



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

“Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural”

Gilberto de Campos Fuzari Junior

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Malmonge

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia – UNESP – Campus de
Ilha Solteira, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da
Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

F996o Fuzari Junior, Gilberto de Campos.
Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural / Gilberto de Campos Fuzari Junior. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2008
71 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2008

Orientador: José Antonio Malmonge
Co-orientador: Luiz Francisco Malmonge
Bibliografia: p. 61-67

1. PHB. 2. Borracha natural. 3. Blendas poliméricas. 4. Biodegradação.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural

AUTOR: GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JUNIOR

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. VALTENCIR ZUCOLOTTO

Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos

Data da realização: 25 de fevereiro de 2008.


Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Agradecimentos

A CAPES pela bolsa concedida.

A PHB Industrial do Brasil pelo fornecimento do polímero PHB, na forma de pó.

A colaboração da professora Sônia Maria Malmonge, sem a qual a realização desse trabalho não seria completa.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, pela amizade e momentos de discussão e reflexão proporcionados, em especial aos professores do Grupo de Polímeros: Darcy, Marcelo, Edinilton, Sakamoto, Hermes e Luiz Francisco.

A orientação e amizade do professor José Antonio Malmonge.

Aos membros da banca examinadora, os professores Valtencir Zucolotto, Sakamoto e Malmonge, pelas sugestões de grande valia para o trabalho.

Aos amigos de laboratório, Eliza, Rodolfo, Willian, Patrine e de departamento, Élio, Reginaldo, Salmo e Cristiano pelo apoio e amizade.

Aos amigos de longa data, Alexandre e Júlio, que mesmo longe, sempre torcem pelo meu sucesso.

Aos amigos, Ângelo Rodrigo, Aline, Augusto, Cícero, Elton, Guilherme, por propiciarem momentos valiosos em minha vida, de discussões, reflexões e de risos intermináveis.

Aos meus avós, Carmem e Gabriel, e minha tia Isabel pelo apoio e amor.

Ao meu padrasto Severino, pela amizade e incentivo.

Aos meus pais, Gilberto e Josefina, pelo amor e compreensão, em especial minha mãe, a maior responsável por tudo que sou.

A meu irmão, uma das pessoas que mais amo em minha vida.

A meu anjo Poli, pela ajuda e colaboração direta com o presente trabalho, e por propiciar momentos intensos de amor e alegria em minha vida.

A minha segunda família, José Luiz, Rosa, Marco, Sérgio, Paula e Gabi, por todo apoio e afeto.

A todos os que, de forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho: a seção de pós-graduação, a biblioteca e funcionários do DFQ.

Resumo

Filmes de PHB puro e de blendas de PHB com borracha natural foram obtidos por prensagem a quente e por “*casting*” e foram avaliados segundo as propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e mecânicas, além de sua suscetibilidade à biodegradação. As blendas mostraram-se imiscíveis. Verificou-se que o processamento e a presença de borracha provocaram mudanças na configuração cristalina do PHB. A presença de borracha aumentou o grau de cristalização do PHB. Filmes tratados termicamente entre 60 e 70°C, apresentaram menor grau de cristalinidade, os quais permanecem estáveis quando resfriados à temperatura ambiente. O processamento por prensagem garantiu certa estabilidade ao filme de PHB puro em relação à degradação isotérmica, por ocasionar a compactação das cadeias poliméricas, compactação essa que é influenciada pela presença de borracha. Para a degradação não isotérmica, um maior conteúdo de borracha elevou a temperatura de degradação efetiva. O aumento de borracha na blenda também ocasionou maior deformação das blendas, com decréscimo de rigidez. O processamento por prensagem garantiu uma maior deformação para filmes de PHB puro em relação ao processamento por *casting*, entretanto para blendas com grande quantidade de borracha o efeito mostrou-se contrário. Análises de biodegradação em solo mostraram um material potencialmente biodegradável, sendo que a presença de borracha não atrapalhou o ataque microbiano.

Abstract

Pure PHB films and blends of PHB and natural rubber (in films form), were obtained by hot pressing and by casting and its morphological, structural, thermal and mechanical properties were studied using appropriated techniques. The susceptibility to the biodegradation was also analyzed. The blends did not show miscibility and crystallization degree of PHB in the blend showed to be dependent of rubber content and also film processing. Lower degree of crystallization was observed on films treated in the temperature range of 60°C to 70°C. This crystallization remains stable when the temperature drops to room temperature. Pure PHB films obtained by hot pressing showed stability regards to the isothermal degradation due to the polymer chain compaction, which is influenced by the rubber inclusion. The temperature degradation was increased as the rubber content was increased. The increasing content of rubber in the blend films also provide higher deformation with decreasing of stiff. Pure PHB films obtained by hot pressing showed higher deformation then those obtained by casting. However, for blend films with high rubber content, the effect was observed in the other way around. Furthermore, biodegradation analyzes in soil showed that the material is biodegradable and the rubber inclusion does not disturb the microbial attack.

Lista de Figuras

Figura 1 - Modelo de cristalização por lamelas	17
Figura 2 - Processo de degradação térmica do PHB	18
Figura 3 - Estrutura molecular do PHB.....	21
Figura 4 - Fórmula estrutural do Polihidroxibutirato - PHB	21
Figura 5 - Foto do polímero PHB no interior da bactéria <i>Alcaligenes eutrophus</i>	21
Figura 6 - Diagrama esquemático do processo de produção do PHB.....	23
Figura 7 - Processo de extração do látex: sangria	28
Figura 8 - <i>Cis</i> -1,4-poli-isopreno	29
Figura 9 - Principais etapas da biossíntese da borracha natural.....	30
Figura 10 - Tensão-deformação: Comportamento da curva e de formação de pescoço.....	31
Figura 11 - Comportamento de escoamento	33
Figura 12 - Seringueiras (<i>Hevea brasiliensis</i>) localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP).....	34
Figura 13 - Diagrama do método de preparação por prensagem.....	35
Figura 14 - Filmes de blendas de PHB/BN 80/20 preparadas por prensagem.....	35
Figura 15 - Diagrama do método de preparação por <i>casting</i>	36
Figura 16 - Filmes de blendas de PHB/BN 80/20 preparadas por <i>casting</i>	36
Figura 17 - Corpos de prova para o ensaio de tensão-deformação: PHB/BN 80/20.	39
Figura 18 - Sistema empregado no teste de biodegradação (Norma ASTM D-6003 e ASTM G160)	40
Figura 19 - Termogramas de DSC (taxa de 10°C/min). (a), (b) filmes obtidos por “casting” e (c), (d) obtidos por prensagem, ambos nas proporções respectivas: PHB puro e PHB/BN 50/50.(e) BN.....	42
Figura 20 - Micrografias ópticas das blendas PHB/Borracha na proporção 50/50 obtidas por refração. A esquerda preparada por “casting” e a direita por prensagem.	44
Figura 21 - Espectros de FT-IR para materiais obtidos por <i>casting</i>	45
Figura 22 - Difratoograma de Raio-X. Filmes de PHB puro, PHBBN 80/20 e PHBBN 50/50, obtidos por prensagem.....	47

Figura 23 – Graus de cristalinidade do PHB puro e PHBBN 80/20 preparados por prensagem	49
Figura 24 - Influência da temperatura de recozimento	50
Figura 25 - Influência do tempo de recozimento	52
Figura 26 - Influência da taxa de resfriamento	53
Figura 27 - Temperatura de fusão em função da taxa de resfriamento.....	54
Figura 28 - Grau de cristalinidade χ_c em função da taxa de resfriamento.	54
Figura 29 - (a)TGA e (b)DTGA	55
Figura 30 - Gráfico Tensão- deformação	57
Figura 31 - Ensaio de biodegradação do PHB puro, PHBBN 80/20, PHBBN 50/50 e borracha pura.	58
Figura 32 - Corpos de prova após 45 dias. À esquerda o PHB puro e a direita a blenda PHBBN 80/20.	58
Figura 33 - Tensão-deformação de amostras preparadas por <i>casting</i> : (a)PHB puro, (b)PHBBN 80/20 e (c)PHBBN 50/50	69
Figura 34 - Tensão-deformação de amostras preparadas por prensagem: (a)PHB puro, (b)PHBBN 80/20 e (c)PHBBN 50/50	71

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre as propriedades do PP e PHB	24
Tabela 2: Composição média do látex recém coletado	28
Tabela 3: Processos de concentração do látex.....	29
Tabela 4: Valores extraídos do DSC normalizados para blendas preparadas por solução e por prensagem	43
Tabela 5: Bandas e atribuições encontradas no espectro de infravermelho para o PHB.....	45
Tabela 6: Bandas e atribuições encontradas no espectro de infravermelho para a cadeia de cis-1,4-poli-isopreno.....	46
Tabela 7: Alguns parâmetros relevantes do ensaio de tensão-deformação.....	56

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. Polímeros e perspectivas	14
3.2. Cristalização de Polímeros.....	15
3.3. Degradação de polímeros	17
3.3.1. Degradação térmica.....	17
3.3.2. Biodegradação.....	18
3.4. Polímeros biodegradáveis	19
3.4.1. O Polihidroxibutirato (PHB).....	20
3.5. Blendas poliméricas	24
3.5.1. Miscibilidade e compatibilidade	25
3.6. Materiais com PHB.....	26
3.7. Borracha natural.....	27
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Materiais utilizados.....	34
4.1.1. PHB	34
4.1.2. Borracha natural	34
4.2. Obtenção das blendas	35
4.3. Métodos.....	37
4.3.1. Calorimetria exploratória de varredura (DSC).....	37
4.3.1.1. Análise térmica geral.....	37
4.3.1.2. Cristalização.....	37
4.3.1.3. Degradação isotérmica	38
4.3.2. Difratomia de Raio-X (DRX)	38
4.3.3. Microscopia óptica (MO).....	38
4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA).....	38
4.3.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	39
4.3.6. Tensão-deformação.....	39
4.3.7. Ensaios de biodegradação: perda de massa.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. Propriedades térmicas gerais e estudo de morfologia	41

5.2. Cristalização.....	46
5.2. Avaliação da degradação térmica	49
5.2.1. DSC – Degradação isotérmica	49
5.2.1.1. Influência da temperatura de recozimento	49
5.2.1.2. Influência do tempo de recozimento.....	51
5.2.1.3. Influência da taxa de resfriamento	52
5.2.2. TGA – Degradação não isotérmica.....	55
5.3. Avaliação das propriedades mecânicas	56
5.4. Avaliação da biodegradação	57
6. CONCLUSÕES	59
7. REFERÊNCIAS.....	61
APÊNDICE A - Gráficos tensão-deformação	68

1. INTRODUÇÃO

Desde que o homem tornou-se ser racional, ele busca, em seu meio, formas de tornar sua vida disposta do máximo de recursos que lhe garanta conforto, mesmo que o custo seja a depredação de seu próprio meio e as outras formas de vida que o compõe.

O estudo de materiais até pouco tempo era voltado à constituição de materiais que dispusessem de alta durabilidade, mesmo para aplicações diárias simples. Dentre os quais, grande interesse para os plásticos, principalmente derivados de petróleo, pela sua variedade de aplicações devido às suas propriedades, versatilidade de uso e custo ⁽¹⁾. Porém com o uso excessivo desses materiais – produção de mais de 100 milhões de toneladas de plásticos por ano ^(2, 3) – a quantidade de resíduos descartados no meio é gigantesca. Diante de tal situação, empresas têm investido em formas alternativas para minimizar os danos ocasionados ao ambiente pelo acúmulo de lixo plástico, além de se prepararem para uma outra vertente do problema: o uso de matéria-prima de fonte não renovável, ou seja, esgotável. Existem algumas maneiras para minimizar o acúmulo de lixo, embora somente duas para sanar parcial ou totalmente a disponibilidade de matéria prima: a reciclagem e a obtenção de materiais biodegradáveis. Entretanto apesar da reciclagem apresentar alta eficiência, não atinge 100%, o que significa uma limitação, já que sucumbirá no esgotamento, principalmente para usos diários simples. Além disso, há uma outra questão, o fato da “consciência” não ser um termo conhecido e/ou praticado por todos, dificultando o trabalho de coleta, prévia separação, identificação e limpeza.

Assim, estudos voltados para obtenção de materiais potencialmente biodegradáveis, ou seja, que em curto intervalo de tempo dispostos no ambiente são degradados, têm sido desenfreados nas últimas décadas, já que em geral são materiais de fontes renováveis, ou seja, de reposição possibilitada. Dentre esses materiais destaca-se uma família de polímeros conhecida como polihidroxialcanoatos (PHA's). Essa família tem como precursor o polihidroxibutirato (PHB) que é um polímero que apresenta limitações de seu uso devido à sua fragilidade a resposta mecânica ⁽⁴⁾ e em seu processamento devido à sua rápida

termólise que ocorre já em sua temperatura de fusão, além de efeitos de cristalização remanescente, ou seja, com o tempo o material cristaliza.

Para tal, a constituição de blendas é um método relativamente simples, que pode garantir um novo material com propriedades intermediárias às de seus constituintes.

Um polímero renovável que poderia ser agregado ao PHB para formação de uma blenda é a borracha natural, já que se trata de um material flexível e bem acessível, sendo financeiramente viável.

O trabalho proposto trata da preparação e caracterização de blendas de PHB com borracha natural, visando à potencialidade tecnológica com a motivação em trabalhar com materiais de fonte renovável, sendo um deles completamente biodegradável, além de biocompatível.

2. OBJETIVOS

Preparação e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural visando à obtenção de um material com potencialidade de aplicação tecnológica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros e perspectivas

Polímeros são materiais constituídos de moléculas grandes, de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol, em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples conhecidas como mero ⁽⁵⁾.

Quando um polímero é constituído de um tipo de mero apenas, ele é dito homopolímero. Existem polímeros constituídos por mais de um tipo de mero. Esses são denominados copolímeros.

Existem algumas classificações de polímeros. Dentre as quais se destacam as equivalentes a origem do polímero: naturais e sintéticos, e também em relação às propriedades mecânicas: termorrígidos, plásticos e borrachas ⁽⁵⁾.

O aumento do uso de polímeros ocorreu no século passado, em decorrência da procura por materiais que apresentassem uma variedade de aplicações, necessidade garantida pelos polímeros, que além de apresentarem propriedades diversificadas, tem seu custo acessível, com destaque para os plásticos derivados de petróleo. Entre as propriedades procuradas primordialmente, a alta durabilidade do material era visada. Entretanto, a grande requisição desses materiais, gerada pelo aumento populacional e a tendência de eficiência de produção com a modernização de equipamentos (mecanização e produção em massa), acarretou dois problemas: a grande quantidade de lixo acumulado pelo descarte e o uso de materiais de fonte não renovável, o petróleo.

Para o tratamento do resíduo plástico, quatro técnicas têm sido empregadas: uso de aterros sanitários, incineração, reciclagem e uso de materiais biodegradáveis ⁽³⁾.

O uso de aterros é um método pouco eficiente, já que só aloca o lixo em determinados locais. O processo de incineração, apesar de diminuir cerca de 80% do volume do lixo incinerado, lança na atmosfera gases poluentes. A reciclagem é um processo, que diferentemente dos dois anteriores, visa o reaproveitamento de materiais com alta eficiência, embora não atinja 100% e tenha o problema relacionado à coleta desses materiais ⁽³⁾.

Assim passou a existir um novo paradigma sobre materiais poliméricos, principalmente de uso simples e rápido, como o campo de embalagens, que

representa cerca de 22% dos polímeros produzidos ⁽⁶⁾. Contrariamente, a busca passou a ser por materiais que perdurassem por um menor tempo no ambiente – materiais biodegradáveis - e que fossem de fonte renovável.

3.2. Cristalização de Polímeros

O estado cristalino, onde átomos ou moléculas estão arranjados regularmente no espaço, é aquele de menor energia e, dessa forma, aquele para o qual todo sistema tende. No caso de polímeros, a natureza macromolecular do material restringe muitas vezes os processos de cristalização, já que cadeias poliméricas apresentam normalmente uma mobilidade restrita que dificulta a adequação dessas em sítios pré-estabelecidos espacialmente ^(5, 7).

Para que ocorra a cristalização existem algumas condições, conforme descrito a seguir:

- a) a estrutura molecular do polímero deve permitir o arranjo cristalino. Se a cadeia polimérica não possui mobilidade suficiente para se adequar ao arranjo cristalino, se existem grupos laterais volumosos ou distribuídos de forma aleatória ao longo da mesma ou se existem ramificações, a cristalização pode ser inibida ou dificultada. Polímeros sindiotáticos e isotáticos possuem uma distribuição mais organizada de grupos laterais que viabilizam processos de cristalização, ao passo que polímeros atáticos, nos quais os grupos químicos laterais se distribuem aleatoriamente de um lado e do outro das cadeias, são usualmente amorfos. Além desses fatores, a presença de forças intermoleculares (entre cadeias) muito elevadas forçam o empacotamento regular ^(5, 6, 8);
- b) a temperatura deve ser inferior à temperatura de fusão, porém não muito próxima à temperatura de transição vítrea, pois neste caso as cadeias não apresentam mobilidade suficiente para cristalizar;
- c) devem haver núcleos para iniciar a cristalização, a partir dos quais os cristalitos serão formados, unindo-se posteriormente para a formação de superestruturas, chamadas esferulitos;
- d) a velocidade de cristalização deve ser suficientemente alta.

A velocidade global de cristalização é determinada pelo número de núcleos formados (nucleação) e pela velocidade de crescimento do esferulito (difusão) ⁽⁸⁾. A

nucleação diminui à medida que aumenta a temperatura, em virtude do menor número de núcleos decorrente da fusão dos cristalitos menores. A difusão aumenta com o aumento da temperatura em virtude da maior mobilidade dos cristalitos formados. Se o polímero fundido for resfriado rapidamente, muitos núcleos começam a se formar ao mesmo tempo; por outro lado, se o resfriamento for lento, haverá formação de poucos núcleos e os cristais formados serão maiores. Comparando-se um polímero ao qual foi adicionado agente nucleante àquele sem este aditivo, submetidos às mesmas condições de resfriamento após fusão, verifica-se que no primeiro há maior concentração de núcleos e, conseqüentemente, mais cristalitos se formam ao mesmo tempo e um cristalito em formação encontrará as fronteiras de outros cristalitos mais rapidamente, resultando em esferulitos menores (8, 9).

Existem alguns modelos para a compreensão da formação de cristais em polímeros, entretanto o que melhor explica o aparecimento de esferulitos propõe a formação de cristais lamelares (lamelas) de dimensões aproximadas de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 0,01\ \mu\text{m}$, como forma de explicar os resultados experimentais (8, 9). Esses cristais lamelares são formados por cadeias poliméricas que atravessariam a menor dimensão das lamelas (espessura) em um caminho de ida e volta. Cada cadeia polimérica não fica restrita a participação em apenas uma lamela e muitas vezes participa de mais de uma dessas (Figura 1a). As cadeias poliméricas que participam da estrutura de mais de uma lamela são chamadas de moléculas de ligação. Essas moléculas e ainda as porções de entrada e saída das moléculas das lamelas são consideradas defeitos da estrutura cristalina e representam partes amorfas desses materiais. Tal fato salienta e comprova resultados experimentais que mostram ser impossível a produção de materiais poliméricos 100% cristalinos.

