

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**



**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:**

**Ciências e Tecnologia de Materiais (ACCTM)**

**Título da Tese: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE LIGNINAS (SULFONADAS, BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR, EUCALIPTO) E TANINOS COM O POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO)/PHBV**

**Autor: FRANCISCO ADÃO DE CAMARGO**

**Orientador (a): Prof<sup>ª</sup> Dra. LÚCIA HELENA INNOCENTINI MEI**

**Co-Orientador (a): Prof. Dr. NELSON EDUARDO DURÁN CABALLERO**

**Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

**Campinas - São Paulo  
26 de Fevereiro de 2009 – às 9h30min**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

C14o Camargo, Francisco Adão de  
Obtenção e caracterização das blendas de lignina  
(sulfonadas, bagaço de cana de açúcar, eucalipto) e  
taninos com o poli(3-hidroxi butirato-co-3-  
hidroxivalerato)/PHBV/ Francisco Adão de Camargo. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Lúcia Helena Innocentini Mei, Nelson  
Eduardo Durán Caballero.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímeros. 2. Polímeros - Biodegradação. 3.  
Lignina. 4. Lignina - Biodegradação. 5. Taninos. I.  
Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Durán Caballero,  
Nelson Eduardo. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
Título.

Título em Inglês: Obtaining and characterization of the blends of lignins  
(sulfonated, sugar cane bagasse, eucalyptus) and tannins  
with the poly(3-hydroxybutirate-co-3-  
hydroxyvalerate)/PHBV

Palavras-chave em Inglês: Polymers, Polymers - Biodegradation, Lignin,  
Lignin - Biodegradation, Tannins

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Walter Ruggeri Waldman, Sandra Gomes de Moraes,  
Roseli Maria de Conti Lourenço, Márcia Regina  
Assalin

Data da defesa: 26/02/2009

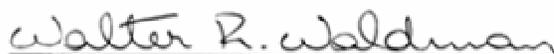
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Francisco Adão de Camargo e aprovada em 26 de Fevereiro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. – Lucia Helena Innocentini Mei (Orientadora)

FEQ – UNICAMP - SP



Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN (titular)

UENF - RJ



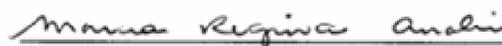
Prof. Dr.<sup>a</sup> SANDRA GOMES DE MORAES (titular)

UNIMEP - SP



Dr.<sup>a</sup> ROSELI MARIA DE CONTI LOURENÇO (titular)

UNICAMP - SP



Dr.<sup>a</sup> MÁRCIA REGINA ASSALIN (titular)

EMBRAPA - SP

**Folha de Versão final**

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



---

Profª. Dra. – Lucia Helena Innocentini-Mei (Orientadora)

FEQ – UNICAMP

Aos meus pais, Maria e Lazaro (Em Memória).

Aos meus irmãos, Lídia, Lauro, Mário, Helena, Elenice, Isabel

A Lourdes e a Minha cunhada Silvia (Em Memória)

Aos meus filhos; Vinícius e Vitor.

À Elisabete, a companheira, pelo incentivo.

E as minhas filhas; Mariana e Raquel.

Aos meus sobrinhos: Cintia, Cesar, Cássia, Kátia, Paula, João, Bruno e Bárbara.

Aos meus amigos que estiveram comigo no  
início desta jornada, Eugênio, Jacy, Marquinhos,  
Waldir, Michelle, Pedro, Mário Biazzi, Nilda e outros



Bertold Brecht

**Há homens que lutam um dia, e são bons;  
Há outros que lutam um ano, e são melhores;  
Há aqueles que lutam muitos anos, e são muito bons;  
Porém há os que lutam toda a vida  
Estes são os imprescindíveis**

## **AGRADECIMENTOS**

A Prof.<sup>a</sup> Dra Lucia Helena Innocentini Mei e ao Prof. Dr. Nelson Durán, pela orientação, amizade e incentivo.

A todos os amigos de laboratório da Química - Biológica do Instituto de Química da Unicamp: que passaram por este laboratório e os que aqui estão; Buba, Ana Paula, Sandrinha, Priscila, Zaine, Livia, Marcela, Aninha, Jenifer, Bruna, Juliana, Le e Adriana.

A todos os funcionários do IQ (UNICAMP), em especial a Tina, Vanda, Cida, Maria do Carmo, Ilza, Paulo, Fabi, Vanessa, Paula, Ana Lúcia, Paulinho, Billi, Priscila e Cláudia.

A Lea (Técnica - IQ) do laboratório Polímeros Condutores e Reciclagem.

Aos professores do laboratório Polímeros Condutores e Reciclagem, professor. Fernando Gallembek e o professor Marco Aurélio por emprestar as extrusora, o Haake, injetora e o EMIC.

Aos amigos e colegas, Edgar, Cícero, Andrey, Ricardo, Renato, Ricardo.

A todos os alunos estagiários e aluno de IC do laboratório de Química Biológica: Aninha Jenifer, Bruna, e a todos os alunos da Profa. Buba.

Aos Funcionários e alunos da FEQ (UNICAMP).

Aos amigos e colegas da DEBIQ-FAENQUIL.

As empresas Melbar, Seta, Tanac, Biopol por doar os materiais.

A todos os Professores do Ensino Médio, estes heróis anônimos.

E todos aqueles ligados ao ensino público.

## FRANCISCO ADÃO DE CAMARGO

### 1. DADOS PESSOAIS

54 anos

Casado

[camargo@iqm.unicamp.br](mailto:camargo@iqm.unicamp.br)

[chico\\_adão@yahoo.com.br](mailto:chico_adão@yahoo.com.br)

[chico\\_adão@terra.com.br](mailto:chico_adão@terra.com.br)

Rua Barão do Rio Branco, 223 - Apto 117

Bairro: Vila Santa Rosa

Jundiaí - SP CEP 13021670 - Brasil

Telefone: (11) 33792483 (casa)

(19) 3521-3042 (UNICAMP)

### 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2009 - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, São Paulo, Brasil.

**DOUTORADO** – Doutor em Ciências e Tecnologia de Polímeros

Faculdade de Engenharia Química - Unicamp.

2003 - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, São Paulo, Brasil.

Faculdade de Engenharia Química - Unicamp

**MESTRADO** - Mestre em Ciências e Tecnologia de Polímeros

1990 - Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, São Paulo, Brasil.

Graduação: **Bacharel em Química** - Instituto de Química – Unicamp

1989 - Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, São Paulo, Brasil.

Graduação: **Licenciatura em Química** - Instituto de Química - Unicamp

### 3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

1. IQ - Unicamp – Depart. Físico-Química. Função:Químico. (1985 até Hoje).
2. Governo do Estado de São Paulo – Professor (Quím. e Fís.), Ensino médio. (1977- 1978,1992 até Hoje).
3. Unicamp – FCM – Medicina do Trabalho – Higiene Industrial – Riscos Químicos e Físicos (1982 a 1985).
4. Bolsa de Iniciação Científica (CNPq) - Proj.: "Estudo de Reações de Substituição Nucleofílica Aromática de Compostos Contendo a Ligação Dupla C=N-". (1982 e 1983).
5. Funcamp - SP (1980-1982)-Projeto Hidrocon - Obtenção de Etanol por Hidrólise Ácida Via Processo contínuo. Desenvolvimento de Técnicas de Análises. Participação na Construção e Operação da planta Piloto.
6. Codetec - Coordenação de Desenvolvimento Tecnológico - Participação no Projeto Hidrocon (1982 – 1983).
7. Unicamp – IQ – Bolsa de Trabalho SAE - Campinas - SP (1979 - 1985)

#### 3.1 EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL - DOCENTE – Ensino Superior.

1. Curso para Professores do Ensino Médio – **Teia do Saber** – Curso: “Química Ambiental” – Unicamp (2005).
2. Faculdade de Engenharia do Japi (Jundiaí – SP) – Curso: Termodinâmica e Química Analítica (2005).
3. Faculdade de Engenharia de Sorocaba (FACENS) –Curso: Higiene Industrial – Riscos Químicos e Físicos (1985).

### 3.2 EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL-DOCENTE–Ensino Médio - Prof. Química e Física.

---

1. EE Orozimbo Sóstena – Jundiaí – SP – 2009.
2. EE Mitiharu Tanaka – Várzea Paulista – SP – 2008.
3. EEPSG Monsenhor Hamilton José Bianchi–Várzea Paulista-SP-(2006 e 2007).
4. EEPSG Cel. Siqueira de Moraes-Jundiaí-SP - (1992, 1997, 2001, 2005 e 2007).
5. EEPSG Paulo Mendes Silva - Jundiaí - SP - (1996, 1997, 2004 e 2005).
6. EEPSG Prof<sup>a</sup> Benedita Arruda - Jundiaí - SP - (1998 a 2003).
7. EEPSG Dr. José Romário Pereira - Jundiaí - SP - (1992 a 1996)
8. EEPSG Bento Quirino - Campinas (Cambuí) SP (1984).
9. Educap-Sociedade de Educação e Cultura Ltda. - Campinas-SP (1981).
10. Colégio Objetivo Campinas - (Cambuí) SP – 1980.
11. EEPS Prof<sup>a</sup> Altina Julia de Oliveira-Mairinque-SP - (1977-1978).

#### 4. TRABALHOS PUBLICADOS - Educação

---

1. CAMARGO, Francisco Adão de; RAMPINI, Elisabete A., “Avaliação Versus (In)disciplina.” Simpósio de profissionais de ensino de química, Campinas. 2005.
2. CAMARGO, Francisco Adão de; RAMPINI, Elisabete A., “A Avaliação e a Escola Pública”. Simpósio de profissionais de ensino de química, Campinas. 2004.
3. CAMARGO, Francisco Adão de; RAMPINI, Elisabete A. “Avaliação Integrada: Uma Metodologia Preparatória”. Simpósio de profissionais de ensino de química, Campinas. 2002.
4. CAMARGO, Francisco Adão de; RAMPINI, Elisabete A; BARADEL, Lílian P G. “Utilizando a informática como ferramenta para o ensino de química”. Simpósio de profissionais de ensino de química, Campinas. 2002

#### 5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS – EDUCAÇÃO QUÍMICA

---

1. Curso: “Ensino médio em rede: currículo em áreas”. Jundiaí – SP Brasil 2006.
2. Fórum Permanente de Desafios do Magistério “Avaliação da Escola: Problemas e Desafios” Unicamp (2006).
3. Fórum Permanente de Desafios do Magistério “A Falência do Ensino Brasileiro” Unicamp (2006).
4. VI<sup>o</sup> Simpósio de Profissionais do Ensino de Química. VI SIMPEQ–Unicamp (2006).
5. XIII [ENEQ - Encontro Nacional de Ensino de Química](#) – FE e IQ – Unicamp (2006).
6. Fórum Permanente de Arte & Cultura “Educação Cultura e Arte ” Unicamp (2006).
7. “Aspectos Escolares e Científicos do Conhecimento Químico”/curso de extensão” IQ–Unicamp (2005).
8. V<sup>o</sup> Simpósio de Profissionais do Ensino de Química. V SIMPEQ – Unicamp (2005).
9. IV<sup>o</sup> Simpósio de Profissionais do Ensino de Química. IV SIMPEQ – Unicamp - (2004).
10. I<sup>o</sup> Encontro Paulista em Ensino de Química. I EPPEQ – Unicamp. (2004).
11. “Conhecimento químico, aulas no ensino médio e ações pedagógicas / curso de extensão” IQ–Unicamp (2004).
12. III<sup>o</sup> Simpósio de Profissionais de Ensino de Química. III SIMPEQ–Unicamp (2003).
13. “Metodologia de ensino de ciências da natureza no ensino médio” Teia do Saber, da secretaria de Estado da Educação de São Paulo e PUCC – Campinas – SP (2003).

14. “Conhecimento químico, aulas no ensino médio e ações pedagógicas / curso de extensão” IQ – Unicamp (2003).
15. “Capacitação para o uso de Softwares Educacionais - Ensino Médio: Desvendando a natureza: Tudo o que você queria saber e não teve coragem de perguntar”. Secretaria de Estado da Educação – CENP – Jundiaí – (2002).
16. II<sup>o</sup> Simpósio de Profissionais do Ensino de Química. II SIMPEQ - IQ – Unicamp (2002).
17. Capacitação para o uso de Softwares Educacionais dos PEB II das Escolas com sala Ambiente de Informática- Oficina: Conhecimentos Básicos de Informática na Educação. FE – Unicamp - (2001).
18. I<sup>o</sup> Simpósio de Profissionais do Ensino de Química. I SIMPEQ - IQ – Unicamp (2001).
19. I [ENEQ - Encontro Nacional de Ensino de Química](#) – FE e IQ – Unicamp (1982)

---

## 6. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS – CIÊNCIAS & TECNOLOGIA

1. “II SINTEC – II Simpósio de Profissionais da Unicamp”. Campinas – SP – Brasil 2008
2. Curso: “Uso eficiente dos sistemas digitais de informação a partir das bibliotecas da Unicamp”. Unicamp 2008.
3. “8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros” – Águas de Lindóia – SP. (2005).
4. 4<sup>o</sup> Seminário de Encerramento das Atividades da Segunda Fase da Rede de Nanobiotecnologia - Campinas. (2005).
5. Curso: “Introdução à Propriedade Intelectual”. Unicamp/Inova. (2004).
6. Curso: “Busca de Patentes”. Unicamp/Inova. (2004).
7. 2<sup>a</sup> Reunião da Rede de Nanobiotecnologia – Unicamp - Campinas – SP. (2003).
8. Curso: “Tecnologia Enzimática: Lacase – Origem, Propriedades, Produção e Aplicações”. IQ – Unicamp (2000).
9. Curso: Armazenagem de Produtos Químicos. - IQ – Unicamp (1999).
10. Curso: Tratamento e descarte de resíduos. - IQ – Unicamp (1999).
11. 3<sup>o</sup> Minisimpósio de Novas Tecnologias em Química e Biotecnologia de Materiais Renováveis. (1997).

---

## 7. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### 7.1.1 Trabalhos completos em anais de eventos

1. “Characterization and biodegradation of blend synthesized from natural polymers.” In: Fourth International Symposium on natural Polymers and Composites. São Pedro (SP) p. 51-56. 2002.

### 7.1.2 Resumos simples em anais de eventos

1. “Filmes das blendas poliméricas de lignina sulfonada com o poli(3-Hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV. II SINTEC – UNICAMP – Campinas – SP – Brasil 2008.
2. “Blendas poliméricas de tanino seta sun e eucalipto paniculata com o poli(3-Hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV. II SINTEC – UNICAMP – Campinas – SP – Brasil 2008.

3. "Characterization of Blends Films with Biodegradable Blends of PHBV and the macromolecule of Sulfonated Lignin" 41º Simpósio Internacional de Macromoléculas-World Polymer Congress-Macro 2006 – RJ. – Brasil, 2006.
4. "Preparation and Characterization of Blends Films of Macromolecule Sulfonated Lignin with Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Valerate)". Advances in Materials and Processing Technologies -AMPT 2006, Las Vegas, USA, 2006.
5. "Characterization of Biodegradable Blends of PHBV/Tannin and PHBV/Lignin of sugarcane bagasse". Annual Meeting 2006– Society for Biomaterials. Volume XXIX. Pittsburg - Pensilvânia (USA) - 2006.
6. "Obtenção e caracterização de Blendas da Macromolécula de Lignina de Bagaço de Cana de açúcar com o Polímero Poli(3-hidroxibutirato-co-Valerato)/PHBV. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros - Águas de Lindóia/SP. p.72 – 2005.
7. "Enzymes in the environment activity ecology and applications." Praga-Czech Republic. p. 83. 2003.
8. "Biodegration of blend synthesized from natural polymer." In: 5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA ENZIMÁTICA - ENZITEC, 2002, Brasília - DF. Anal do ENZITEC. v. 1, p. 158. 2002
9. "Aplicação da fotocatalise heterogênea na descontaminação de solos". Iº Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados, 2001, Águas de São Pedro- SP. POA - p. 47. 2001.
10. "Identification of some Propolis constituents:Aminoacids." In: REUNIÃO ANUAL DA SBBQ - XXIII, 1994, Caxambu – MG. Anal da SBBq - XIII. v. vol. 1, p. 191. 1994.
11. "Parâmetros cinéticos das reações SnAR de Hidroxilamina e Trifluoretilamina com cátions 2- e 4-cloro 1- mitilpiridínicos. In: 14 REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 1994, Caxambu - MG. Anal da SBQ. 1994.
12. "Reatividade da Hidrazina e Hidroxilamina em reações SnAr com 2- e 4- cloro 1- alquilpiridínicos. In: Reunião anual da SBPC, 1989, Fortaleza - Ceará. Ciência e Cultura. São Paulo: Anal da SBPC., v. 41, p. 428. 1989
13. "Comparação das reatividades de Benzelidenanilinas Substituídas no anel Benzal, em reações com Dietilfosfito. In: SBPC, 1983, Belém do Para - PA. Ciência e Cultura. v. 41, p. 428. 1983
14. "Efeitos da função C=N sobre reações de SnAr nos dois anéis do sistema ArCH=Nar. In: III ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 1981, Ribeirão Preto. Sociedade Brasileira de Química. 1981.

