ \frac{\Delta H_{ma}}{[(\Delta H_{m100\%PHB} \times W_{PHB}) + (\Delta H_{m100\%PP} \times W_{PP})]} \right\} \times 100 \quad [7]$$

Onde, X_c é o grau de cristalinidade da amostra, ΔH_{ma} é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_{m100%PHB} é a entalpia de fusão do PHB 100% cristalino (valor teórico), ΔH_{m100%PP} é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino (valor teórico), W_{PHB} é a fração mássica do PHB na blenda de PP/PHB e W_{PP} é a fração mássica do PP na blenda de PP/PHB.

Observando as figuras de 19 a 24, constata-se que em todas as amostras durante o segundo aquecimento ocorreu o aparecimento de um pico de cristalização, decorrente da cristalização secundária do PHB, confirmando a cristalização de fase amorfá, ocorrendo em temperaturas acima da T_g. Além

disso, houve o aparecimento de um pico de fusão abaixo da temperatura de fusão do PHB e do PP, provavelmente correspondente à fusão do compatibilizante (EVA ~ 87°C e PE-b-PEO ~ 103°C). E por fim, a diminuição temperatura de fusão tanto do PP quanto do PHB, provavelmente, devido à presença do PPG, da sílica e dos compatibilizantes. Sendo que as amostras com PE-b-PEO diminuíram mais a temperatura de fusão que as que continham EVA. Portanto, o compatibilizante interferiu na cinética de cristalização da blenda.

Ao comparar os valores do grau de cristalinidade determinados por DSC e por DRX, observa-se existe uma diferente entre os valores, que pode ser explicada pelas diferenças intrínsecas de cada um dos métodos usados no cálculo de cristalinidade. Os picos endotérmicos obtidos no DSC incluem vários tipos de cristais que não incluem somente os ordenados, mas também os menores, ou menos ordenados. Diferente do DRX, onde o cálculo da cristalinidade é obtido a partir do pico cristalino principal. Porém, os critérios de integração da curva (obtenção das áreas amorfas e cristalinas) e os ruídos afetam diretamente o grau de cristalinidade estimado.

Analizando-se os valores da Tabela 7, verifica-se que nas amostras 1, 3 e 5 (com PE-b-PEO na mistura), o grau de cristalinidade calculado decresce com o aumento da quantidade de PP e diminuição do PHB, formação de fases menores. No caso das amostras com EVA (2, 4 e 6), o grau de cristalinidade não teve relação muito clara com a mudança de composição. Talvez isto tenha ocorrido devido à quantidade de componentes na mistura, sendo mais difícil avaliar quando existem vários componentes na composição da blenda.

Na Figura 23, referente à amostra 5, ocorre o aparecimento de picos múltiplos de fusão, que pode estar relacionado com a relação entre tamanho e perfeição de cristalito, cristalitos maiores e mais perfeitos apresentam temperaturas mais elevadas de fusão. Os múltiplos picos também podem estar associados a formas diferentes de cristalitos. Porém o resfriamento em estado de não equilíbrio, e durante o aquecimento levaria a fusão de cristalitos menores e instáveis em temperaturas mais baixas, e em temperaturas mais elevadas, cristalitos maiores e mais estáveis.