As lamelas, por sua vez, se distribuem de forma radial em entidades maiores que são justamente os esferulitos (Figura 1b). A presença dessas estruturas com dimensões micrométricas é suficiente para espalhar a luz visível.

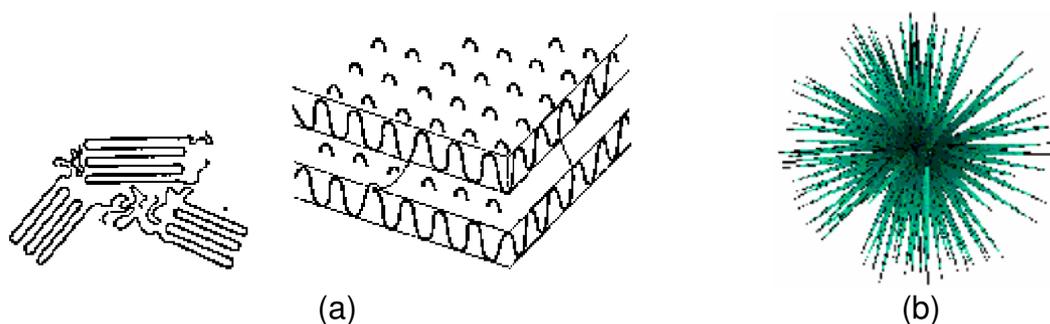


Figura 1 - Modelo de cristalização por lamelas

3.3. Degradação de polímeros

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores responsáveis pela perda de suas propriedades físicas. Ocorre geralmente cisão da cadeia polimérica e quebra do retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente pelo menor empacotamento das cadeias ⁽¹⁰⁾.

Existem vários mecanismos de degradação: degradação por macroorganismos, fotodegradação, degradação química, degradação abiótica, degradação térmica e degradação biológica (biodegradação). Para esse trabalho, são de interesse, a degradação térmica e a biodegradação.

3.3.1. Degradação térmica

A degradação térmica é um mecanismo onde é cedido ao sistema energia térmica suficiente para a cisão das cadeias do polímero. Para o PHB o mecanismo de degradação (figura 2) é um processo baseado na cisão randômica de cadeia a partir do grupo éster, envolvendo um anel de seis membros como estado de transição. Esse mecanismo foi evidenciado através da análise estatística da variação da massa molar de PHB na degradação térmica, indicando cisões cineticamente favoráveis próximas aos fins das macromoléculas ⁽¹¹⁾. Os grupos oligômeros resultantes do início dessa degradação têm suas cadeias finalizadas em grupos carboxílicos ou vinílicos (crotonoatos). À temperatura de 190⁰C ou maiores, a degradação procede rapidamente para esse polímero ⁽¹²⁾. Com a evolução da

degradação a partir do aumento de temperatura, o polímero chega a ser volatizado (250 a 300°C) e os principais produtos são dímeros, trímeros e ácido crotonico, resultante da cisão nas pontas da cadeia ⁽¹³⁾.

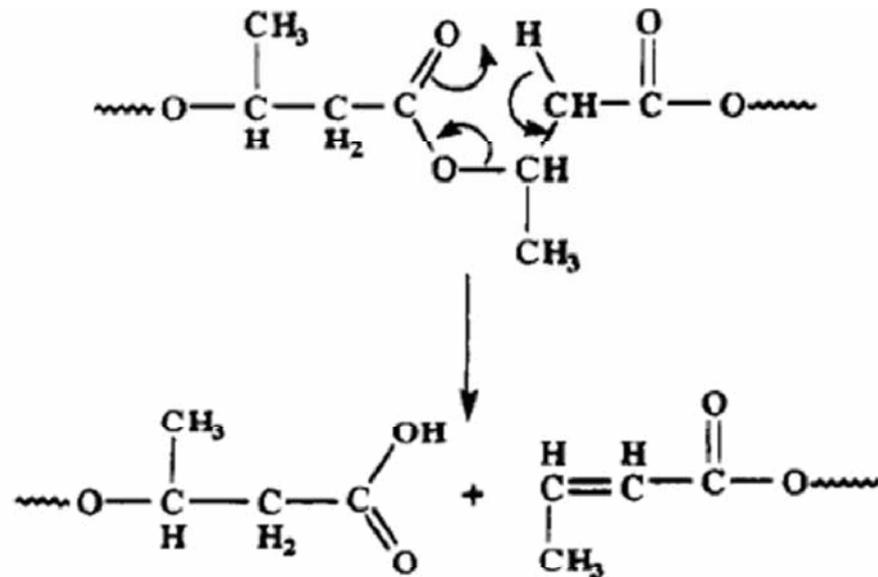


Figura 2 - Processo de degradação térmica do PHB

3.3.2. Biodegradação

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microorganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados ⁽¹⁴⁾. Pode ser ocasionada pela ação de bactérias, fungos, ou a combinação de ambos.

A biodegradação de polímeros ocorre, basicamente por dois mecanismos distintos: hidrólise biológica e oxidação biológica ⁽³⁾.

Flemming ⁽¹⁵⁾, que prefere o termo biodeterioração ao invés de biodegradação, considera que esta é ocasionada por microorganismos que colonizam sua superfície, formando biofilmes, que consistem de microorganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros excretados por eles que, em contato com os polímeros, causam mudanças estruturais e/ou morfológicas. A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica ⁽¹⁶⁾. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e uma certa flexibilidade conformacional, são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero ⁽¹⁷⁾.

Existem alguns métodos para a avaliação da biodegração de polímeros em ambientes simulados. Dentre os quais podemos citar: respirometria, teste de Sturm e perda de massa.

Na respirometria o objetivo é a medição da quantidade de oxigênio consumido por bactérias aeróbias, ou seja, a medição manométrica do consumo de oxigênio (O_2) por uma inoculação de microorganismos numa base inorgânica, colocados num frasco fechado que também contém a fonte de carbono (polímero). Uma outra análise é realizada somente com a inoculação e o meio inorgânico basal. A diferença do consumo de O_2 é o que demonstra a degradação do polímero ⁽¹⁸⁾.

Já para o método de Sturm é feito o monitoramento da medição da produção de CO_2 (dióxido de carbono), o qual é um importante parâmetro na biodegradação de um polímero ⁽¹⁸⁾.

O ensaio por perda de massa consiste em determinar o grau e a taxa de biodegradação por materiais plásticos em exposição a solos simulados e controlados, enzimas, *pool* de microorganismos, sob condições laboratoriais, pela perda de massa da amostra submetida ao ensaio ⁽¹⁸⁾.

Pode-se associar a esses testes, ensaios comuns de caracterização de materiais para avaliar a efetividade da biodegradação em relação às mudanças relativas às suas propriedades. Ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) podem revelar a minimização da taxa de cristalinidade em relação ao tempo de exposição a esses ambientes bioativos. O ensaio de tensão-deformação pode indicar queda nas propriedades mecânicas. Ensaios de microscopia podem indicar aumento de falhas em filmes.

3.4. Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são aqueles que em ambiente biologicamente ativo são degradados. Esses polímeros mostram-se uma alternativa para o problema de acúmulo de resíduos ao meio, além de muitos dos quais serem oriundos de fontes renováveis.

Os Poli(hidroxialcanoatos) (PHA's) são uma família de polímeros naturais que compreendem ésteres alifáticos produzidos dentro de bactérias como material de reserva intracelular ⁽¹⁹⁾. Esse material de reserva é equivalente ao glicogênio contido

no citoplasma de nossas células, prontos a serem convertidos em glicose quando há consumo energético.

São pertencentes a essa família o poli(β -hidroxibutirato) (PHB), o poli(β -hidroxivalerato) (PHV) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V), sendo este último conhecido comercialmente como Biopol⁽³⁾.

O processo de biodegradação de poliésteres envolve essencialmente mecanismo de hidrólise, ativados por enzimas chamadas hidrolases. A hidrólise de ésteres é bem conhecida na química orgânica como mostrado na equação 1⁽¹⁸⁾.



3.4.1. O Polihidroxibutirato (PHB)

O Polihidroxibutirato (PHB) é um polímero termoplástico altamente biodegradável e biocompatível, da classe dos polihidroxialcanoatos (PHA's) que podem ser produzidos por bactérias em biorreatores a partir de carboidratos⁽²⁰⁾. Sua estrutura cristalina é uma hélice compactada orientada para a direita, onde duas unidades monoméricas completam o giro da hélice^(21, 22, 23) (figura 3). As forças básicas deste modelo conformacional são principalmente as interações de Van der Waals entre o oxigênio das carbonilas e os grupos metila. Devido à estereorregularidade do PHB, o material é altamente cristalino e opticamente ativo, com o carbono quiral sempre na configuração absoluta R, sendo assim 100% isotático, quando se trata do PHB biologicamente produzido⁽²²⁾. Sua massa molar varia amplamente, de 10.000 a 3.000.000 g/mol, dependendo do microorganismo, da fonte de carbono e das condições de purificação do polímero^(24, 25).

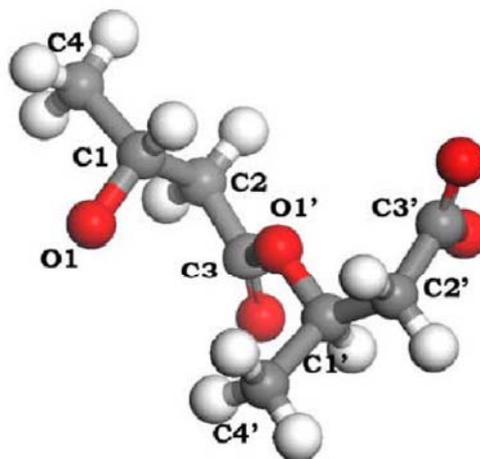


Figura 3 - Estrutura molecular do PHB⁽²³⁾

O PHB foi descoberto no *Bacillus megaterium* em 1926 pelo cientista francês Maurice Lemoigne ⁽²⁶⁾. Ele observou grãos insolúveis inclusos no fluido citoplasmático de cultura de *Bacillus megaterium*, comuns para o caso de lipídeos, sendo demonstrado por várias caracterizações se tratar de um poliéster com uma fórmula química (C₄H₆O₂), conforme mostrado na figura 4 ⁽²¹⁾.

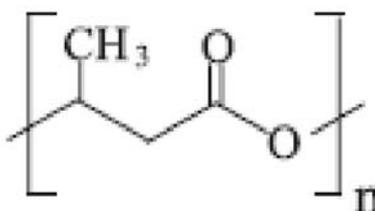


Figura 4 - Fórmula estrutural do Polihidroxibutirato - PHB

Porém o estudo das suas propriedades só foi detalhado a partir da década de 50 e em 1982 a *Imperial Chemical Industries* desenvolveu um processo para a produção industrial utilizando a bactéria *Alcaligenes eutrophus* crescida em glicose.

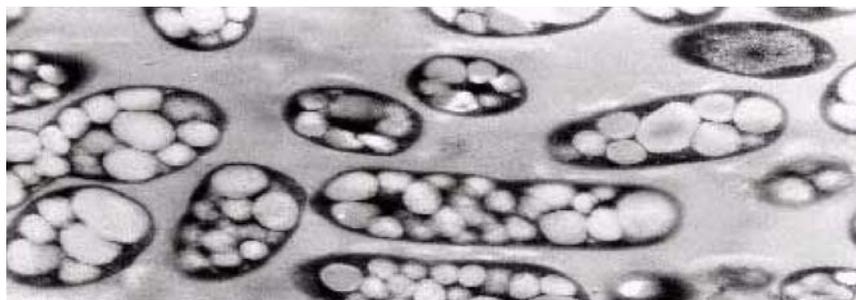


Figura 5 - Foto do polímero PHB no interior da bactéria *Alcaligenes eutrophus*. (Preparação e fotomicrografia eletrônica realizada por Rita de Cássia Paro Alli, Agrupamento de Biotecnologia, DQ, IPT) ⁽²⁷⁾.

Em meados da década de 90, teve início no Brasil o desenvolvimento de tecnologia para a produção de plásticos biodegradáveis e biocompatíveis, empregando matéria-prima renovável pela agricultura, em especial derivados da cana-de-açúcar, a partir de um projeto cooperativo desenvolvido pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), Copersucar e Universidade de São Paulo ⁽²⁷⁾. Essa parceria teve como objetivo encontrar novos ramos de mercado para a indústria sucroalcooleira e resultou na PHB industrial, instalada em Serrana-SP, que produz cerca de 60 toneladas por ano do polímero PHB (dado do ano 2000) e exporta para Estados Unidos, Japão e Alemanha, este último, possui leis federais que pretendem substituir 60% dos plásticos convencionais por materiais biodegradáveis até o ano de 2060. O valor médio do PHB produzido no Brasil é de US\$ 5 dólares o kg, a partir da cana-de-açúcar, enquanto os concorrentes extraídos de outros produtos como, por exemplo, a batata e a beterraba são vendidas ao preço de US\$ 14 dólares o kg. Essa diferença de custos faz com que a PHB Industrial exporte quase que 100% de sua produção ⁽¹⁹⁾.

O PHB pode ser sintetizado quimicamente, porém a melhor alternativa econômica de síntese é através da produção biotecnológica, empregando os insumos da cana-de-açúcar. O processo de produção consiste basicamente em duas etapas: uma fermentativa e outra que consiste em extrair e purificar o plástico acumulado no interior das células dos microorganismos. A etapa fermentativa inicia-se com o cultivo de bactérias, dentre as quais se destaca a *Burkholderia sacchari* em biorreatores empregando açúcares (sacarose, glicose, etc.) como matéria-prima, esses microorganismos alimentam-se desse açúcar transformando-os em grânulos intracelulares que são, na verdade, o polímero. Dessa forma, o polímero PHB funciona para as bactérias como uma reserva energética semelhante à gordura para os mamíferos. Posteriormente, faz-se a extração e a purificação do PHB acumulado dentro das bactérias. Com um solvente adequado, promove-se a quebra da parede celular dos microorganismos e a liberação dos grânulos do biopolímero que depois são levados para secagem. Para cada 3 kg de açúcar consumidos pelas bactérias, é gerado 1 kg de plástico. Desse modo, a produção do polímero torna-se economicamente mais viável com a unidade de produção funcionando junto com uma usina sucroalcooleira que fornece todos os insumos necessários como, o açúcar, o solvente a base de etanol e a energia elétrica gerada através do bagaço

da cana-de-açúcar ⁽¹⁹⁾. O diagrama esquemático do processo de produção do PHB é apresentado na figura 6.

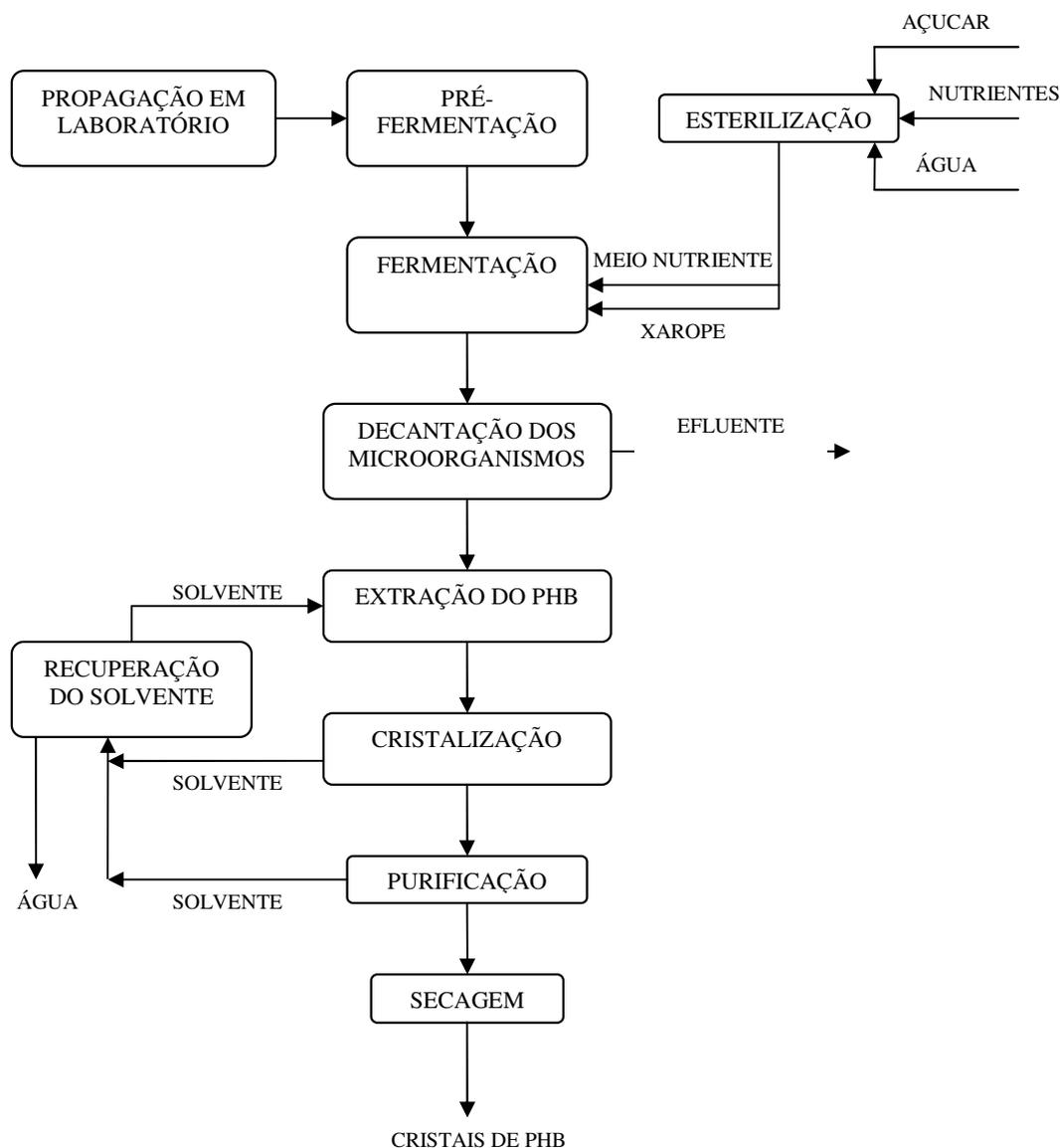


Figura 6 - Diagrama esquemático do processo de produção do PHB (NONATO e ROSSEL, 1999) ^(19,21)

O PHB possui propriedades semelhantes aos plásticos convencionais como o poliprolileno-PP, é resistente à água (insolúvel e impermeável), tem boa estabilidade à radiação ultravioleta, porém, devido sua alta cristalinidade, comumente com baixa taxa de nucleação durante a cinética de cristalização (formação de esferulitos grandes) ⁽²⁴⁾, apresenta baixa resistência à tração, o que o limita em certas utilizações ⁽²⁸⁾.

