

Marcelo Shiguetsuna Furuya

**Caracterização Térmica e Mecânica de Blendas Poliméricas  
Nanoestruturadas de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e  
Polipropileno (PP)**

Trabalho de Formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Wang Shu Hui

**São Paulo  
2011**

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

*"Falhar é simplesmente a oportunidade de começar novamente, desta vez mais inteligentemente."  
(Henry Ford)*

## **Agradecimentos**

Este trabalho de conclusão de curso é dedicado aos meus pais, que me apoiaram durante todos estes anos de luta.

Agradeço minha namorada Marcia pela paciência e compreensão.

À professora Dr<sup>a</sup> Wang Shu Hui, pela orientação e pelos ensinamentos.

Agradeço a todos que me ajudaram durante as análises deste estudo, pelo auxílio durante o manuseio dos equipamentos.

Ao meu amigo Edmundo, pela companhia durante os experimentos.

Aos meus amigos Robin, Gabriel e Gerson, pelo apoio durante as etapas finais deste trabalho.



## Resumo

Nos últimos anos, a sustentabilidade ambiental vem se destacando em muitos setores da economia, principalmente na indústria automobilística e de alimentos. Isto reflete a preocupação mundial com o meio ambiente, gerando investimentos no desenvolvimento de novos materiais ecologicamente corretos.

Neste contexto, o PHB se torna um material importante pela sua biodegradabilidade. O PHB (Poli(3-hidroxibutirato)) é um poliéster sintetizado por microorganismos em certas condições e, quando combinado a outros polímeros, pode formar um material interessante, combinando as propriedades mecânicas dos materiais envolvidos aliado à degradabilidade.

Neste estudo foram feitas blendas poliméricas de PHB e PP de diferentes composições e, posteriormente, foram realizados ensaios de tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica (DSC – calorimetria diferencial exploratória) para determinar as características de cada amostra para uma possível aplicação industrial.

Observou-se que o compatibilizante DCP é essencial para este tipo de blenda, melhorando significativamente as propriedades mecânicas do material. Observou-se também que as blendas são imiscíveis.

## **Abstract**

Over the last few years, environmental sustainability has been standing out in many sectors of the economy, especially in the automotive and food industries. This is a reflection of the global concern over the environment, generating investments in the development of new, eco-friendly materials.

In this context, PHB becomes a very important material because of its biodegradability. PHB (Poly(3-hydroxybutirate)) is a polyester synthesized by microorganisms under certain conditions and, when combined with other polymers, can become an interesting material, combining the mechanical properties of the materials involved together with biodegradability.

For this study, polymeric blends of different composition PHB and PP were done and, later, tensile tests, scanning electron microscopy and thermal analysis (DSC – differential scanning calorimetry) were done to determine the characteristics of each sample for possible industrial application.

It was noted that the DCP is essential for this kind of blend, significantly improving the material's mechanical properties. It was also noted that the blends are not miscible.

## Lista de Figuras

Fig 1: Estrutura química do Polipropileno.....	3
Fig 2: Reação de polimerização do Polipropileno.....	3
Fig 3. Estruturas do polipropileno a) Isotático b) sindiotático c) atático....	4
Fig 4: Estrutura química do PHB.....	5
Fig. 5: Bactéria <i>Alcaligenes eutrophus</i> contendo grânulos de PHB.....	5
Fig. 6: Etapa de fermentação do PHB. [5].....	7
Fig 7. Esquema de uma extrusora de rosca.....	12
Fig 8: Formato e dimensões dos corpos de prova.....	13
Fig. 9: Equipamento KRATOS utilizado nos ensaios de tração.....	14
Fig 10. Bal-Tec BALZERS SCD050 Sputter Coater.....	15
Fig 11. Microscópio eletrônico Philips EDAX XL30.....	15
Fig 12: Tensão máxima de cada série de amostras.....	18
Fig 13: Alongamento de cada série de amostras.....	18
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma amostra. Aumento 45X.....	20
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 1. Aumento 2000X.....	21
Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 1. Aumento 20000X. ....	21
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 2. Aumento 2000X. ....	21
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 2. Aumento 20000X.....	22

Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 3. Aumento 2000X.....	22
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 3. Aumento 20000X.....	23
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 4. Aumento 2000X.....	23
Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 4. Aumento 20000X.....	23
Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 5. Aumento 2000X.....	23
Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 5. Aumento 20000X.....	24
Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 6. Aumento 2000X.....	25
Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 6. Aumento 20000X.....	25
Figura 27: Temperatura de fusão do PHB e do PP de cada amostra.....	26
Figura 28: Análise DSC da amostra 1 (Aquecimento) .....	28
Figura 29: Análise DSC da amostra 2 (Aquecimento) .....	28
Figura 30: Análise DSC da amostra 3 (Aquecimento) .....	29
Figura 31: Análise DSC da amostra 4 (Aquecimento) .....	29
Figura 32: Análise DSC da amostra 5 (Aquecimento) .....	30
Figura 33: Análise DSC da amostra 6 (Aquecimento) .....	31
Figura 34: Análise DSC da amostras (Resfriamento) .....	32



## Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do PHB comparado com o PP e outros PHAs.[3].....	6
Tabela 2: Alguns microorganismos que podem produzir o PHB.[4].....	6
Tabela 3: Composição dos Masters.....	10
Tabela 4: Composição das amostras estudadas.....	11
Tabela 5: Composição das amostras estudadas.....	13
Tabela 6: Composição percentual das amostras estudadas.....	13
Tabela 7: Resultados do ensaio de tração.....	17
Tabela 8: Composição das amostras do estudo.....	19
Tabela 9: Tensão máxima e alongamento das amostras do estudo.....	19
Tabela 10: Tensão máxima e alongamento das amostras do estudo.....	26
Tabela 11: Cristalinidade das amostras do estudo.....	27

## Lista de Abreviaturas e Siglas

PHB	Poli(3-hidroxi butirato)
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
CoA	Coenzima A
°C	Graus celsius
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
min	minuto
DCP	Peróxido de Dicumina
EVOH	Poli(etileno-co-álcool vinílico)
PHA	Poli(hidroxi alcanoato)
PPG	Poli(propileno glicol)
PP	Polipropileno
s	segundo
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
mg	unidade de massa (miligrama)
mbar	unidade de pressão (milibar)

## Sumário

1 Introdução .....	1
2 Revisão bibliográfica .....	2
2.1 Polipropileno.....	2
2.2 PHB.....	4
2.3 Blendas Poliméricas.....	8
3 Objetivos .....	9
4 Materiais e métodos .....	9
4.1 Materiais.....	9
4.2 Amostras.....	10
4.3 Testes de Caracterização.....	14
3.3.1 Ensaio de tração.....	14
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	15
3.3.3 Calorimetria diferencial exploratória.....	16
5 Resultados e discussão .....	17
5.1 Ensaio de tração.....	17
5.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	20
5.3 Calorimetria diferencial exploratória.....	26
6 Conclusões .....	33
7 Referências .....	35

## 1. Introdução

Os polímeros são materiais de extrema importância para a engenharia devido ao seu baixo custo de produção, facilidade de processamento, boas propriedades químicas e mecânicas. Apesar de estarem presentes em grande parte dos produtos, os polímeros possuem algumas desvantagens, como o tempo em que demoram para se degradar quando são despejados no meio ambiente, podendo alcançar centenas ou até milhares de anos dependendo do polímero. Anualmente, mais de cem milhões de toneladas de plástico são produzidas no mundo e grande parte será descartada no meio ambiente.

O PHB, por ser biodegradável, pode ser uma boa alternativa para os problemas ambientais gerados pelo acúmulo excessivo de plásticos na natureza.

Neste estudo foram preparadas blendas de PP e PHB, com EVOH (Poli(etileno-co-álcool vinílico)), DCP (Peróxido de Dicumina), PPG (Poli(propileno glicol)) e sílica como aditivos compatibilizantes, plastificantes e reforços.

O PHB (Poli(3-hidroxibutirato)) é um poliéster sintetizado por microorganismos em certas condições, possui algumas propriedades semelhantes ao PP, como o ponto de fusão, a cristalinidade e a  $T_g$ . Os principais problemas do PHB são o alto custo de produção e sua baixa deformabilidade.

O PP é um dos polímeros mais utilizados na indústria por suas ótimas propriedades físicas, aliado a um baixo custo.

Para a análise das blendas formuladas, foram realizados ensaios de tração, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria diferencial exploratória.

O ensaio de tração determina qual composição apresenta melhores propriedades mecânicas, enquanto o MEV possibilita a análise da superfície de fratura, a miscibilidade da blenda e distribuição das partículas de sílica.

A análise térmica DSC permite determinar os pontos de fusão de cada tipo de composição e sua cristalinidade.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Polipropileno (PP)**

O polipropileno é um polímero termoplástico sintético com características muito interessantes para a indústria, como baixo custo, fácil moldagem, é facilmente reciclado, leve, possui elevada tenacidade e elevada resistência química e mecânica. Devido estas qualidades, o PP é largamente utilizado em diversas aplicações, como fabricação de brinquedos, fibras, tubos, embalagens e diversas peças da indústria automobilística. Pode substituir diversos materiais, como vidros, metais, policarbonato e o poliestireno.

O polipropileno pode ser processado de várias maneiras, por exemplo, por extrusão, injeção, sopro, etc. Como desvantagem, o polipropileno apresenta baixa resistência aos raios UV.

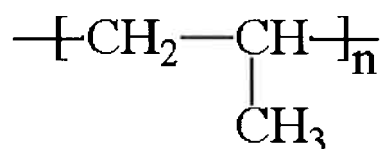
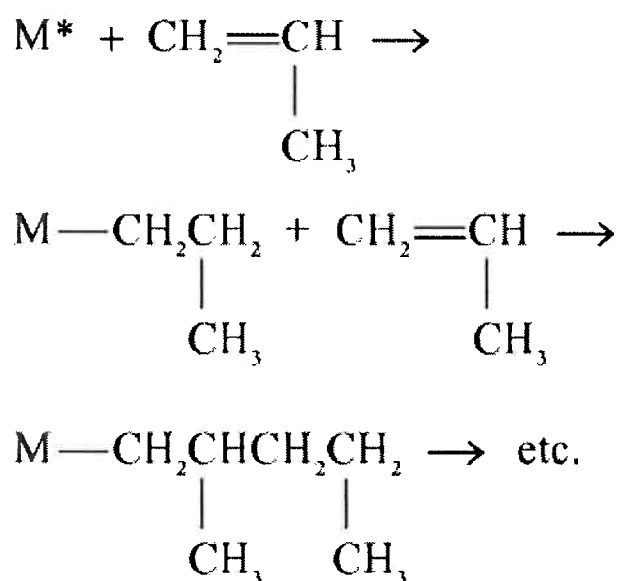


Fig 1: Estrutura química do Polipropileno.