### **7.1.3 Artigos completos publicados em periódicos**

1. "Sensitized Photooxygenation and Peroxidase-Catalyzed inactivation of Xantine Oxidase- Evidence of Cysteine by Singlet Oxygen. Physiology Chemistry Physics Medicin, EUA, v. 32, p. 145-154, 2000.
2. "Identification of Amino-Acids in Brazilian Propolis. Zeitschrift Fur Naturforschung, German, v. 51, n. 1/2, p. 11-14, 1996.
3. "Lignocellulosic Materials: A binational projection in single I cell protein Production." Boletim Micológico, São Paulo, v. 10, n. 1-2, p. 59-62, 1995.
4. "Single Cell Protein Quality Produced from Lignocellulosic Materials by the Ascomycete Chrysonilia Sitophila (TFP - 4127441 Strain). Review Microbiol, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 31-36, 1994.

### **7.1.4 Artigos completos submetidos em periódicos**

1. "Preparation and characterization of blends films of macromolecule lignosulfonated and eucaliptus lignin with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-valerate)."
2. "Study of the blends films of lignosulfonated vixilex, naturn tannin with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-valerate)."
3. Processing and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignin of sugar cane bagasse blends.

### HISTÓRICO ESCOLAR

Nome: FRANCISCO ADAO DE CAMARGO

RA: 760331 RG/RNE: 7725870-SP Data Nasc.: 02/04/1954 Sexo: M

Nacional: BRASILEIRA Natural de: Mairinque - SP

Escola anterior: UNICAMP - Univ. Estadual de Campinas-Campinas - SP

Egresso em: 12/2003

Curso: 59 - Doutorado em Engenharia Química

Área de Concentração: AC - Ciência e Tecnologia de Materiais

Ingresso em: 03/2004 Turma: 2004 por Exame de Seleção - PG.

Curso em andamento segundo Catálogo: 2004

Prazo Integralização: 02/2009 CR: 4,0000

Aptidão em Língua Estrangeira: INGLES - 13/07/2004 Exame de Qualificação: Geral  
17/06/2005

Número de mês(es) Prorrogado(s): 0 Trancamentos: Permitidos = 2 Concedidos = 0  
Solicitados = 0

Matrícula Atual

Período	Código	Descrição
2ºSem/2008	IQ560	Tese de Doutorado

Disciplinas cursadas válidas para cumprimento deste programa

Período	Código	Descrição	Conceito	CH	Crd
1ºSem/2004	IQ704	Sorção e Difusão em Polímeros	A	135	9
	IQ716	Reações Químicas de Polímeros	A	135	9
2ºSem/2004	IQ263	Tópicos em Engenharia Química II	A	135	9
	QP435	Tópicos Esp. em Físico-Química III	A	90	6
1ºSem/2005	IQ561	Estudos Dirigidos em Eng. Química	A	405	27
	IQ562	Seminários de Doutorado I	A	13	9

2ºSem/2005	IQ560	Tese de Doutorado	P	----	----	
1ºSem/2006	IQ560	Tese de Doutorado	P	----	----	
2ºSem/2006	IQ560	Tese de Doutorado	P	----	----	
	IQ563	Seminários de Doutorado II	A		135	9
1ºSem/2007	IQ560	Tese de Doutorado	P	----	----	
2ºSem/2007	IQ560	Tese de Doutorado	P	----	----	
1ºSem/2008	IQ560	Tese de Doutorado	P	----	----	

Carga Horária total completada: 1170 horas/aula, correspondentes a 78 créditos

Disciplinas cursadas como Estudante Especial / não válidas para o programa

Período	Código	Descrição	Conceito	CH	Crd
2ºSem/1995	NG102	Estrutura Química de Proteínas	A	180	12
	QP822	Tóp. Esp. em Química Orgânica VIII	A	180	12
1ºSem/1996	QP266	Planejamento Experimental e Análise de Dados Químicos	B	180	12
	TP100	Química de Proteínas	B	180	12
2ºSem/1996	QP424	Tóp. Esp. em Química Orgânica II	A	90	6
	QP427	Tóp. Esp. em Química Orgânica V	A	90	6
1ºSem/1997	QP021	Química Orgânica Avançada	B	180	12
2ºSem/1997	QP423	Tóp. Especiais em Química Orgânica I	A	180	12

CH = Carga Horária      Crd = Número de Créditos

Significado dos conceitos:

A - Excelente - Aprovado	P - Pendente - Aprovado
B - Bom - Aprovado	S - Suficiente - Aprovado
C - Regular - Aprovado	F - Sem informação
D - R - Reprovado	T - Créditos transferidos
G - Aprovado sem direito a crédito	J - Abandono Justificado
I - Incompleto	M - Desistência
REP - Aluno reprovado por frequência na disciplina	
E - Reprovado por frequência	

Campinas, 26/02/2009.

Francisco Adão de Camargo

**ÍNDICE GERAL:**

	pág.
Página de rosto.....	i
Ficha catalográfica.....	ii
Assinatura da banca.....	iii
Folha da versão final.....	iv
Agradecimentos a familiares e amigos.....	v
Pensamento – Bertold Brecht.....	vi
Agradecimentos – Lucia Mei, Nelson Duran e amigos.....	vii
Curriculum Vitae.....	viii
Histórico escolar.....	xii
Índice geral.....	xiv
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
Índice de abreviações e nomenclaturas.....	xx
Índice de equações.....	xxii
Índice de figuras.....	xxiii
Índice de tabelas.....	xxvii
Capítulo I.....	1
I.1 – Introdução.....	1
Capítulo II.....	2
II.1 - Revisão da literatura.....	2
II.1.1 – Polímeros biodegradáveis.....	6
II.1.2 – PHA`s.....	8
II.1.3 – Lignina.....	11
II.1.4 – Tanino.....	15
II.1.5 – Mistura de polímeros.....	19
II.1.6 – Compatibilidade.....	20
II.1.7 – Miscibilidade.....	22
II.1.8 – Plastificante.....	23

II.1.9 – Blendas poliméricas.....	24
II.1.9.1 – Aspectos gerais.....	24
II.1.9.2 – Termodinâmica e miscibilidade.....	25
II.1.9.3 – Métodos de obtenção de blendas poliméricas.....	26
II.1.9.3.a) – Blendas em solução.....	26
II.1.9.3.b) – Mistura mecânica.....	27
II.1.9.3.c) – Mistura reativa.....	27
II.1.9.3.d) – Mistura de látex.....	28
II.1.9.3.e) – Polimerização in situ.....	28
II.1.9.4 – Morfologia de blendas poliméricas.....	28
II.1.9.5 – Aplicações gerais das blendas poliméricas.....	30
II.1.9.5.a) – Aplicações automotivas:.....	31
II.1.9.5.b) – Mercado de embalagens.....	32
II.1.9.5.c) – Aplicações elétricas e eletrônicas.....	32
II.1.9.5.d) – Setor de eletrodomésticos.....	33
II.1.9.5.e) – Mercado de construção civil.....	33
II.1.10 - Ensaio Mecânico.....	34
II.1.11 - Análise Mecânico Dinâmico.....	36
II.1.12 - Calorimetria Diferencial de Varredura.....	37
II.1.13 - Fluorescência.....	38
II.1.14 - PCA – Análises dos Componentes Principais.....	39
II.1.15 - Biodegradação por fungos, bactérias e enzimas.....	41
II.1.15.1 Biodegradação da lignina e taninos (Polifenóis).....	42
II.1.15.2 Biodegradação dos PHBA's.....	42
II.1.15.3 Biodegradação no solo.....	43
Capítulo III.....	43
III.1 Objetivo geral.....	43
III.2 Objetivos específicos.....	44
Capítulo IV.....	44
IV.1 Materiais e métodos.....	44
IV.1.1 Materiais.....	44

IV.1.1.1 – Ligninas sulfonadas.....	45
IV.1.1.2 – Taninos.....	46
IV.1.1.3 – PHB e PHBV.....	47
IV.1.2 Métodos.....	47
IV.1.2.1 - Obtenção e caracterização dos filmes.....	47
IV.1.2.2 – Análise dos filmes por PCA.....	48
IV.1.2.3. Corpos de prova para o estudo das propriedades.....	48
IV.1.2.4 Densidade de Sólido.....	49
IV.1.2.5. Análise Elementar.....	49
IV.1.2.6. Fluorescência de Raios-X.....	50
IV.1.2.7 Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	50
IV.1.2.8 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	50
IV.1.2.9. Fluorescência.....	51
IV.1.2.10. Termogravimetria (TGA).....	51
IV.1.2.11. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	51
IV.1.2.12. Análise Dinâmico Mecânico.....	52
IV.1.2.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
IV.1.2.14 Ensaio mecânico.....	52
IV. 1.2.14.1. EMIC – Máquina Universal de Ensaio.....	52
IV. 1.2.15 Biodegradação no solo.....	53
CAPÍTULO V.....	53
V.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
V.1.1 Obtenção das blendas.....	54
V.1.1.1 Discussão Parcial – Obtenção da blenda.....	54
V.1.1.1.1 Filmes em moldes de teflon e evaporadas no dessecador.....	54
V.1.1.1.2. PCA dos filmes das blendas infravermelho.....	55
V.1.1.1.3. PCA – Termogravimetria (TGA).....	59
V.1.1.1.4. Blendas obtidas na extrusora dupla rosca.....	60



---

---

## RESUMO

---

---

A produção de plásticos sintéticos tem aumentado ano após ano, por ser barato, resistente, etc. Mas, os especialistas advertem que o lucro obtido na industrialização e comercialização dos plásticos não pode por em risco o futuro da humanidade. Os fatos demonstram que o planeta já foi prejudicado, principalmente a fauna e a flora marinha. A solução para este problema é o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, que garantam um desenvolvimento sustentável, onde o homem e o meio possam conviver sem causar prejuízos entre si. Com este princípio, buscamos neste trabalho o desenvolvimento de blendas biodegradáveis de polímeros naturais, com potencial para substituir alguns dos plásticos convencionais, contribuindo para o binômio produção versus preservação ambiental.

A lignina é uma biomacromolécula, assim como o tanino, os quais são disponíveis em grande quantidade no Brasil. O outro componente da blenda, o copolímero de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) ou PHBV, é uma biomolécula, termoplástico natural, biodegradável e biocompatível.

Foi escolhida esta proporção (50:50)% (m/m), esta proporção foi a proporção estudada anteriormente, para a blenda de lignina de bagaço de cana com o PHBV, no aparelho Haake. Os estudos das propriedades mecânicas mostraram boas características de resistência, sendo processada na extrusora dupla rosca e injetada para a confecção dos corpos de prova. Foi estudada a biodegradação das amostras, em meio sólido, por ação dos fungos e bactérias do solo.

As caracterizações das blendas (50:50) %, (m/m), ligninas, taninos, PHBV e PHB foram feitas por: Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmica Mecânica (DMA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Elementar (CHN), Espectroscopia de Fluorescência, Fluorescência de Raios-X e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-  $^1\text{H}$ ).

Palavras chave: Polímeros Naturais, Lignina, Tanino, PHBV, Blenda, Biomacromolécula.

---

---

## ABSTRACT

---

---

The production of synthetic plastics has been increasing year after year, for being cheap, resistant, and soon however, the specialists notice that the profit obtained in the industrialization and commercialization of the plastics should not put in risk the Humanity's future. The facts demonstrate that the planet was already harmed, mainly the fauna and the sea flora. The solution for this problem is the development of biodegradable materials to guarantee a sustained development, where the man and the environment have together without causing damages amongst themselves. With this objective, we decided to study in this work the development of biodegradable blends of natural polymer, with potential to substitute some of the conventional plastics, contributing thus the binomial production versus environmental preservation.

The lignin is a biomacromolecule, as well as the tannin, these components are available in great amount in the tropical countries like Brazil. The other component of the blends, the copolymer of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or PHBV, is a natural biomolecule, thermoplastic, biodegradable and biocompatible.

It was chosen this proportion (50:50) % (w/w), also this proportion was studied previously in our research group, for the blend of lignin of sugar cane bagasse with PHBV, in the apparatus Haake. The studies of mechanical properties because showed good resistance characteristics. The blends were processed in the twin screw extruders and injected for the making of the test sample. It was studied the biodegradation of the samples, in solid medium, in presence of the fungi and bacteria of the soil.

The characterization of blends (50:50%) (w/w), lignins, tannins, PHBV's and PHB's were made by: Fourier Transform Infrared (FT-IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Scanning Microscopy Electronic (SEM), Elementary Analysis (CHN), Spectroscopy of Fluorescence, Fluorescence of ray-X and Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (NMR -<sup>1</sup>H).

Keywords: Natural Polymers, Lignin, Tannin, PHBV, Blend, Biomacromolecule.