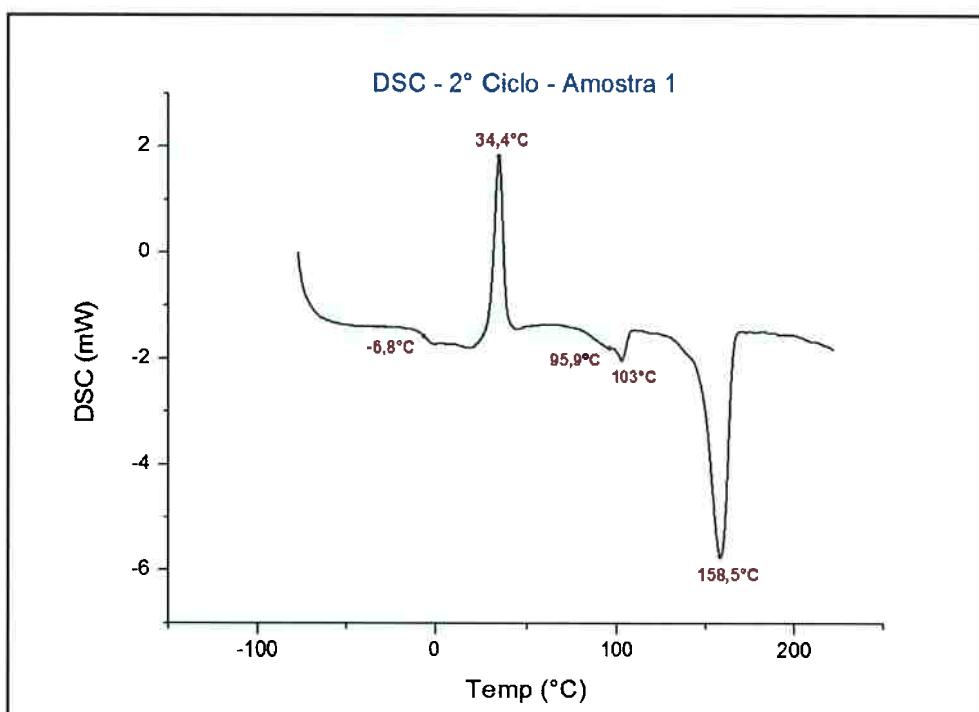


Figura 19. Curva do DSC da amostra 1 durante o segundo ciclo

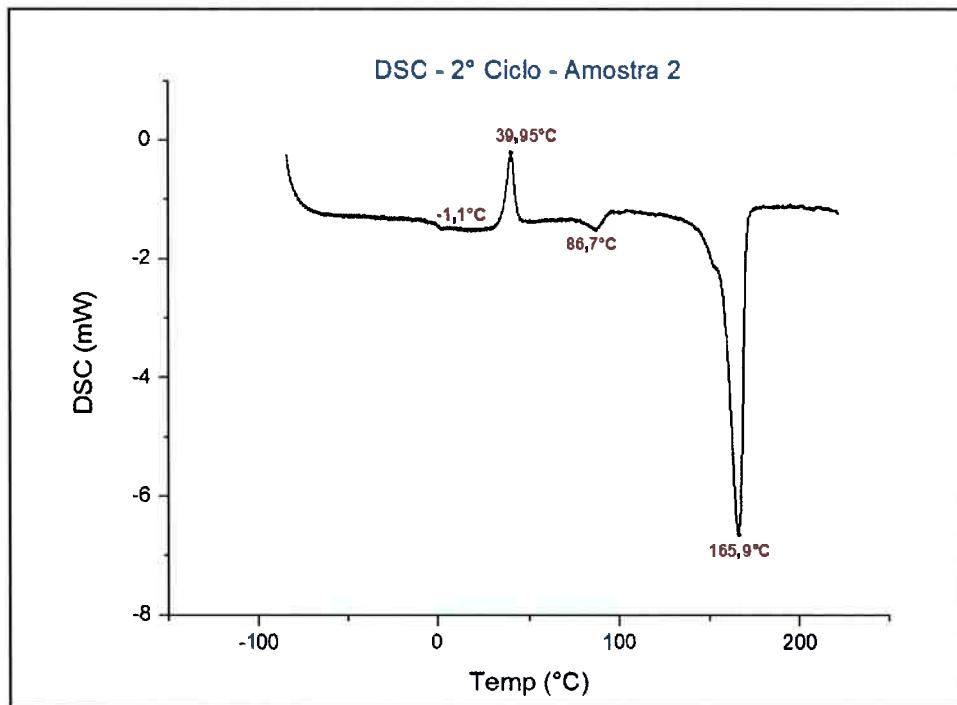


Figura 20. Curva do DSC da amostra 2 durante o segundo ciclo

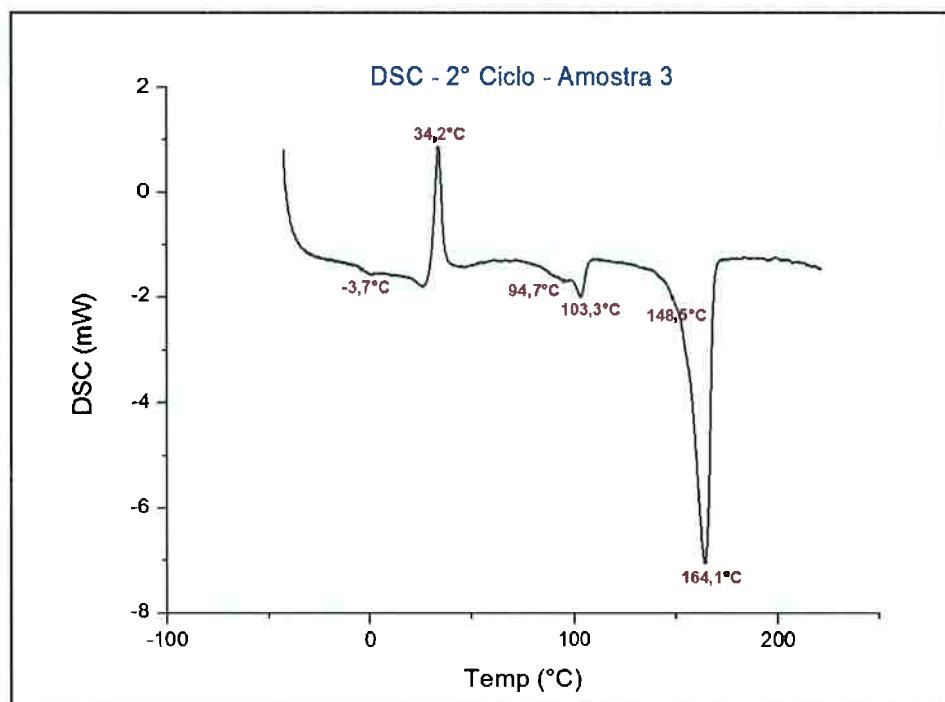


Figura 21. Curva do DSC da amostra 3 durante o segundo ciclo

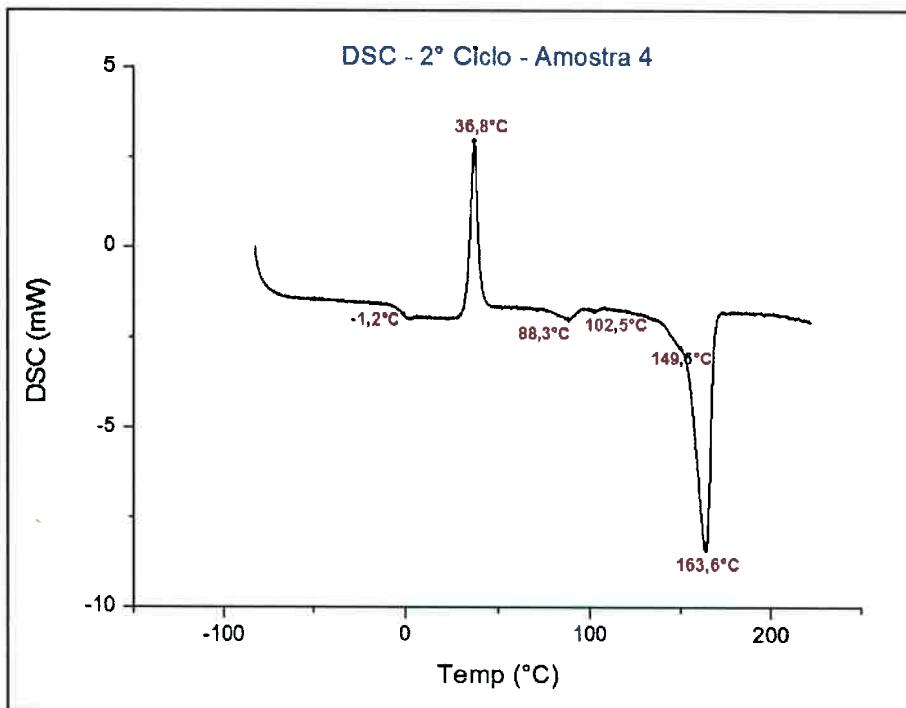