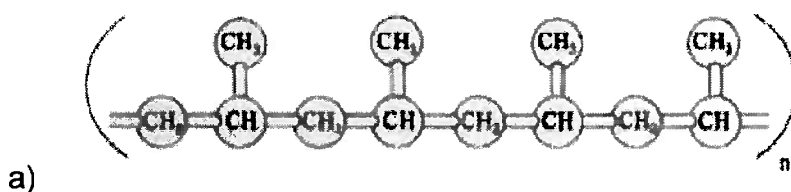
O propileno é um monômero gasoso proveniente do refinamento do petróleo [1]. A união destes monômeros em uma longa cadeia forma uma molécula de polipropileno através de uma reação de polimerização.

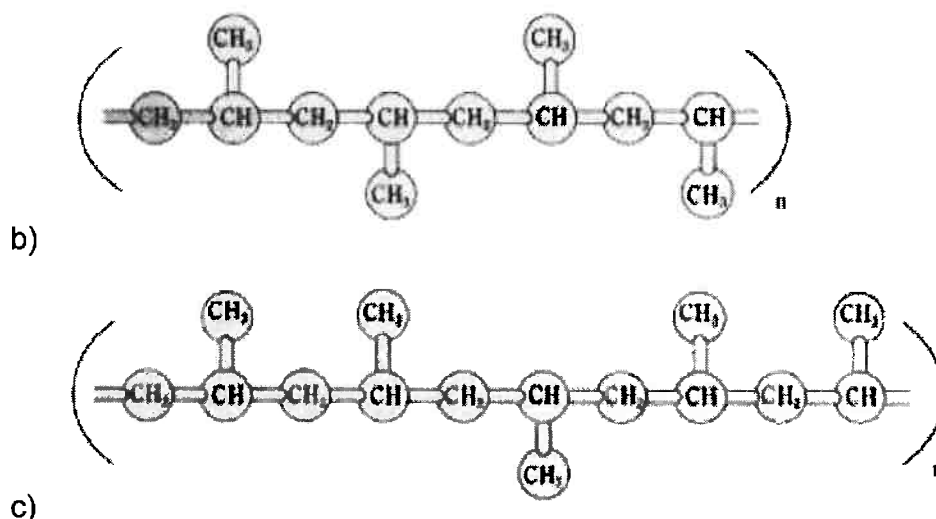


\* Catalisador metálico

Fig 2: Reação de polimerização do Polipropileno.

A reação de polimerização pode resultar em três estruturas de polipropileno, que afetam diretamente em suas propriedades: o isotático, sindiotático e atático. As estruturas de cada uma são representadas na figura 3.





**Fig 3. Estruturas do polipropileno a) Isotático b) sindiotático c) atático.**

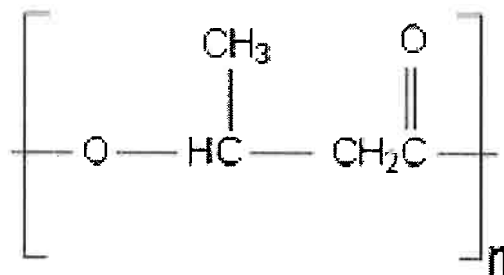
Neste estudo, o Polipropileno será um dos responsáveis pela melhoria de algumas propriedades mecânicas das blendas poliméricas de PP/PHB, principalmente a ductilidade.

## **2.2 Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)**

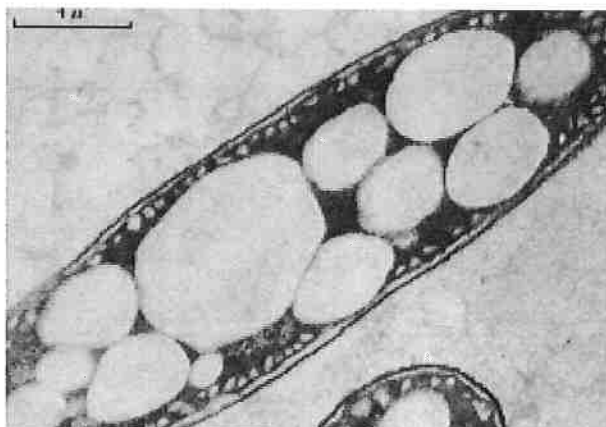
O PHB ou Poli(3-hidroxibutirato) é um poliéster produzido por diversos microorganismos, como algas e bactérias, tendo como fonte carboidratos, glicose ou outros materiais orgânicos. O Polímero pode ocupar até 80% da biomassa da bactéria, sendo estocada como fonte de energia.

Descoberto por Lemoigne em 1925 [2], o PHB vem sendo amplamente estudado nos últimos anos.

O PHB é sintetizado na forma de grânulos esféricos dentro do citoplasma das bactérias *Alcaligenes eutrophus*, como ilustrado na figura 5, e pode ser biodegradado por diversos microorganismos.



**Fig 4: Estrutura química do PHB.**



**Fig. 5: Bactéria *Alcaligenes eutrophus* contendo grânulos de PHB.**

Apesar de ser um polímero biodegradável, o PHB possui um alto custo de produção e é um material extremamente frágil. Além disso, sua temperatura de degradação é próxima à temperatura de fusão, dificultando seu processamento.

Observa-se na tabela 1, que as propriedades do PHB são semelhantes ao do Polipropileno, como por exemplo, o ponto de fusão, a cristalinidade e a  $T_g$ , mas a deformação na ruptura do PHB é muito inferior.

Na tabela 4, pode-se observar exemplos de microorganismos que produzem o PHB.



**Tabela 1: Propriedades do PHB comparado com o PP e outros PHAs.[3]**

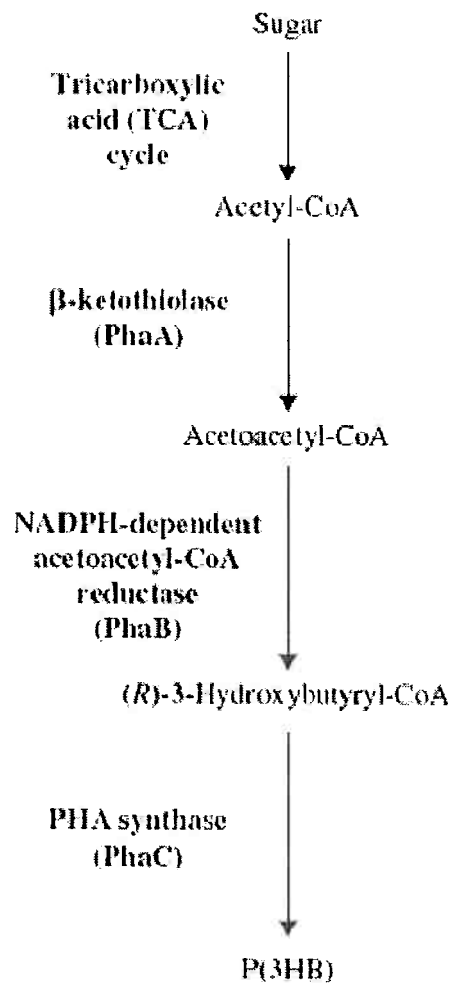
Properties	PP <sup>37</sup>	PHB <sup>37</sup>	P(HB-HV) <sup>38</sup> (4–20%)	PHO <sup>39</sup>
Crystalline melting point (°C)	176	175	157–102	61
Crystallinity (%)	70	80	69–39	30
Molecular weight ( $\times 10^5$ )	2	5	6	5
Glass transition temperature (°C)	–10	4	2 to –8	–35
Density (g cm <sup>-3</sup> )	0.905	1.25 <sup>a</sup>	1.2	1.0
Tensile strength (MPa)	38	40	36–22	6–10
Extension to break (%)	400	6	8–10	300–450

<sup>a</sup>This is the value for a semicrystalline polymer with a crystallinity of 80%

**Tabela 2: Alguns microorganismos que podem produzir o PHB.[4]**

Microorganism	Carbon source	PHA	PHA content (%w/v)	References
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	Gluconate	PHB	46–85	Liebergesell et al. (1994)
	Propionate	PHB	26–36	
	Octanoate	PHB	38–45	
<i>Bacillus megaterium QMB1551</i>	Glucose	PHB	20	Mirtha et al. (1995)
<i>Klebsiella aerogenes</i> recombinants	Molasses	PHB	65	Zhang et al. (1994)
<i>Methylobacterium rhodesianum</i> MB 1267	Fructose/methanol	PHB	30	Ackermann and Babel (1997)
<i>M. extorquens</i> (ATCC55366)	Methanol	PHB	40–46	Borque et al. (1995)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Euphorbia and castor oil	PHA	20–30	Eggink et al. (1995)
<i>P. denitrificans</i>	Methanol	P(3HV)	0.02	Yamane et al. (1996)
	Pentanol	P(3HV)	55	
<i>P. oleovorans</i>	Glucanoate	PHB	1.1–5.0	Liebergesell et al. (1994)
	Octanoate	PHB	50–68	
<i>P. putida</i> GPp104	Octanoate	PHB	14–22	Liebergesell et al. (1994)
<i>P. putida</i>	Palm kernel oil	PHA	37	Tan et al. (1997)
	Lauric acid	PHA	25	
	Myristic acid	PHA	28	
	Oleic acid	PHA	19	
<i>P. putida</i> BM01	11-Phenoxyundecanoic acid	5POHV	15–35	Song and Yoon (1996)
<i>Sphaerotilus natans</i>	Glucose	PHB	40	Takeda et al. (1995)

A Figura 6 representa a etapa de fermentação do PHB:



**Fig. 6: Etapa de fermentação do PHB. [5]**

À partir do açúcar, as bactérias produzem o acetilcoenzima A, ou acetil-CoA que por sua vez são catalisadas pela enzima  $\beta$ -cetotiolase (PhaA) por condensação, formando o acetocetil-CoA.

O acetocetil-CoA é catalisada pelo NADPH-dependente e acetocetil-CoA redutase (PhaB), gerando 3-hidroxibutiril-CoA.

Por sua vez, o 3-hidroxibutiril-CoA reage com a enzima PHA sintase (PhaC), formando o Poli(3-hidroxibutirato) ou PHB.

Após a etapa de fermentação, há a purificação do produto resultante, com a remoção do PHB do interior das bactérias e posterior secagem.

## 2.3 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. Podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo que neste último caso, são utilizados agentes compatibilizantes para possibilitar a mistura. [6]

O desenvolvimento de novos polímeros é um processo que demanda muitos recursos e tempo para pesquisa. As blendas poliméricas são uma alternativa para a demanda de novos polímeros, combinando características físicas e químicas de diversos polímeros já existentes, diminuindo os custos para se obter polímeros com características desejadas. As propriedades resultantes das misturas dependem dos polímeros que as compõem, como também das condições de processamento e temperatura de aplicação.