## **ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS**

- $\Delta G_m$  – Energia livre molar de mistura
- $\Delta H_m$  – Entalpia de mistura
- (Lig/PHBV)% - Porcentagens de lignina/PHBV
- (m/m)% - Porcentagens massa/massa
- $\Delta S_m$  – Entropia de mistura
- (w/w)% – Porcentagens weight/weight
- 3HB – 3-Hidroxibutirato
- 3HV – 3-Hidroxivalerato
- AB – Butadieno-Acrilonitrila
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABS – Estireno-Butadieno-Acrilonitrila
- ABTS - 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonic acid)
- ASTM – American Standard Testing Materials
- CAB – Polibutirato de acetato de celulose
- CHN – Análise Elementar (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio)
- $C_p$  – Calor específico ( $J.g^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ )
- CYCOLOY – Blenda de ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e PC (policarbonato)
- DIN – German National Standards
- DMA ou DMTA– Análise Dinâmica Mecânica
- DSC – Calorimetria Diferencial Varredura
- ENDURAN – PBT (politereftalato de butileno) com carga mineral
- FTIV ou FTIR– Infravermelho com Transformada de Fourier
- GBR ou GBR-S– Government Rubber (Styrene)
- GE – General Electric
- HA ou HAs– Hidroxialcanoato (s)
- HIPS – Poliestireno de alto impacto
- HV – Hidroxivalerato
- IPN's – Redes interpenetrantes

- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
- ISO – International Standard of Services Organization
- KBr – Brometo de potássio
- LiP – Lignina Peroxidase
- MATLAB ou Matlab – programa de gráficos
- MEV (ou SEM) – Microscopia Eletrônica de Varredura
- Mn - Peso molecular médio
- MnP – Manganês Peroxidase
- NAD(PH) - Nicotinamida Adenina Dinucleótido Fosfato
- NBR – Borracha butadieno acrilonitrila ou borracha butadieno nitrila
- Nc – número de compatibilidade
- NG – Nucleação e crescimento
- Noryl - blenda de poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno (PPO) –nome comercial da GE - Noryl<sup>R</sup>
- ONGS – Organizações não governamentais
- Origin – programa de gráfico
- PADs ou PAD's - Polímeros ambientalmente degradáveis
- PBT – Politereftalato de butileno
- PC – Policarbonato
- PCA – Análise dos componentes principais
- PCL – Policaprolactona
- PE – Polietileno
- PEO – Poli(óxido de etileno)
- PET – Politereftalato de Etileno
- PGA – Poli(ácido glicólico)
- PHA's ou PHAs – PoliHidroxiacanoatos
- PHB ou P(3HB) – Poli(3-HidroxiButirato)
- PHBV ou P(3HB-3HV) ou P(HB-co-HV)– Poli(3-HidroxiButirato-co-3-Valerato)
- PLA – Poli(ácido lático)
- PP – Polipropileno
- ppm – parte por milhão ou ppm = mg/litro = µg/mL

- PPO ou PPE – Poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno)
- PS - Poliestireno
- PVA – Poli(álcool vinílico)
- PVC – Policloreto de vinila
- RMN-<sup>1</sup>H – (ou NMR-<sup>1</sup>H) Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
- SAN – copolímero de estireno-acrilonitrila
- SBR ou Buna-S – Borracha estireno butadieno
- SD – decomposição espinodal (ou spinodal)
- T - Temperatura
- Tan  $\delta$  (Tan Delta) E''/E' medida da Temperatura de Transição Vítrea (T<sub>g</sub>)
- T<sub>c</sub> - Temperatura de cristalização
- T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea
- TGA - Análise Termogravimétrica - Termogravimetria
- T<sub>m</sub> ou T<sub>f</sub> – Temperatura de fusão
- UV – Ultravioleta
- Xenoy e Xilex – blenda de PC (policarbonato) e poliéster

## ÍNDICE DE EQUACÕES

	pág.
Capítulo II	
Equação II.1.....	5
Equação II.2.....	5
Equação II.3.....	20
Equação II.4.....	25
Equação II.5.....	26
Equação II.6.....	26
Equação II.7.....	34
Equação II.8.....	34
Equação II.9.....	35

Equação II.10.....	35
Equação II.11.....	40

## Capítulo V

Equação V.1.....	75
------------------	----

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

pág.

### Capítulo II

Figura II.1 – Desenvolvimento científico e tecnológico dos biopolímeros PHA's através do século XX e início do XXI.....	9
Figura II.2 – Estrutura do PHB.....	10
Figura II.3 – Estrutura do PHBV.....	10
Figura II.4 – Estereoisômeros do PHB.....	11
Figura II.5 – Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.....	12
Figura II.6 – Principais unidades aromáticas presentes na lignina.....	12
Figura II.7 – Modelo da estrutura de um fragmento de lignina.....	13
Figura II.8– Porcentagem de lignina nas folhosas.....	13
Figura II.9 – Aplicações de lignosulfonatos Melbar.....	15
Figura II.10 – Taninos Hidrolisáveis: Galotaninos e Elagitaninos.....	16
Figura II.11 – Taninos condensados: b) Flavan-3-ol e c) Procianidina.....	17
Figura II.12 – Alburno e cerne de uma árvore.....	18
Figura II.13 – È um sistema de duas fases.....	21
Figura II.14 – Diagrama de fases para um sistema binário [gráfico de (T) temperatura versus porcentagem dos componentes ( $\phi_2$ )].....	30
Figura II.15 – Diagrama de fases para um sistema ternário demonstrando as curvas binodal e o ponto crítico.....	30
Figura II.16 – Desenho esquemático de uma medida de tração, indicando a força P	

a área, o corpo de prova, $S_0$ (ponto de ruptura) e $l_0$ comprimento inicial...	35
Figura II.17 – Gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus deformação( $\epsilon$ ).....	35
Figura II.18 – Gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus deformação( $\epsilon$ ).....	36
Figura II.19 – Gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus deformação( $\epsilon$ ).....	36
Figura II.20 – Estados de transição de um polímero.....	37
Figura II.21 – Gráfico típico de um DSC.....	38
Figura II.22 – Gráfico típico de fluorescência.....	39
Figura II.23 – Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.....	40
Figura II.24 – Um componente principal no caso de duas variáveis: A) loadings são os ângulos do vetor direção; (B) scores são as projeções das amostras(1-6) na direção da componente principal. Os dados são centrados na média.....	41
Figura II.25 – Representação de uma matriz de dados quaisquer.....	41

## Capítulo IV

Figura IV.1 – Ligninas obtidas pelo processo Kraft.....	46
Figura IV.2 – Lignina obtida pelo processo sulfito.....	46
Figura IV.3 - Fotos do sistema de preparação dos filmes das blendas: Foto A- Solução de clorofórmio em agitação por 24 horas. Foto B- Uma amostra já seca no molde de teflon e foto C – Sistema de secagem das amostras.....	48
Figura IV.4 – Rosca utilizada no processamento.....	49
Figura IV.5 - Corpos de prova para determinar propriedades mecânicas (A) Tração e (B) Flexão.....	53
Figura IV.6 - Porcentagem: Análise Elementar.....	53

## Capítulo V

Figura V.1 - Amostras puras: A) PHBV, B) Lignina de bagaço de cana, C) Lignina de eucalipto e D) Lignina vixiltan.....	54
Figura V.2 – Blendas dos filmes: A) lignina vixil I/PHBV, B) Tanino seta	

Sun/PHBV, C) Lignina de eucalipto/PHBV, D) Lignina de bagaço de cana/PHBV, E) Lignina vixil S/PHBV, F) Lignina vixil III/PHBV, G) Lignina vixil perse/PHBV, H) lignina vixil SBW/PHBV, I) Lignina vixilex/PHBV e J) Lignina vixil UF/ PHBV.....	55
Figura V.3 – PCA do infravermelho (FTIR) – Gráfico dos Scores com as amostras dispostas nos eixos do 1º e do 2º Componente Principal.....	57
Figura V.4 – PCA do infravermelho (FTIR) – Gráfico dos Scores com as amostras dispostas nos eixos do 1º e do 2º Componente Principal.....	57
Figura V.5 – PCA da Termogravimetria (TGA) - Gráfico dos Scores com as amostras dispostas nos eixos do 1º e do 2º Componente principal.....	59
Figura V.6 – Foto dos corpos de prova para tração; A) tanino weibull/PHBV; B) PHBV só injetado; C) Lignina vixilex/PHBV; D) PHBV Extrudado-injetado; E) Tanino naturm/PHBV e para Flexão: F) Lignina e G) PHBV só injetado.....	62
Figura V.7 – Estrutura do homopolímero – PHB.....	73
Figura V.8 – Estrutura do copolímero – PHBV.....	74
Figura V.9 – Espectro de RMN-H do PHBV.....	74
Figura V.10 – Espectro de RMN-H do PHBV(Aldrich).....	75
Figura V.11 – Espectro infravermelho das ligninas sulfonadas: espectro – A) 1. vixil UF, 2. vixiltan, 3. vixilex, 4. vixil sbw e 5. vixil perse, B) a. vixil I, b. vixilcon, c. vixil III, d. vixilex e. vixil s.....	77
Figura V.12 – Espectro infravermelho dos taninos puros: weibull. Tanifloc, naturm e seta sun.....	77
Figura V.13 – Espectro de infravermelho: A) PHBV's e B) PHB's.....	78
Figura V.14 – Espectro de infravermelho: Lignina de bagaço de cana de eucalipto..	79
Figura V.15 – Espectro de infravermelho: blendas das ligninas sulfonadas.....	79
Figura V.16 – Espectro de infravermelho: A) Blendas de taninos/PHBV e B) Blenda de eucalipto/PHBV, PHBV e blenda de bagaço de cana/PHBV.....	80
Figura V.17 – Espectro de infravermelho dos corpos de prova: PHBV (injetado), PHBV (extrudado e injetado) e das blendas de tanino weibull/PHBV.....	80

Figura V.18 – TGA: A) PHBV's e B) PHB's.....	82
Figura V.19 – TGA das ligninas sulfonadas A) e B).....	82
Figura V.20 – A) TGA das ligninas de eucalipto e bagaço de cana.....	83
Figura V.21 – A) TGA dos taninos: seta sun, tanifloc, naturm e weibull.....	83
Figura V.22 – TGA das blendas das ligninas sulfonadas.....	83
Figura V.23 – TGA das blendas (A) lignina de bagaço de cana/PHBV e Eucalipto/PHBV e (B) taninos: naturm/PHBV, seta sun/PHBV, Tanifloc/PHBV e weibull/PHBV.....	84
Figura V.24 – A) DSC dos PHBV's e B) DSC dos PHB's.....	85
Figura V.25 – DSC das blendas dos taninos.....	85
Figura V.26 – A) e B) DSC das ligninas sulfonadas.....	86
Figura V.27 – DSC dos taninos.....	86
Figura V.28 – A) e B) DSC das blendas de ligninas sulfonadas.....	87
Figura V.29 – DSC do PHBV puro e das blendas de lignina de eucalipto e do bagaço de cana.....	87
Figura V.30 - Microscopia da superfície dos taninos puros. A) Tanino seta sun; B) Tanino naturm, C) Tanino tanifloc e D) Tanino weibull.....	89
Figura V.31 - Microscopia da superfície das amostras puras. (E) PHBV; (F) bagaço de cana; (G) lignina sulfonada vixilex e (H) lignina sulfonada.....	90
Figura V.32. Microscopia da superfície das blendas. (I) blenda do tanino seta sun; (J) blenda da lignina de bagaço de cana.....	91
Figura V.33 Microscopia da superfície das blendas. (K) blenda da lignina sulfonada vixilex/PHBV e (L) blenda da lignina vixil verse/PHBV.....	92
Figura V.34 Microscopia da superfície das blendas obtida no Haake. (M) blenda da lignina de bagaço de cana/PHBV 50%/50% (m/m) e (N) blenda da lignina de bagaço de cana/PHBV 50%/50% (m/m) e 20%/80%.....	92
Figura V.35 Microscopia da criofatura da blenda de lignina obtida no Haake. (O) lignina de bagaço de cana/PHBV 50%/50 (m/m) e (P) lignina de bagaço de cana/PHBV 50%/50.....	93
Figura V.36. Extrusora dupla rosca APV 2000 (A) mostra do canhão e a dupla rosca interpenetrante e (B) painel de controle.....	94

Figura V.37. (A) Injetora Arburg Allrounder 221M 250-55 e (B) máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 (Tração).....	95
Figura V.38. Máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 (Flexão).....	97
Figura V.39 – Foto dos frascos.....	100
Figura V.40 – Gráfico de biodegradação: A) PHBV, B) tanino naturn/PHBV, C) lignina vixilex/PHBV e D) celulose.....	100

## ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
Capítulo V	
Tabela V.1 – Ordem das amostras dos espectros de infravermelho FTIR para PCA.....	58
Tabela V.2 – Porcentagem de umidade do PHBV e PHB.....	64
Tabela V.3 – Porcentagem de umidade das ligninas.....	64
Tabela V.4 – Densidade do PHBV e PHB.....	65
Tabela V.5 – Densidade das ligninas.....	66
Tabela V.6 – Densidade dos taninos.....	67
Tabela V.7 – Densidade das blendas.....	67
Tabela V.8 - Análise Elementar das amostras de PHBV.....	69
Tabela V.9- Análise Elementar das amostras de PHB.....	69
Tabela V.10 - Análise Elementar das amostras das ligninas puras.....	70
Tabela V.11 - Análise Elementar das amostras das blendas das ligninas.....	71
Tabela V.12 - Análise Elementar das amostras de tanino puro e suas blendas PHBV .....	72
Tabela V.13 – Fluorescência de Raios-X.....	73
Tabela V.14 – Fluorescência das amostras puras: lignina de eucalipto e taninos naturn, weibull e seta sun.....	81
Tabela V.15 – Tan $\delta$ (delta) dos polímeros e blenda – DMA.....	88

Tabela V.16 – Tração dos materiais extrudados na extrusora dupla rosca e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado.....	96
Tabela V.17 - Material extrudado na extrusora do Haake Fisions Rheocord 90 e injetado,exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado. A blenda é bagaço de cana 50%/50% (m/m).....	97
Tabela V.18 – Flexão dos materiais extrudados na extrusora dupla rosca e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado.....	98
Tabela V.19 – Flexão dos materiais extrudados na extrusora do Haake Fisions Rheocord 90 e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado. A blenda de bagaço de cana 50%/50% (m/m).....	98

## **CAPÍTULO I**

---

---

### **I.1 INTRODUÇÃO**

---

Com a chegada do século XXI é imprescindível tomar decisões que não foram tomadas anteriormente, as agências governamentais, as ONGs e toda a sociedade civil, terão que atuar em conjunto para minimizar os problemas no meio ambiente. As geleiras perenes começam a descongelar, o aumento de nível do mar é uma realidade, tsumani na Oceania, relatos incríveis sobre a poluição da flora e fauna marinha no Pacífico por polímeros sintéticos. Começando com uma política para o destino dos polímeros sintéticos, que se acumulam nos aterros dos grandes centros urbanos, há uma necessidade de uma política pública para que estes aterros não agridam o meio ambiente e que, ao mesmo tempo, não impeçam o crescimento econômico.

Este trabalho foi direcionado particularmente para o desenvolvimento de biomateriais, combinando polímeros naturais, os quais possam ser degradados sem agredir o ciclo de vida do meio, como os materiais que tem um ciclo de vida longo. Em adição, investigou-se a miscibilidade/compatibilidade da mistura destes polímeros, poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) - PHBV com ligninas de várias tipos como: lignina de bagaço de cana, lignina de eucaliptos, ligninas sulfonadas e taninos e a biodegradação das blendas: lignina vixilex, Tanino naturm e PHBV (puro).

Esta pesquisa é uma tentativa de contribuir para a necessidade de se obter biomateriais para que estes possam substituir os polímeros sintéticos. A produção destes biomateriais ainda é inviável devido ao alto custo em relação aos polímeros sintéticos, mas devemos pensar na diminuição da produção destes que é por volta de 230 milhões de toneladas por ano, sendo que a metade desta produção vai para os depósitos de lixo e aterros, como material de pós-consumo e 10% acabam nos oceanos. No Oceano Pacifico existe uma massa flutuante de plásticos por volta de 1000 km de extensão e 10 metros de profundidade (REVISTA VEJA 2008 e REVISTA ISTO É, 2008). Como estes materiais apresentam boas propriedades como estabilidade estrutural, resistência química e baixa massa específica, e não são degradados facilmente, permanecem nestes aterros e depósitos

por muitas décadas (SEPÚLVEDA, 1999). Uma grande parte destes materiais é incinerada o que leva a aumentar a quantidade de dioxina no meio ambiente, que são produzidas, principalmente, na queima de produtos químicos, como lixo plástico, papel branco, borracha, pneus, grânulos de carbono, solventes ou defensivos agrícolas, e podem também ser produzidas por reação química ou pelo calor (ASSUNÇÃO, 1999 e SITE CONSUMIDOR BRASIL, 2008). Uma das alternativas para resolver o acúmulo de lixo plástico é através da produção de polímeros ambientalmente degradáveis (PADs), com propriedades semelhantes aos convencionais. Entretanto, o preço atual destes materiais limita a aplicação somente na medicina e na síntese de compostos quirais (DUFRESNE, 2003). Os PADs, quando descartados, devem sofrer biodegradação no meio ambiente propício, onde inúmeros microrganismos naturais habitam. Neste processo biológico, microrganismos degradam compostos orgânicos a substâncias mais simples para obter alimento e energia para o seu crescimento. Substâncias mais simples são então produzidas e inseridas nos ciclos naturais do carbono, nitrogênio e enxofre (VERHOOGT, 1994).