Figura 22. Curva do DSC da amostra 4 durante o segundo ciclo

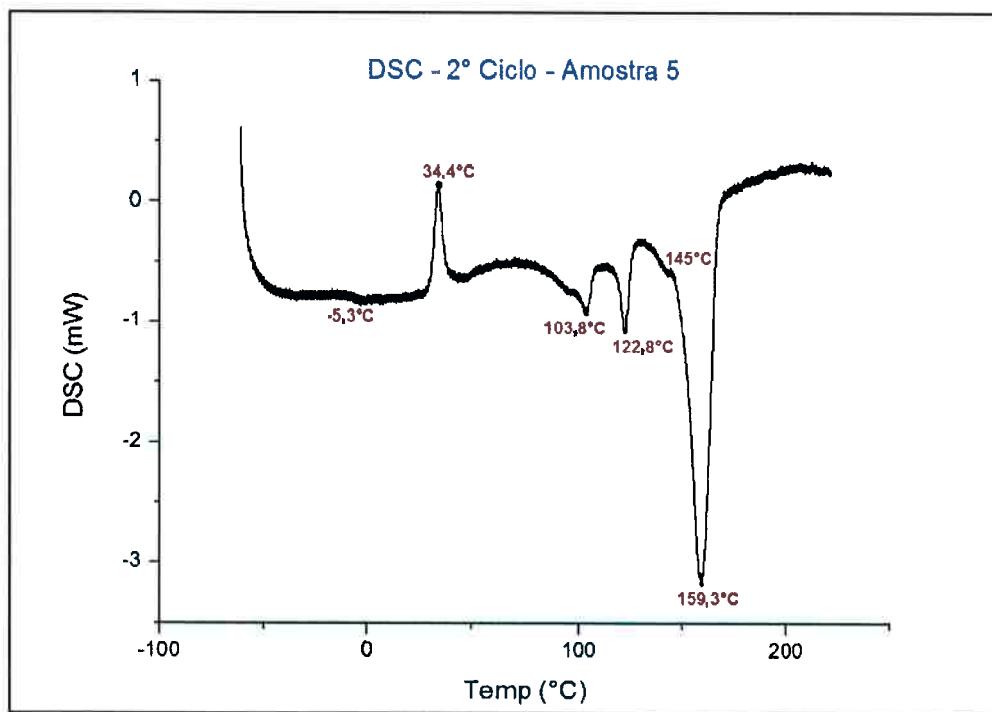


Figura 23. Curva do DSC da amostra 5 durante o segundo ciclo

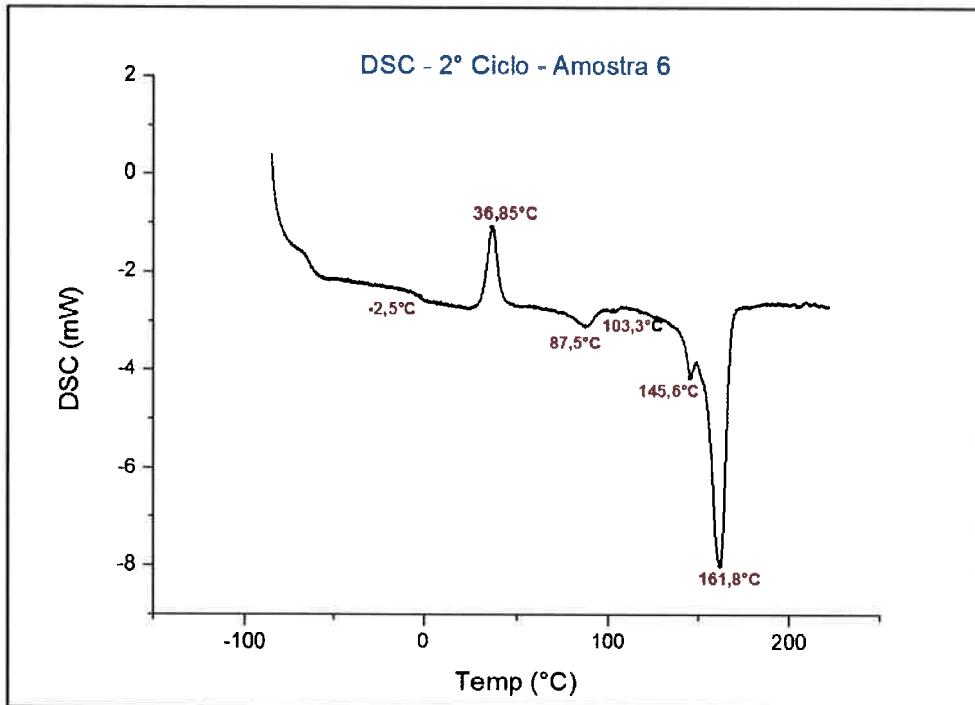


Figura 24. Curva do DSC da amostra 6 durante o segundo ciclo

5.3 Resultados do MEV

Ao comparar as figuras 25(a) e 25(b); 25(c) e 25(d); 25(e) e 25(f) observa-se que as amostras que possuem o EVA obtiveram imagens de um compósito mais homogêneas que as que possuem PE-b-PEO, e essa homogeneidade é aumentada com o aumento do PP na composição. Não é possível avaliar a presença da SiO₂, porém observa-se que a sílica está bem dispersa na matriz; e nem da interação da fase dispersa com a matriz, pois durante a análise ao realizar um aumento na imagem, as amostras rompem.