As principais vantagens de blendas poliméricas são:

- Possibilidade de criar materiais específicos com características específicas em um curto período de tempo e com baixo custo de desenvolvimento.
- Facilidade para alterar as características do polímero caso haja necessidade.
- Melhor processabilidade e menor custo de polímeros de alto desempenho quando utilizadas em blendas poliméricas com polímeros de baixo custo.
- Possibilidade de reutilizar o material empregado na blenda como matéria prima.

Neste estudo, o PHB e o PP são incompatíveis, não permitindo uma boa mistura. Desta forma, o material resultante não será homogêneo, necessitando de compatibilizantes, como DCP e o EVOH.

### **3. Objetivos**

Este estudo tem como objetivos a pesquisa e desenvolvimento de blendas poliméricas de PHB e PP. Através de ensaios, deseja-se determinar as características desse material e também demonstrar a importância do DCP para esta blenda, que aumenta as possibilidades de aplicação deste material industrialmente.

### **4. Materiais e Métodos**

#### **4.1 Materiais**

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- 1) Poli (3-hidroxibutirato) (PHB), grau industrial, fabricada pela PHB Industrial S/A.
- 2) Polipropileno, fabricada pela Braskem.
- 3) EVOH – Poli(etileno-co-álcool vinílico), fabricada por Aldrich.
- 4) DCP – Peróxido de Dicumina.
- 5) PPG – Poli(propileno glicol), marca Poly-G 55-28, da Arch Chemicals.
- 6) Sílica, de marca CAB-O-SIL LM 150, da Degussa.

## 4.2 Amostras

Para a realização deste estudo, foram preparadas cinco misturas-mãe de composições demonstradas na tabela 3.

Primeiramente, 15g de PPG foram misturados com 3 gramas de sílica, aquecendo-os levemente. Os masters foram preparados da seguinte forma:

- Master 1: 3 gramas da mistura PPG + sílica e 47 gramas de PP.
- Master 2: 3 gramas da mistura PPG + sílica e 47 gramas de PHB.
- Master 3: 1,5 gramas da mistura PPG + sílica e 23 gramas de EVOH.
- Master 5: 3 gramas da mistura PPG + sílica e 2 gramas de DCP. Após

bem misturado, adicionou-se 45 gramas de PHB.

**Tabela 3: Composição das misturas-mãe.**

Master	PHB (%)	PP (%)	EVOH (%)	DCP (%)	PPG (%)	Sílica (%)
1	-	94	-	-	5	1
2	94	-	-	-	5	1
3	-	-	94	-	5	1
4	93	-	-	1	5	1
5	90	-	-	4	5	1

Em seguida, foram preparados seis compósitos com concentrações diferentes de cada Master.

**Tabela 4: Composição das amostras estudadas**

<b>Compósito</b>	<b>Composição (gramas)</b>			
	<b>Master 1</b>	<b>Master 2</b>	<b>Master 3</b>	<b>Master 5</b>
<b>1</b>	6	2	4	8
<b>2</b>	6	4	4	6
<b>3</b>	6	5	4	5
<b>4</b>	6	6	4	4
<b>5</b>	6	7	4	3
<b>6</b>	6	8	4	2

Neste estudo, o Polipropileno é responsável por melhorar algumas propriedades mecânicas da blenda polimérica. O PPG, ou Poli(propileno glicol), é adicionado para aumentar a plasticidade da blenda, além de ser um agente de passivação da superfície das nanopartículas de sílica.

O EVOH e o DCP são agentes compatibilizantes entre o PP e o PHB, já que são polímeros imiscíveis. A sílica possui um tamanho de partícula de  $0,007\mu\text{m}$ , área superficial de  $390 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$  é um aditivo de reforço.

Foram preparadas 20 gramas de cada amostra que posteriormente foram levadas à estufa para secagem a  $70^\circ\text{C}$  durante doze horas, para que toda a umidade fosse retirada.

Depois de secos, os compósitos foram processados em uma extrusora de rosca Dynisco Polymer Test LME, como esquematizado na figura 6.

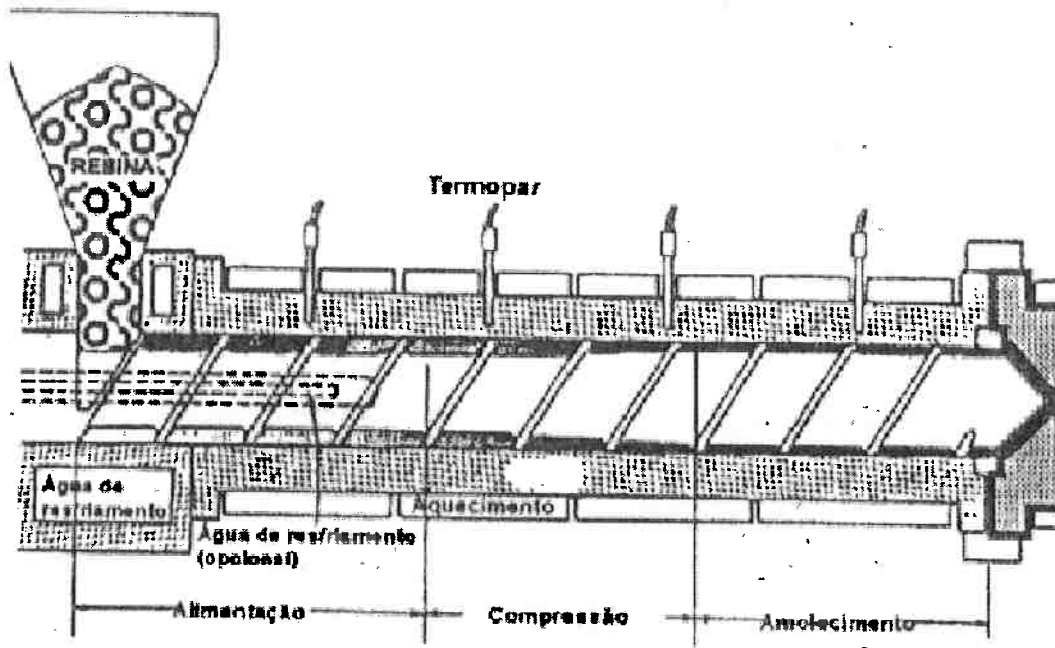
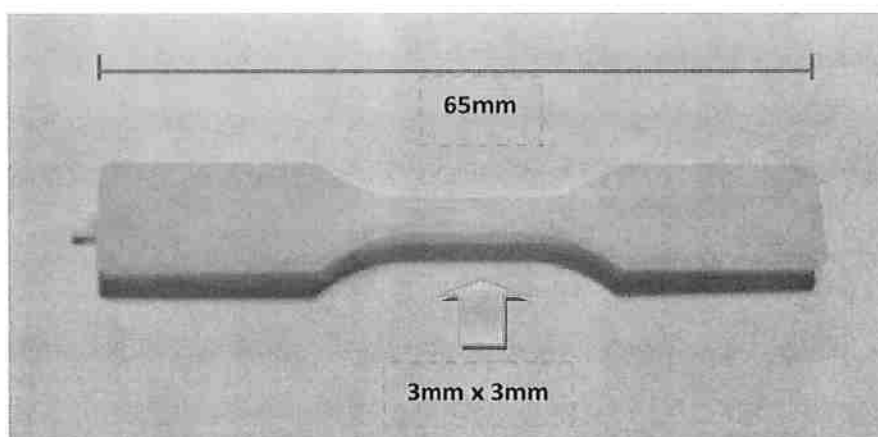


Fig 7. Esquema de uma extrusora de rosca.

Após a extrusão, as amostras foram homogeneizadas e injetadas em com a injetora Thermo Scientific Haake Minijet II corpos de provas como as da figura 7. As amostras foram injetadas seguindo as seguintes condições:

- 1) Temperatura do cilindro: 187 °C
- 2) Temperatura do molde: 40 °C
- 3) Tempo de injeção: 5s
- 4) Pressão de injeção: 350 bar
- 5) Tempo de recalque: 4s
- 6) Pressão de recalque 220 bar



**Fig 8: Formato e dimensões dos corpos de prova**

A composição de cada amostra é:

**Tabela 5: Composição das amostras estudadas.**

Compósito	PHB (g)	PP (g)	EVOH (g)	DCP (g)	PPG (g)	Sílica (g)
1	9,08	5,64	3,76	0,32	1	0,2
2	9,16	5,64	3,76	0,24	1	0,2
3	9,2	5,64	3,76	0,2	1	0,2
4	9,24	5,64	3,76	0,16	1	0,2
5	9,28	5,64	3,76	0,12	1	0,2
6	9,32	5,64	3,76	0,08	1	0,2

Percentualmente em massa:

**Tabela 6: Composição percentual das amostras estudadas.**

Compósito	PHB (%)	PP (%)	EVOH (%)	DCP (%)	PPG (%)	Sílica (%)
1	45,4	28,2	18,8	1,6	5,0	1,0
2	45,8	28,2	18,8	1,2	5,0	1,0
3	46,0	28,2	18,8	1,0	5,0	1,0
4	46,2	28,2	18,8	0,8	5,0	1,0
5	46,4	28,2	18,8	0,6	5,0	1,0
6	46,6	28,2	18,8	0,4	5,0	1,0



### 4.3 Testes de caracterização

#### 4.3.1 – Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento de ensaio universal KRATOS do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.



**Fig. 9: Equipamento KRATOS utilizado nos ensaios de tração**

Os corpos de prova foram tracionados com as seguintes condições:

- 1) Célula de carga de 50kg
- 2) Pré-carga: 2%
- 3) Comprimento inicial ( $L_0$ ): 15mm
- 4) Espessura: 3mm
- 5) Largura: 3mm
- 6) Velocidade de tração: 5mm/min

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura das amostras deste estudo foi analisada com o microscópio eletrônico Philips EDAX XL30, com aumento de até 20000X.

Primeiramente, as amostras foram metalizadas no metalizador Bal-Tec BALZERS SCD050 Sputter Coater, à 18°C, corrente de 25 mA e pressão de vácuo de 0,1 mbar.



Fig 10. Bal-Tec BALZERS SCD050 Sputter Coater



Fig 11. Microscópio eletrônico Philips EDAX XL30

#### 4.3.3 – Calorimetria Diferencia Exploratória (DSC)

A análise térmica DSC foi realizada no equipamento DSC Q10 V9.9

Build 303, da TA instruments. As condições do experimento foram:

- 1) Etapas: 1ª Aquecimento  
2ª Resfriamento  
3ª Aquecimento
- 2) Temperatura inicial: -80 °C
- 3) Temperatura final: +200 °C
- 4) Rampa de aquecimento: 20 °C/min
- 5) Rampa de resfriamento: 20 °C/min
- 6) Fluxo de N<sub>2</sub>: 20 a 50 ml/min
- 7) Massa das amostras: 10 mg

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 – Ensaio de tração

Foram realizados cinco ensaios de tração para cada uma das amostras.

Os resultados do ensaio de tração podem ser observados na tabela 7.