A obtenção de blendas biodegradáveis de polímeros naturais é um campo fértil e pouco explorado. Portanto, neste momento, o presente trabalho surge como uma das soluções viáveis e possíveis para o controle do balanço produção *versus* meio ambiente, junto com outras atividades que possam diminuir a grande quantidade de polímeros e poluentes da biosfera terrestre. Outro lado positivo desta proposta é o fato do Brasil possuir as matérias primas necessárias, dispensando importações.

## CAPÍTULO II

---

---

### II.1 REVISÃO DA LITERATURA

---

Deve-se criar uma política para os polímeros plásticos, para que haja um desenvolvimento sustentável (SILVA, 2005), pois apesar de serem baratos de fácil obtenção e bem aceitos pela população, estão acelerando a destruição do planeta, através da extinção de espécies marinhas no seu habitat. Existe uma aprovação quase que unânime sobre a utilização dos polímeros no dia-a-dia, em substituição a outros materiais mais

densos, caros e difíceis de processar. À medida que os polímeros vão se tornando cada vez mais competitivos em preço e qualidade, há uma tendência geral em aumentar seu consumo. Em contrapartida, o lixo plástico urbano também aumenta, trazendo dificuldades de gerenciamento da falta de espaço, produção de dioxinas através da incineração ou fogo em lixões e a poluição do meio ambiente (SHIMIZU, 2009).

Polímeros convencionais foram concebidos para ter uma vida útil bastante longa, tal como os outros materiais, sendo isso uma condição bastante forte para a colocação destes materiais no mercado. Assim, eles não devem sofrer degradação efetiva, pois muitos deles são utilizados em aplicações importantes a longos prazos e em grandes quantidades, como por exemplo, o policarbonato (PC), o policloreto de vinila (PVC), entre outros. Entretanto, em alguns nichos de aplicação, os polímeros têm uma vida útil relativamente curta, como na área de embalagens, agrícola e médica, dentre outras, onde o polietileno (PE), o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o polipropileno (PP), por exemplo, são bons representantes. Como estes polímeros sintéticos não são degradados facilmente, depois de completado os seus ciclos de vida útil, vão povoar os aterros e lixões a céu aberto, contribuindo para a poluição ambiental e os polímeros biodegradáveis podem ser uma solução para diminuir a poluição originada pelos plásticos (DAI, 2007).

Reciclar tem sido uma das melhores saídas para resolver, ao menos parcialmente, o problema do gerenciamento do lixo urbano, trazendo inclusive alguns benefícios como a criação de cooperativas de catadores de lixo recicláveis, as quais oferecem oportunidade de emprego às camadas mais carentes da população. Ao mesmo tempo, aproveita-se o grande valor agregado do plástico reciclável pós-consumo. Entretanto, apesar de atrativa, o custo da reciclagem pode ser muito alto para a maioria dos países, por isso muitos deles não reciclam os seus polímeros. Além disso, nem todos os polímeros são recicláveis por causa da queda de suas propriedades quando comparadas à resina virgem, levando à adoção de outras saídas, preferencialmente usando-se os recursos próprios disponíveis em cada país. Dentre estas saídas, a produção de polímeros ambientalmente degradáveis (PADs), tem sido bastante investigada por diversos países, inclusive o Brasil, que possui uma grande reserva de produtos naturais, com uma grande perspectiva para o futuro a se tornar uma fonte de produção de polímeros naturais, como o amido, as várias fibras utilizadas para reforço de compósitos, a celulose e a quitosana, dentre outros. Quando devidamente

formulados estes polímeros são capazes de fornecer um material com resistência termo-mecânica semelhante, e em alguns casos, até superior a materiais poliméricos comumente utilizados na área de engenharia, muitos apresentam boa compatibilidade com o organismo humano e pela sua biodegradabilidade (LI, 2005).

As boas propriedades desejáveis de um dispositivo polimérico biodegradável podem ser alcançadas sintetizando-se ou criando-se novas formulações, tais como os polímeros convencionais, criados para ter uma longa vida útil. Mas diferentemente destes, os PADs são susceptíveis à biodegradação após sua vida útil, que pode durar por longos períodos em ambientes apropriados. Deve-se esclarecer aqui que o termo polímero degradável se refere aos materiais poliméricos que se desintegram sob condições ambientais apropriadas, em um determinado período de tempo (NARAYAN, 1990).

A degradação de polímeros expostos ao ambiente pode acontecer por uma das rotas descritas abaixo, ou uma combinação delas (WOOL, 1994):

a) **Biodegradação ou Degradação microbiana:** ocorre através de enzimas, produzidas por microrganismos, que degradam o polímero em meio aeróbio ou anaeróbio. Se a remoção do polímero do ambiente for completa, sem gerar resíduos tóxicos, ele será considerado 100% biodegradável (NARAYAN, 1998).

b) **Fotodegradação:** acontece através da incidência de luz UV do sol no material no meio ambiente. Este tipo de degradação é bem entendido e a uma variedade grande de plásticos possui aditivos para preveni-la. A fotodegradabilidade pode ser aumentada pela incorporação de grupos fotoativos na cadeia polimérica (vinil cetonas e carbonila), ou por substâncias fotoativas. A fotodegradação ou fotooxidação (QUIRINO, 2006) tem a finalidade de facilitar a biodegradação por levar a formação de grupos oxigenados e reduzir a massa molar das cadeias poliméricas a pequenos fragmentos que podem ser posteriormente biodegradados pelos microrganismos presentes no meio ambiente (WOOL, 1994 e KALYUZHNY, 2003).

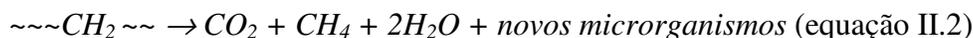
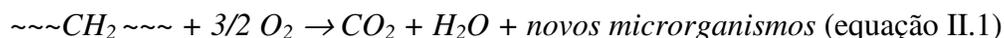
c) **Erosão ou desgaste ambiental:** pode ser promovido pelas variáveis climáticas como: correntes de vento; chuvas, solicitação mecânica e temperatura. Também pode ocorrer por ação de alguns invertebrados e insetos, tais como caracóis e lesmas presentes em nossos

jardins. A biodegradação posterior destes fragmentos será muito importante para a sua incorporação no ciclo de vida natural. (GALDEANO, 2009).

d) **Degradação química:** ataque do polímero por aditivos presentes na sua formulação, como os antioxidantes que promovem reações que levam à deterioração do material. Em tais casos, oxidação de duplas ligações catalisadas, presentes em ácidos graxos insaturados, óleos e borrachas de baixa massa molecular, produzem peróxidos que se decompõem em radicais altamente reativos. Estes atacam as cadeias poliméricas e produzem fragmentos menores, que posteriormente poderão sofrer biodegradação em ambiente adequado. A contaminação dos aditivos como no processamento dos polímeros em atmosfera inerte de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) pode conter uma pequena concentração de gás oxigênio (O<sub>2</sub>), ocorrendo reações de oxidação, formando grupos funcionais, como carbonilas e carboxilas (DE PAOLI, 2008).

De modo geral, qualquer uma das rotas de degradação acima descritas, ou uma combinação delas, pode ocorrer e contribuir para a degradação de um polímero.

Dentre as várias definições propostas para os polímeros biodegradáveis (CHANDRA, 1998 e NARAYAN, 2002), existe um consenso sobre o fato de que estes polímeros, quando biodegradados, devem ser convertidos a compostos orgânicos mais simples, por via aeróbia ou anaeróbia, mineralizados e reinsertos aos ciclos elementares tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre. Segue abaixo um esquema genérico de reações aeróbias (equação II.1) e anaeróbias (equação II.2), respectivamente, de uma cadeia polimérica (BAJPAI, 2001):



Protocolos padrões têm sido propostos para definir plásticos biodegradáveis e são apresentados a seguir (CHANDRA, 1998):

**ISO 472: 1988** – Um plástico agüenta uma mudança significativa na estrutura química sobre condições específicas no ambiente resultando na perda de algumas de suas propriedades. Estas variações de propriedades são medidas por testes apropriados ou métodos padrões para o plástico, e estes testes avaliam a aplicação do material no período de tempo que determinou a sua classificação. A mudança na estrutura química resulta na

ação naturalmente efetuada por microrganismos, se o material perdeu as suas propriedades padrões, podemos dizer que a biodegradação foi efetiva para este material.

**ASTM sub-committee D20. 96** - Propuseram que os plásticos degradáveis são materiais plásticos que apresentam quebra da ligação na estrutura do polímero através de reações químicas, biológicas e/ou forças físicas no ambiente e a uma velocidade que origine fragmentos ou a desintegração dos plásticos.

**SOCIEDADE JAPONESA DE PLÁSTICOS** - Propôs que os plásticos biodegradáveis são materiais poliméricos que mudam para baixa massa molar onde pelo menos um passo no processo de biodegradação é a metabolização na presença de microorganismos.

**DIN 103.2** Um grupo trabalhando com polímeros biodegradáveis propôs que a biodegradação de um material plástico é um processo que se conduz naturalmente, produzindo metabólitos e produtos. A definição geral de biodegradação é um processo no qual os microrganismos através de suas enzimas utilizam uma substância como fonte de alimento, modificando a sua forma original. Sob condições apropriadas da mistura, temperatura, e a disponibilidade de oxigênio, a biodegradação é relativamente um processo rápido. A biodegradação para períodos limitados é razoavelmente rápida, para que haja uma assimilação completa e o desaparecimento de toda substância tóxica ou qualquer resíduo perigoso no meio ambiente.

Polímeros biodegradáveis são úteis para várias aplicações: na medicina, agricultura, liberação de fármacos e empacotamentos de alimentos (CHANDRA, 1998 e KYRIKOU, 2007).

### **II.1.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em duas categorias, de acordo com a sua fonte de obtenção; ou seja, rotas sintéticas ou naturais, incluindo plantas e microrganismos.

A primeira consiste de polímeros sintéticos obtidos em laboratório pelo homem, onde grupos susceptíveis ao ataque enzimático são previamente programados para fazer parte de sua estrutura, como no caso dos poliésteres alifáticos. Estes são facilmente biodegradados e vários exemplos já são conhecidos e utilizados, tais como o poli-ácido glicólico (PGA), o poli-ácido láctico (PLA), copolímeros do PLA/PGA e a policaprolactona (PCL). Outros polímeros sintéticos também conhecidos como susceptíveis à biodegradação são o poli-álcool vinílico (PVA) e o poli-óxido de etileno (PEO) (VERHOOGT, 1994 e CHIELLINI, 2003).

A segunda rota de obtenção de polímeros biodegradáveis é a natural, onde estão contidos alguns microrganismos e plantas. Dentre as plantas podemos citar a celulose e o amido que existem em grande abundância na Terra e são bem conhecidos pelo homem. Entretanto, outras fontes naturais, como os microrganismos, têm se revelado promissoras. Neste caso, algumas bactérias têm se destacado na produção de alguns polímeros biodegradáveis, onde a família dos poli-hidroxi alcanoatos (PHAs) tem merecido bastante atenção, pela biodegradação e biocompatibilidade (DONG, 2006).

É importante mencionar o processamento de polímeros naturais, tais como a celulose e o amido. A celulose possui uma alta somatória de energia de interação, por pontes de hidrogênio entre as cadeias, não dissolve em solventes comuns e se degrada antes de sofrer a fusão como outros termoplásticos convencionais. Assim, a celulose deve passar por modificações estruturais, como a introdução de grupamentos laterais na cadeia polimérica, de modo a diminuir esta alta energia de interação e ser processada. Exemplos disso são os ésteres de celulose, que podem ser processados como um polímero termoplástico, uma vez que a temperatura de fusão foi reduzida significativamente abaixo do ponto de degradação devido à introdução dos grupos ésteres na cadeia (SEALEY, 1996).

De forma semelhante à celulose, o amido deve ser modificado antes de ser processado, porém deve-se ter cuidado para que esta modificação não coloque em risco seu grau de biodegradação (MADDEVER, 1990).

A biodegradação de polímeros ocorre geralmente por hidrólise e oxidação. Vários fatores como a presença de determinados grupos funcionais na cadeia principal, ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis, natureza dos substituintes, estereoconfiguração, grau de

hidrofobicidade ou hidrofiliçidade, e flexibilidade conformacional influenciam a biodegradabilidade dos polímeros (HUANG, 1995).

### **II.1.2 PHA's**

Apesar das dificuldades em se trabalhar com alguns polímeros naturais, tais como os poli (hidroxi-alcianoatos) (PHA's), estes podem ser processados como os termoplásticos convencionais, por exemplo, o PP, por exemplo, podendo assim ser aditivados adequadamente, fundidos e moldados (GILMORE, 1990). Entretanto, para se chegar a um produto satisfatório do ponto de vista de boas propriedades termomecânicas, para aplicações em engenharia, ou então boas propriedades para utilização na área da saúde, como rigidez, biodegradabilidade, biocompatibilidade, são necessárias muitas pesquisas para se chegar à formulação que satisfaça os requisitos necessários. Neste sentido uma área que tem crescido rapidamente no segmento industrial do plástico, com uma forte demanda num futuro próximo, chamado de WPC (Wood Plastic Composites) (SINGH, 2007).

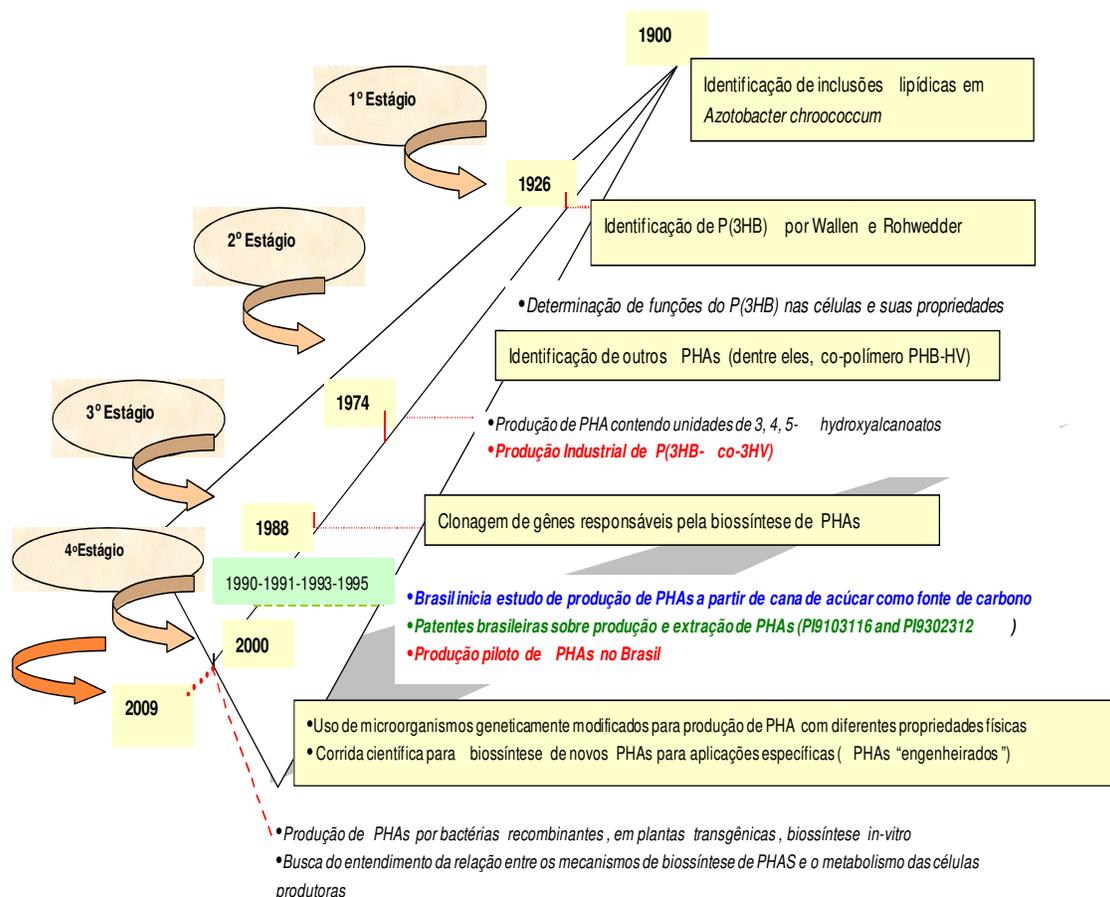
A morfologia dos polímeros que é fortemente influenciada pela natureza química e pelo modo que os mesmos são processados, sempre será um parâmetro muito importante porque afeta as propriedades destes, principalmente a degradação (JARRET, 1981). As regiões amorfas são preferencialmente degradadas, devido à maior área de superfície comparada ao esferulitos que compreendem as regiões cristalinas (CANETTI, 1999). Diferença na morfologia foi observada no caso dos polímeros cristalinos da família dos poli(alfa-hidroxi ácidos), variando a razão para o estereoisomero D ou L – lactídeo, o poli(ácido láctico) se apresentou semicristalino ou completamente amorfo (CHRISTEL, 1982).