Nas Figuras 25(a), 25(c) e 25(e) são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura das amostras. É possível observar que nas amostras 1, 3 e 5 aparecem muitos poros, isto é, as amostra com EVA são mais homogêneas. Na mistura de PP/PHB com PE-b-PEO, durante a injeção ocorre à

liberação de gases e formação de bolhas, resultante provavelmente da degradação do PHB.

Ao comparar as amostras 1, 3 e 5, observa-se que existe uma diminuição na quantidade de poros presentes, isto é uma resposta ao aumento de PP à composição, e consequentemente diminuição do PHB. Confirmado que a liberação de gases foi originada pelo PHB.

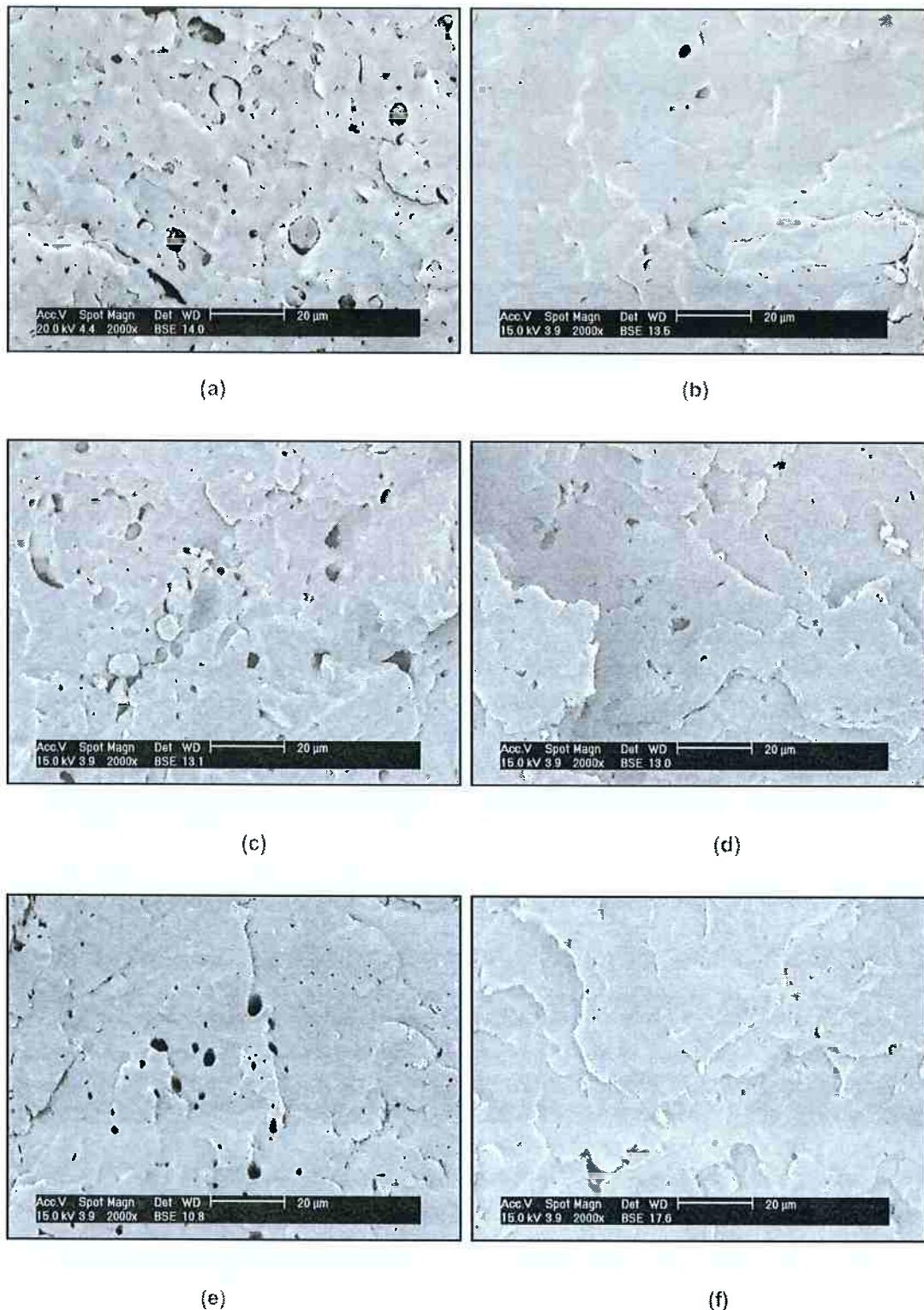


Figura 25. Imagem obtidas no MEV das fraturas das amostras 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) e 6 (f) com aumento de 2000X