Tabela 1: Comparação entre as propriedades do PP e PHB ^(21, 28)

PROPRIEDADES	PP	PHB
Ponto de Fusão cristalino (°C)	176	178
Cristalinidade (%)	70	80
Transição Vítreia Tg (°C)	-10	5-10
Densidade (g/cm ³)	0,905	1,25
Tensão de Ruptura (MPa)	38	40
Deformação de Ruptura (%)	400	6

Sua utilização como matéria-prima pode ser bem ampla, principalmente se considerarmos suas características de biodegradabilidade (degrada de 6 a 12 meses em ambiente biologicamente ativo, contra 40 a 200 anos dos polímeros sintetizados a partir do petróleo), como na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, alimentos, cosméticos e farmacêuticos, vasos para mudas e produtos injetados, como brinquedos e material escolar. Além disso, por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médico-farmacêutica, na fabricação de fios de sutura e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea ⁽²⁷⁾.

3.5. Blendas poliméricas

A grande fase de descoberta de monômeros para a obtenção de novos polímeros passou, deixando como uma alternativa a obtenção de novos materiais poliméricos, a blendagem.

As blendas poliméricas constituem-se na mistura de pelo menos dois polímeros, sem que haja qualquer reação química significativa entre eles ⁽²⁹⁾.

A obtenção de blendas implica em um método mais simples e economicamente viável para a obtenção de materiais com propriedades dimensionadas, o que possibilita não apenas a combinação das propriedades dos componentes puros, mas também o surgimento de novas propriedades ⁽³⁰⁾.

O interesse nessa forma de obtenção de materiais surge das deficiências de certas propriedades de determinados polímeros: o poli(metacrilato de metila) (PMMA), o poli(etileno) (PE) e as resinas epóxi são extremamente quebradiços, o que acarreta num problema em sua utilização. A solução dessa questão foi obtida com o desenvolvimento de blendas constituídas por uma fina dispersão de um

elastômero na matriz quebradiça. Nesses materiais, a fase elastomérica impede a sua quebra, uma vez que a energia que causaria fraturas é absorvida e convertida em energia térmica pelo elemento elastomérico ⁽³¹⁾.

Blendas podem ser preparadas de três maneiras diferentes:

- A partir de soluções em solventes comuns (*casting*);
- Pela mistura mecânica no estado fundido;
- Pela polimerização de um componente na presença de outro.

O segundo método é o mais utilizado industrialmente pela produção em grande escala, garantida pelo uso de misturadores e extrusoras. O primeiro método é o mais viável para a obtenção de filmes finos para aplicações específicas.

3.5.1. Miscibilidade e compatibilidade

Miscibilidade é um termo que está ligado à capacidade dos constituintes da blenda se misturarem em nível molecular, ou seja, está relacionado à solubilidade ^(30, 32, 33). Assim, polímeros serem miscíveis significa que eles se dissolvem mutuamente. O fato de serem miscíveis ou não, referem-se a um estado termodinâmico. Portanto, para qualquer sistema multicomponente a propriedade mais importante é a miscibilidade, já que todas as outras propriedades dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas ^(30, 32,33).

A miscibilidade de uma mistura é influenciada por vários fatores como temperatura, pressão, composição, etc. Misturas de substâncias de baixa massa molar que são heterogêneas à temperatura ambiente, apresentam a tendência a se tornarem homogêneas com o aumento da temperatura. Já misturas envolvendo macromoléculas que são homogêneas à temperatura ambiente, quando aquecidas tendem a separar fases. Dependendo das condições de aquecimento e da temperatura máxima atingida, o mecanismo de separação de fases pode ser diferente: espinodal ou binodal. A separação de fases através destes dois mecanismos origina materiais com diferentes morfologias. O mecanismo binodal em seus primeiros estágios origina a morfologia em que uma das fases descontínua está dispersa em uma fase contínua. Já através do mecanismo espinodal a morfologia resultante é a de duas fases contínuas. A morfologia por sua vez exerce forte influência sobre as propriedades do material ⁽³⁰⁾.

Existem algumas maneiras para o estudo da miscibilidade, podendo esse ser dividido em três grupos: métodos relativos ao equilíbrio de fases, ao de medidas dos coeficientes de interação entre as espécies componentes e testes indiretos ⁽¹⁰⁾. Esse trabalho propõe o uso de métodos indiretos.

Os métodos indiretos são aqueles que não fornecem a composição binodal/espínodal, nem o valor numérico do parâmetro de interação, portanto existe uma simplicidade maior para o seu uso.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero é a menor temperatura na qual as cadeias possuem energia suficiente para ter movimentos vibracionais e rotacionais e constitui num método indireto simples de averiguação da miscibilidade ⁽³²⁾. Se uma blenda for miscível ela deve apresentar uma única T_g em uma temperatura intermediária às T_g s dos polímeros constituintes. Se ela apresentar as T_g s características de cada polímero puro, elas devem ser imiscíveis. E se elas apresentarem todas as T_g s, mas deslocadas intermediariamente às posições originais dos polímeros puros, devem ser parcialmente miscíveis.

Além da temperatura de transição vítrea que pode ser determinada por técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ou análise termomecânica (DMTA ou DMA), existem outros métodos indiretos para a determinação da miscibilidade que podem ser utilizados, como a ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de microscopia.

Embora o estudo da miscibilidade seja importante, do ponto de vista tecnológico, o termo empregado normalmente é compatibilidade, que está relacionado às propriedades que se deseja alcançar com uma determinada mistura ⁽³²⁾. Uma blenda miscível, em geral apresenta compatibilidade, entretanto, quando ela é imiscível ela pode apresentar ou não compatibilidade. Assim o interesse normalmente é a obtenção de uma blenda compatível.

3.6. Materiais com PHB

Nos últimos anos desenfreou-se um grande número de trabalhos publicados usando polímeros biodegradáveis. Dentre os quais, os PHA's e grande destaque para o PHB, têm sido visados com o objetivo de aperfeiçoamento de suas propriedades mecânicas e térmicas com a incorporação de outros polímeros. Muitas

blendas de PHB com outros materiais foram preparadas por solução em clorofórmio, tais como blendas com Poli(3-hidroxiocetanoato) ⁽³⁴⁾ e com elastômeros de epícloridrina ⁽³⁵⁾, outras, em menor número, com processamento por mistura mecânica, como o caso de blendas com polietileno preparadas por extrusão, a maior parte apresentando imiscibilidade. A inserção de plastificantes ao PHB como glicerol e ATBC (acetil tributil citrato), mostraram uma ação pró-degradante, ou seja, de antecipação da degradação a temperaturas mais baixas ^(12, 36). E alguns aditivos, como o caso do PLA (poli (ácido láctico)), ocasionaram o melhoramento das propriedades mecânicas ⁽³⁷⁾. Copolímeros multiblocos de PHB com poli(etileno glicol), mostraram uma perda de massa menor do que o PHB puro em testes de biodegradação por perda de massa em solo compostado ⁽³⁸⁾.

3.7. Borracha natural

A borracha natural é um biopolímero que é sintetizado por mais de 2000 espécies de plantas, a maioria pertencente à família *Euphorbiaceae* ou *Compositaceae*, e por alguns fungos ⁽³⁹⁾. O gênero *Hevea* é um membro da família *Euphorbiaceae* que compreende outros gêneros importantes de culturas tropicais, tais como: *Ricinus* (mamona) e *Manihot* (mandioca). Sua classificação atual conduz a 11 espécies, sendo o destaque a *Hevea brasiliensis*, que apresenta maior capacidade produtiva e variabilidade genética para resistência a doenças ^(40, 41, 42). A *Hevea brasiliensis* (seringueira), originária da região amazônica, fornece aproximadamente 99% da produção mundial de borracha natural, que representa o polímero mais importante produzido por plantas, sendo possuidora de elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes e impermeabilidade para líquidos e gases ^(40, 41, 42).

A borracha natural tem sido produzida comercialmente desde o início do século passado pelo cultivo e punção de árvores *Hevea brasiliensis* em nível de vários milhões de toneladas por ano. O polímero natural sintetizado pelas espécies de *Hevea* tem um alto peso molecular, de aproximadamente 10^6 g/mol. É composto de 3 unidades de *trans*-isopreno em um fim da molécula seguidas por várias centenas para alguns milhares de unidades de *cis*-isopreno. As propriedades da borracha natural permanecem superiores às da borracha sintética, sendo ainda

necessária como um material básico para pneus, luvas de látex, preservativos, selos, e muitas outras coisas ⁽³⁹⁾.

O material extraído das árvores é uma dispersão coloidal constituída de substâncias não borrachosas e partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa (soro). Esse conjunto é chamado de látex e encontra-se na casca das árvores, podendo ser extraído por meio de cortes sucessivos de finas fatias de casca, processo denominado de sangria. Quanto mais intensa a extração, maior a produção pela planta.



Figura 7 - Processo de extração do látex: sangria

O látex recém coletado tem pH na faixa de 6,0 a 7,0, densidade entre 0,975 a 0,980 g/cm³ e viscosidade variável. Sua composição média está indicada na tabela 2 ⁽⁴¹⁾.

Tabela 2: Composição média do látex recém coletado ⁽⁴¹⁾

<i>Constituinte</i>	<i>% em massa no látex</i>
Borracha	25-45
Proteína	1-1,8
Carboidratos	1-2
Lipídeos neutros	0,4-1,1
Lipídeos polares	0,5-0,6
Inorgânicos	0,4-0,6
Aminoácidos, aminas, etc.	0,4
Água	49-71

Depois de coletado o látex pode ser concentrado, tanto por razões de aplicações industriais, como por economia no transporte. Os processos de concentração conhecidos e que ainda estão em utilização são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Processos de concentração do látex ⁽⁴³⁾

<i>Processo</i>	<i>Agentes</i>
Evaporação	Sabões e Álcalis
Cremagem	Força Gravitacional
Eletrodecantação	Potencial Elétrico
Centrifugação	Força Centrífuga

Dentre esses processos a centrifugação é o mais utilizado para concentrar látex natural, chegando a representar 90% de todo o látex concentrado utilizado industrialmente, por tratar-se de um processo contínuo e muito econômico. O método utilizado neste processo utiliza a força centrífuga, obtida com alta rotação. Na centrífuga laval, que é o modelo mais utilizado, o látex é introduzido em um cilindro giratório, sendo submetido a uma velocidade de rotação que excede 10000 rpm. A maior parte das substâncias citadas na tabela 2 são facilmente extraídas neste processo, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero ⁽⁴⁴⁾.

O teor de borracha seca do látex proveniente da seringueira está entre 30 e 40% e depende de diversos fatores como: clone, estação do ano, solo etc. ⁽⁴⁵⁾. A borracha natural extraída do látex da seringueira é um polímero linear composto de cadeias cis-1,4-poli-isopreno de alto peso molecular com insaturações nas ligações C=C dos carbonos 2 e 3 da unidade isoprênica ⁽⁴⁶⁾ como mostra a figura 8.

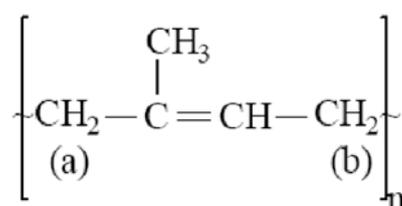


Figura 8 - Cis-1,4-poli-isopreno

As etapas do mecanismo de formação do poli-isopreno na planta foram propostas por Rippel et al ⁽⁴¹⁾ e estão descritas na figura 9.

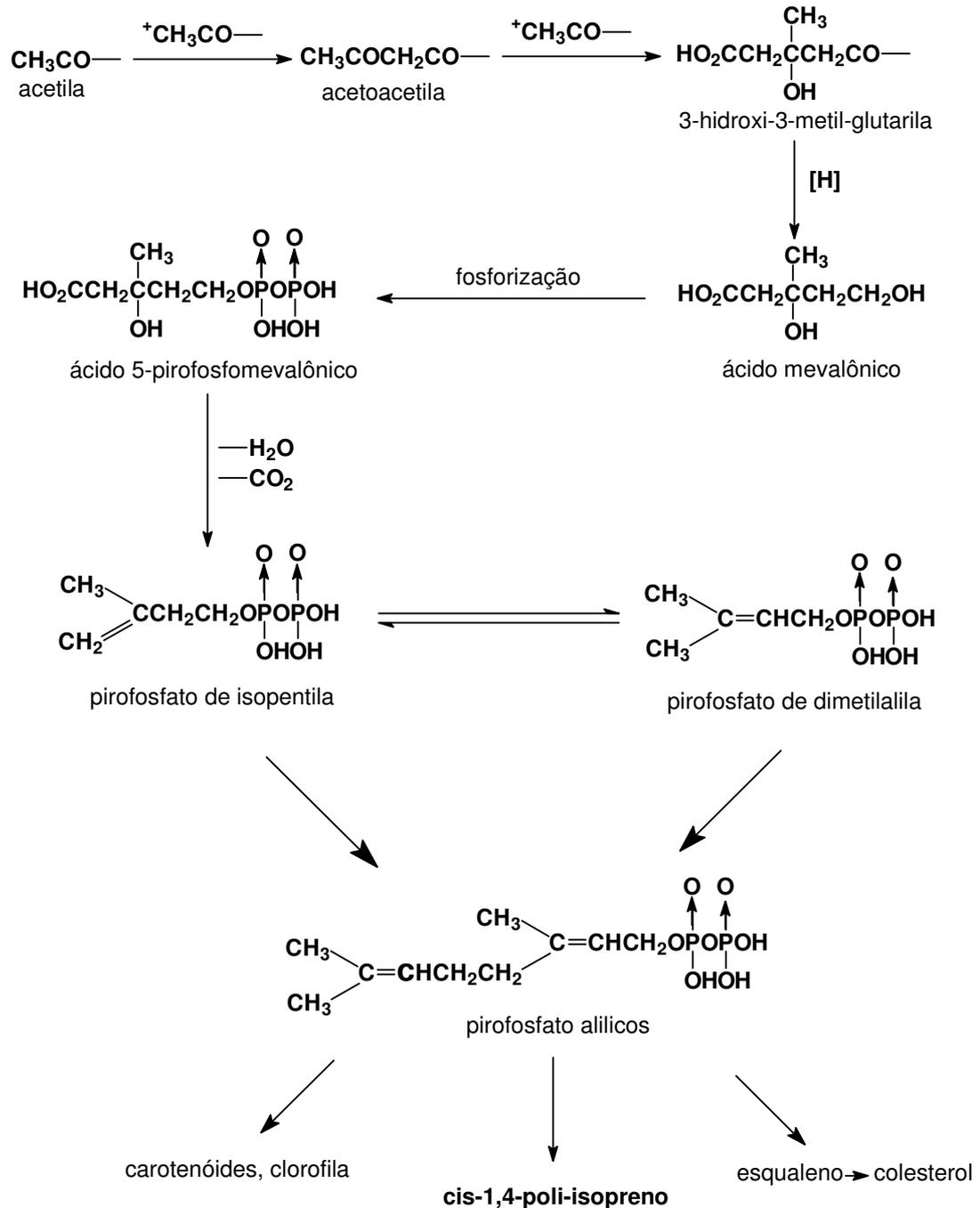


Figura 9 - Principais etapas da biossíntese da borracha natural⁽⁴¹⁾

O ânion acetato é o precursor mais simples dos poli-isoprenos naturais, sendo utilizado na forma de um complexo acetil-coenzima. Três grupos acetila combinam para formar um grupo 3-hidroxi-3-metilglutaril via um grupo acetoacetila como intermediário. Em seguida uma etapa de redução leva à formação de ácido mevalônico e este é então fosforilado a ácido 5-pirofosfomevalônico. A desidratação e a descarboxilação desta molécula leva a formação do pirofosfato de isopentila (2-metil-1-butenil-4-pirofosfato) que é tautomérico com o pirofosfato de dimetilalila (2-

metil-2-butenil-4-pirofosfato). O poli-isopreno é então formado por polimerização por condensação do pirofosfato de isopentila com eliminação de grupos pirofosfatos e o pirofosfato de dimetilalila funciona provavelmente como iniciador da polimerização (41).

A polimerização da borracha é catalisada por enzimas no plasma por reações bioquímicas (40).

3.8. Tensão- deformação: Estudo de propriedades mecânicas

Uma propriedade importante no estudo de materiais é a resistência mecânica dos mesmos, já que normalmente eles estão sujeitos a forças ou cargas. Grande quantidade de materiais poliméricos (plásticos) é utilizada pelas suas propriedades mecânicas satisfatórias e seu baixo ponto de fusão para o fácil processamento e uso como matriz de materiais quebradiços, como cerâmicas. Entretanto, polímeros diferentes exibem as mais distintas características mecânicas (5).

Ensaio de tensão-deformação avaliam propriedades mecânicas dos materiais. Um dos ensaios mais comuns de tensão-deformação é executado sob tração. Uma amostra é deformada, geralmente até sua fratura, mediante a uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova (47). À medida que o corpo vai sendo esticado, há um “estrangulamento” em sua área transversal (formação de pescoço) (fig. 10).

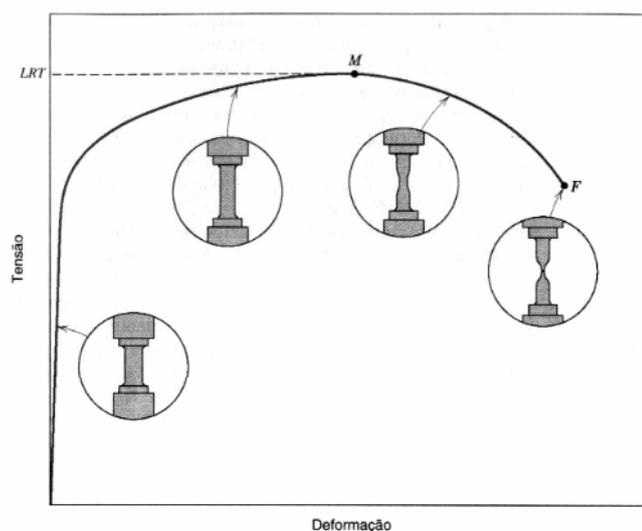


Figura 10 - Tensão-deformação: Comportamento da curva e de formação de pescoço (47)

O ensaio de tração é registrado em um computador na forma de carga ou força em função do alongamento. Essas características de carga deformação são

dependentes do tamanho da amostra. Assim para minimizar esses fatores geométricos, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com seus respectivos parâmetros de tensão de engenharia (doravante chamada somente por tensão) e deformação de engenharia (doravante denominada apenas deformação)⁽⁴⁷⁾. A tensão de engenharia é definida pela relação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Eq.(2)}$$

onde F é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à seção reta da amostra e A_0 representa a área da seção reta original, antes da aplicação de qualquer carga.

A deformação é definida de acordo com a expressão:

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Eq.(3)}$$

onde l_0 é o comprimento original antes de qualquer carga ser aplicada, e l_i é o comprimento instantâneo. Δl é o alongamento da deformação.

Para um grande número de materiais quando sobre baixa tensão existe um regime elástico, ou seja, que segue a lei de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Eq.(4)}$$

onde a constante de proporcionalidade E é o módulo de Elasticidade ou módulo de Young.