Os polihidroxicanoatos (PHAs) são metabolitos biopoliméricos de bactérias Gram positivas e Gram negativas provenientes de mais de 70 gêneros (ZHANG, 2007). É um material termoplástico que em contraste com os polímeros sintéticos, tem a vantagem fundamental de ser renovável e não dependentes de petróleo. (DUFRESNE, 2003).

A primeira observação de polihidroxicanoatos, da qual se tem conhecimento, foi no início do século XX (Figura II.1), foram encontrados acumulados em bactérias *Azotobacter chroococcum*, na forma de inclusões lipídicas solúveis em clorofórmio. Mais tarde, a

composição química dessas inclusões foi determinada e identificada como P(3HB) - poli(3-ácido hidroxibutírico). Até o final dos anos 50 já tinham sido acumulados conhecimentos suficientes destas inclusões, as quais permitiram sugerir que o P(3HB) era estocado intracelularmente como reserva de carbono e energia (SUDESH, 2000). Na seqüência desses estudos, que se intensificaram para o entendimento das funções do P(3HB) no metabolismo das células produtoras, foi publicada a primeira revisão científica sobre esse biopolímero, comparando a sua função à da gordura nos seres humanos. Até aquele momento, P(3HB) era o único membro conhecido da família dos polihidroxicanoatos, cuja unidade monomérica hidroxicanoatos (HA) tinha sido identificada (SUDESH, 2000).

Em 1974, foi publicada a identificação de outras unidades HA, dentre elas, a unidade 3HV (3-hidroxisvalerato). Cerca de uma década depois, outras 11 unidades monoméricas já haviam sido identificadas (SUDESH, 2000).



**Figura II.1- Desenvolvimento científico e tecnológicos dos biopolímeros PHAs através do século XX e início do XXI.**

A identificação de outras unidades HA, sintetizadas por bactérias, teve um forte impacto nas pesquisas científicas e também despertou grande interesse comercial. Enquanto o P(3HB) era um material pouco flexível com aplicações limitadas para um termoplástico biodegradável, a incorporação de uma segunda unidade HA, o 3HV, podia representar uma significativa mudança de suas propriedades. Esse marco representou o início do segundo estágio do desenvolvimento científico e tecnológico do uso dos PHAs. Foi aí que se deu a primeira produção industrial do co-polímero P(3HB-3HV), embora a primeira patente com PHAs já tivesse sido concedida em 1962 (SUDESH, 2000).

Nesse segundo estágio, a pesquisa científica foi mundialmente orientada em busca da identificação e caracterização de toda unidade monomérica HA, que pudesse ser potencialmente sintetizada por microrganismos. Esses esforços resultaram na identificação de muitas outras unidades monoméricas HAs, até o final dos anos 80 (KUNIOKA, 1988 e DOI, 1987). Os estudos científicos prosseguiram e, até o ano 2000, já se tinha notícia de pelo menos 125 unidades monoméricas HAs (RHEM, 1999). Foi em função desse avanço na identificação de unidades HAs, que o nome mais genérico “polihidroxi alcanoatos” ou PHAs foi designado para essa categoria de biopolímeros.

Dentre os membros da família dos PHAs, destacam-se o poli(3-hidroxi butirato) - (PHB) (Figura II.2) e o copolímero poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) PHBV (Figura II.3), este último é comercializado com o nome de Biopol (VERHOOGT, 1994).

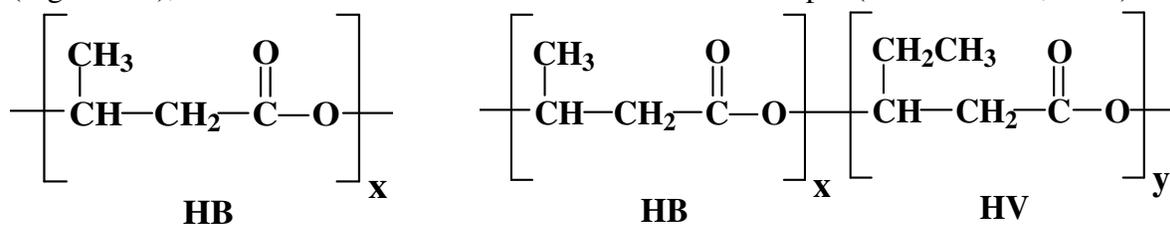


Figura II.2- Estrutura do PHB

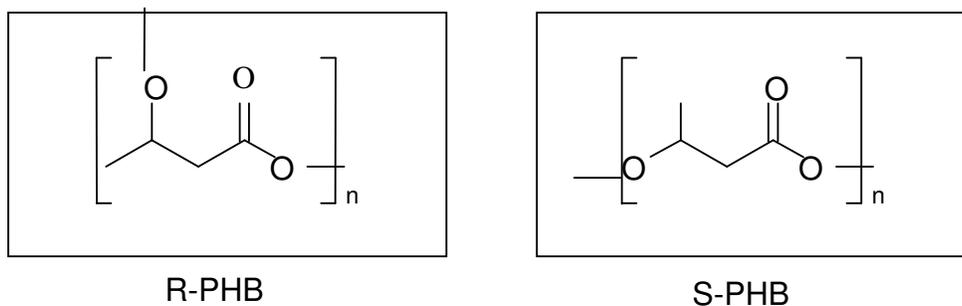
Figura II.3- Estrutura do PHBV

Os copolímeros de PHBV são termoplásticos semicristalinos, com pontos de fusão menores que seu homopolímero, dependendo da quantidade de HV, podendo chegar a temperaturas tão baixas como a 80 °C (POUTON, 1996; YOSHIE, 2000). PHBV é usado para encapsular fármacos e as suas características variam de acordo com o grau de composição do mesmo. Um exemplo disso é o aumento progressivo nas velocidades de liberação de fármacos com o aumento da quantidade de HV na matriz (AKHTAR, 1991).

Devido a estas e outras características, e o conhecimento que se tem destes copolímeros obtidos diretamente de bactérias (EL-HADI, 2002), o PHBV mostra-se interessante para o estudo da obtenção de blendas para as mais diversas aplicações.

O terceiro estágio do desenvolvimento científico dos PHAs foi marcado por estudos de clonagem de bactérias e de caracterização de genes responsáveis pela biossíntese desses poliésteres. O início da revolução da Biologia Molecular, nos anos 70, forneceu as novas ferramentas para a pesquisa molecular, que foram usadas com sucesso para decifrar informações genéticas e melhorar o entendimento dos princípios envolvidos na biossíntese e enzimas envolvidas na reação de polimerização. Desde então, a clonagem genética tem sido explorada, e genes responsáveis pela biossíntese de PHAs têm sido transferidos em plantas transgênicas que possam produzir PHAs (POIRIER, 1992).

Atualmente, os PHAs têm aplicações em medicina; liberação controlada de drogas, nanotecnologia e materiais para substituir ou reforçar os ossos (SOMBATMANKHONG, 2007), suportar e promover o crescimento de células da pele (JI, 2008), entretanto, alguns cuidados já estão sendo tomados devido a estudos feitos com PHB (Figura II.4), onde o enantiômero S-(PHB) apresentou um efeito teratogênico em embriões de ratos (SEEBACH, 1999).



**Figura II.4 – Estereoisômeros PHB**

### II.1.3 LIGNINA

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrando, ficando por um longo tempo a constituição química deste resíduo na obscuridade.

Foi proposto por Peter Klason em 1917 que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, ligadas através de ligações do tipo éter. A estrutura química é baseada em unidades de fenilpropano (Figura II.5) ligadas através de várias ligações de éter e ligações carbono-carbono. Sua estrutura varia de espécie para espécie (FERNANDES, 2006).

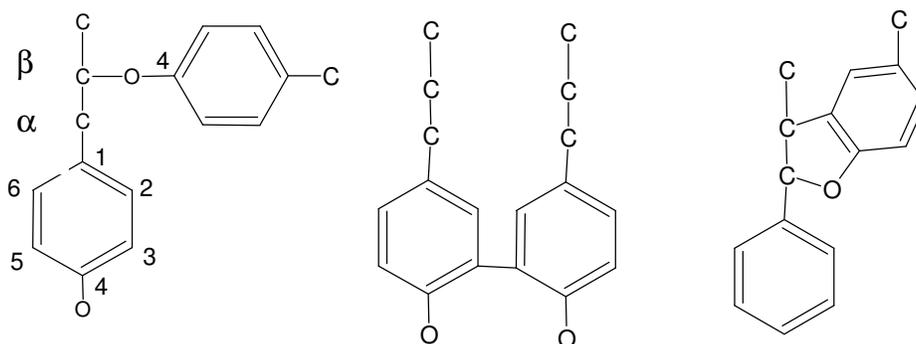
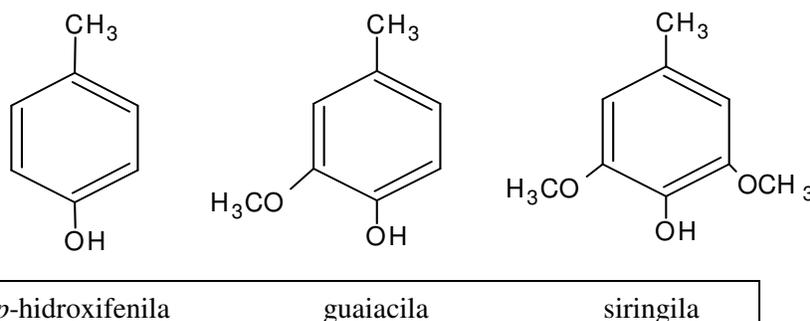


Figura II.5 - Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.

Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da química orgânica, levaram a concluir que, de uma forma geral, a lignina é constituída de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono. Em 1954, foi proposto por Lange que as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina eram a *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura II.6).



*p*-hidroxifenila

guaiacila

siringila

Figura II.6 - Principais unidades aromáticas presentes na lignina.

A primeira fórmula química para o sistema macromolecular da lignina foi proposta por Freudenberg em 1968 e confirmada posteriormente por outros pesquisadores (SANTOS, 2001). Atualmente, é aceito que a estrutura da lignina é uma biomacromolécula

presente na madeira na forma de uma rede polimérica tridimensional não cristalina (Figura II.7).

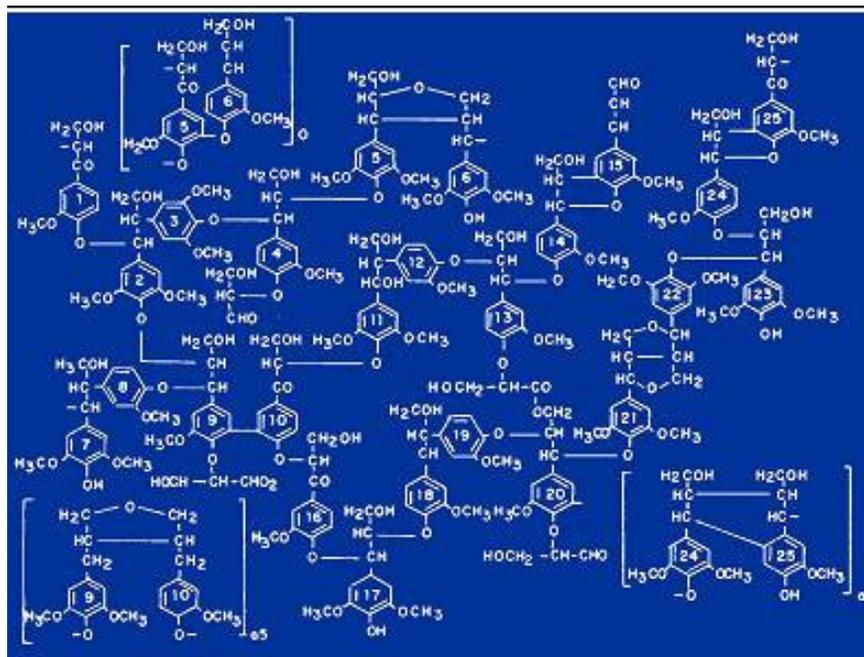


Figura II. 7 – Modelo da estrutura de um fragmento de lignina

A lignina pode ser denominada de biomacromolécula, macromolécula e polímero, sendo uma molécula natural aromática e amorfa e muito abundante no globo terrestre. Ela é obtida praticamente de todos os tipos de madeira e outros recursos naturais (CORRADINI, 1999 e ROHELLA, 1996), sua quantidade pode variar de 15 a 30% do peso, dependendo da espécie vegetal (PILÓ-VELOSO, 1993), nas folhosas é de 21% de lignina (Figura II.8). É obtida mundialmente em larga escala e baixo custo, como subproduto da polpação industrial da madeira para obtenção de papel.

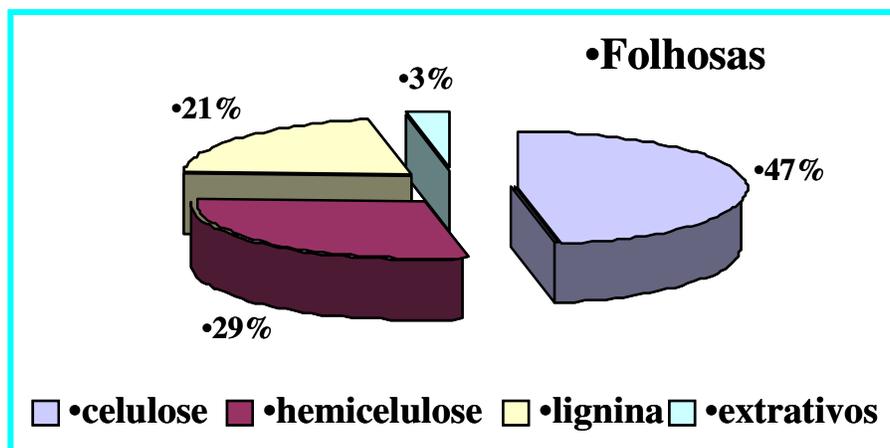


Figura II.8 – Porcentagem de lignina nas Folhosas

A lignina é separada convencionalmente da celulose, na presença de soluções de bases fortes ou ácidos fortes, em vapor a alta pressão, e tratada a seguir por extração com solvente. A lignina não modificada não é solúvel em água, e têm características de termoplástico fundido (PILO-VELOSO, 1993, ROHELLA, 1996, BENAR, 1999, NADA, 1998 e KOSIKOVÁ, 2000), sendo aproveitada, principalmente, como fonte de energia pela queima (PILO-VELOSO, 1993 e PASQUALI, 2002). No entanto, muitos esforços têm sido realizados com o objetivo de se utilizar os resíduos de lignina, como material para indústrias químicas (ROHELLA, 1996 e SUN, 2007). Em conseqüência, a lignina e seus derivados têm sido usados na produção de resinas fenólicas (ALEXY, 2000; BENAR, 1999 e ROHELLA, 1996), adesivos (ROHELLA, 1996), estabilizante para plásticos e borrachas (ALEXY, 2000); compatibilizante em compósitos (ROZMAN, 2000), agente de superfície ativa (KOSIKOVÁ, 2000) e suprimento animal (EL-GAMMAL, 1998 e GARROTE, 2004). A produção do bioetanol do material lignocelulósicos é uma possibilidade, a grande promessa deste biocombustível é o processo via hidrólise enzimática (JORGENSEN, 2006). A hidrólise contínua por ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) também é possível, mas ainda é caro e tem baixo rendimento (RUIZ, 2006).