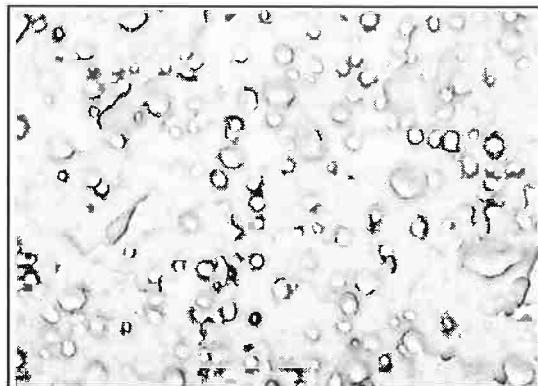


Figura 26. Blenda de PP/PHB (50/50) [24] com aumento de 3000X

A figura 26 é de uma blenda de PP/PHB (50/50) analisada no MEV (retirada da literatura), neste artigo observou-se que a imiscibilidade do PP e do PHB, onde o PP estava disperso na matriz de PHB, com fraca adesão entre as fases. Como as figuras 25(e) e 25(f), contem a mesma proporção de PP e PHB na matriz, porém o aumento da imagem da literatura é maior, apesar de que com o tamanho da fase dispersa no aumento observado na literatura seria possível visualizar nas amostras com aumento de 2000X, isto é, a presença do copolímero reduziu o tamanho da fase dispersa.

Provavelmente ao observar as amostras com maiores aumentos possivelmente possa detectar a presença da fase de PP dispersa na matriz de PHB. Como houve o rompimento do material durante os aumentos maiores, esta constatação não foi confirmada, não sendo possível afirmar como o compatibilizante agiu na interface das fases.

6 Conclusões

Com os resultados obtidos nas análises, concluiu-se que:

1. As amostras possuem uma estrutura semicristalina, observada através do DRX (região amorfá e cristalina), e preserva-se a fase cristalina tanto do PHB quanto do PP, picos característicos da literatura dos materiais puros presentes nos difratogramas das amostras. Porém com uma diminuição das fases cristalinas, devido à interação entre os componentes da mistura, por exemplo, interação interfacial, ou miscibilidade parcial;
2. Com a análise do DSC, verificou-se que as amostras apresentaram uma diminuição da T_g e da T_m do PHB, isto ocorre quando se adiciona um plastificante, que causa um aumento no movimento molecular. Como todas as amostras apresentaram este comportamento térmico, isto se deve a presença do PPG (plastificante), da SiO_2 (agente nucleante) e dos compatibilizantes (EVA e PE-b-PEO) que aumentaram a estabilidade térmica e a janela de processamento;
3. As imagens no MEV possuem uma aparente homogeneidade no aumento visualizado, apresentando somente uma fase, provavelmente devido ao copolímero na composição que agiu como compatibilizante na blenda e a formação da fase dispersa em uma escala muito pequena, não sendo possível observar a aderência entre as fases;
4. Durante a análise no MEV, o aumento das imagens causou rompimento das amostras, sendo assim a visualização das partículas de sílica e da uma segunda fase não foram observadas, impossibilitando a verificação da aderência das partículas na matriz. Porém pode-se confirmar a boa

- dispersão da sílica, já que esta não é visualizada aglomerada nas amostras;
5. Ao observar as imagens do MEV das amostras que continham PE-b-PEO verificou-se a presença de poros, explicando a ocorrência de liberação de gases e formação de bolhas durante a injeção, provavelmente devido a degradação do PHB. Estes poros foram reduzidos com a diminuição do PHB, e consequentemente aumento do PP na composição da blenda. Diferente das amostras com EVA, onde os poros não foram evidenciados;
 6. O grau de cristalinidade diminuiu nas amostras que possuem PE-b-PEO com o aumento de PP e diminuição de PHB, isto reduz a fragilidade do material, possibilitando a mobilidade da fase amorfã e tornando a blenda menos quebradiça.
 7. Nas amostras com EVA, a diminuição do grau de cristalinidade não teve uma relação com a mudança da composição, porém ao comparar com o grau de cristalinidade do PP e do PHB puro (~ 60%), as blendas obtiveram um grau de cristalinidade menor.
 8. A diminuição do grau de cristalinidade nas amostras de PE-b-PEO, ajudou a reduzir a fragilidade do material, porém com a constatação do MEV de que houve formação de poros e a fratura aparenta ser frágil. Os poros formados aumentam a chance de degradação do material e reduzem a resistência mecânica da blenda;
 9. Para poder determinar com mais certeza qual o copolímero é melhor, precisa-se determinar as propriedades desejadas e realizar testes que