A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é liberada a peça retorna à sua forma original.

Entretanto, para grande parte dos materiais o regime elástico permanece apenas para deformações pequenas. À medida que o material é deformado além deste ponto, a tensão não é mais proporcional à deformação, ocorrendo então uma deformação permanente e não recuperável, ou deformação plástica.

No início da fase plástica ocorre um fenômeno chamado escoamento. O escoamento caracteriza-se por uma deformação permanente do material sem que haja aumento de carga, mas com o aumento da velocidade de deformação. Durante o escoamento a carga oscila entre valores muito próximos uns dos outros.

A tensão de escoamento σ_e é a habilidade do material resistir a uma deformação plástica e caracteriza o início da deformação plástica. Em alguns

materiais, como na figura 11a não observa-se nitidamente o fenômeno de escoamento, a tensão de escoamento corresponde à tensão necessária para promover uma deformação permanente de 0,2% . Em outros materiais (figura 11b) o limite de escoamento é bem definido (o material escoou e deforma-se plasticamente sem praticamente aumento da tensão). Neste caso, geralmente a tensão de escoamento corresponde à tensão máxima verificada durante a fase de escoamento (47).

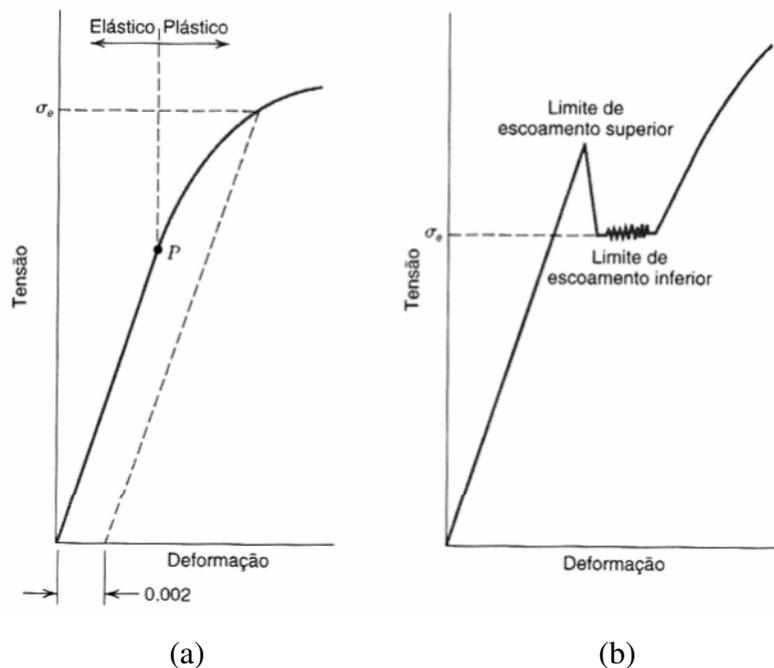


Figura 11 - Comportamento de escoamento (47)

Além desses parâmetros, pode-se definir também a tensão máxima suportada pelo material σ_m , onde o material tem sua máxima carga suportada e deformação máxima ϵ_{max} , que é aquela em que há o rompimento do material.

Materiais que permitam grandes deformações plásticas antes da ruptura têm um comportamento dúctil (47). Em contrapartida, materiais que fraturam após uma pequena deformação plástica têm um comportamento frágil (47).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. PHB

O polímero PHB foi fornecido pela PHB Industrial na forma de pó, sintetizado através de produção biotecnológica, empregando os insumos da cana-de-açúcar.

4.1.2. Borracha natural

O látex utilizado neste trabalho foi coletado de diferentes árvores de Seringueira (*Hevea brasiliensis*) clone RRIM – 600, localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP), através do processo de sangria e armazenado a uma temperatura de aproximadamente 5°C. O látex foi purificado através do processo de centrifugação a 12.500 rpm por 20 min. a 4°C antes de ser utilizado para confecções das amostras.



Figura 12 - Seringueiras (*Hevea brasiliensis*) localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP)

4.2. Obtenção das blendas

Foram preparadas amostras de filmes de PHB puro e PHB com borracha natural (BN) nas proporções em massa 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50 (PHB/BN) por dois métodos diferentes.

O primeiro método consistiu em misturar o látex purificado com o PHB em pó nas proporções desejadas. A mistura foi então levada à estufa a 60⁰C por 12 horas e os filmes foram obtidos através da prensagem da mistura seca a 180⁰C, por aproximadamente um minuto. Imediatamente após a prensagem os filmes foram rapidamente resfriados mergulhando-os em água contendo gelo para evitar a cristalização do material. Esse método está indicado na figura 13.

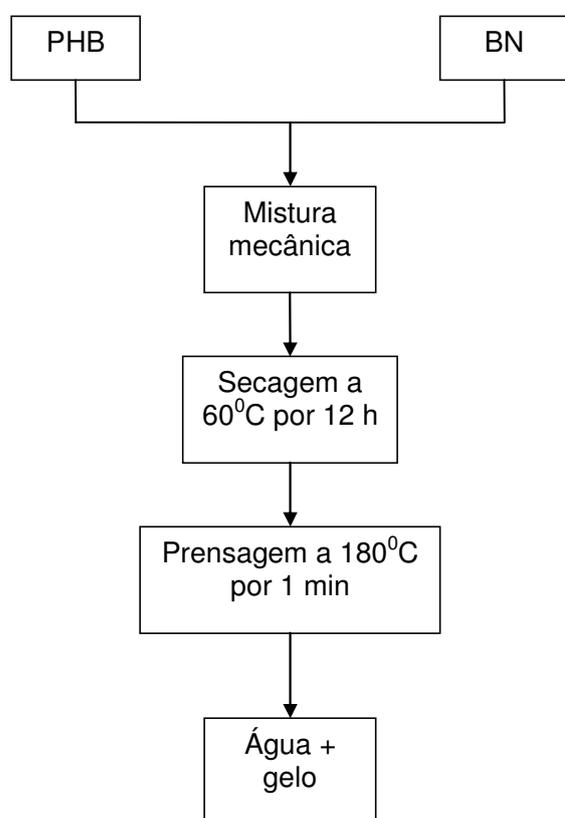


Figura 13 - Diagrama do método de preparação por prensagem

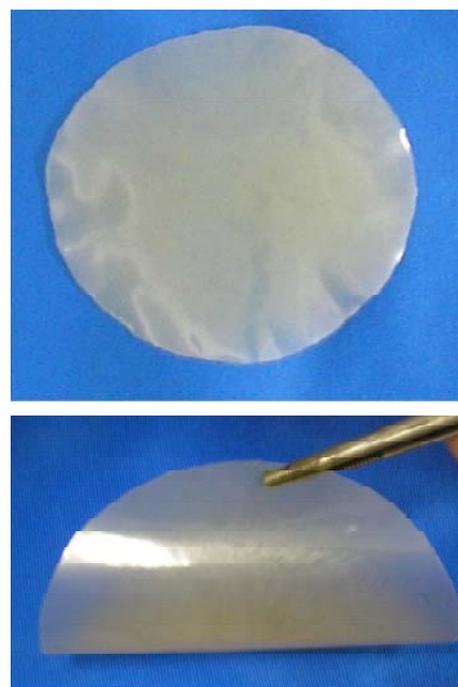


Figura 14 - Filmes de blendas de PHB/BN 80/20 preparadas por prensagem

No segundo método, os filmes foram obtidos por “*casting*”. Neste caso, o PHB foi dissolvido em clorofórmio e depois misturado com o látex centrifugado,

também dissolvido em clorofórmio nas proporções desejadas, e as soluções finais foram então derramadas sobre lâminas de vidro e o solvente evaporado a 60⁰C por aproximadamente 4 horas. Após esse período os filmes foram destacados do substrato. O método está indicado na figura 15.

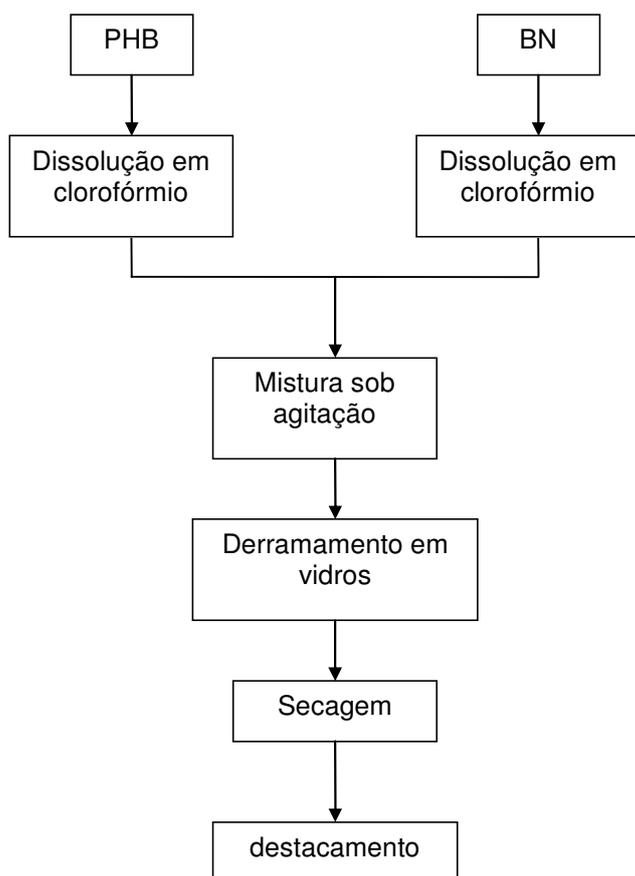


Figura 15 - Diagrama do método de preparação por *casting*

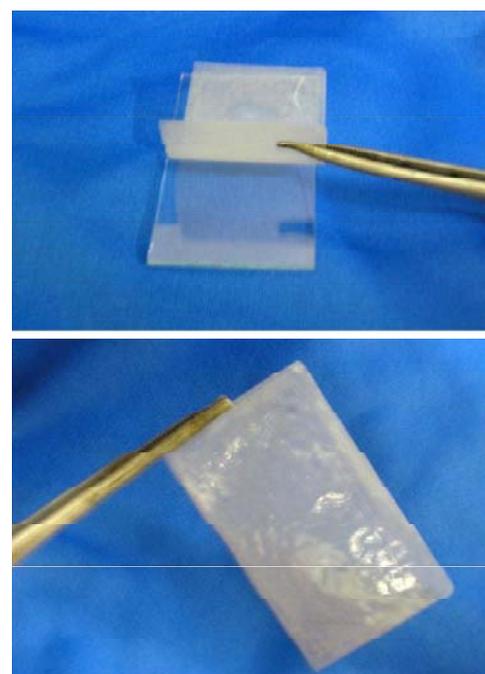


Figura 16 - Filmes de blendas de PHB/BN 80/20 preparadas por *casting*

Para controle da quantidade de borracha no látex para confecção dos filmes, uma massa de látex centrifugado conhecida foi colocada na estufa a 60⁰C, para secagem, até que sua massa não sofresse mais variação. A razão entre as massas foi considerada como conteúdo de borracha.

Embora tenhamos obtido os filmes pelos dois métodos, o nosso trabalho tem como foco o método por prensagem a quente, já que este apresenta um custo menor por não usar solventes, além do fato do solvente em questão ser derivado de petróleo, o que queremos evitar por se tratar de um material de fonte não renovável. Assim, a obtenção de filmes por “*casting*”, para o nosso caso, tem o intuito maior de promover comparações de algumas propriedades em relação aos filmes obtidos por

prensagem. Assim alguns testes, como o de degradação térmica e biodegradação, restringem-se ao PHB processado por prensagem.

4.3. Métodos

4.3.1. Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento da TA Instrument modelo MDSC 292 com calibração de temperatura utilizando safira como referência. O material foi colocado em cadinhos de alumínio, com massa aproximada de 10,0mg.

4.3.1.1. Análise térmica geral

Foi promovido primeiramente um aquecimento de -80°C a 190°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de uma isoterma de dois minutos, um resfriamento a -80°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e finalmente um novo aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 220°C .

4.3.1.2. Cristalização

Promoveu-se um rápido aquecimento ao PHB e PHB/BN 80/20 preparados por prensagem, da ambiente até a temperatura de isoterma, onde se manteve por 3 horas. Logo após, aqueceu-se o sistema até 220°C . As temperaturas de isoterma utilizadas foram na faixa de 40 a 110°C . A entalpia de fusão cristalina foi utilizada como parâmetro par encontrar os valores de grau de cristalização. Todos os valores obtidos foram normalizados através da relação:

$$\chi^c = f \frac{\Delta H_m}{\Delta H_t} \times 100\% \quad \text{Eq.(5)}$$

onde f é a fração da massa de PHB, ΔH_m é o valor da entalpia de fusão obtida e ΔH_t o valor teórico da entalpia de fusão para o PHB 100% cristalino, sendo seu valor 146J/g ⁽⁴⁸⁾.

4.3.1.3. Degradação isotérmica

As investigações foram executadas para as amostras de PHB em pó (PHB não processado), e processados por prensagem: PHB em filme (PHB processado), blendas de PHB com borracha natural nas proporções 80/20 e 50/50 sob as seguintes condições:

- a. *O efeito da temperatura de recozimento:* as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a várias temperaturas de recozimento (de 170 a 200⁰C) rapidamente, e então mantidas a essa temperatura de recozimento por 10 min, em seguida resfriadas a 50⁰C a 20⁰C/min. Um novo aquecimento foi promovido de 50 a 250⁰C a uma taxa de 10⁰C/min e esse foi então registrado.
- b. *O efeito do tempo de recozimento:* a temperatura de recozimento de 190⁰C foi escolhida. As condições de aquecimento e resfriamento remanesceram as mesmas como descrito em (a), apenas o tempo de recozimento foi variado (0, 5, 10, 20 e 40 min). A segunda varredura de aquecimento de 50 a 250⁰C a uma taxa de 10⁰C/min foi registrada.
- c. *O efeito da taxa de resfriamento:* as amostras foram aquecidas de 50 a 200⁰C rapidamente e recozidas por 10 min. As amostras foram resfriadas em diferentes taxas de resfriamento (20, 10 e 5⁰C/min) para 50^o C. Novamente a segunda varredura de aquecimento de 50 a 250⁰C a uma taxa de 10⁰C/min foi registrada.

4.3.2. Difractometria de Raio-X (DRX)

A difração de Raio-X foi realizada em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda de 0,1542 nm, a uma taxa de 0,5^o/min, na faixa de 10 a 32^o, à temperatura ambiente.

4.3.3. Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica foi realizada em um microscópio óptico binocular *Carl Zeiss Jena* – equipamento da empresa *Jenaval* por transmissão.

4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados em um equipamento da NETZSCH, modelo TG 209 em uma taxa de aquecimento de 10⁰C/min, na faixa de temperatura

de 20 a 600⁰C usando nitrogênio como gás de arraste e cadinho de platina. Apenas PHB em pó, a borracha e as amostras processadas por prensagem foram investigadas por esta técnica.

4.3.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Essa técnica foi utilizada no intuito de detectar interações intermoleculares em materiais componentes da blenda verificando, se há ou não, miscibilidade. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation com faixa de análise de 4000 a 400, disponível no departamento.

4.3.6. Tensão-deformação

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados através de um equipamento EMIC DL 3000. Estes ensaios foram feitos à temperatura ambiente a uma velocidade de deformação de 12,5 mm/min, com uma cela de carga de 100N e uma distância inicial entre as garras do equipamento de 23,4mm. As amostras foram utilizadas sob a forma de gravatas (figura 17) de acordo com o especificado nas normas ASTM D882-95a. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada amostra.



Figura 17 - Corpos de prova para o ensaio de tensão-deformação: PHB/BN 80/20

4.3.7. Ensaios de biodegradação: perda de massa

O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

Os espécimes na forma de “gravata” das composições em estudo foram agrupadas em conjuntos e cada conjunto foi submetido à avaliação da biodegradação (Figura 18). Cada espécime foi previamente pesada e identificada para posterior acompanhamento da perda de massa e propriedades mecânicas. O acompanhamento da biodegradação foi realizado para tempos de 15, 30, e 45 dias em contato com solo compostado.

O solo empregado no ensaio (fertilizante orgânico composto) foi fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Ltda (Paulínia- SP), com as seguintes especificações: N (nitrogênio) mínimo 1%, matéria orgânica mínima 40%, umidade máxima 40%, pH 6 e C/N (razão entre carbono e nitrogênio) máximo 18/1.