**Tabela 7: Resultados do ensaio de tração.**

Compósito	Tensão máxima (MPa)	Desvio médio (MPa)	Alongamento (%)	Desvio médio (%)	E (MPa)	Desvio médio (MPa)
1	13,45	2,19	7,07	1,20	190,77	5,77
2	11,44	1,34	6,81	1,41	172,41	20,38
3	10,94	0,74	5,30	1,17	214,68	31,90
4	12,68	1,63	6,29	1,35	210,07	34,41
5	11,63	2,03	5,46	1,60	230,87	47,83
6	8,95	0,68	3,60	1,23	285,92	73,72

Os desvios observados podem ser atribuídos a erros experimentais, como a não homogeneidade ou possível porosidade em alguns corpos de prova. Além disto, as garras para fixação das amostras foram projetadas para materiais metálicos, ocasionando a quebra de alguns corpos de prova antes dos ensaios.

Os gráficos 12 e 13 representam, respectivamente, os resultados de tensão máxima e alongamento de cada uma das composições.

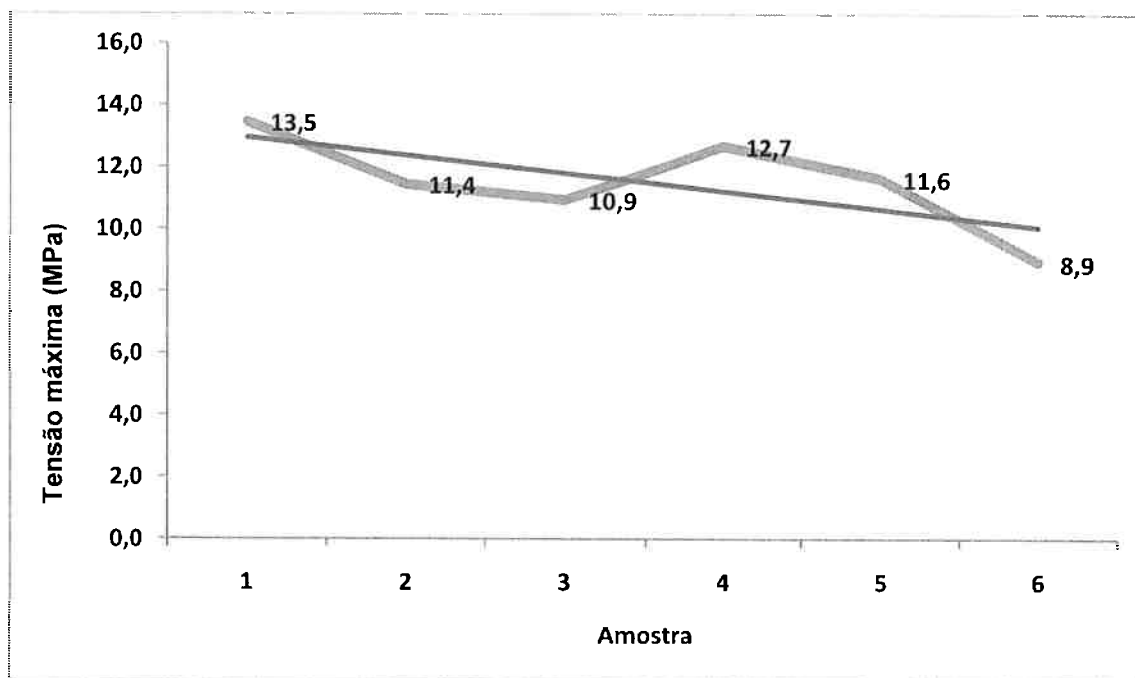


Fig 12: Tensão máxima de cada série de amostras.

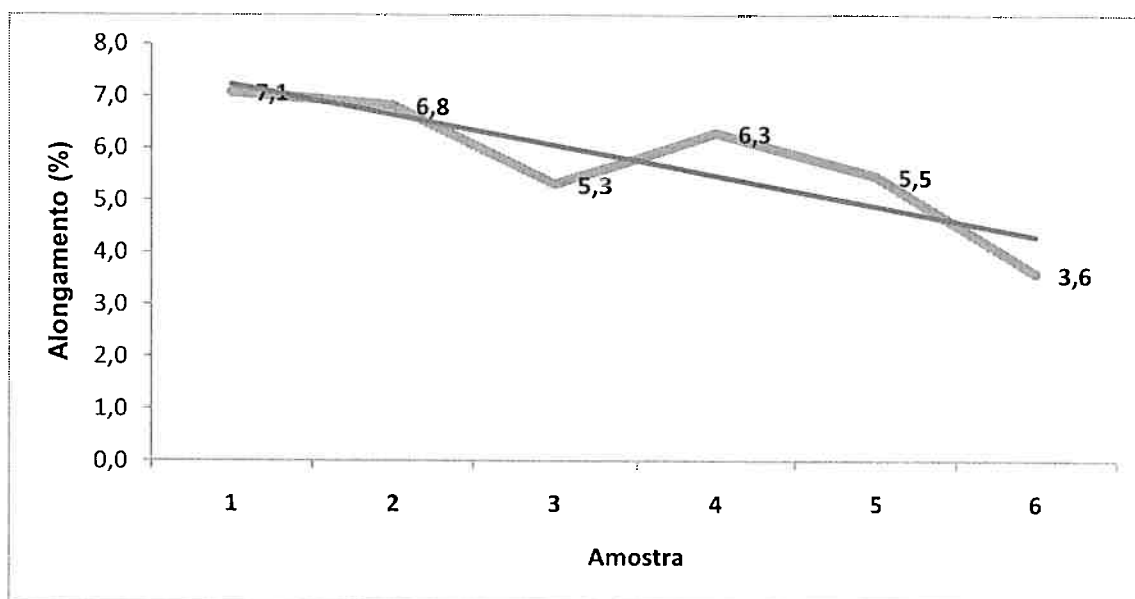


Fig 13: Alongamento de cada série de amostras.

Traçando uma linha de tendência, observa-se que a tensão máxima e o alongamento são decrescentes da amostra 1 a amostra 6. Como pode-se observar na tabela 5, o que varia em cada uma das composições são a quantidade de PHB e DCP.

A amostra 1 possui a maior quantidade do catalisador DCP, sendo este essencial para a compatibilização entre o PHB e o PP. Isto pode explicar a maior tensão máxima e alongamento do compósito 1 e, conseqüentemente, a menor tensão máxima e alongamento do compósito 6, que possui o DCP em menor quantidade.

O maior alongamento da amostra 1 também pode ser atribuída a menor quantidade de PHB, que diminui a ductilidade do material, por ser frágil.

A importância do DCP também é mostrado por H. Jing [7]. Neste estudo, foram preparadas amostras semelhantes de composições demonstradas na tabela 8 e alguns resultados são mostrados na tabela 9.

**Tabela 8: Composição das amostras do estudo.**

Compósito	PHB (%)	PP (%)	EVOH (%)	DCP (%)	PPG (%)	Sílica (%)
A	56,4%	18,8%	18,8%	0,0%	5,0%	1,0%
B	55,8%	18,8%	18,8%	0,6%	5,0%	1,0%
C	37,6%	37,6%	18,8%	0,0%	5,0%	1,0%
D	37,2%	37,6%	18,8%	0,4%	5,0%	1,0%

**Tabela 9: Tensão máxima e alongamento das amostras do estudo.**

Compósito	Tensão máxima (MPa)	Desvio médio	Alongamento (%)	Desvio médio
A	8,94	0,88	1,58	0,05
B	10,14	0,82	1,59	0,25
C	7,74	1,36	4,07	1,01
D	10,88	0,74	4,52	0,84

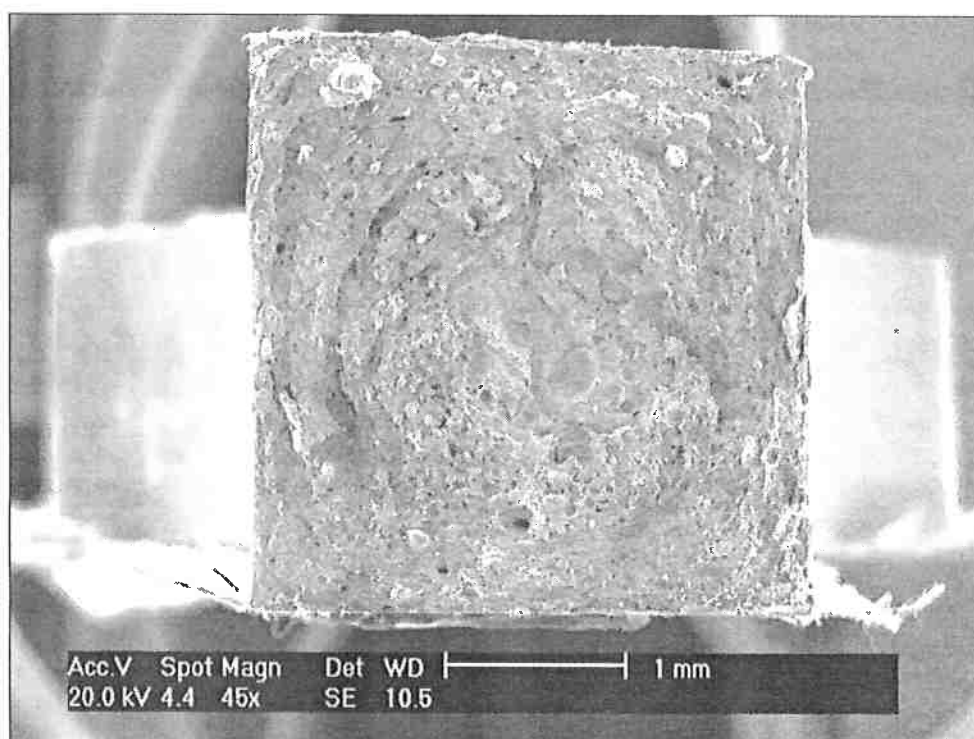
Observa-se que os compósitos B e D, quem possuem DCP, apresentam maiores valores de tensão máxima e alongamento se comparados aos compósitos A e C, que não possuem DCP.

Portanto, o catalisador DCP é importante para blendas de PHB e PP, melhorando as propriedades mecânicas resultantes, pois aumenta a resistência a tração e a ductilidade de maneira significativa.

Esperava-se que quanto menor a proporção de PHB, menor seria a tensão máxima e maior seria o alongamento, mas devido ao DCP, a tensão máxima foi maior na amostra 1, que possuía menor proporção de PHB.