avaliem estas propriedades. Como por exemplo, ensaio de tração para propriedade mecânica, ensaio de impacto para tenacidade, teste de degradação (por água, microrganismo, UV), entre outros.

7 Sugestões de trabalhos futuros

1. Utilizar o PE-b-PEO como compatibilizante, testando amostras com uma maior porcentagem de Polipropileno na composição. E durante o processamento tentar reduzir a temperatura de fusão, afim evitar a degradação do PHB e evitar o aparecimento de poros;
2. Utilizar o EVA como compatibilizante, evitando a composição da amostra 5, para evitar a formação de cristalitos menores e mais instáveis. Talvez isto possa ser evitado dependendo do processamento escolhido;
3. Avaliar a tensão interfacial do compatibilizante com a blenda PP/PHB, e a adesão das partículas de sílica através de uma melhor análise de MEV;
4. Observar a morfologia através do diâmetro médio das fases dispersas com e sem compatibilizante na blenda;
5. Através da perda de massa, observar em tempos diferentes antes e depois de submetido adiferentes condições ambientais, como por exemplo exposta a radiação UV, para determinar o tempo de degradação do material.

8 Referências

- [1] FRANZOI, C.D.; CARVALHO, N.A; SIQUEIRA, F.J.; ROCHA, R.F.; JAHNO, V.D.; DULLIUS, J.E.L.; EINLOFT, S.M.O.; Desenvolvimento de Blendas de Poliuretano-Amido, Department of Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.
- [2] OHASHI, EIJI; Caracterização mecânica e térmica de blendas nanoestruturadas de Poli(3-hidroxibutirato)(PHB) e polietileno / E.Ohashi, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [3] QUENTAL, A.C.; CARVALHO, F.P.; TADA, E.S.; FELISBERTI, M.I.; Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.
- [4] MACHADO, M.L.C.; 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.
- [5] ORÉFICE, R.L.; VASCONCELOS, W.L.; MORAES, A.S.; Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos, UFMG, Minas Gerais, 2004.
- [6] PEARCE, J.J.; ORTST, W.; MARCHESSAULT, R.H.; Blends of bacterial and synthetic poly(β -hydroxybutyrate): effect of tacticity on melting behaviour, Journal Polymer, Vol. 33, Number 21, págs 4647-4649, Butterworth-Heinemann Ltd, Department of Chemistry, McGill University, Montreal, Canadá,

e BLOEMBERGEN,S., Michigan Biotechnology Institute, Lansing, MI48909, USA, 1991.

[7] Körner, I.; Redemann, K.; STEGMANN, R.; Behavior of biodegradable plastics in composting facilities, Waste Management, Vol. 25, págs 409-415, Elsevier, Arbeitsbereich für Abfallwirtschaft, Technical University of Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 2005.

[8] MANO, F.S.; SOUSA, R.A.; BOESEL, L.F.; NEVES, N.M.; Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments, Composites Science and Technology, Vol. 64, págs 789-817, Elsevier, Department of Polymer Engineering, University of Minho, Campus de Azurém; Guimarães, Portugal. Research Group, Biomaterials, Biodegradables and Biomimetics, University of Minho, Campus de Gualtar, Braga, Portugal, 2004.

[9] DERMİGÖZ, D.; ELVIRA, C.; MANO, J.F.; CUNHA, A.M.; PISKIN, E.; REIS, R.L.; Chemical modification of starch based biodegradable polymer blends: effects on water uptake, degradation behavior and mechanical properties, Polymer Degradation and Stability, Vol. 70, págs 161-170, Department of Polymer Engineering, University of Minho, Campus Azurém, Guimarães, Portugal, Department of Chemical Engineering, Hacettepe University, Beytepe Campus, Ankara, Turkey, 2000.