Devido às funções de proteção e de cimentação nos vegetais, às propriedades estruturais e macromoleculares, ao baixo custo e disponibilidade, a lignina torna-se um componente atrativo em blendas poliméricas.

Estudos de blendas contendo lignina, ou derivados, têm mostrado que, em muitos casos, as propriedades mecânicas e térmicas de materiais poliméricos são melhoradas com a adição da mesma (CORRADINI, 1999 e PUCCIARIELLO, 2004).

O uso da lignina, como um modificador de alguns biopolímeros e na recuperação da biomassa, pode certamente ser vantajoso na prática. Nos dias atuais, a lignina tem demonstrado ter aplicações mais nobres, como exemplo a da lignina F que inibe a proliferação de células cancerígenas bucal em seres humanos ao serem tratados por um produto extraído por efusão (chá) de lignina F (JIANG, 2001). O crescente interesse na utilização de materiais lignocelulósicos tem aumentado e podem ser aplicados em diversas áreas como; a indústria automotiva, embalagens e na construção civil (TITA, 2002). As Ligninas Sulfonadas comerciais doadas pela empresa Melbar SA (MELBAR SA, 2009) que

foram usadas nesse trabalho tem características específicas para determinados tipos aplicações comerciais, de acordo com a tabela abaixo fornecida pela empresa (Figura II.9).

APLICAÇÕES DE LIGNOSULFONATOS MELBAR											
PRODUTOS	VIXIL					VIXILCON	VIXILEX		VIXILPERSE	VIXIL	MELBOND
APLICAÇÕES	I	III	S	TAN	SBW	Ca	SD	SDX		UF	
ALIMENTAÇÃO ANIMAL											
ADITIVO PARA CONCRETO											
ARGAMASSA COLANTE											
AGREGADOS LEVES/ GESSO CERÂMICA											
CORANTES/ PIGMENTOS											
COUROS/ CURTUMES											
DEFENSIVOS AGRÍCOLAS											
EMULSÕES ESTABILIZAÇÃO DO SOLO											
FABRICAÇÃO DE BATERIAS											
FLOTACAO DE MINÉRIOS											
NEGRO-DE-FUMO PROD. LIMPEZA INDUSTRIAL REFRAATÓRIOS											
RESINAS DE UF E PF											
TINTAS PARA FUNDICAO											
TRATAMENTO DE ÁGUA											

**Figura II.9 – Aplicações de lignosulfonatos Melbar**

## **II.1.4 TANINO**

O termo tanino foi o nome dado a infusão de cascas de árvores como o carvalho e o castanheiro, na qual as peles dos animais eram tratadas para a obtenção de couros maleáveis e de grande durabilidade. Os taninos foram inicialmente identificados pelo seu sabor adstringente e pela sua capacidade de precipitar proteínas solúveis. São encontradas em muitas plantas usadas pelo homem na forma de: ervas medicinais como agente anticarcinogênica, antiinflamatórios e cicatrizantes (MONTEIRO, 2005 e LIMA, 2006), na alimentação tem sido usado como estabilizante (LUCIANO, 2009), na fabricação de bebidas como o chá verde (LU, 2008) e principalmente o vinho (COSME, 2009 e SANZ, 2008). Nas plantas, os taninos podem ser encontrados em raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira. Eles contribuem para o sabor adstringente em comidas e bebidas,

como aquele sentido ao se consumir vinhos tintos, chás e frutas verdes. Alguns investigadores provaram que os taninos servem para proteger as plantas contra os herbívoros e doenças patogênicas (BERNAYS, 1989, HARBONE, 1991 e AGOSTINI-COSTA, 2003).

Ainda hoje, a palavra “tanino” é usada como um termo técnico que não se refere a uma estrutura química específica, pertencendo a grupos de compostos polihidroxifenólicos diferentes, estes se encontram misturados e são constituídos por polifenóis simples, carboidratos, aminoácidos e gomas hidroxidolodais.

Uma definição mais precisa e muito empregada para os taninos foi dada por Haslam (1989), segundo o qual, o termo designa os metabólitos secundários de natureza polifenólica extraídos de plantas, taninos vegetais, que foram classificados em dois grupos: as proantocianidinas, que são os taninos condensados, responsáveis pelas características normalmente atribuídas a estas substâncias, como adstringência, precipitação de proteínas, e outras, e os taninos hidrolisáveis, que são ésteres do ácido gálico e seus dímeros (ácido digálico ou hexaidroxifênico e elágico) com monossacarídeos, principalmente a glucose.

Normalmente, os taninos hidrolisáveis (Figura II.10) são divididos em galotaninos, que produzem ácido gálico após hidrólise, e em elagitaninos, que produzem ácido elágico após hidrólise (NASCIMENTO, 1996).

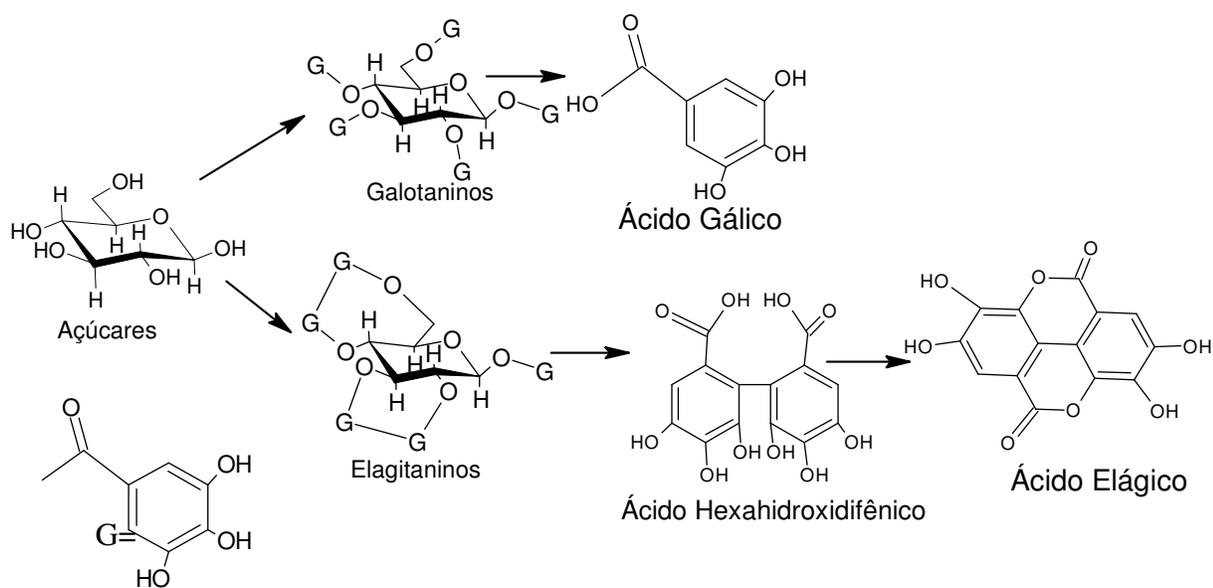


Figura II.10 - Taninos Hidrolisáveis: Galotaninos e Elagitaninos

Estes taninos não são muito comuns em madeiras, quando comparados aos taninos condensados (Figura II.11). Os taninos condensados e os flavonóides que lhes dão origem são conhecidos por sua larga distribuição, estando presente nas cascas de todas folhosas e coníferas. As espécies florestais mais utilizadas para produção comercial de taninos são a acácia-negra (*Acácia mearnsii*) e o quebracho (*Schinopsis* sp.). No gênero *Eucalyptus* podem ser citadas as espécies *E. astringens* Maiden, *E. wandoo* Blakely e *E. grandis*, entre outras.

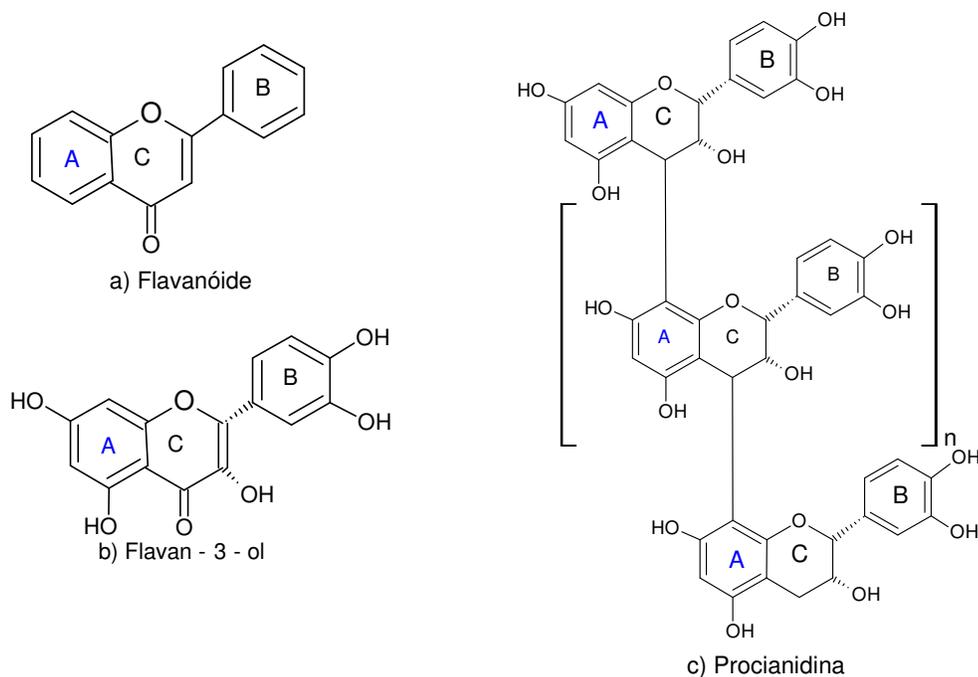


Figura II.11 - Taninos Condensados: b) Flavan – 3 – ol e c) Procianidina

Esses taninos constituem mais de 90% da produção mundial de taninos (Figura II.11). Perfazem, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca de muitas árvores (VITAL 2004). Eles constituem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina. Além de serem potentes antioxidantes, possuem larga aplicação na complexação com proteínas, sendo por isto muito empregado na indústria de couros (HAGERMAN, 1997 e ARGYROUPOULOS, 1999).

Taninos também são encontrados em árvores de grande e pequeno porte, como a aroeira preta, uma árvore resistente e durável, segundo o IPT, a aroeira preta foi classificada como muito durável e imputrescível e esta característica é atribuída ao tanino. A característica de durabilidade é encontrada em apenas 1 a 5% das madeiras e menos de 1% delas são muito duráveis (BRAGA, 1960).

Além das propriedades mecânicas que formam uma barreira física de proteção, existe também uma barreira química, formada por substâncias produzidas pela própria árvore, denominada de extrativos, que possuem efeitos fungicidas e inseticidas. Essas substâncias se formam principalmente no processo de transformação do albarno em cerne (Figura II.12) (BRAGA, 1960).

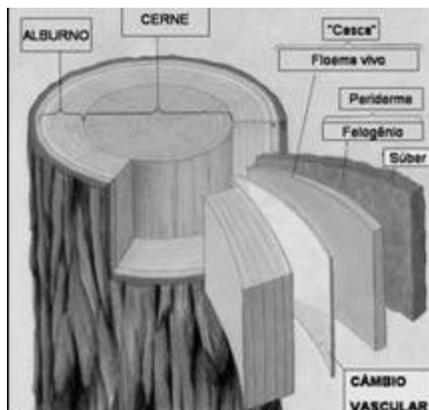


Figura II.12 - Albarno e cerne de uma árvore

A madeira é constituída de dois grandes grupos: o que forma a parte da estrutura celular e a dos materiais extraíveis. Os mais importantes são os açúcares simples, os polifenóis, os ácidos graxos e inorgânicos, onde estão presentes o cálcio, potássio, magnésio, sulfatos, fosfatos, carbonatos e silicatos, entre outros íons. Deste grupo as substâncias extraíveis são os polifenóis, o subgrupo mais importante e numeroso. Os polifenóis se dividem em taninos, ligninas e polifenóis simples (polifenóis menores, flavonóides e outros)

Os polímeros extraídos da madeira são derivados da lignina e taninos condensados, que se obtém pela destilação seca ou pirólise (decomposição química dos materiais orgânicos por calor, em baixa pressão, com pouco oxigênio, formando compostos orgânicos principalmente aromáticos), gás metano e óxidos de carbono, e águas amoniacais. (MARTINEZ, 1996).

A indústria moderna utiliza os taninos na curtição de peles há mais de trinta anos, e a cada dia é descoberta uma nova utilidade, como é o caso do floculante, para tratamento de água e esgoto (MARTINEZ, 1996; PELLINI, 1995 e HEREDIA, 2008), resina de taninos para substituir adesivos sintéticos (GONÇALVES, 2008) e a influência na correção e fertilidade do solo na presença de tanino condensado (TIEMANN, 2008).

## **II.1. 5 MISTURA DE POLÍMEROS**

A pesquisa contínua para obtenção de novos materiais, através de modificações de polímeros já conhecidos ou da mistura de polímeros, tem mostrado novas direções para a produção de materiais economicamente viáveis e que tenham propriedades desejáveis.

O fenômeno de misturar materiais é conhecido pelo gênero humano desde idades pré-históricas, quando ligas de novos metais deram origem a outros materiais como o bronze. Assim, dois ou mais polímeros podem ser misturados para resultar produtos com propriedades desejáveis, porém a idealidade raramente é atingida devido à complexidade da mistura dos materiais poliméricos.

A maioria dos pares de polímeros que entram na mistura, não é termodinamicamente miscível e, assim, existem duas fases distintas na mistura final. Isso cria uma interface que pode conduzir a um baixo desempenho do sistema resultante. Por exemplo, uma alta tensão interfacial e pobre adesão entre as duas fases numa mistura podem levar ao abaixamento do grau de dispersão e a separação total durante o processamento ou o uso da mistura. Essa baixa adesão também é responsável por propriedades mecânicas fracas devido à pobre transferência de energia entre as fases, além de impedir a formação de estruturas definidas morfologicamente (PAUL e NEWMAN, 1978).

Sistemas poliméricos de multicomponentes podem ser divididos em: a) mistura de polímeros (Blendas), b) copolímeros e c) compósitos. Este trabalho se dedicou à mistura de polímeros ambientalmente degradáveis (Ecoblenda), sistemas em que os polímeros são misturados mecanicamente, sem interações químicas efetivas, como as que ocorrem com os copolímeros. Apesar de que a definição de compósitos e blendas se confunde e as vezes se completam, uma definição de compósito é de qualquer material constituído por mais de um componente.

Porém, uma melhor dispersão pode ser esperada em copolímeros (em bloco) do que num sistema de mistura que tem os mesmos pares dos polímeros. Mesmo assim, foi observado que quase todos os copolímeros exibem também algum grau de separação de fase (KOLLINSKY, 1971 e HASHIMOTO, 1987).

## **II.1.6 COMPATIBILIDADE**

O termo compatibilidade recebe várias interpretações na literatura. Alguns autores definem polímeros compatíveis como sendo aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando misturados, formando blendas. Outros, afirmam que compatibilidade ocorre quando, a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Assim, a blenda é compatível desde que atinja uma propriedade útil na prática, caso contrário tem-se uma blenda incompatível.

Desta maneira, quando dois polímeros são misturados, independente do método de preparação da mistura, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema heterogêneo, ou seja, eles tendem a ser imiscíveis. A imiscibilidade é, portanto um fator esperado e é muitas vezes desejado.