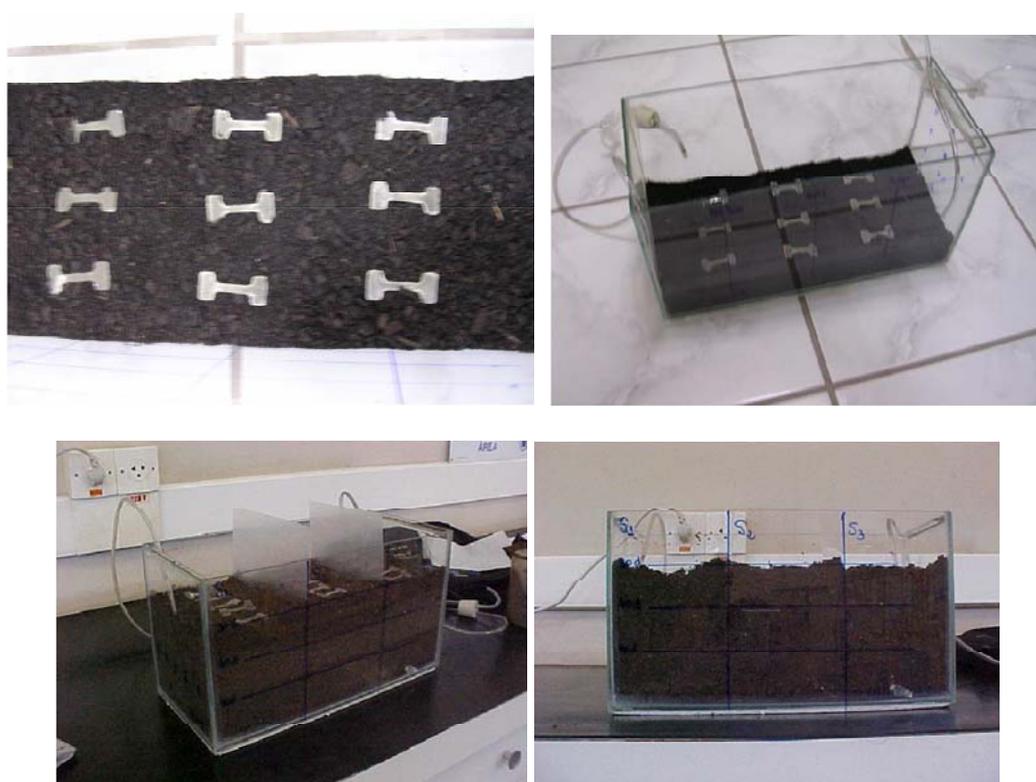
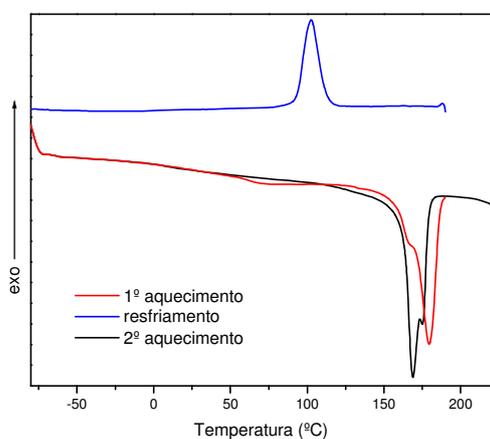


Figura 18 - Sistema empregado no teste de biodegradação (Norma ASTM D-6003 e ASTM G160)

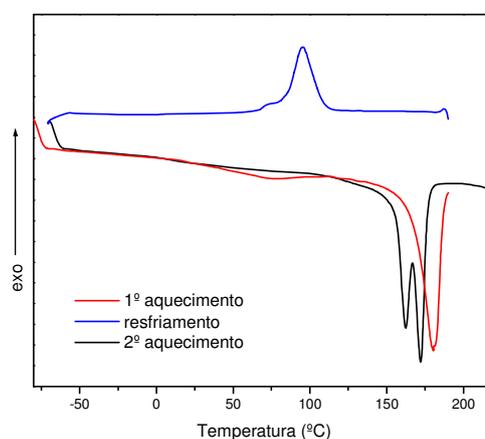
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades térmicas gerais e estudo de morfologia

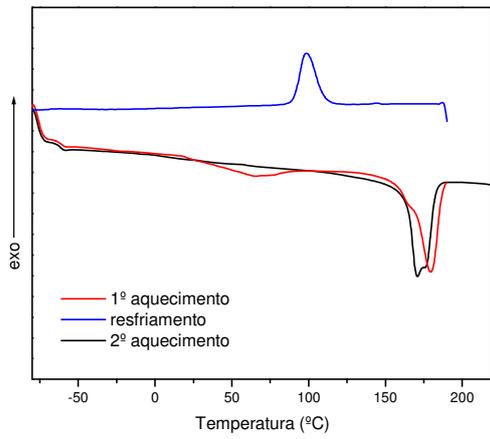
Na figura 19 tem-se os termogramas de DSC para os polímeros puros e para as blendas com diferentes composições. Observa-se para as blendas, no primeiro aquecimento, um pico de fusão característico do PHB independente do método utilizado de confecção das amostras. No segundo aquecimento, após um resfriamento lento, dois picos de fusão são observados nas blendas, efeito similar ao que ocorre com o PHB puro. Resultados semelhantes para o PHB foram encontrados por Janigová, *et al.* ⁽¹²⁾, que atribuiu sua origem a fusão de cristais de diferentes tamanhos, resultante da variação de peso molecular do PHB devido à cisão randômica de suas cadeias. Segundo Janigova, *et al.* ⁽¹²⁾, Chan, *et al.* ⁽⁴⁹⁾ e Nascimento ⁽²¹⁾, o peso molecular do PHB é bastante influenciado pela temperatura e tempo de tratamento térmico. Um estudo mais detalhado está descrito no próximo tópico, já que efeitos de história térmica não foram levados em conta, sendo que estes podem também originar curvas de fusão diferentes.



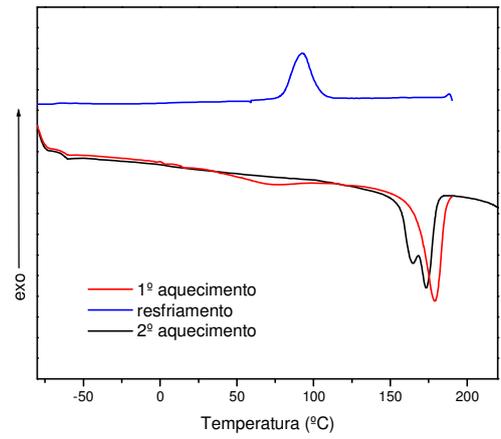
(a)



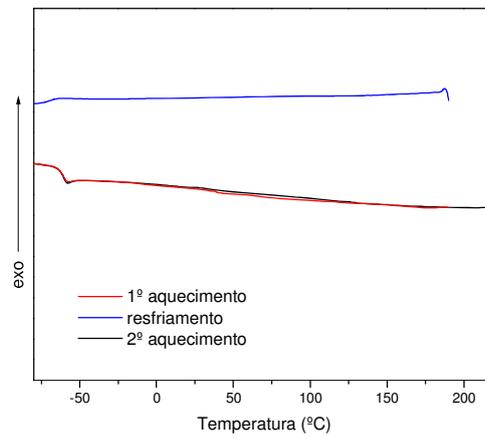
(c)



(b)



(d)



(e)

Figura 19 - Termogramas de DSC (taxa de 10°C/min). (a), (b) filmes obtidos por “casting” e (c), (d) obtidos por prensagem, ambos nas proporções respectivas: PHB puro e PHB/BN 50/50.(e) BN

Em relação ao grau de cristalinidade, como mostrado na tabela 4, notou-se uma variação considerável, embora não tenha sido encontrada uma relação direta de seu aumento ou diminuição com o aumento do conteúdo de borracha na blenda. Isso pode ser explicado pelo fato das blendas apresentarem regiões contendo proporções diferentes de borracha. Um estudo mais específico é apresentado na seção 5.2.. A diferença entre o grau de cristalinidade observado no primeiro aquecimento e no segundo aquecimento está relacionada principalmente à taxa de resfriamento. Quando a amostra é preparada por prensagem ela sofre um resfriamento rápido. Após o primeiro aquecimento o resfriamento é lento, favorecendo a ocorrência de maior cristalinidade. O mesmo ocorre para as amostras obtidas por “*casting*”, o solvente utilizado é clorofórmio que é rapidamente removido pelo fato de ser bastante volátil.

As temperaturas de fusão não sofreram notáveis alterações para as blendas em função do conteúdo de borracha. Um deslocamento para temperaturas menores foi observado no segundo aquecimento. Este fato está relacionado também à degradação do PHB.

Tabela 4: Valores extraídos do DSC normalizados para blendas preparadas por solução e por prensagem

		T_g (°C)	T_f1 (°C)	T_f2 (°C)	T_c (°C)	ΔH_f1 (J/g)	ΔH_f2 (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c1 (%)	X_c2 (%)
PHB	<i>Casting</i>	-----	179,43	168,82	102,49	61,21	67,01	60,16	41,92	45,90
puro	Prensagem	-----	180,42	172,10	95,36	63,71	72,70	60,52	43,64	49,79
PHB/BN	<i>Casting</i>	-61,43	179,43	163,96	103,30	70,82	73,29	66,02	45,22	50,20
90/10	Prensagem	-62,01	176,86	170,53	90,95	66,03	70,42	61,53	45,23	48,23
PHB/BN	<i>Casting</i>	-61,73	179,43	167,09	98,10	67,60	67,80	60,97	46,30	46,44
80/20	Prensagem	-62,02	176,36	167,84	89,32	62,21	67,61	56,68	42,60	46,30
PHB/BN	<i>Casting</i>	-61,79	180,52	168,54	101,71	74,20	85,07	69,40	50,82	58,27
70/30	Prensagem	-61,65	180,25	170,95	82,99	67,50	77,93	59,11	46,23	53,38
PHB/BN	<i>Casting</i>	-61,27	180,43	172,35	92,13	71,90	83,10	67,62	49,24	56,92
60/40	Prensagem	-61,65	178,32	174,60	94,83	77,68	87,07	75,48	53,20	59,64
PHB/BN	<i>Casting</i>	-60,93	179,36	170,74	98,25	80,16	86,26	73,28	54,90	59,08
50/50	Prensagem	-61,74	178,96	173,37	92,51	82,7	90,46	74,66	56,64	61,96
BN		-61,48	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

*Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão referente ao primeiro aquecimento (T_{f1}) e segundo aquecimento (T_{f2}), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão referente ao primeiro aquecimento (ΔH_{f1}) e ao segundo aquecimento (ΔH_{f2}), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade referente à entalpia de fusão do primeiro

aquecimento (X_{c1}) e do segundo aquecimento (X_{c2}) das amostras. A cristalinidade foi calculada considerando o valor teórico da entalpia de fusão para o PHB 100% cristalino de 146J/g⁽⁴⁶⁾.

Das medidas de DSC, não foi possível observar a transição vítrea do PHB, embora seu valor seja conhecido, aproximadamente 5°C⁽²⁴⁾. Para as blendas foi observada uma transição vítrea em torno de -61°C, característica da borracha, que permaneceu praticamente inalterada, como pode ser observado pela tabela 4, independente do conteúdo de borracha na blenda, indicando que a blenda é imiscível. Este fato pode ser confirmado conforme visto das micrografias mostradas na figura 20, onde é possível observar as fases borracha (escura) e PHB (clara).

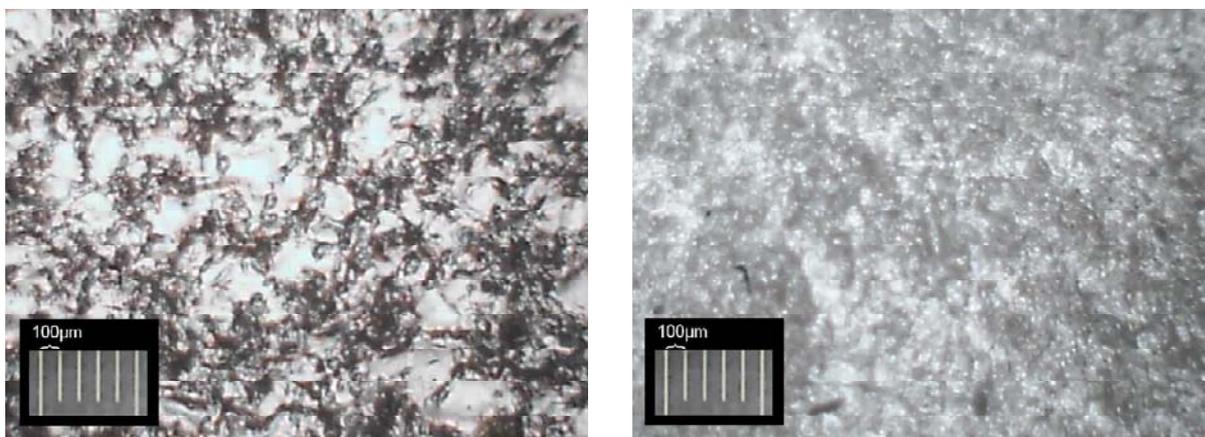


Figura 20 - Micrografias ópticas das blendas PHB/Borracha na proporção 50/50 obtidas por refração. A esquerda preparada por “casting” e a direita por prensagem.

Como já visto anteriormente, a técnica de infravermelho por transformada de Fourier também pode ser um método indireto para a análise de miscibilidade. Espectros dos polímeros puros, PHB e borracha natural, e blendas na proporção 80/20 e 50/50 podem ser observadas na figura 21:

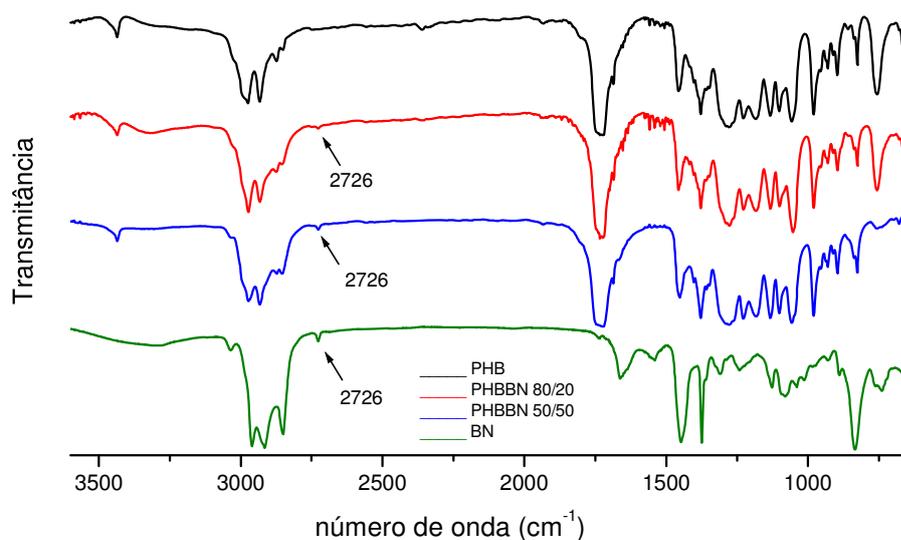


Figura 21 - Espectros de FT-IR para materiais obtidos por *casting*

As bandas relativas às ligações características do PHB puro são detalhadas na tabela 5. De forma similar, as ligações relativas à borracha natural estão indicadas na tabela 6.

Tabela 5: Bandas e atribuições encontradas no espectro de infravermelho para o PHB

Experimental	Literatura (cm^{-1})^(50, 20)	Atribuições
1057	1054	C-O stretching
1101	1100	C-O-C stretching
1133	1130	CH ₃ rocking
1182	1179	C-O-C stretching
1228	1227	C-O-C stretching (C) *
1269	1271	C-O-C stretching (A) *
1278	1276	C-O-C stretching (C) *
1288	1289	deformação CH (C) *
1357	1356	deformação CH e deformação assimétrica CH ₃
1378	1380	deformação assimétrica CH ₃
1456	1450	deformação assimétrica CH ₃
1720	1718	C=O stretching (C) *
1747	1747	C=O stretching (A) *
2850	2853	estiramento C-H

2931	2926	estiramento C-H
2976	2972	estiramento C-H
3437	3443	estiramento OH

* (C) cristalino (A) amorfo

Tabela 6: Bandas e atribuições encontradas no espectro de infravermelho para a cadeia de cis-1,4-poli-isopreno

<i>Experimental</i>	<i>Literatura</i> ^(41, 51)	<i>Atribuições</i> ^(41, 51)
834	837	δ C=C-H
1081	1091	estiramento C-CH ₂
1127	1128	CH ₂ wag
1375	1375	δ_s - CH ₃
1448	1450	δ - CH ₂
1662	1663	ν_s C=C
2726	2726	ν CH ₂ -C=(CH ₃) ¹⁴⁹
2915	2912	ν_s C-H no CH ₃
2924	2925	ν_{ass} C-H no -CH ₂ -
2960	2962	ν_{ass} C-H no CH ₃

Pode-se perceber que as bandas relacionadas às ligações características do PHB são mantidas praticamente intactas para a composição PHB/BN 80/20, sendo pouco visível a presença de borracha na amostra devido à sobreposição das curvas, já que os intervalos entre as bandas dos polímeros puros são próximos. Entretanto, uma pequena banda isolada característica do poli(cis-isopreno) pode ser visualizada em torno de 2726 cm⁻¹ (ver tabela 6 e figura 21). Para a composição PHB/BN 50/50 há sugestão maior da presença de borracha, entretanto, basta para o presente trabalho a verificação de que as bandas características de cada constituinte da blenda são praticamente mantidas na mesma posição. Isso sugere que a blenda formada apresenta imiscibilidade.

5.2. Cristalização

A característica cristalina do PHB pode ser notada por difratometria de Raio-X. Picos bem resolvidos podem ser facilmente observados na figura 22 e comparados a literatura ^(52, 53). O pico estreito referente a 21,4°, que aparece para as

curvas relacionadas aos filmes, deve-se a presença de carbonato de cálcio para a fixação da amostra na preparação para a medida de Raio-X, mascarando um pico característico do PHB que pode ser observado para o PHB em pó, no mesmo ângulo. Em 20° há um pico característico de materiais amorfos.

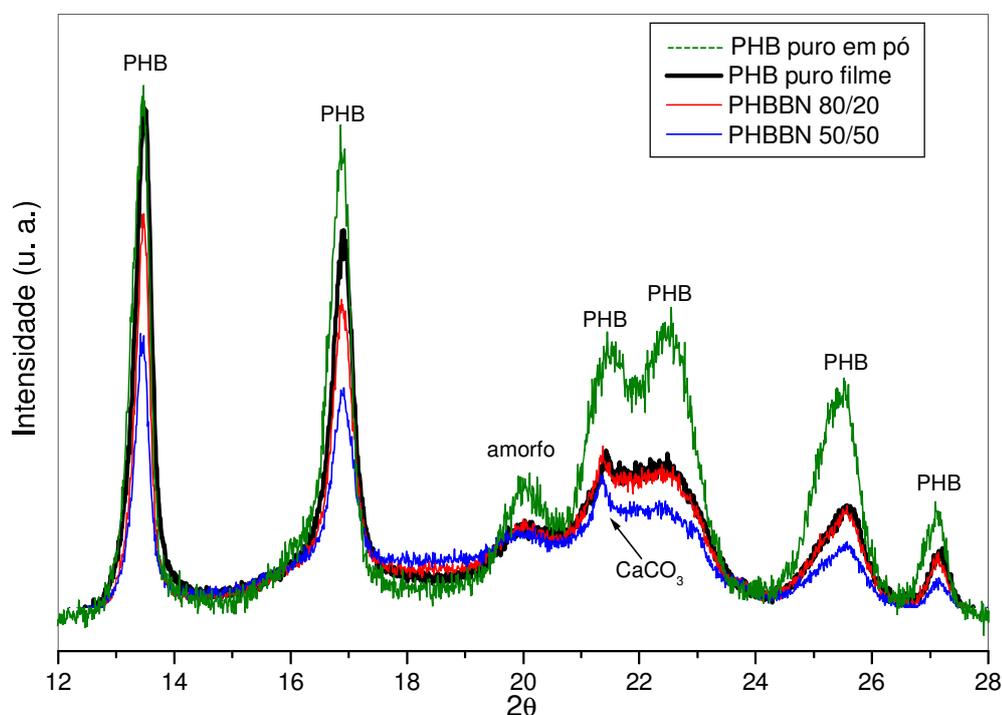


Figura 22 – Difratograma de Raio-X. Filmes de PHB puro, PHBBN 80/20 e PHBBN 50/50, obtidos por prensagem.

O processamento por prensagem alterou a forma cristalina do PHB. Isso fica evidente quando comparados os picos referentes aos ângulos de difração de $13,5^\circ$, $16,9^\circ$ e $22,4^\circ$, para o PHB processado e não processado. Para o PHB puro não processado os dois primeiros picos correspondem aos maiores valores de intensidade sendo aproximadamente iguais e o pico em $22,4^\circ$, à metade da intensidade em relação aos outros dois, o que concorda com Hocking *et al.*⁽⁵²⁾. Entretanto para o filme processado, os picos referentes a $16,9^\circ$ e $22,4^\circ$, apresentam seus valores reduzidos em relação ao correspondente a $13,5^\circ$, indicando haver ordenamento preferencial para planos cristalinos relativos a esse ângulo de difração.