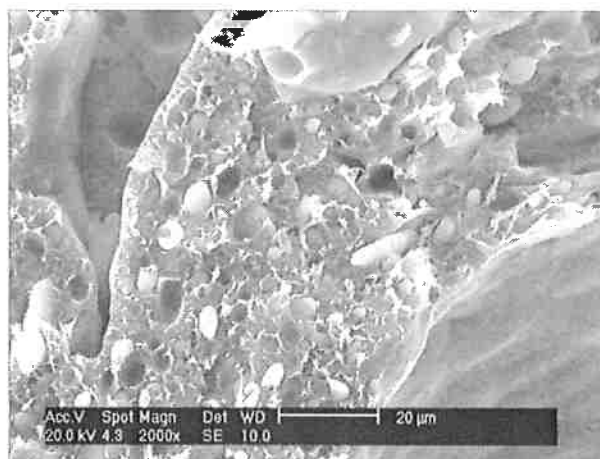
## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura, as microestruturas das amostras puderam ser analisada. A morfologia da superfície de fratura pode ser observada na figura 14.

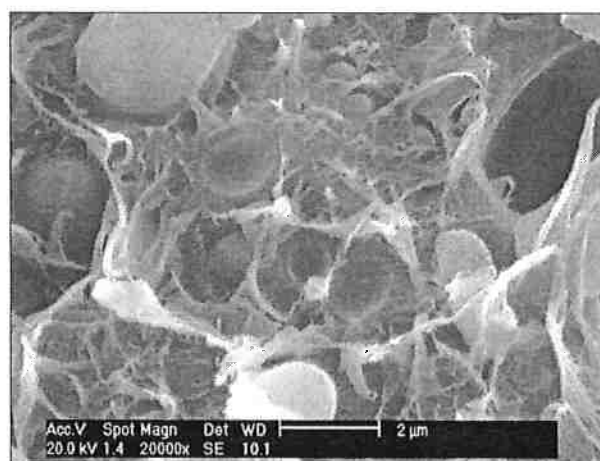


**Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de uma amostra. Aumento 45X**

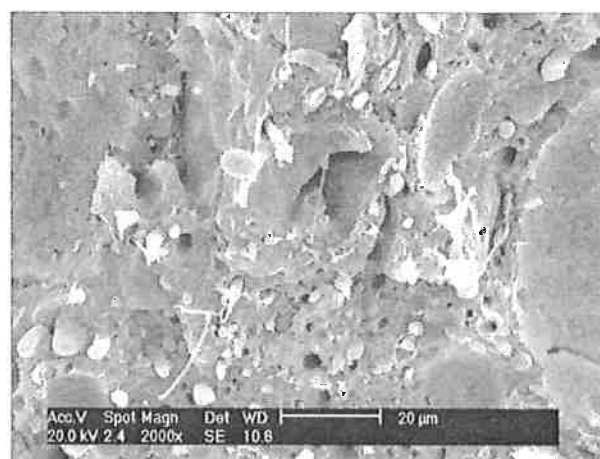
Foram realizadas micrografias das 6 amostras com aumento de 2000X e 2000X. (Fig. 15 à Fig. 26). Observa-se que todas as amostras são imiscíveis, apresentando fases dispersas em matriz contínua.



**Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 1. Aumento 2000X.**

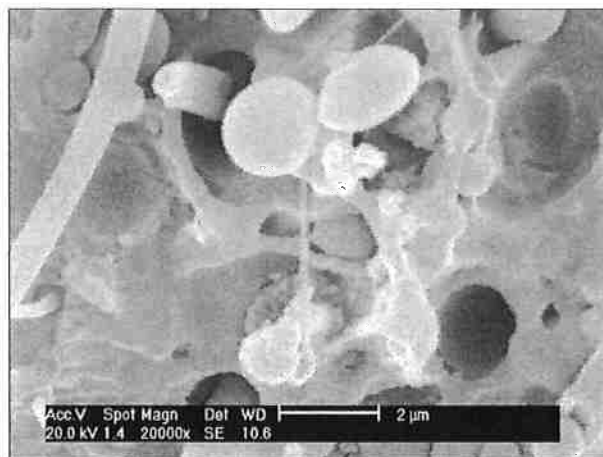


**Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 1. Aumento 20000X.**



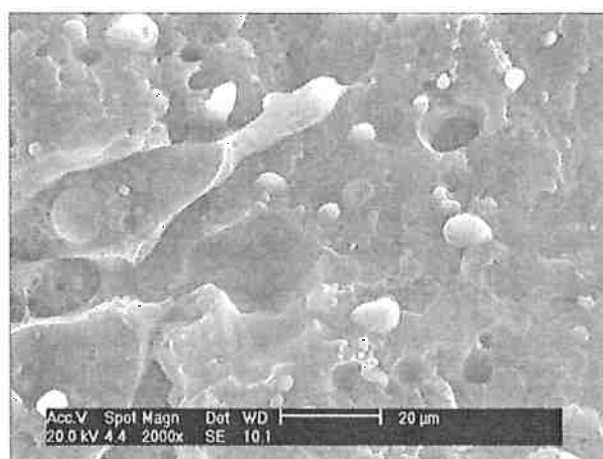
**Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 2. Aumento 2000X.**



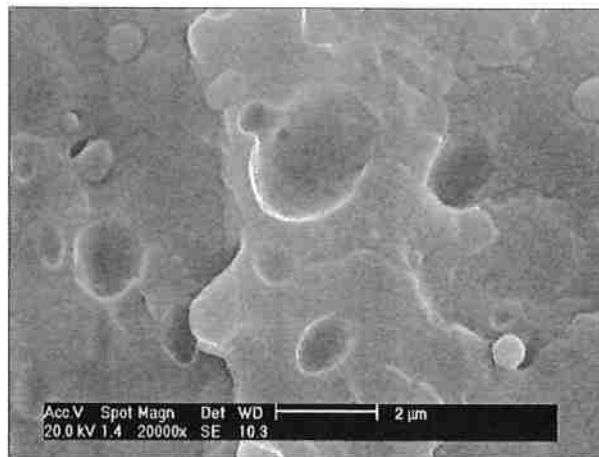


**Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 2. Aumento 20000X.**

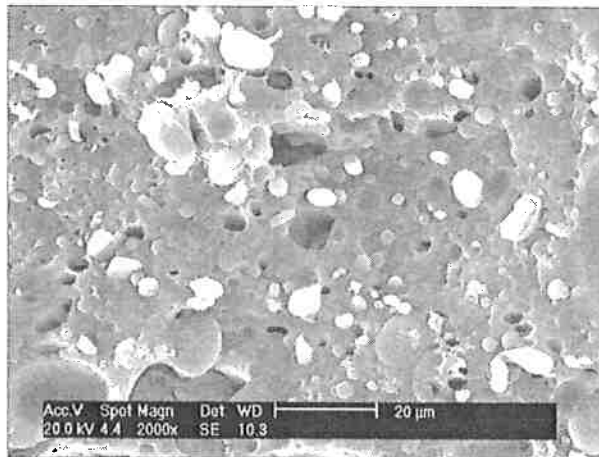
A figura 20 mostra claramente vazios provenientes das partículas de sílica que se descolaram da matriz durante, demonstrando sua fraca adesão.



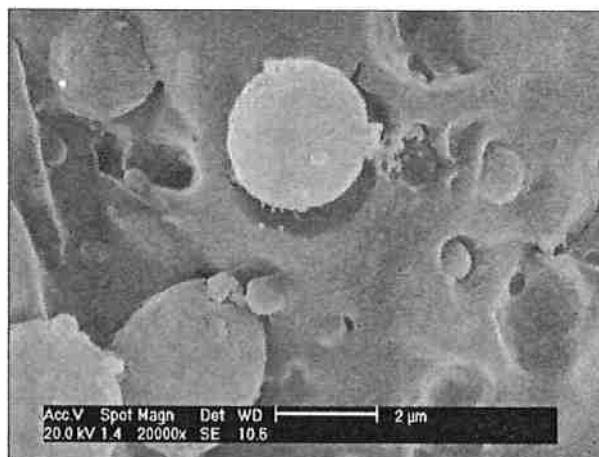
**Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 3. Aumento 2000X.**



**Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 3. Aumento 20000X.**

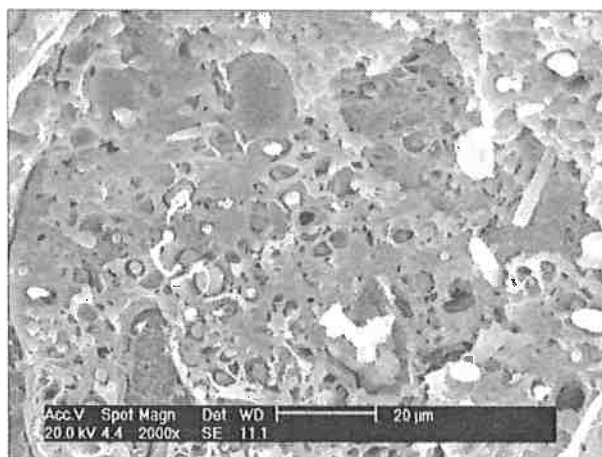


**Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 4. Aumento 2000X.**

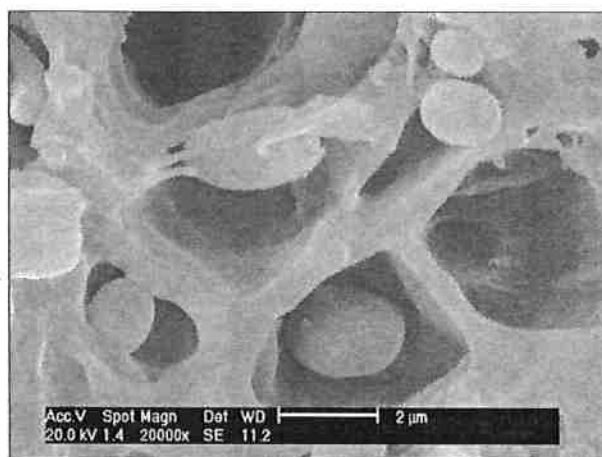


**Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 4. Aumento 20000X.**

As figuras 23 e 24 mostram a presença de elevada porosidade, provavelmente proveniente da etapa de injeção dos corpos de prova. Essa elevada porosidade pode ter afetado negativamente os resultados dos ensaios mecânicos. Um melhor controle de tempo e temperatura durante seu processamento é indicado para evitar esta porosidade.