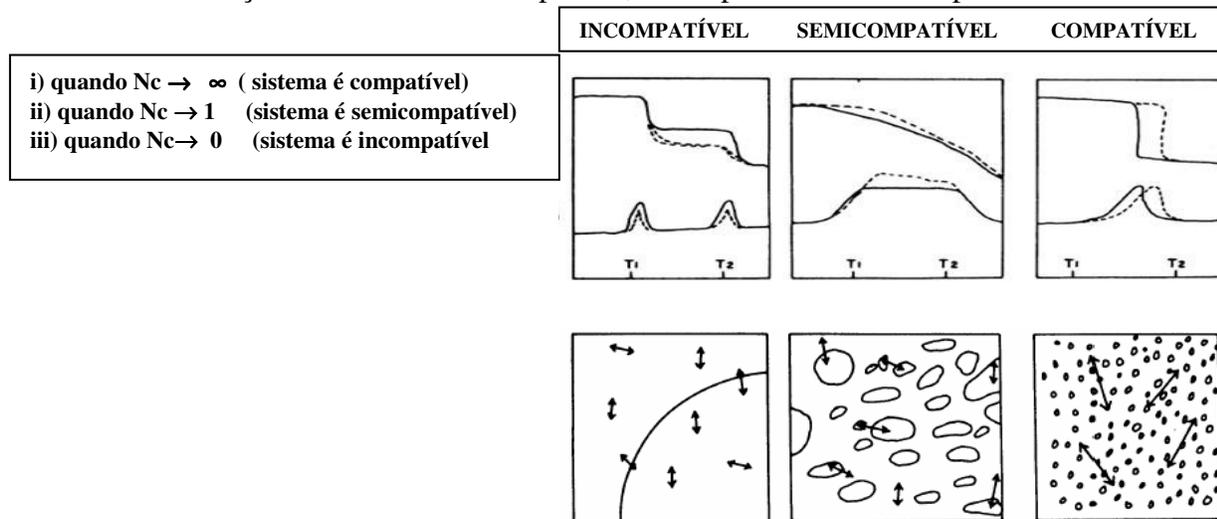
Compatibilidade pode indicar que a mistura de polímeros tem uma melhoria das propriedades físicas, em comparação aos polímeros de partida. Exemplo: blendas de polietileno e poliestireno compatibilizadas com a adição de copolímeros dibloco de butadieno-estireno (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989).

Compatibilidade é comumente usada para descrever uma mistura completa em nível molecular. Porém, quando temos macromoléculas ou polímeros, as dimensões moleculares são bem maiores e o termo “compatibilidade” deve ser usado com cautela. Por definição, muitos sistemas poliméricos heterogêneos podem ser definidos como compatíveis, embora mostrem certo grau de separação de fases e transições vítreas bem distintas (T<sub>g</sub>).

A compatibilidade, ou homogeneidade de uma mistura de polímeros, pode somente ser definida em função das dimensões moleculares da separação de fases, que geralmente podem ser caracterizadas por diferentes técnicas de medida como, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Mecânico Dinâmico (DMA), Análise Termogravimétrica (TGA), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), dentre outras. Conseqüentemente, compatibilidade é tratada como um termo relativo e pode ser definida por um número de compatibilidade, denominado N<sub>C</sub>, definido por KAPLAN, (1976):

$$N_C = \frac{\text{Tamanho da sonda experimental}}{\text{Tamanho do domínio de Fases}} \quad (\text{equação II.3})$$

O tamanho da sonda experimental pode ser a escala de resolução de um instrumento técnico. O tamanho do domínio (seta) é a dimensão dispersa na fase de uma blenda. Assim: na figura II.13, tem-se uma representação esquemática de um sistema de duas fases, que ilustra a definição de um sistema compatível, incompatível e semicompatível usando DMA.



**Figura II.13– É um sistema de duas fases.**

Quando  $N_c$  chega à zero, a dimensão de cada fase existente, num sistema bifásico, é muito maior que o tamanho da sonda do instrumento e, assim, este pode detectar duas transições que correspondem a cada fase. Em outras palavras, duas  $T_g$ 's distintas serão observadas.

Para o caso compatível ( $N_c$  chega a  $\infty$ ), o tamanho de sonda é muito maior que as dimensões de fase e, assim, o instrumento não pode detectar flutuações pequenas na composição. Com isso, apenas uma única  $T_g$  média, correspondendo aos dois componentes, será determinada.

Para o caso semicompatível, um grande efeito é observado e a curva de  $\tan \delta$ , tem uma larga faixa de temperatura, desde a mais baixa até a mais alta, correspondentes às transições associadas a cada componente. Assim, o registro de uma única ou de duas transições, no DMA, dá uma indicação das dimensões moleculares ou número das fases presentes no sistema. A dimensão (domínio) que corresponde na análise dinâmico-mecânica (DMA) é aproximadamente 15 nm (KAPLAN, 1976). A técnica de RMN pode detectar outras flutuações na composição ou na variação dimensional que chega a 2,5-5 nm (MASSON, 1992).

## **II.1.7 MISCIBILIDADE**

Na literatura tecnológica o termo “miscibilidade” é usado para definir a interação entre pares de polímeros, em nível molecular. Portanto, miscibilidade não é sinônimo de compatibilidade. Compatibilidade é usada para caracterizar a facilidade relativa de obtenção ou o desempenho dos dois polímeros em uma mistura. Os componentes da blenda podem ter uma segregação de fases, podem não ser miscíveis sobre o ponto de vista termodinâmico, mas se houver propriedades desejáveis na blenda, será considerada compatível (PAUL e NEWMAN, 1978).

Um aspecto determinante das propriedades das blendas é a miscibilidade. As blendas são definidas em duas classes distintas: blendas miscíveis, quando apresentam homogeneidade em escala molecular, associada a valores negativos de energia livre de mistura,  $\Delta G_m$ , e blendas imiscíveis, quando o material apresenta duas ou mais fases apresentando valores positivos de  $\Delta G_m$  (ULTRACKI, 1989).

Outra classificação é baseada na transição vítrea das blendas e tempos de relaxações. Considera-se que além dos casos descritos anteriormente, a situação onde existem estruturas com duas ou mais fases, sendo cada uma delas constituída de uma mistura miscível com concentração distinta e finita de cada componente. Este tipo de mistura é classificado como parcialmente miscível (OLABISI, 1979). É um quarto tipo de estrutura multifásica, em que se observa somente uma transição vítrea, porém, ocorrendo em uma faixa de temperatura mais ampla que aquelas observadas em sistemas de uma única fase. Este comportamento é atribuído à presença de micro heterogeneidades, ou seja, à presença de diferentes microambientes com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia.

As propriedades das blendas são diretamente afetadas pela miscibilidade. A mistura entre macromoléculas resulta em baixa variação de entropia, por isso, para que haja miscibilidade, o fator entálpico deve ser favorecido, ou seja, é necessária a existência de interações específicas tais como: ligações de hidrogênio, interações entre íon-dipolo, dipolo-dipolo ou elétrons  $\pi$ . Entretanto, estas interações ocorrem em apenas alguns sistemas, de maneira que a maior parte destas blendas é imiscível (KONING, 1998 e UTRACKI, 1990).

Os tipos de morfologia que geralmente são encontradas em blendas imiscíveis são: (a) dispersão de um polímero em uma matriz polimérica e (b) morfologia de duas fases co-

contínuas. O tipo de morfologia que será favorecido depende da natureza dos componentes da blenda, e muitas vezes da forma de obtenção. Em misturas mecânicas, a razão de viscosidade dos polímeros na temperatura de processamento e da composição da blenda, assim como cisalhamento e fluxo determinam a morfologia da mistura (UTRACKI, 1990).

As blendas imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial que, juntamente com a alta viscosidade dos polímeros, dificulta a dispersão de uma fase na outra durante o processo da mistura, favorecendo a coalescência. A baixa estabilidade deste sistema também permite que a coalescência se acentue ao submeter o material a algum processo posterior, como a moldagem, ou mesmo com o tempo de uso. Outra característica de blendas imiscíveis é a baixa adesão entre as fases.

Quando um material é submetido a um esforço mecânico, a transferência de tensão de uma fase para outra ocorre na interface. Se a interação entre as fases for baixa, nesta região ocorrerá um acúmulo de tensões quando o material for solicitado mecanicamente, o que acabará originando uma fratura (UTRACKI, 1990 e OLABISI, 1979). Entretanto, as blendas imiscíveis podem adquirir boas propriedades mecânicas se a interface for modificada pela ação de agentes que sejam capazes de reduzir a tensão interfacial, promoverem a dispersão, aumentar a adesão interfacial e estabilizar a fase dispersa evitando a coalescência. Estes agentes, chamados de compatibilizantes, podem ser adicionados como um terceiro componente ou gerados *in situ*. As blendas que adquirem as propriedades desejadas e resistem à coalescência após a mistura são chamadas de compatíveis, o que não significa que sejam miscíveis do ponto de vista termodinâmico (PAUL e NEWMAN, 1978 e FOLKES, 1993).

### **II.1.8 PLASTIFICANTE**

Um plastificante pode ser definido como uma substância química que reduz a dureza de uma resina termoplástica amorfa no estado vítreo (HAMMER, 1978). O princípio fundamental de ação de um plastificante é o de interagir com as cadeias do polímero, a nível molecular, para acelerar a resposta viscoelástica do mesmo. Com isso, a mobilidade molecular da cadeia do polímero aumenta, diminuindo sua temperatura de transição vítrea (Tg) e influenciando sua processabilidade.

Segundo HAMMER (1978), as condições requeridas de um plastificante polimérico para uma formulação polimérica são:

- a) Ser compatível com o polímero, em escala molecular, para atuar como plastificante;
- b) Ter uma Tg suficientemente baixa, de forma a diminuir eficazmente a Tg do polímero;
- c) Ter peso molecular suficientemente alto para justificar o termo, "polimérico" versus oligomérico (aproximadamente  $M_n = 5000$  Da). Isto implica a permanência requerida, que relata uma baixa pressão de vapor e uma baixa velocidade de difusão, do plastificante no polímero. São as condições exigidas, no sentido restrito do termo; polímero com uma Tg baixa pode ser um polímero plastificante de um polímero com uma Tg mais alta num sistema de mistura polimérica compatível.

Se o polímero a ser plastificado é semicristalino, um plastificante poderia diminuir a temperatura de fusão e também reduzir o grau de cristalinidade na maioria dos casos (quando o plastificante atua como um agente nucleante não é considerado). O plastificante forma uma blenda compatível com o polímero na fase amorfa e uma pequena quantidade vai para a fase cristalina. Assim, duas fases do sistema são obtidas depois da adição de um aditivo compatível, uma fase sendo composta do polímero puro cristalino e a outra sendo uma blenda amorfa compatível.

Apesar do sistema de mistura ter duas fases separadas que variam em composição, pode ser chamado "compatível" desde que a blenda fundida forme uma massa homogênea a temperaturas acima do ponto de fusão do polímero cristalino. Porém, se a cristalinidade é bem desenvolvida, é difícil de achar um plastificante suficientemente compatível com (solúvel em) o polímero para ter um efeito significativo em suas propriedades. A eficiência de um plastificante pode ser avaliada através de vários parâmetros semi-empíricos como razão de diluição, viscosidade na solução de diluição do polímero no plastificante, depressão na temperatura de transição vítrea, viscosidade de fusão do polímero no plastificante, propriedades elétricas ou mecânicas, o tamanho molecular ou forma do próprio plastificante (BILLMEYER, 1994).

## **II.1.9 BLENDA POLIMÉRICAS**

### **II.1.9.1 - Aspectos Gerais**

O estudo e a obtenção de blendas poliméricas é uma alternativa para a modificação das propriedades de materiais poliméricos. As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que as de cada um dos componentes poliméricos isolados. Entretanto, as blendas com muito baixa miscibilidade apresentam separação de fases, e neste caso, as suas propriedades vão depender das propriedades de cada fase. A primeira blenda patenteada de que se tem conhecimento foi a blenda de borracha natural misturada com guta-percha em 1846 (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989).

As blendas obtidas de termoplásticos sintéticos que iniciaram a busca de novos materiais foram iniciadas com a mistura do policloreto de vinila (PVC) que já era conhecido desde 1872. A descoberta da sua plastificação com a borracha estireno butadieno (SBR ou Buna-S) na Inglaterra e Government Rubber-S (GBR) nos USA que foi patenteada em 1933. A descoberta de um polímero plastificante semi-solúvel, o NBR, tornou-se possível a formulação de uma blenda estável e o efeito do baixo peso molecular do GRS no PVC foi notado, criando-se a primeira blenda de um polímero termoplástico, patenteada em 1942, iniciando-se assim uma geração de desenvolvimento de blendas com melhores propriedades de impacto (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989). No início da década de 60, os polímeros de engenharia foram explorados como resinas básicas para o desenvolvimento de blendas; estes novos materiais ofereciam uma melhoria na resistência mecânica a altas temperaturas, em comparação com as primeiras blendas desenvolvidas (ULMANN´S<sup>a</sup>, 1986).

### **II.1.9.2 Termodinâmica e Miscibilidade**

A miscibilidade é um fator relevante na preparação de blendas e há uma dependência relevante das variáveis como, temperatura, pressão, massa molar, estrutura molecular, dentre outras. A miscibilidade pode ser avaliada, para uma mistura qualquer, pela energia livre molar de mistura de Gibbs ( $\Delta G_m$ ), que está relacionada com a entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) e com a entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) do sistema (equação II.4):

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (\text{equação II.4})$$

Uma definição simplificada de blendas poliméricas compreende uma mistura de pelo menos dois polímeros, ou copolímeros. Entretanto, quando o fator miscibilidade é importante, define-se:

a) Blendas poliméricas miscíveis: misturas homogêneas de polímeros, no qual a variação de entalpia  $< 0$  favorece a miscibilidade e contribui para uma significativa diminuição da energia livre de Gibbs da mistura ( equação II.5):

$$\Delta G_M \cong \Delta H_M \leq 0 \text{ (equação II.5)}$$

O poli (óxido fenileno) e o poliestireno exemplificam este tipo de blenda.

b) Blendas poliméricas imiscíveis: neste caso a variação de entalpia  $> 0$  não favorece a mistura (equação II.6):  $\Delta G_M \cong \Delta H_M \geq 0$  (equação II.6)

Como exemplo de blenda imiscível tem o acetato de celulose e poliestireno.

### **II.1.9.3 - Métodos de Obtenção de Blendas Poliméricas**

Segundo Utracki<sup>a</sup> (1989), há uma variedade de técnicas experimentais que podem ser utilizadas para a preparação e caracterização de blendas poliméricas. As técnicas mais usadas são as indicadas abaixo.

- a) Blendas em solução (Casting);
- b) Mistura mecânica;
- c) Mistura reativa;
- d) Mistura de látex;
- e) Polimerização in situ.

#### **II.1.9.3.a) Blendas em solução**

O método de formação de filmes de blendas, por evaporação do solvente (“casting”) pode levar à obtenção de filmes densos ou ainda porosos, de acordo com a velocidade de evaporação do solvente.

Quando uma solução polimérica é espalhada sobre uma superfície plana, e é permitida a evaporação total do solvente, um filme denso e homogêneo se forma. Se a mesma camada

de solução é introduzida em um banho de não solvente, um filme poroso é obtido. Este tipo de preparação de filme é denominado “inversão de fases”.

Algumas variações da técnica de inversão de fases são utilizadas na prática (ENCYCLOPEDIA, 1988 e LONSDALE, 1982). Variações na composição da solução polimérica e do banho de imersão, bem como alterações de temperatura podem levar à formação de filmes com morfologias diferenciadas. Esta versatilidade faz do método de inversão de fases um dos mais utilizados na preparação de membranas porosas (STROPNIK, 1996 e ULLMANN's<sup>b</sup>, 1986).