Outro fato a ser notado, é que a incorporação de borracha (totalmente amorfa) também provocou mudanças na configuração cristalina do PHB, já que como pode ser visualizada pela figura 1, a razão entre os picos relativos aos ângulos de difração de $13,5^\circ$ e $16,9^\circ$, em relação aos picos de $22,4^\circ$, $25,6^\circ$ e $27,2^\circ$, diminuiu com a presença de borracha, quando comparados os filmes de PHB puro e de

blendas. Tanto para as proporções com 20% e 50% de conteúdo de borracha, o padrão cristalino é similar, ou seja, a razão entre os picos é mantida. Esses fatos indicam que a presença de borracha na blenda, independente da proporção, pode favorecer ordenamento preferencial para planos cristalinos relativos aos ângulos de difração $22,4^\circ$, $25,6^\circ$ e $27,2^\circ$ e/ou inibir o crescimento de planos relativos a ângulos de difração menores que $13,5^\circ$ e $16,9^\circ$, em relação aos filmes de PHB puro.

Como já mencionado, o fato do PHB ser um polímero caracteristicamente cristalino, com temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente (5°C), faz com que esse material sofra processos de cristalização remanescente, ou seja, com o tempo muda seu grau de cristalinidade e conseqüentemente, suas propriedades mecânicas. Assim os filmes com PHB, após serem processados, podem ser levados a tratamentos térmicos para garantir que suas propriedades mecânicas sejam mantidas. Diferentes tratamentos térmicos podem levar a distintos graus de cristalização estabilizados, podendo-se encontrar dessa maneira, temperaturas de tratamento com graus de cristalinidade estabilizados mais baixos.

Nota-se pela figura 23 que em alguns intervalos, como entre 60 e 70°C , ou temperaturas maiores que 110°C , há um grau de cristalização mais baixo. Esse fato, normalmente, pode ser atribuído ao equilíbrio entre formação de núcleos e crescimento de esferulitos. Certas temperaturas podem favorecer a formação de núcleos (normalmente temperaturas mais baixas). Se a quantidade de núcleos é muito grande, o crescimento de cristais é desfavorecido pela proximidade entre núcleos, que por sua vez levam a quantidade muito grande de fronteiras de regiões cristalinas. Entretanto, em nossa discussão, deve ser levado em conta que os materiais tiveram núcleos e mesmo esferulitos pré-formados, já que os tratamentos térmicos foram realizados após a confecção dos filmes. Portanto, o que ocorre é que determinadas temperaturas podem facilitar o processo de difusão tendo como resultado esferulitos com distribuições espaciais pelo filme que possam garantir o melhor ou pior aproveitamento volumétrico do filme. O melhor aproveitamento significaria maior porção cristalina, enquanto o pior, o mais baixo grau de cristalinidade.

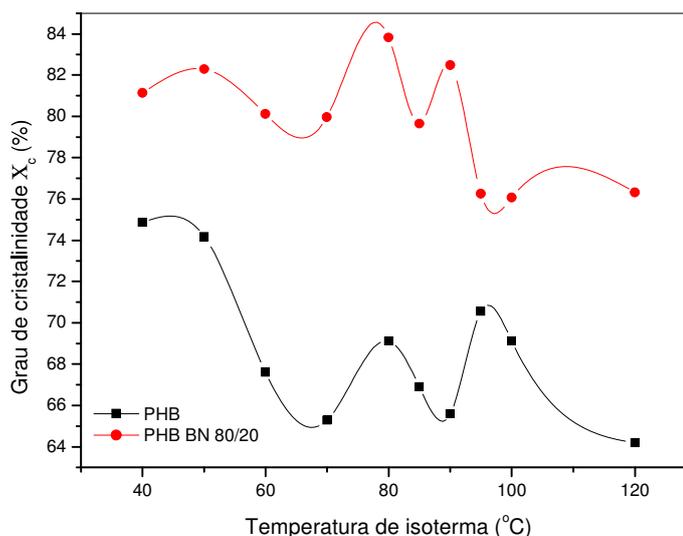


Figura 23 – Graus de cristalinidade do PHB puro e PHBBN 80/20 preparados por prensagem

Temperaturas entre 60 e 70°C seriam ideais para tratamentos de mínima cristalização e não modificação do material em questão, por se tratarem de temperaturas razoavelmente baixas (consumo de energia menor para uso de estufas ou fornos) e de baixo grau de cristalização, tanto para os filmes de PHB puro como para as blendas.

A cristalização do PHB pode ser favorecida pela presença de borracha. Enquanto para o PHB puro a cristalização tem seus valores entre 65 e 75%, para o PHB/BN 80/20 os graus de cristalização passam a ter valores entre 75 e 85%.

5.2. Avaliação da degradação térmica

5.2.1. DSC – Degradação isotérmica

5.2.1.1. Influência da temperatura de recozimento

Na figura 24 têm-se os termogramas de DSC para os polímeros puros e para as blendas com diferentes composições. Em todos os termogramas pode se observar para as temperaturas de recozimento de 170 e 180°C, um único pico de fusão. Já para a temperatura de recozimento de 190°C há um ombro anterior ao pico principal (máximo pico de temperatura de fusão). Para a temperatura de recozimento

de 200°C há dois ombros anteriores ao pico principal, resultando em uma fusão com três picos.

O deslocamento do pico máximo de temperatura de fusão para temperaturas inferiores, alargamento do pico de fusão e conseqüente aparecimento desses múltiplos picos em relação à temperatura de recozimento indicam a tendência para distribuição bimodal de tamanhos de cristalitos resultantes de mudanças do peso molecular, devido à cisão randômica de cadeias longas do polímero virgem ⁽¹²⁾.

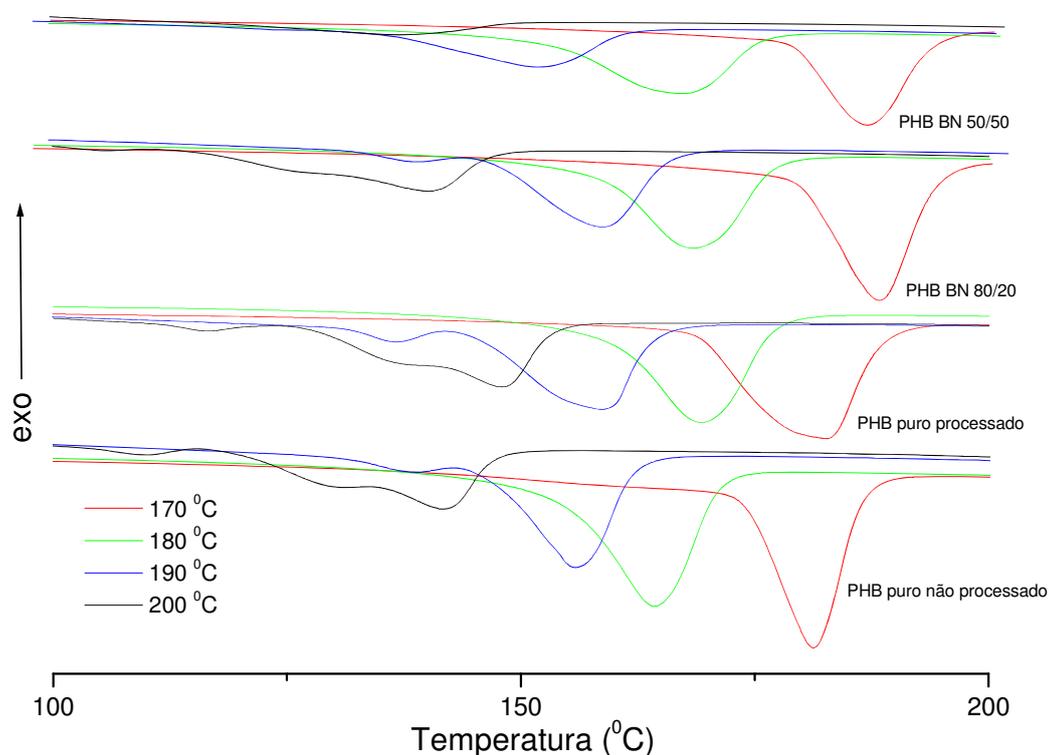


Figura 24 - Influência da temperatura de recozimento (isotermas por 10 minutos)

Também pode ser observado pela figura 24, que o PHB puro processado, apesar de ter sofrido tratamento térmico em seu processamento parece exibir uma estabilidade térmica maior que o PHB não processado, ou seja, a existência de cristais que necessitam de maior energia (temperatura) para serem fundidos. Isso talvez seja conseqüência do fato do filme ter sido prensado, mesmo que por condições térmicas desfavoráveis em seu processamento, foi garantido um determinado empacotamento (arranjo cristalino) menos suscetível à termólise, pela maior proximidade e/ou maior alinhamento das cadeias poliméricas, com

conseqüente aumento das forças intermoleculares (compactação das cadeias ocasionada pela prensagem). Com a inserção da borracha isso parece ser corrompido, já que o aumento de seu conteúdo interfere de forma a favorecer à degradação isotérmica. Como pode ser observado pelas análises de DRX (figura 22), o padrão cristalino do PHB é alterado pelo seu processamento e também pela presença de borracha. Apesar do pico de fusão principal do tratamento a 170^oC das blendas apresentarem-se deslocados para uma maior temperatura, todos os outros picos principais apresentaram-se deslocados para as temperaturas inferiores. A 170^oC os efeitos de degradação térmica são pouco consideráveis. O efeito verificado foi a maior cristalização e possivelmente formação de cristais mais difíceis de serem rompidos, já que como visto, essa pode ser facilitada pela presença de borracha.

5.2.1.2. Influência do tempo de recozimento

Na figura 25, como é esperado, a degradação é mais pronunciada durante tempos de recozimento mais longos para todas as amostras, resultando no alargamento e no deslocamento do máximo pico de fusão para temperaturas mais baixas. Da mesma maneira que para temperaturas de recozimento maiores há quebras mais intensas das cadeias do polímero, para tempos maiores esse fato também ocorre, já que em ambos os casos há um aumento na energia total cedida ao material.

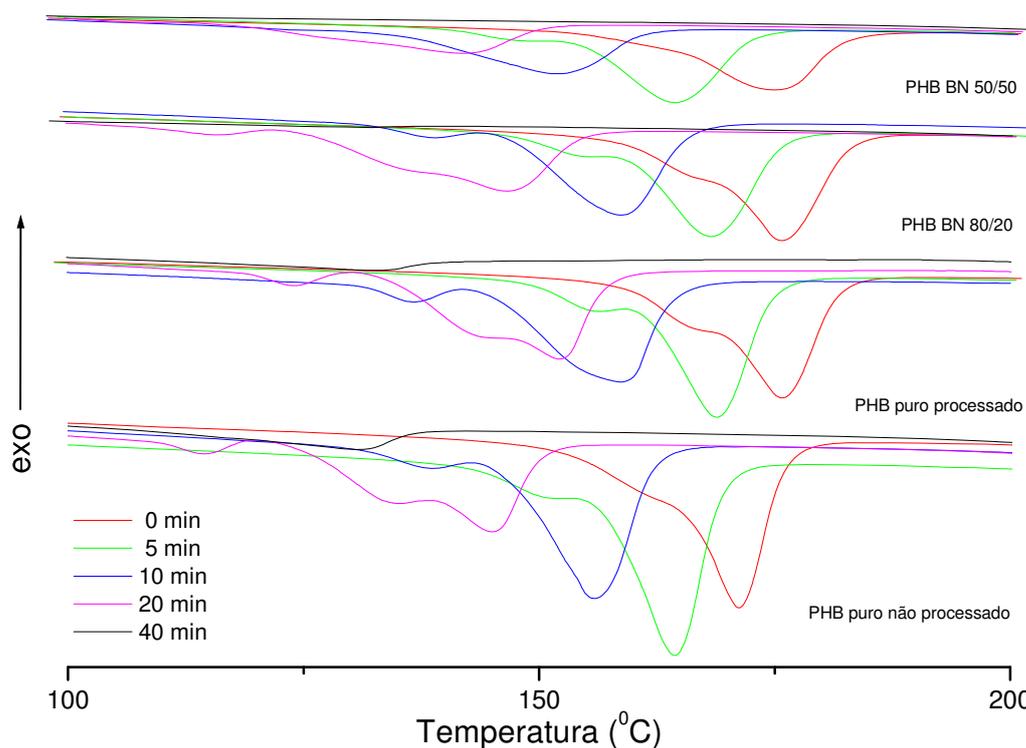


Figura 25 - Influência do tempo de recozimento (isotermas em 190°C)

Pode-se notar que para um período de exposição à isoterma longo (40 min), a curva de fusão cristalina tornou-se pouco visível, indicando a destruição de grande parte dos cristais, e conseqüentemente, a degradação acentuada do material.

Novamente o PHB puro processado parece exibir uma estabilidade térmica maior que o PHB não processado e a borracha parece interferir de forma a colaborar para a degradação térmica, já que os picos principais de fusão são deslocados para temperaturas mais baixas com o aumento de borracha.

5.2.1.3. Influência da taxa de resfriamento

A taxa de resfriamento parece influenciar tal que uma menor taxa significa uma maior degradação, já que o pico máximo de fusão é deslocado para temperaturas mais altas com taxas de resfriamento maiores (figura 26) e um maior grau de cristalinidade é observado para taxas maiores (figura 28).

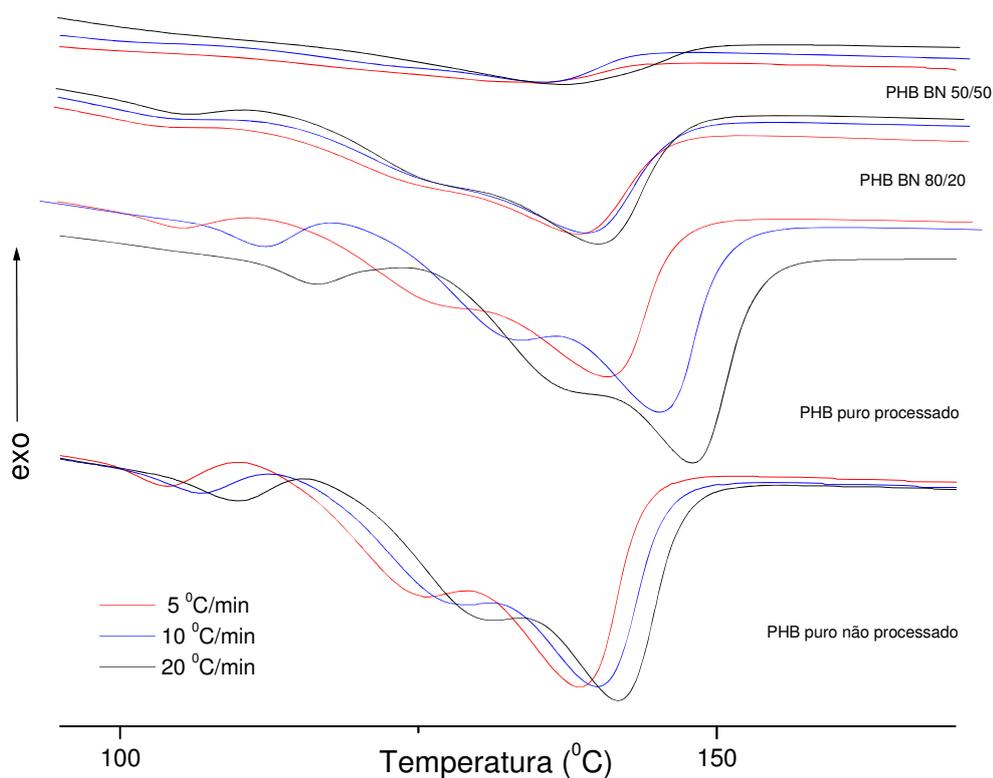


Figura 26 - Influência da taxa de resfriamento (isotermas em 200°C por 10 minutos)

Esse fato contradiz o esperado, já que uma menor taxa de resfriamento significaria um maior tempo para a formação de cristais. Isto provavelmente é devido ao fato de que a mais baixa taxa de resfriamento significa tempo mais longo para a degradação térmica, sendo que essa acontece rapidamente sobre o ponto de fusão⁽¹³⁾. Assim, há dois efeitos opostos, o efeito de tempo na cristalização e o efeito de tempo na degradação. Como os efeitos de diferentes taxas de resfriamento foram investigados por resfriamento de 200°C, a degradação térmica realmente aconteceu e com taxa de resfriamento mais baixa o tempo para a degradação foi mais longo. É conhecido que a taxa de cristalização do PHB puro é um processo lento⁽⁵⁴⁾. Porém, sob estas condições estes dois efeitos estão obviamente em algum tipo de equilíbrio, sendo que o efeito do tempo de degradação é mais visível pelas circunstâncias já descritas.

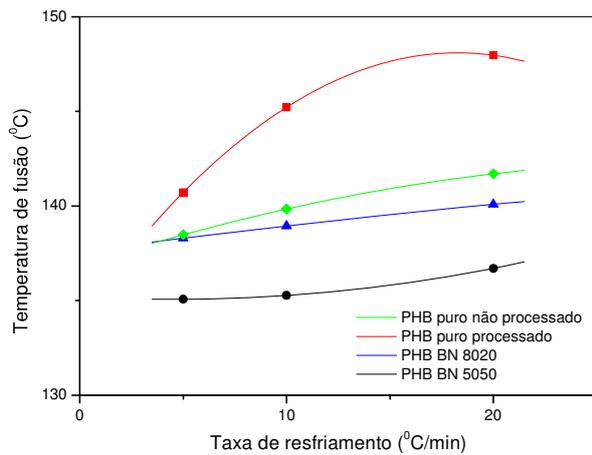


Figura 27 - Temperatura de fusão em função da taxa de resfriamento.

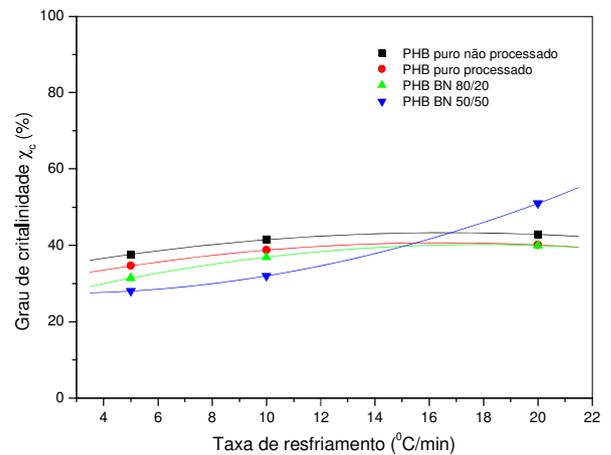


Figura 28 - Grau de cristalinidade χ_c em função da taxa de resfriamento.

Apesar de apresentar um menor grau de cristalinidade, o PHB processado parece ser mais estável que o não processado, como pode ser observado pelas figuras 26 e 27 (temperaturas de fusão maiores), o que era esperado, já que este fato ocorreu para a influência da temperatura e do tempo de recozimento, sugerindo a mesma justificativa: que a prensagem garantiu uma maior proximidade e/ou alinhamento das cadeias e conseqüente aumento das forças intermoleculares. A borracha novamente parece agir de forma a colaborar para a degradação.