[10] OKSMAN, K.; MATHEW, R.L.; NYSTRÖM, B.; JOSEPH, K.; The influence of fibre microstructure on fibre breakage and mechanical properties of natural fibre reinforced polypropylene, Composites Science and Technology, Vol.69, págs 1847-1853, Elsevier, Division of Manufacturing and Design of Wood

and Bionanocomposites, Lulea University of Technology, Skellefteå, Sweden; Swerea SICOMP AB, Piteå, Sweden; Indian Institute of Space Science and Technology, Thirayananthapuram, India, 2009.

[11] GODBOLE, S.; GOTE, S.; LATKAR, M.; CHAKRABARTI, T.; Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films, Bioresource Technology, Vol. 86, págs 33-37, Elsevier, Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg, Nagpur, Índia, 2002.

[12] SADI, R.K.; Estudo da compatibilização e da degradação de blendas de Polipropileno/Poli(3-Hidroxibutirato) (PP/PHB), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

[13] HONG, J.; Caracterização mecânica e térmica de blendas nanoestruturadas de poli (3-hidroxibutirato) PHB e polipropeno PP, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

[14] CABRAL, J.G.; Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e de compósito PHB/Pó de madeira, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

[15] FALCONE, D.M.B.; Modificação do Poli(Hidroxibutirato) (PHB) com nucleantes e com o copolímero Etileno-co-Acetato de Vinila (EVA), págs 30-35, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[16] YOON, J.S.; Thermal and mechanical properties of poly(*L*-lactic acid)-poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends, Journal Polymer, Inglaterra, v.40, p.2303-2312, 1999.

[17] SUN, L.; LIU, Y.; ZHU, L.; HSIAO, B.S.; AVILA-ORTA, C.A.; Self-assembly and crystallization behavior of a double-crystalline polyethylene-block-poly(ethylene oxide) diblock copolymer, Journal Polymer, Vol. 45, págs 8181-8193, Polymer Program, Institute of Material Science and Department of Chemical Engineering, The University of Connecticut, University of New York, USA, Elsevier, 2004.

[18] LU, Y.; HU, Y.; WANG, Z.M.; MANIAS, E.; CHUNG, T.C.; Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers containing Poly(ethylene oxide) and Poly(α -olefin), Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, págs 3416-3425, Wiley Periodicals Inc, Department of Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, 2002.

[19] PINTO, C.E.S.; ARIZAGA, G.G.C.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P.; SATYANARAYANA, K.G.; Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxy butyrate). PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, CEPESQ, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Curitiba, PR, Brazil, 2009.

[20] KOLYBABA, M.; TABIL, L.G.; CRERAR, W.J.; POWELL, T.; WANG, B.; Biodegradable Polymer: Past, Present, and Future. Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, Canada, Saskatoon, 2003.

[21] QIU, Z.; IKEHARA, T.; NISHI, T.; Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends, Tokyo

Institute of Technology, The University of Tokyo, Kanagawa University, Japan, 2003.

[22] ORÉFICE, R.L.; VASCONCELOS, W.L.; MORAES, M.A.S.; Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura, Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos, DEMM, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2004.

[23] RAY, S.S., BOUSMINA, M.; Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, Progress in Materials Science, Vol. 50, págs 962-1079, Elsevier, Canada Research Chair on Polymer Physics and Nanomaterials, Chemicals Engineering Department, Université Laval, Sainte-Foy, Que., Canadá, 2005.

[24] PACHEKOSKI, W.M.; AGNELLI, J.A.M.; BELEM, L.P.; Thermal, mechanical and morphological properties of Poly(Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends after processing, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2009.

[25] ALMEIDA, A.S.; Obtenção e caracterização de nanocompósitos de Poli(L-Lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica, págs 10-19, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

[26] YU, L., DEAN, K., LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources, Progress in Polymer Science, Vol. 31, págs 576-602, Elsevier, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CMIT, Melbourne, Austrália, Centre for Polymer from Renewable Resources, School of

Food and Light Industrial Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China, 2006.

[27] ZHANG, M., ZHANG, C., YAO, Z., SHI, J., ZHU, B., XU, Y.; Preparation of high density Polyethylene/Polyethylene-block-Poly(ethylene glycol) copolymer blend porous membranes via thermally induced phase separation process and their properties, Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 28, págs 337-346, Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization (Ministry of Education), Zhejiang Universitym Hangzhou, China, College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing, China, 2010.