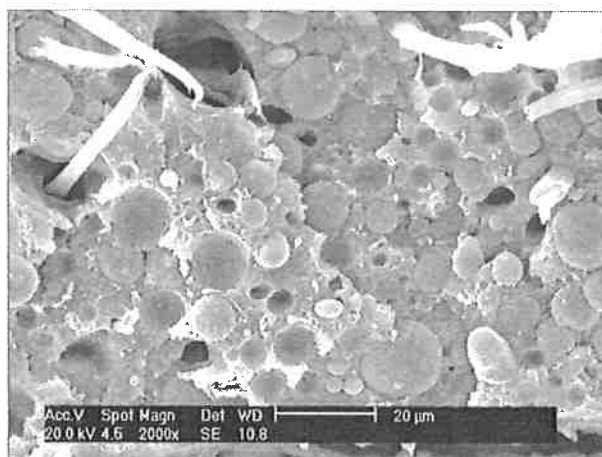
**Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 5. Aumento 2000X.**



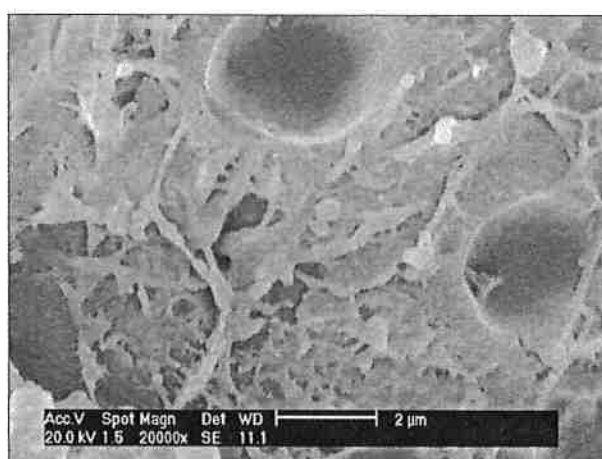
**Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 5. Aumento 20000X.**

A figura 25 mostra a microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 6, com aumento de 2000X. Observa-se

que nesta região há um acúmulo grande de partículas de sílica. Um tratamento químico superficial poderia melhorar a distribuição das partículas de sílica.



**Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 6. Aumento 2000X.**



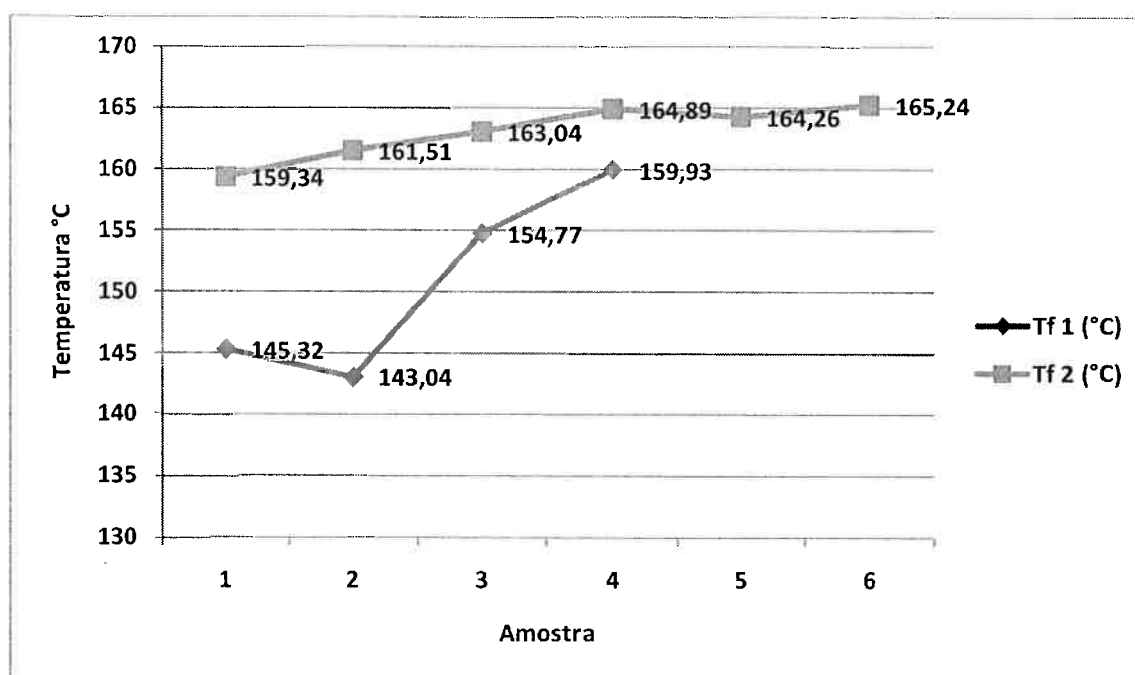
**Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da amostra do compósito 6. Aumento 20000X.**

### 5.3 DSC - Calorimetria Diferencial Exploratória

Os resultados da análise térmica podem ser observados na tabela 10.

**Tabela 10: Resultados da análise DSC.**

Série	Tf 1 (°C)	Tf 2 (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)
1	145,32	159,34	67,62
2	143,04	161,51	65,85
3	154,77	163,04	70,56
4	159,93	164,89	76,78
5	-	164,26	70,68
6	-	165,24	80,15



**Figura 27: Temperaturas de fusão de cada amostra.**

Observa-se que a amostra 6 possui maior temperatura de fusão, enquanto que a amostra 1 apresenta a menor temperatura de fusão. Essa diferença de temperaturas pode ser atribuída a maior quantidade de DCP na amostra 1, decrescendo a quantidade até a amostra 6. Desta forma, o gráfico de temperaturas de fusão apresenta um caráter crescente.

A cristalinidade pode ser calculada através da fórmula:

$$Cr = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f (100\% \text{ cristalino})}$$

$\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da blenda estudada,  $\Delta H_f (100\% \text{ cristalino})$  é a entalpia referência do polímero 100% cristalino. No caso do PP,  $\Delta H_f (100\% \text{ cristalino}) = 190 \text{ (J/g)}$ , enquanto que para o PHB,  $\Delta H_f (100\% \text{ cristalino}) = 146 \text{ (J/g)}$ .

**Tabela 11: Cristalinidade das amostras do estudo.**

Série	% Cristalinidade	
	PP	PHB
1	35,59	46,32
2	34,66	45,10
3	37,14	48,33
4	40,41	52,59
5	37,20	48,41
6	42,18	54,90

Observa-se que de acordo com a tabela 11, a cristalinidade é menor na amostra 1 e maior na amostra 6. Novamente, pode-se atribuir esta diferença ao DCP, sendo que quanto maior a quantidade de DCP, menor será a cristalinidade e a temperatura de fusão.

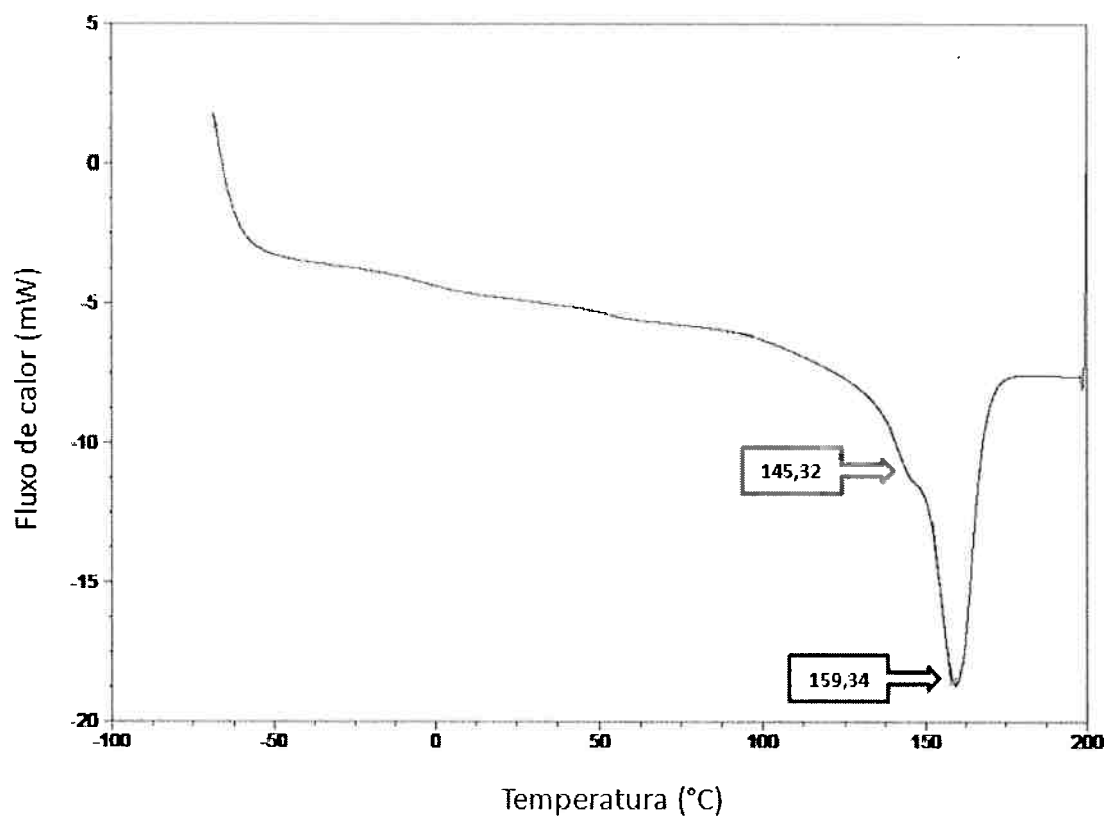


Figura 28: Análise DSC da amostra 1 (Aquecimento).

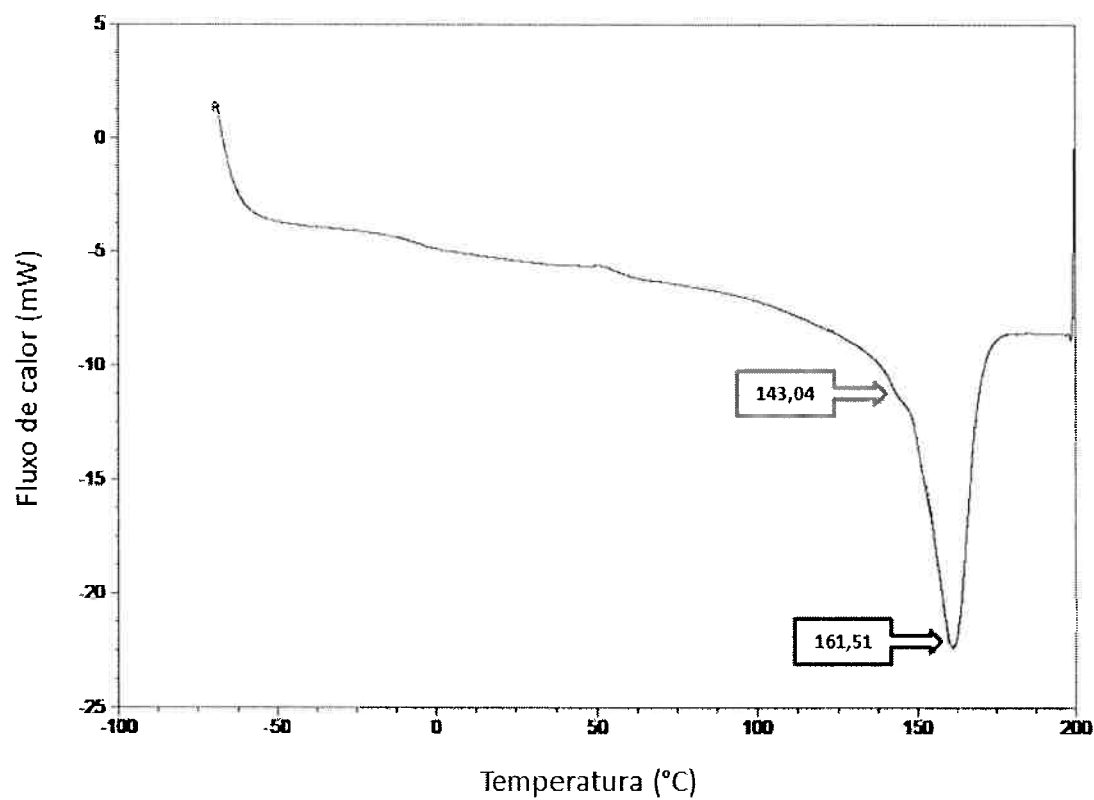


Figura 29: Análise DSC da amostra 2 (Aquecimento).