5.2.2. TGA – Degradação não isotérmica

Das análises de TGA e sua derivada DTGA (Figura 29) pode-se notar que o PHB possui um único estágio de degradação entre 208 e 268^oC com o máximo em 248^oC, o qual resulta na quebra da cadeia e formação de ácido crotônico ⁽¹¹⁾. A borracha natural apresenta basicamente uma perda acentuada de massa entre 250 a 400^oC com o máximo em torno 360^oC, que corresponde ao processo de pirólise ativa, com degradação estrutural da borracha ⁽⁵⁵⁾. As blendas apresentam os picos de degradação característicos de cada polímero.

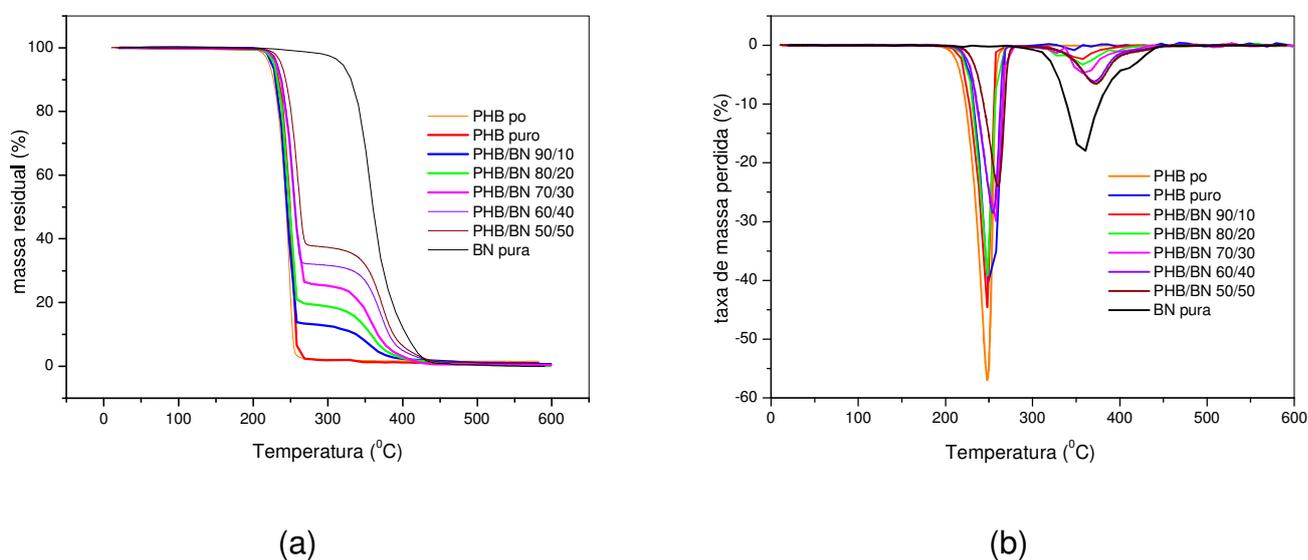


Figura 29 - (a)TGA e (b)DTGA

Percebe-se também, que com o aumento do conteúdo de borracha, há um deslocamento do pico de degradação para a direita (figura 29b), o que significa uma colaboração significativa para o retardamento da degradação não isotérmica. A borracha parece agir contrariamente para a degradação não isotérmica e degradação isotérmica, funcionando para o primeiro como um coibidor à degradação e para o segundo como um pró-degradante. O que deve ser entendido é que para a degradação não isotérmica há uma perda efetiva (completa) do material, por isso se dá em condições de energia (temperatura) maiores que para as degradações isotérmicas estudadas por DSC, temperaturas praticamente isentas de qualquer estrutura cristalina, o que garante ganho excessivo de mobilidade das cadeias de borracha que passam a atrapalhar o efeito da degradação.

5.3. Avaliação das propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos mostraram que o PHB puro é um material menos dúctil e o acréscimo de borracha diminui subitamente sua tensão de escoamento σ_e (tabela 7 e figura 30). Embora a inserção de borracha garanta ao material um aumento abrupto em sua deformação, há uma grande redução no módulo de Young, revelando um novo material com propriedades elásticas menores e com uma grande região plástica. Esse comportamento foi observado por Verhoogt, *et al.* ⁽⁵⁶⁾ em blendas de EPR-g-AS/PHB.

Tabela 7: Alguns parâmetros relevantes do ensaio de tensão-deformação: Módulo de Young (E), Tensão de escoamento (σ_e) e deformação máxima (ϵ_{max}).

		E (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ_{max} (%)
PHB puro	Prensagem	19,55	18,68	4,41
	<i>Casting</i>	39,21	---	1,43
PHB BN 80/20	Prensagem	17,07	14,96	5,47
	<i>Casting</i>	14,47	12,25	1,83
PHB BN 50/50	Prensagem	4,31	3,33	12,59
	<i>Casting</i>	1,27	1,72	18,46

Pode-se perceber também observando a tabela 7 e a figura 30 que os filmes preparados por “*casting*”, apresentaram menor deformação para o PHB puro e para o PHB/BN 80/20, em comparação aos filmes preparados por prensagem, entretanto para a blenda PHB/BN 50/50 o resultado foi contrário. Esse fato pode ser entendido da seguinte maneira: quando o processamento do filme se dá por fusão e prensagem, o material fundido é o PHB, e a borracha fica presa à matriz PHB quando há o resfriamento do material. Além disso, durante o processamento por prensagem a quente, pode acontecer a degradação térmica do PHB, o que leva à formação de cristais menores, os quais podem “escorregar” mais facilmente uns sobre os outros e sobre a região amorfa, garantindo assim maior plasticidade ao PHB puro, embora menor rigidez do que em relação ao preparado por “*casting*”. Quando o processamento se dá por “*casting*”, tanto as moléculas de PHB, quanto as de borracha têm certa liberdade de acomodação até o solvente evaporar (o sistema

tende ao estado de menor energia), aumentando o caráter bifásico (figura 20). Assim para quantidades maiores de PHB na blenda a ruptura se dará facilmente, entretanto com grande conteúdo de borracha a situação é invertida, o PHB fica preso na matriz borracha, garantindo assim maior deformação.

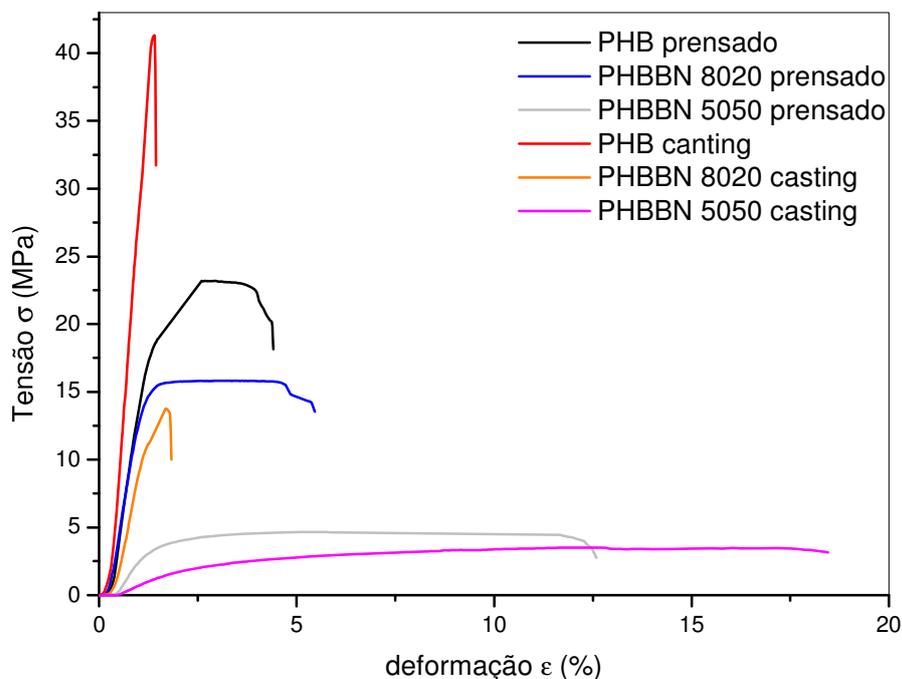


Figura 30 - Gráfico Tensão- deformação

5.4. Avaliação da biodegradação

Pode ser observado pela figura 31 que a taxa de biodegradação da borracha é lenta. Já a perda de massa do PHB puro foi grande (a maior), assim quanto maior a quantidade de borracha na amostra, menor a taxa de biodegradação para os filmes. Entretanto apesar da biodegradação muito lenta da borracha, a blenda 50/50 parece degradar mais rapidamente do que a 80/20. Esse fato deve ser atribuído ao acesso dos microorganismos facilitado devido a maior área interfacial de domínios. Já que se trata de materiais imiscíveis, na interface entre o PHB e a borracha os microorganismos encontram facilidade para chegar ao PHB e degradá-lo.

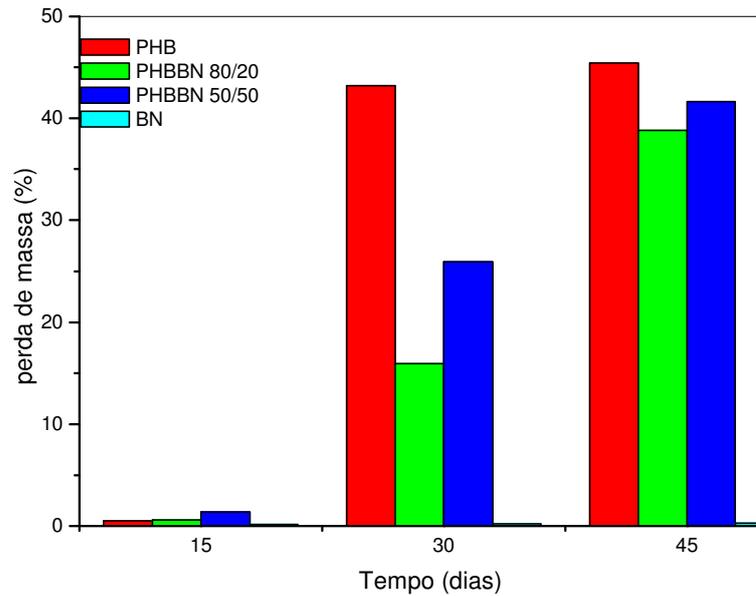


Figura 31 - Ensaio de biodegradação do PHB puro, PHBBN 80/20, PHBBN 50/50 e borracha pura.

Os corpos de prova após o ensaio por 45 dias podem ser visualizados na figura 32. Nota-se a grande deterioração dos filmes em um curto intervalo de tempo.

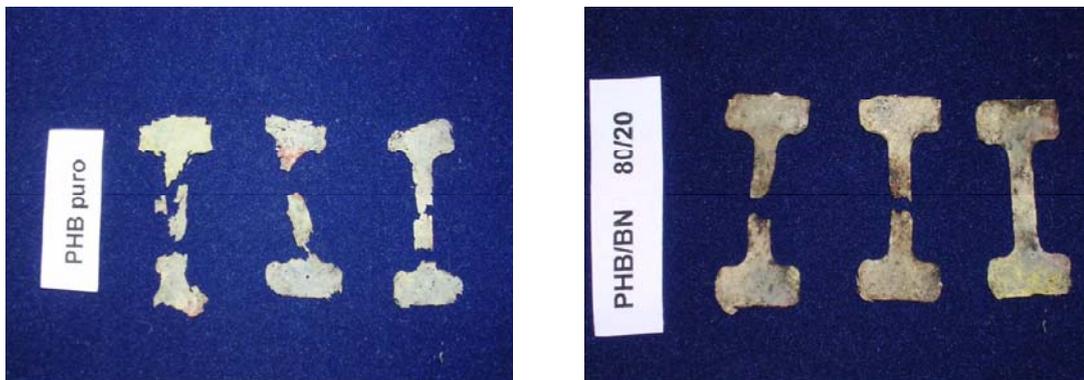


Figura 32 - Corpos de prova após 45 dias. À esquerda o PHB puro e a direita a blenda PHBBN 80/20.

Assim, em poucos dias, a massa efetivamente do PHB, teve redução de mais de 40%, tanto para filmes de PHB puro, quanto às blendas, apresentando, portanto, grande potencialidade biodegradativa.

6. CONCLUSÕES

Blendas de PHB com borracha natural foram obtidas por dois métodos distintos, um por fusão e outro por “*casting*”.

A técnica de DSC mostrou que a temperatura da transição vítrea encontrada para as blendas não alterou substancialmente com o conteúdo de borracha na blenda ou tipo de processamento empregado, ficando em torno de -61°C , temperatura de transição vítrea característica da borracha.

Tratamentos térmicos entre 60 e 70°C , após a confecção dos filmes levaram o PHB a um estado de menor grau de cristalinidade estabilizado a temperatura ambiente, sendo que a presença de borracha pode afetar, de maneira a aumentar o grau de cristalinidade do PHB.

Ainda utilizando a técnica de DSC, foram observados picos múltiplos após certos tratamentos térmicos próximos a temperatura de fusão do PHB, sendo o número e a posição dos picos, influenciados pela temperatura de recozimento, tempo de recozimento e taxa de resfriamento.

Apesar do processamento por prensagem a quente se dar sob condições de temperatura favoráveis a degradação térmica do PHB, esse garantiu aos filmes de PHB puro maior estabilidade térmica em relação à degradação isotérmica do que o PHB não processado. A presença de borracha minimizou esse efeito de estabilidade.

Com medidas de DRX, verificou-se que o processamento e a presença de borracha provocaram mudanças na configuração cristalina do PHB.

Os ensaios de TGA mostraram que a presença de borracha parece retardar o processo de degradação não isotérmica.

Com microscopia óptica foram observadas duas fases distintas independente do método utilizado para obtenção das blendas.

Pelo FT-IR, bandas relativas às ligações características dos polímeros puros não sofreram quaisquer deslocamentos nas blendas.

Através dos ensaios mecânicos, verificou-se que o maior conteúdo de borracha garante maior tenacidade ao material, embora diminua sua tensão de escoamento e módulo de Young, tendo assim diminuição em sua rigidez, o que resulta no ganho de flexibilidade.

O processamento por prensagem garantiu uma maior deformação para filmes de PHB puro em relação ao processamento por “*casting*”, embora para blendas com grande quantidade de borracha o efeito foi contrário.

Os ensaios de biodegradação em solo mostraram que os filmes são notoriamente biodegradáveis, tendo em poucos dias suas massas reduzidas em torno de 40%, sendo que a presença de borracha não atrapalha o processo de degradação biológica do PHB.

7. REFERÊNCIAS

- HUANG, S. J. Polymer waste management – biodegradation, incineration, and recycling. **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry**, New York, v. A32, n. 4, p. 593-597, 1995.
2. REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHIMI; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 87, n. 2, p. 137-146, 2003.
3. FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.
4. LEE, S. Y.; CHOI, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *alcaligenes latus*. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 59, n. 3, p. 387-393, 1998.
5. MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 191 p.
6. GORNI, A. A. Introdução aos plásticos. Disponível em: <<http://www.gorni.eng.br/intropol.html>>. Acesso em: 20 nov. 2007.
7. ORÉFICE, R. Conceitos sobre polímeros. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/r9.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2007.
8. IPIRANGA. Efeito de agentes nucleantes sobre propriedades do PP. Disponível em: <www.ipq.com.br/index.php?secao=literatura&acao=download&arquivo=17_Efeito_Agentes_PP.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2007.
9. ABE, H.; KIKKAWA, Y.; AOKI, H.; AKEHATA, T.; DOI, Y. Microscopic visualization on crystalline morphologies of thin films for poly((R)-3-hydroxybutyric acid) and its copolymer. **Polymer**, Oxon, v. 41, n. 3, p. 867-874, 2000.

10. UTRACK, L. A. **Polymer alloys and blends**: thermodynamics and rheology. New York: Hanser Publishers, 1989. 356 p.
11. LEHRLE, R.; WILLIAMS, R.; FRENCH, C.; HAMMOND, T. Thermolysis and methanolysis of poly(P-hydroxybutyrate): random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions. **Macromolecules**, Washington, v. 28, n. 13, p. 4408-4414, 1995.
12. JANIGOVA, I.; LACIK, I.; CHODAK, I. Thermal degradation of plasticized poly (3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 77, n. 1, p. 35-41, 2002.
13. GRASSIE, N.; MURRAY, E. J. The thermal-degradation of poly(-(D)- β -hydroxybutyric acid) – 2. Changes in molecular-weight. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 6, n. 2, p. 95-103, 1984.
14. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, West Sussex, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.
15. FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 59, n. 1-3, p. 309-315, 1998.
16. XU, X.; GUO, S. Y. A study on morphological structure of low-molecular-weight pvc prepared by vibromilling degradation. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, New York, v. 34, n. 4, p. 621-632, 1995.
17. HUANG, S. J.; EDELMAN, P. G. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers. In: SCOTT, G. (Org.). **Degradable polymers**: principles and applications. London: Chapman & Hall, 1995. p. 18-28.

18. ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação**: um ensaio com polímeros. Itatiba: Moara Editora, 2003. 112 p.
19. NONATO, R.; ROSSEL, C. Obtenção de Polímeros Biodegradáveis a partir de Fontes Renováveis: Cana de Açúcar. In: WORKSHOP ON ENVIRONMENTALLY DEGRADABLE POLYMERS IN LATIN AMERICA, 1999, CAMPINAS. **Anais**.
20. FURUKAWA, T.; SATO, H., MURUKAMI, R., ZHANG, J. M.; DUAN, Y. X.; NODA, I.; OCHIAI, S.; OZAKI, Y. Structure, Dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, Washington, v. 38, n. 15, p. 6445-6454, 2005.
21. NASCIMENTO, J. F. **Estudo da processabilidade e da caracterização do Poli (ácido 3-hidroxibutírico) – PHB obtido a partir da cana-de-açúcar**. 2001. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
22. MARCHESSAULT, R. H.; BLUHUM, T. L.; DESLANDES, Y., HAMER, G. K.; ORTS, W. J.; SUNDARAJAN, P. R.; TAYLOR, M. G.; BLOEMBERGEN, S.; HOLDEN, D. A. Poly(β -hydroxyalkanoates): biorefinery polymers I search of applications. **Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia**, Basel, v. 19, p. 235-254, 1988.
23. Tanaka, F.; Doi, Y.; Iwata, T. The deformation of the chain molecules and crystallites in poly([R]-3-hydroxybutyrate) and poly(4-hydroxybutyrate) under tensile stress. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 85, p. 893-901, 2004.
24. LIMA, J. L. **Blendas de poli(hidroxibutirato) e elastômeros de Epiclorigrina**. 2004. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

25. SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 1503-1555, 2000.
26. ANDERSON, A. J.; DAWES, E. A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 54, n. 4, p. 450-472, 1990.
27. SILVA, S.; FILOMENA, M. R.; GOMEZ, J. G. Biodiversidade brasileira é fonte de microorganismos produtores de plásticos e elastômeros biodegradáveis. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/biodiversidade/bio15.htm>>. Acesso em: 07 agosto 2007.
28. HAHN, S. K.; CHANG, Y. K.; KIM, B. S.; CHANG, H. N. Optimization of microbial poli(3-hydroxybutirate) recovery using dispersions of sodium hypochlorite solution and chloroform. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 44, n. 2, p. 256-261, 1994.
29. THOMAS, D. A.; SPERLING, L. H. Polymer Blends: Interpenetrated Polymer. In: PAUL, D. R.; NEWMAN, S. (Org.). **Interpenetrating Polymer Networks**. New York: Academic Press, 1978.
30. FELISBERTI M.I. **Blendas poliméricas: miscibilidade e compatibilidade**. 1998. Tese (Livre Docência) – Universidade de Campinas, Campinas, 1998
31. SANTOS, L. E. P. **Blendas de NBR e P(MMA-co-GMA)**. 1995. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
32. SILVA, C. E. R. **Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e poliestireno de baixa densidade (PEBD)**. 2001. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

33. CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de Compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
34. DUFRESNE, A.; VINCENDON, M. Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxyoctanoate) blends: morphology and mechanical behavior. **Macromolecules**, Washington, v. 33, n. 8, p. 2998-3008, 2000.
35. LIMA, J. A.; FELISBERTI, M. I. Poly(hydroxybutyrate) and epichlorohydrin elastomers blends: phase behavior and morphology. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 42, n. 3, p. 602-614, 2006.
36. ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 90, n. 2, p. 313-318, 2005.
37. FALCONI, D. M. B. **Influência da incorporação de poli(ácido láctico) – PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico- mecânico do poli(hidroxibutirato) PHB**. 2004. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
38. ZHAO, Q.; CHENG, G. X.; SONG, C. J.; ZENG, Y.; TAO, H.; ZHANG L. G. Crystallization behavior and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) multiblock copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 91, n. 6, p. 1240-1246, 2006.
39. BODE, H. B.; KERKHOFF, K.; JENDROSSEK, D. Bacterial degradation of natural and synthetic rubber. **Biomacromolecules**, Washington, v. 2, n. 1, p. 295-303. 2001.
40. CRUZ, A. G. **Propriedades físicas e química de blendas de colágeno aniônico e borracha natural**. 2001. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química

inorgânica) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2001.

41. RIPPEL, M. M. **Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural**. 2005. 319p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

42. SUSSMAN, G. L.; BEEZHOLD, D. H.; KURUP, V. P. Allergens and natural rubber proteins. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, Saint Louis, v. 110, n. 2, p. 33-39, 2002.

43. COLLANTES H. D. C. **Desenvolvimento do processo de fabricação de tubos hospitalares por RVNRL: otimização e protótipo de extrusão a baixas temperaturas**. 1999. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

44. HWEE, E. A.; TANAKA, Y. Structure of natural rubber. **Trends in Polymer Science**, Oxford, v. 3, n. 5, p. 493-513, 1993.

45. RAO. P. S.; SARASWATHYAMMA, C. K.; SETHURAI, M. R. Studies on the relationship between yield and meteorological parameters of rubber tree (*Hevea brasiliensis*). **Agricultural and Forest Meteorology**, Amsterdam, v. 90, n. 3, p. 235-245, 1998.

46. TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, Akron, v. 64. n. 3, p. 325-385, 1991.

47. CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 587p.

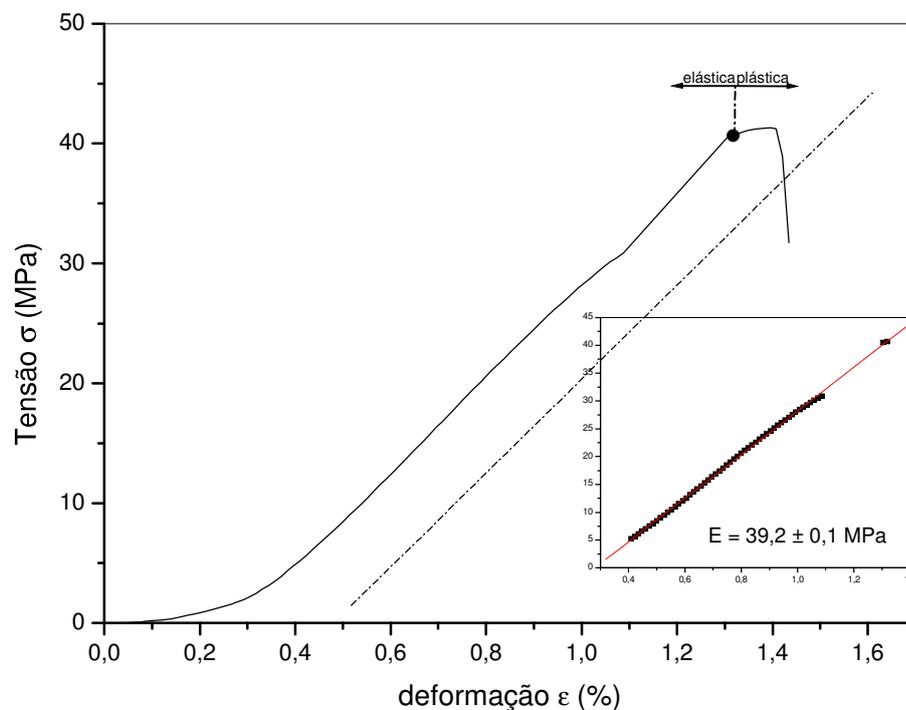
48. BARHAM, P. J.; KELLER, A.; OTUN, E. L.; HOLMES, P. A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic - poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, London, v. 19, n. 9, p. 2781-2794, 1984.

49. CHAN, C. H.; KUMMERLÖWE, C.; KAMMER, H. W. Crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) - based blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Weinheim, v. 205, n. 5, p. 664-675, 2004.
50. CAMARGO, F. A. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar.** 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
51. HEALY, A. M.; HENDRA, P. J.; WEST, Y. D. A Fourier-transform raman study of the strain-induced crystallization and cold crystallization of natural rubber. **Polymer**, Oxford, v. 37, n. 18, p. 4009-4024, 1996.
52. HOCKING, P. J.; MARCHESSAULT, R. H. Syndiotactic poly[(r,s)-beta-hydroxybutyrate]isolated from methylaluminumoxane-catalyzed polymerization. **Polymer Bulletin**, New York, v. 30, n. 2, p. 163-170, 1993.
53. SATO, H.; NAKAMURA, M.; PADERMSHOKE, A.; YAMAGUCHI, H. TERAUCHI, H.; EKGASIT, S.; NODA, I.; OZAKI, Y. Thermal behavior and molecular interaction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) studied by wide-angle X-ray diffraction. **Macromolecules**, Washington, v. 37, n. 10, p. 3763-3769, 2004.
54. WITHEY, R. E.; HAY, J. N. The effect of seeding on the crystallisation of poly(hydroxybutyrate), and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate). **Polymer**, Oxon, v. 40, n. 18, p. 5147-5152, 1999.
55. CUI, H.; YANG, J.; LIU, Z. Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 333, n. 2, p. 173-175, 1999.
56. VERHOOGT, H.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Polymer blends containing poly(3-hydroxi-butirato)s. **Polymer**, Oxon, v. 35, n. 24, p. 5155-5169, 1994.

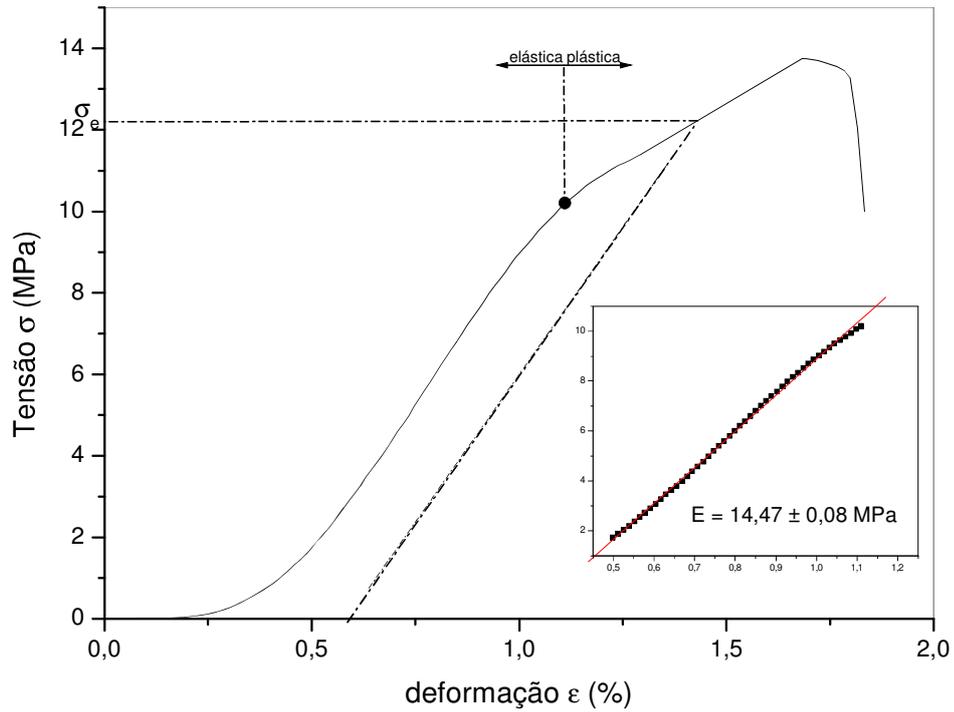
APÊNDICE A - Gráficos tensão-deformação

Os módulos de Young, dispostos na tabela 7, foram encontrados como sendo os coeficientes angulares das retas do regime elástico do material, como mostram as figuras 33 e 34. Para encontrar os valores das tensões de escoamento, já que se tratam de materiais que não apresentam ponto de escoamento definido, como foi visto na seção 3.8, a tensão de escoamento corresponde à tensão necessária para promover uma deformação permanente de 0,2%.

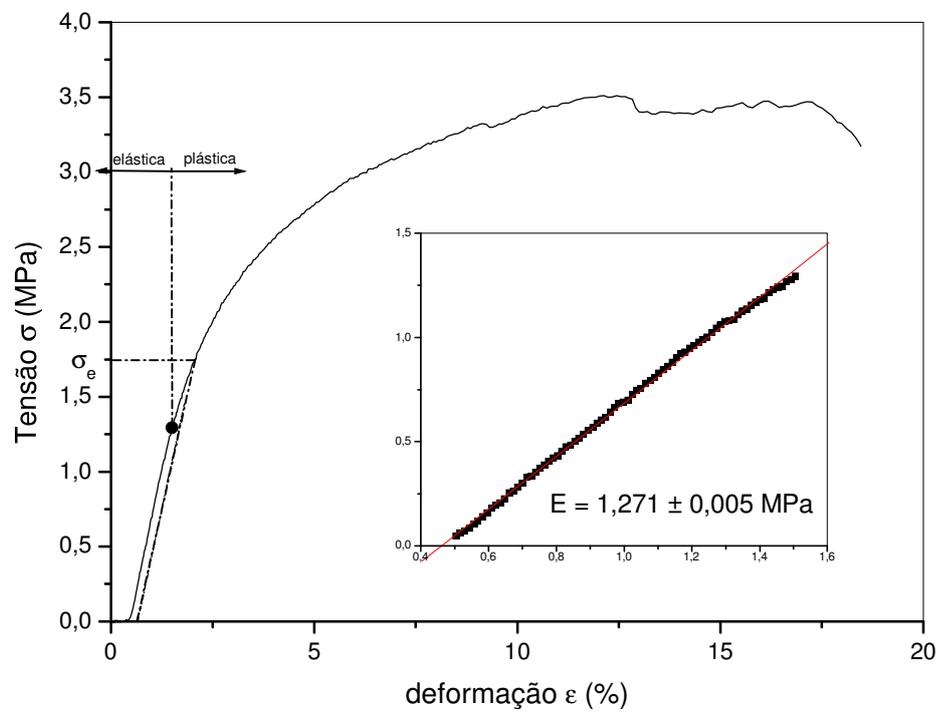
O cuidado que deve ser tomado, é que para um grande número de polímeros os primeiros pontos não seguem uma reta, esse fato ocorre normalmente por problemas de acomodação do polímero às garras do equipamento, o corpo de prova não tem seu estado inicial tensionado. Para a correção desse erro uma reta foi traçada sobre o que seria a região do comportamento elástico, extrapolando o eixo das abscissas. Desse ponto interceptado, somou-se um intervalo de 0,2% para encontrar as tensões de escoamento.



(a)

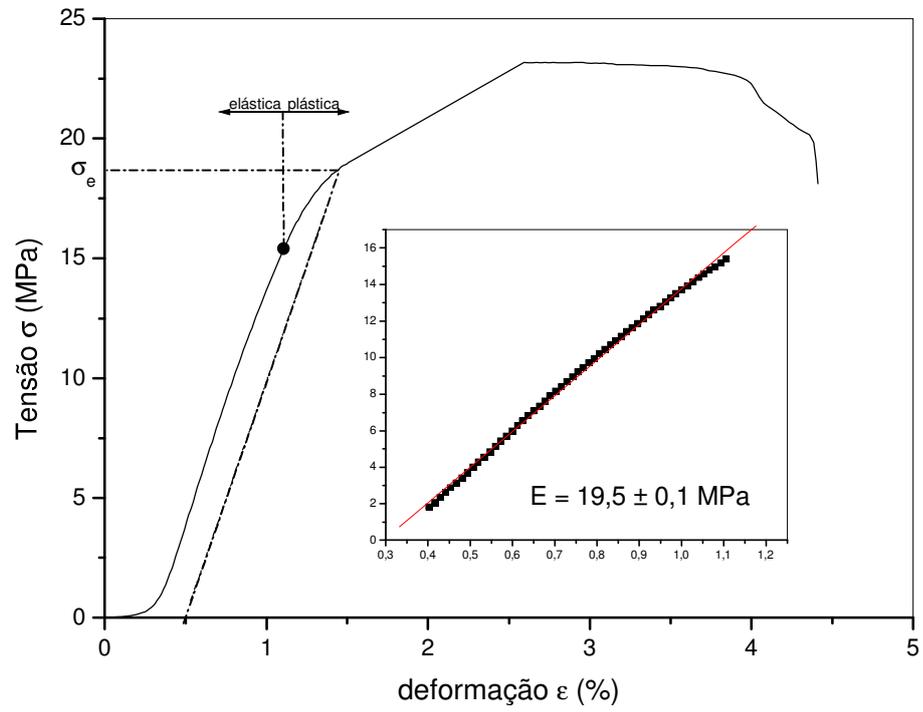


(b)

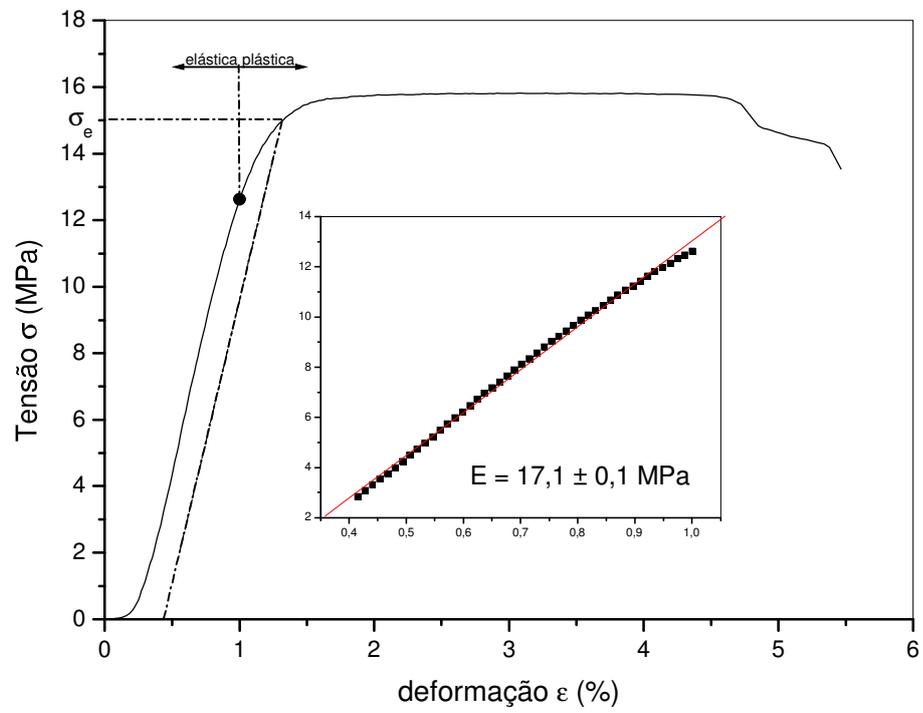


(c)

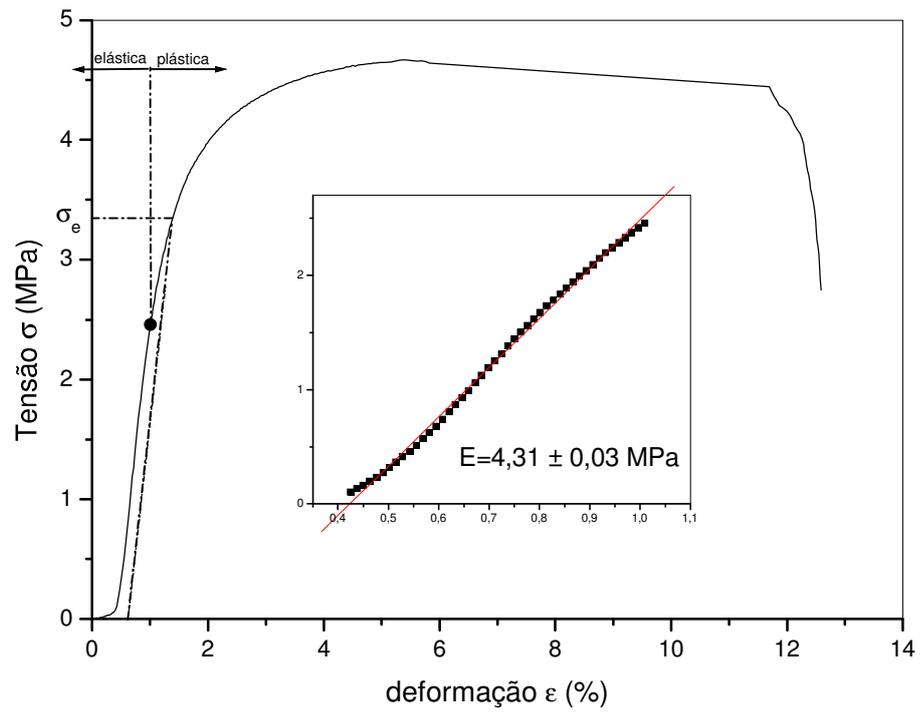
Figura 33 - Tensão-deformação de amostras preparadas por *casting*: (a)PHB puro, (b)PHBBN 80/20 e (c)PHBBN 50/50



(a)



(b)



(c)

Figura 34 - Tensão-deformação de amostras preparadas por prensagem: (a)PHB puro, (b)PHBBN 80/20 e (c)PHBBN 50/50