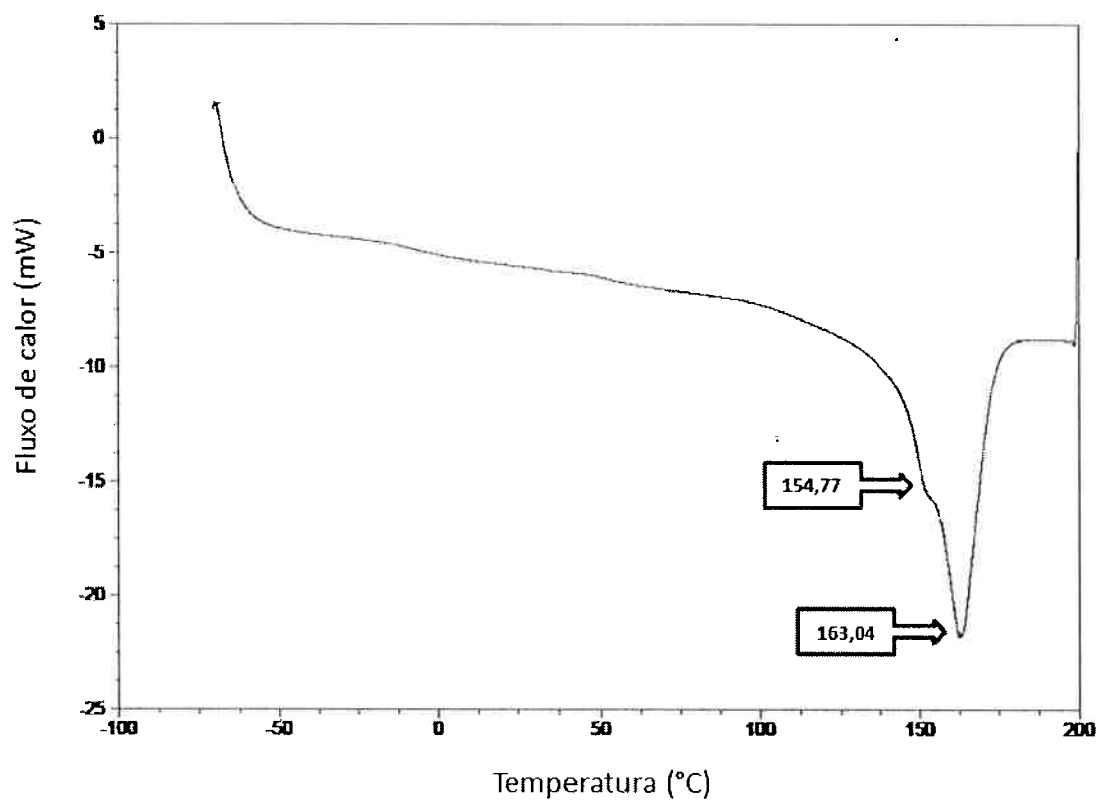


Figura 30: Análise DSC da amostra 3 (Aquecimento).

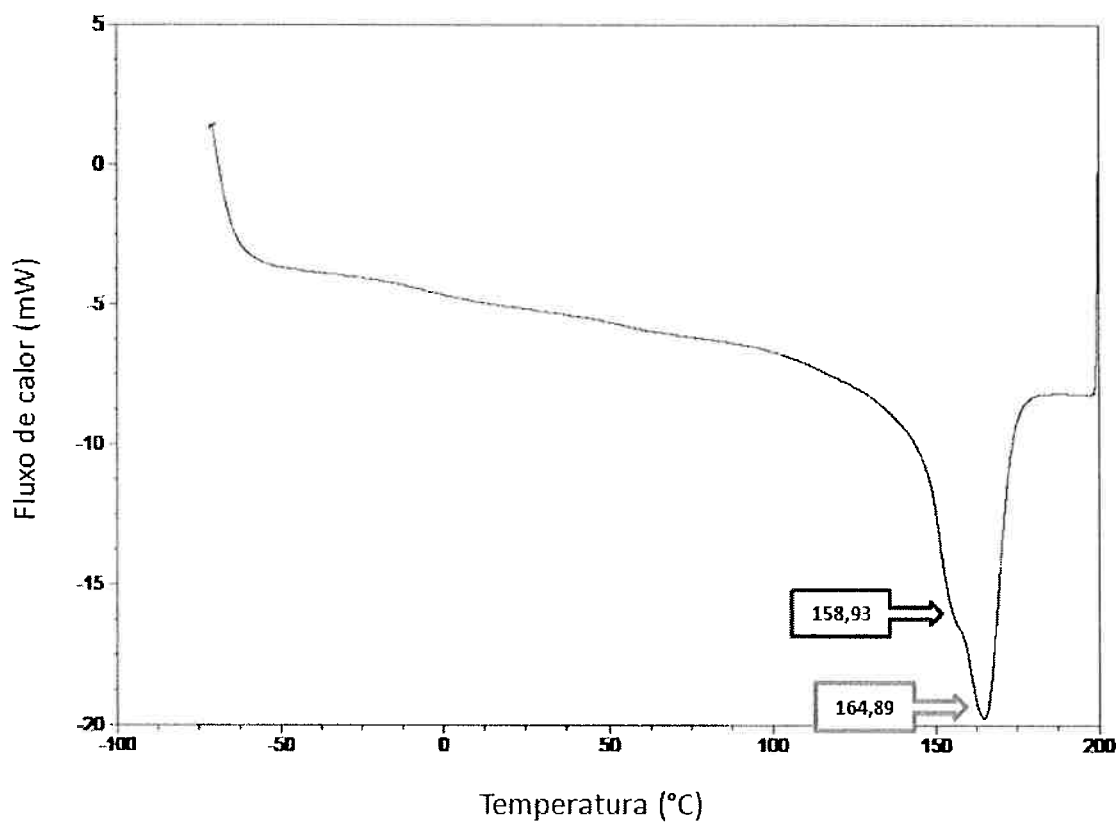


Figura 31: Análise DSC da amostra 4 (Aquecimento).



Na fig. 32, houve um pequeno pico que pode representar a cristalização secundária do PHB (42,31°C).

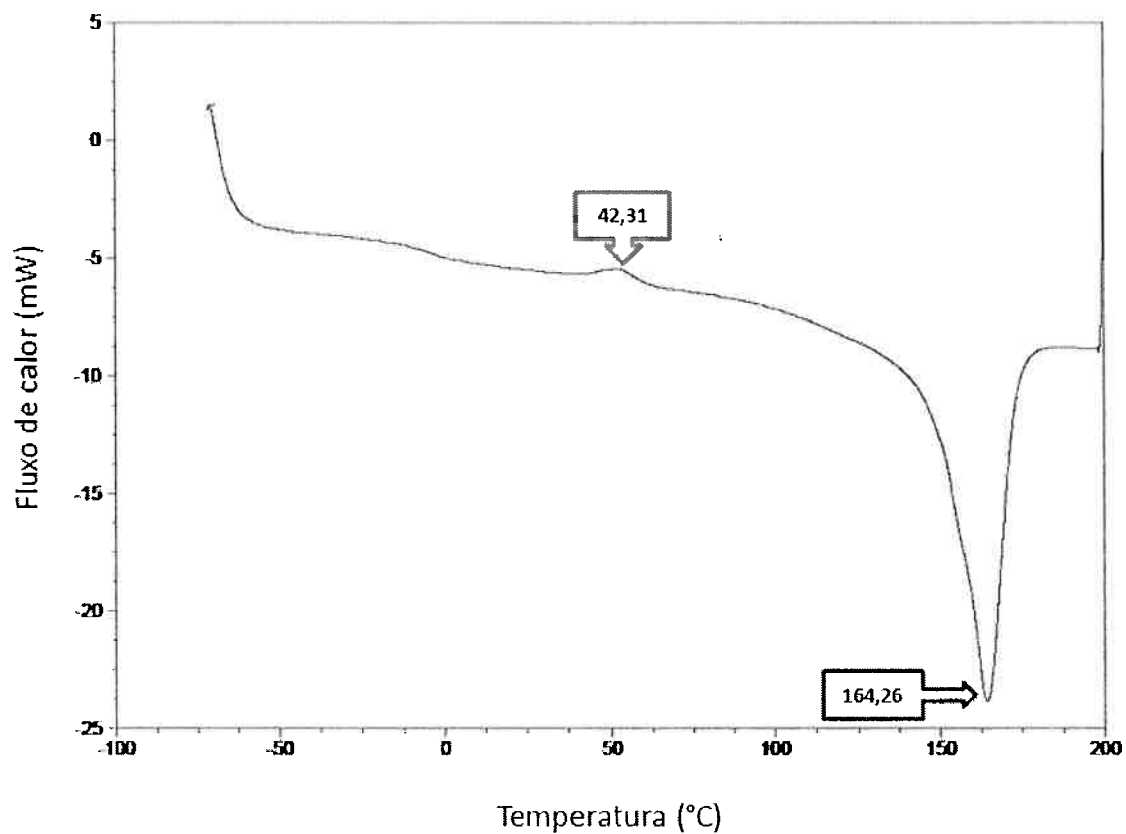


Figura 32: Análise DSC da amostra 5 (Aquecimento).

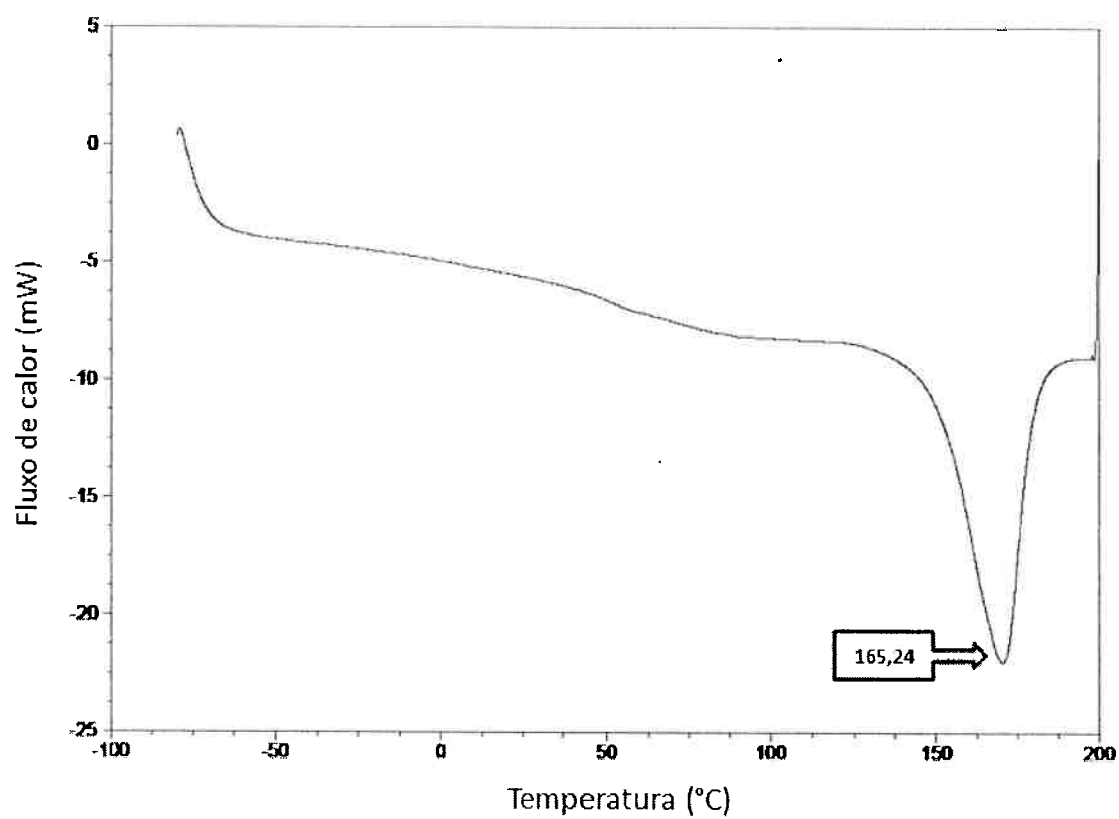
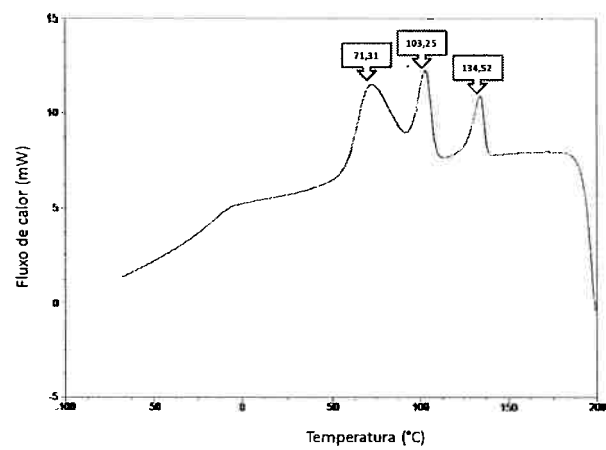
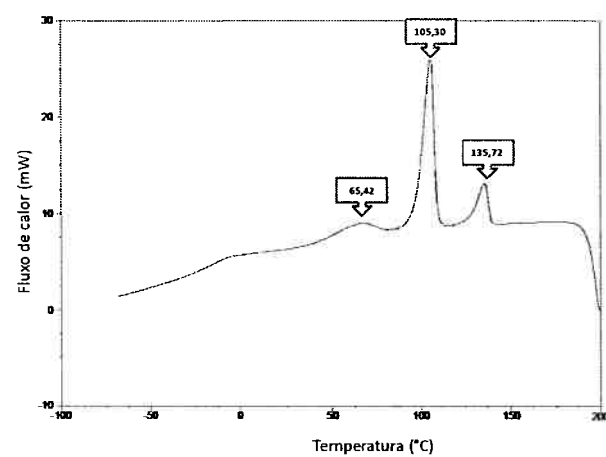


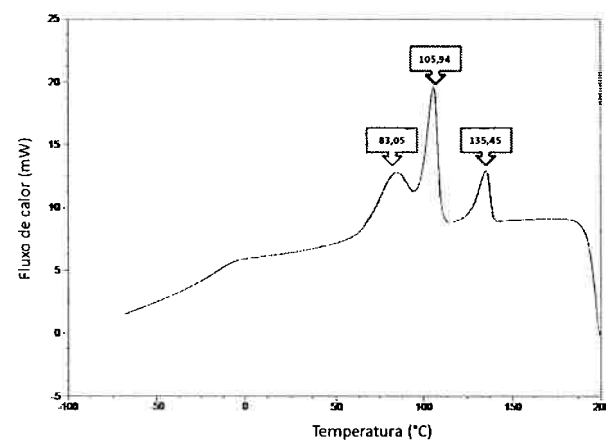
Figura 33: Análise DSC da amostra 6 (Aquecimento).



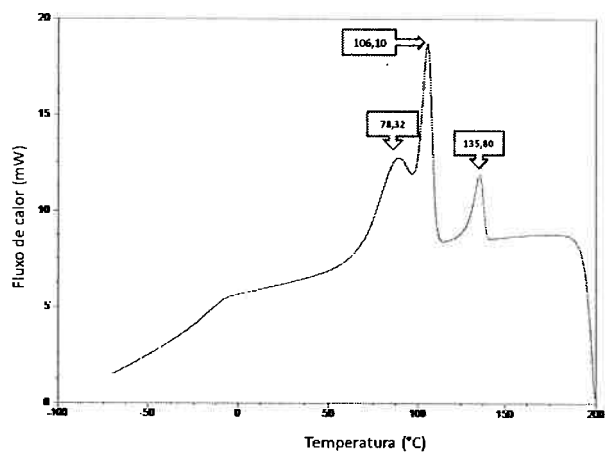
(a)



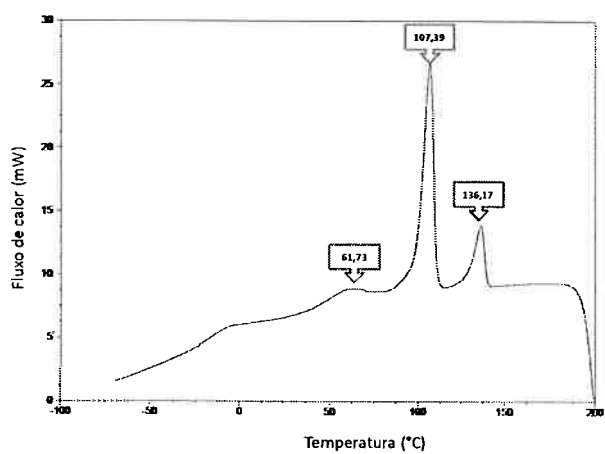
(b)



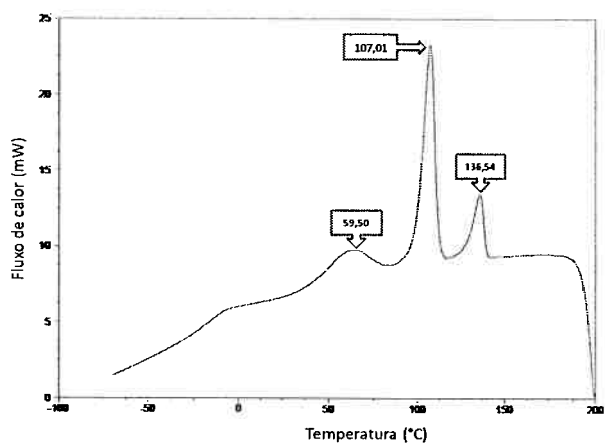
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 34: Análise DSC das amostras (Resfriamento): a) Amostra 1; b) Amostra 2; c) Amostra 3; d) Amostra 4; e) Amostra 5; f) Amostra 6.**

## 6. Conclusão

Através dos ensaios de tração, foi observado que o compatibilizante DCP é essencial para este tipo de blenda, melhorando significativamente as propriedades mecânicas do material.

A amostra 1 possui a maior quantidade do catalisador DCP, explicando a maior tensão máxima e alongamento. O compósito 6 apresentou a menor tensão máxima e alongamento, já que possui o DCP em menor quantidade.

A microscopia eletrônica de varredura demonstrou que a blenda observada apresenta mais de uma fase. Foi possível observar os buracos de descolamento das partículas de sílica da matriz, mostrando fraca adesão.

As micrografias indicaram que houve a presença de porosidade em algumas amostras provenientes da etapa de injeção, mostrando que este é um material que necessita um controle rigoroso de temperatura e tempo durante seu processamento. Esta porosidade pode ter afetado os ensaios mecânicos.

Observa-se que houve um acúmulo grande de partículas de sílica em algumas amostras. Um tratamento químico superficial poderia melhorar a distribuição das partículas de sílica.

Observou-se que a cristalinidade é menor na amostra 1 e maior na amostra 6. Novamente, pode-se atribuir esta diferença ao DCP, sendo que quanto maior a quantidade de DCP, menor será a cristalinidade e a temperatura de fusão.

Foi observado que a amostra 6 possui maiores temperaturas de fusão, enquanto que a amostra 1 apresenta as menores temperaturas de fusão. Essa

diferença de temperaturas pode ser atribuída a maior quantidade de DCP na amostra 1, decrescendo a quantidade até a amostra 6.

Portanto, blendas de PHB e PP têm potencial para uma possível aplicação industrial, mas ainda há a necessidade de desenvolvimento para a melhoria das propriedades mecânicas do material, além de novos processos para diminuir o custo de produção do PHB, que é mais caro que polímeros convencionais.

## 7. Referências

- 1- Maier, C.; Calafut T. , *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*, 1998
- 2- M. Lemoigne, Ann. Inst. Past. 34 (1925) 144.
- 3- H. Verhoogt, B. A. Ramsay\* and B. D. Favis. *Polymer Blends Containing Poly(3-hydroxyalkanoate)s*. Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique de Montreal CP 6079, Succ. Centre Ville, Montreal, Quebec, H3C 3A7, Canada. POLYMER Volume 35 Number 24 1994 pag. 5157.
- 4- C.S.K. Reddy, R. Ghai, Rashmi, V.C. Kalia. *Polyhydroxyalkanoates: an overview*. Centre for Biochemical Technology (CSIR), Delhi University Campus, Mall Road, Delhi 110 007, India
- 5- Domb, J.; Kumar, N. *Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development*, 2011, pag. 255.
- 6- Sadi, R.K. *Estudo da Compatibilização e da Degradação de Blendas Polipropileno/Poli (3-hidroxibutirato) (PP/PHB)*. Dissertação de Doutorado. Universidade de São Paulo – São Paulo, SP. 2010.
- 7- Jing, H. *Caracterização térmica e mecânica de blendas nanoestruturadas de Poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e Polipropileno*. Dissertação. Universidade de São Paulo – São Paulo, SP. 2010.