Os primeiros polímeros utilizados na fabricação de filmes porosos na forma de membranas foram a celulose e seus derivados (SIRKAR, 1978), devido a sua disponibilidade e conhecida capacidade de formar filmes. Atualmente é possível preparar filmes porosos a partir de muitos polímeros, como por exemplo, siliconas, polissulfatos, poliimidaz, dentre outros (ULLMANN's<sup>b</sup>, 1986).

#### **II.1.9.3.b) Mistura Mecânica**

Esta técnica consiste na mistura de polímeros através da fusão dos mesmos. O principal método de produção destas blendas utiliza extrusora ou misturador do tipo Banbury. A tecnologia envolvida aqui se baseia na termodinâmica e nas condições reológicas do sistema durante o processo de fusão e mistura. Além disso, a morfologia da blenda, que dependerá do grau de mistura e da taxa de resfriamento, é de extrema importância, pois apresenta influência direta nas propriedades finais do material obtido. Um exemplo de blenda muito conhecido é: de poliestireno/polietileno de baixa densidade (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989).

#### **II.1.9.3.c) Mistura Reativa**

Este tipo de mistura é conhecido como extrusão reativa, e envolve a introdução de grupos reativos em um polímero, com o intuito de aumentar a miscibilidade dos componentes. As reações químicas mais comumente usadas são aquelas que ocorrem entre ácidos carboxílicos ou anidridos com aminas e grupos epóxi, ou ainda entre aminas e

grupos epóxi. Um exemplo de aplicação desta técnica é encontrado na manufatura de blendas imiscíveis de poli (éter fenileno) e poliamida, com adição de anidrido maleico (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989).

#### **II.1.9.3.d) Mistura de látex**

Consiste na mistura de dispersões aquosas de dois polímeros ou mais. Em termos de morfologia, o tamanho dos domínios é restrito ao tamanho das partículas de látex. Um exemplo é a reação entre SAN (estireno-acrilonitrila) e AB (butadieno-acrilonitrila) na formação do copolímero ABS (estireno-butadieno-acrilonitrila) (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989).

#### **II.1.9.3.e) Polimerização in situ**

A polimerização *in situ* envolve soluções ou géis de polímeros em monômeros os quais são subseqüentemente polimerizados. A polimerização *in situ* de estireno, que permite a formação de poliestireno de alto impacto (HIPS), é considerada a mais importante em termos industriais. As redes interpenetrantes (IPN`s) também são resultados da polimerização *in situ* (ULLMANN`S, 1986). O princípio da formação das IPN`s é baseado na combinação de dois polímeros, onde um deles é sintetizado ou reticulado na presença do outro (UTRACKI<sup>a</sup>, 1989).

#### **II.1.9.4 Morfologia de Blendas Poliméricas**

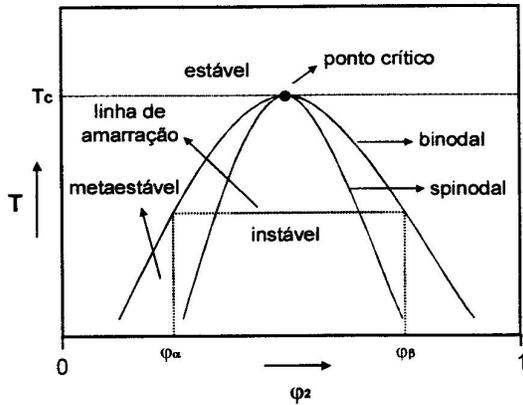
O grau e o tipo de interação entre dois polímeros são os principais fatores que determinam a morfologia resultante numa blenda. A morfologia de sistemas binários, completamente imiscíveis, pode resultar em um sistema de duas fases, onde uma delas estará dispersa na outra, denominada matriz. Outra possibilidade morfológica consiste em uma rede co-contínua e interpenetrante formada por ambos os polímeros.

A influência da temperatura no comportamento termodinâmico da blenda polimérica também é importante, pois determina o comportamento de separação de fases e a morfologia. Uma blenda homogênea, quando resfriada ou aquecida, pode ser analisada

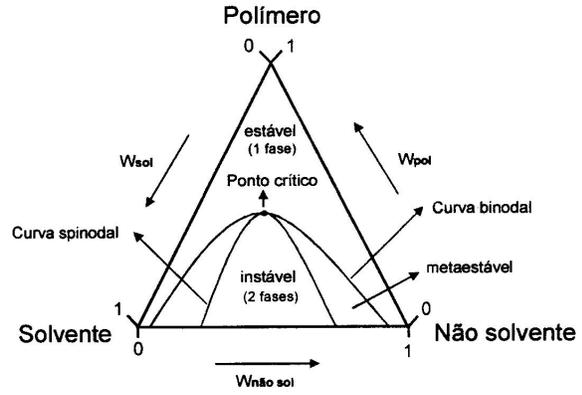
através de uma curva binodal, no qual, ocorre uma separação de fases de acordo com dois mecanismos distintos: nucleação e crescimento (nucleation and growth – NG) ou decomposição spinodal (spinodal decomposition - SD). Tais mecanismos dependem da temperatura final e da localização desta entre as curvas binodal e spinodal ou inteiramente dentro da curva spinodal (NUNES, 1996).

Uma solução inicialmente estável, quando levada a uma condição metaestável, entre as curvas binodal e spinodal sofre uma separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG). Para iniciar a separação de fases é necessária uma energia de ativação para a formação de pequenos domínios (núcleos). A partir desta etapa, a separação de fase continua com o aumento do diâmetro dos núcleos sem que a sua composição seja alterada. Neste caso, durante todo o processo de separação a morfologia observada é do tipo matriz-domínio dispersos. Na figura II.14 é um diagrama de fases para um sistema binário que mostra a estabilidade de uma mistura em relação a temperatura (T) versus a composição dos polímeros ( $\phi_2$ ). Com o aumento da temperatura e a variação da composição dos polímeros há a formação de regiões entre a curva spinodal e binodal onde a mistura ainda não possui uma estabilidade, até que haja uma mistura em uma temperatura ( $T_c$ ) com uma determinada mistura adquira a estabilidade.

Quando a solução da blenda, inicialmente estável é conduzida rapidamente para uma condição instável (abaixo da curva spinodal), ocorre à separação de fases pelo mecanismo de decomposição spinodal (SD). Este mecanismo difere daquele de nucleação e crescimento apenas nos primeiros estágios. No mecanismo de NG, a composição dos domínios é constante e somente o tamanho dos núcleos muda com o tempo. Já no mecanismo de SD observam-se três estágios de separação (figura II.15). Ao analisarmos a solução, no início ocorrem flutuações na amplitude do comprimento de onda com o aumento da concentração. Em um estágio intermediário, tanto a amplitude do comprimento de onda como a concentração vai aumentando com o tempo; a partir deste ponto pode ocorrer a coalescência das fases. A morfologia observada para o sistema no estágio inicial é de duas fases contínuas e entrelaçadas. Num estágio mais avançado, a morfologia pode evoluir, por coalescência, para o tipo matriz-domínios dispersa (UTRACKI<sup>b</sup>, 1989).



**Figura II.14 - Diagrama de fases para um sistema binário [gráfico de (T) temperatura versus porcentagem dos componentes ( $\phi_2$ )].**



**Figura II.15 - Diagrama de fases para um sistema ternário demonstrando as curvas binodal e spinodal e o ponto crítico.**

A morfologia obtida para polímeros após um processo de fusão, que pode ser realizado em extrusora ou em misturadores do tipo Banbury, depende da tensão interfacial entre as fases, da viscosidade e da elasticidade dos componentes. O componente com viscosidade mais baixa tende a encapsular o componente mais viscoso (ou mais elástico) assumindo assim, a fase contínua. O tamanho da fase dispersa é governado pela tensão interfacial e pelas características reológicas dos componentes. A forma dispersa pode variar de esferas até fibrilas, dependendo do processamento aplicado.

Freqüentemente existe uma situação intermediária onde uma fase co-contínua ou mesmo uma rede interpenetrante pode ser originada através do controle da composição, da reologia e das condições de processamento. Portanto, a morfologia obtida durante o processamento é uma estrutura dinâmica que pode estar sujeita a mudanças, originando sistemas que buscam um equilíbrio (UTRACKI<sup>b</sup>, 1989).

### **II.1.9.5 Aplicações gerais de blendas poliméricas**

O fator que determina se uma blanda polimérica específica é apropriada para uma dada aplicação é o perfil de necessidade. A necessidade e a especificação de um material são geralmente determinadas por normas padrões (ex.: ASTM, DIN, ABNT) dentro de um segmento industrial. Estas normas padrões são controladas por requisitos obtidos por ensaios ou medições padronizadas e variam em diferentes países e segmentos industriais.

As principais áreas de aplicação para blendas poliméricas são: o mercado automotivo, seguido da indústria de embalagem, eletro-eletrônicos e eletrodomésticos. Os segmentos industriais de menor aplicação são: o mercado de construção civil e a indústria aeroespacial.

#### **II.1.9.5.a) Aplicações automotivas** (SITE GE, 2009)

Diferentes áreas de aplicação das blendas poliméricas podem ser identificadas no setor automotivo. Alguns exemplos podem ser citados:

- Revestimento de rodas: são utilizadas blendas que possuem uma boa estabilidade dimensional e que são capazes de resistir as temperaturas elevadas causadas pela frenagem do veículo. Ex: Noryl ® da GE; poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO).
- Sistemas de iluminação: requerem materiais refletivos com elevada estabilidade dimensionais e boas propriedades mecânicas. Além disso, o material refletivo deve apresentar resistência à temperatura. Ex: Blenda CYCOLOY® (GE) é um termoplástico amorfo resultante da mistura de ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e PC (policarbonato).
- Partes estruturais: este caso demanda um material com alta resistência ao impacto, resistência elétrica e química. As resinas puras de Xylex ® (GE) são fabricadas usando uma tecnologia de blendas que combinam as melhores propriedades do policarbonato com um novo tipo de poliéster alifático.
- Tanque de combustível: local que utiliza polímeros com propriedades de barreira, além da elevada resistência química. Um exemplo é a blenda de polietileno e poliamida que apresenta uma morfologia especial na forma de camadas, assegurando a impenetrabilidade.
- Partes internas e externas de automóveis (por exemplo; painéis, laterais internas das portas, para-choques), materiais resistentes ao calor e a luz solar. Exemplo; CYCOLOY® (GE) é um termoplástico amorfo resultante da mistura de ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e PC (policarbonato) e A resina XENOY® (GE) é um termoplástico resultante da mistura entre policarbonato e um poliéster

termoplástico (PBT ou PET), desenvolvido para atender aos novos conceitos de combinação de propriedades exigidos pela indústria automobilística mundial para fabricação de peças internas e externas, tais como: painéis de instrumentos, pára-choques (sem reforço metálico), spoilers, painéis laterais externos, ponteiras de pára-choques, e outros.

#### **II.1.9.5.b) Mercado de embalagens** (SITE GE, 2009)

A necessidade básica para materiais utilizados em embalagens é a característica de barreira para água, oxigênio e o dióxido de carbono. A permeabilidade é geralmente satisfeita utilizando-se sistemas nos quais os polímeros são alternados em multicamadas.

#### **II.1.9.5.c) Aplicações elétricas e eletrônicas**

A necessidade predominante para este tipo de mercado consiste na obtenção de blendas com elevada resistência à temperatura e resistência química, além da estabilidade dimensional. Materiais com aquecimento elevado também são desejados para a montagem de circuitos, nos quais os termoplásticos são combinados com metais. Além disso, estes materiais devem resistir a banhos químicos, soldas, ou até mesmo a laser. Ex: Noryl: Um exemplo clássico de blenda miscível é a blenda de poli (2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno), PPE ou PPO, e poliestireno, PS. Esta blenda foi desenvolvida pela GE (General Electric Company), USA 1966 (GE) e tornou-se a primeira blenda polimérica de grande importância comercial. Atualmente Noryl, é constituído de PPO e poliestireno de alto impacto, HIPS, no qual este tem um teor de 5 a 10 % de fase dispersa de polibutadieno O Noryl apresenta propriedades semelhantes às do PPO com as vantagens de apresentar fácil processamento e menor custo, de U\$ 8,50 a 13,00/kg dependendo da aplicação. Em blendas como o Noryl, o PPO e o HIPS estão dissolvidos um no outro, sendo assim, os produtos da degradação de um polímero podem ter grande influência no comportamento de degradação/estabilização da blenda. Devido à presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica, tanto o PPO como o PS apresentam absorções luminosas na região do

ultravioleta e ambos são susceptíveis à fotodegradação na presença de radiações com comprimentos de onda maiores que 300 nm. Estudos de fluorescência de ultravioleta revelaram a existência de transferências de energia na forma de estados excitados do PS para o PPO, sendo que esta transferência se dá devido à distribuição de segmentos de cadeia de PPO ao redor do PS. (TURCHET, 2006)

#### **II.1.9.5.d) Setor de eletrodomésticos** (SITE GE, 2009)

As necessidades básicas para esta área são: resistência à umidade e temperatura, além da inércia química. Neste caso, as propriedades elétricas também são levadas em consideração. Blenda Noryl® da GE tem muitas aplicações no setor de eletrodomésticos e é formada pelos polímeros; poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO).

#### **II.1.9.5.e) Mercado de construção-civil** (SITE GE, 2009)

Neste mercado, as aplicações variam de país para país. Porém, a maior desvantagem dos plásticos nesta área é a sua inflamabilidade intrínseca, resultando de sua natureza orgânica. Para reduzir o risco do fogo, apenas uma pequena quantidade de materiais confeccionados de plásticos tem sido utilizada em áreas consideradas de baixo risco, como por exemplo, sinalizações em estrada.

No caso de tubulações, o material utilizado precisa apresentar uma vida útil longa e prevenir a migração de compostos de baixa massa molar para o seu interior (Ullmann`s, 1986). Um exemplo é a resina ENDURAN® [Politereftalato de butileno (PBT) reforçada com carga mineral] um termoplástico de engenharia semicristalino, que tem como característica um bom balanço de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, ampla resistência química, baixa absorção de umidade e excelente estabilidade dimensional.

## II.1.10 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos têm a função de determinar as propriedades mecânicas dos materiais, a determinação e o conhecimento destas propriedades são muito importantes na escolha do material para uma determinada aplicação, bem como para o projeto e fabricação do componente. As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeitos a esforços mecânicos, pois estas estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrolável. Os tipos mais frequentes de tensões que um material ou uma estrutura estão sujeitos são: tração, compressão, cisalhamento e torção. E para se obter os resultados das propriedades mecânicas de um material, foram usados os corpos de prova de acordo com as normas padrões; ASTM (American Society for Testing and Materials) para tração ASTM D638 e para flexão ASTM D790.

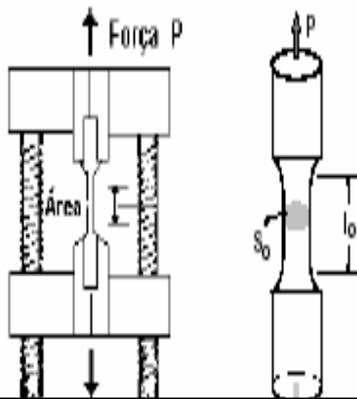
As medidas de Tração e Flexão são propriedades mecânicas dos materiais e são importantes informações sobre possíveis aplicações deste material. A tração ou resistência a Tração é medida submetendo-se o material a uma carga ou força de tração, paulatinamente crescente, que promove uma deformação progressiva de aumento de comprimento do material (Figura II.16)

A resistência a Tração pode ser obtida pela equação (**equação II.7**):  $\sigma = F/A_0$ ; onde  $\sigma$  é Tração ou resistência a Tração (Strain – Tensão);  $F$  é a força ou carga (N) e  $A_0$  é a área inicial da reta da seção transversal ( $\text{mm}^2$ ). As unidades de Tração (Tensão) ( $\sigma$ ) podem ser iguais a:  $\text{Kgf/cm}^2$ ; ou  $\text{Kgf/mm}^2$  (ou MPa) ou  $\text{N/mm}^2$ . Como deformação (Stress)

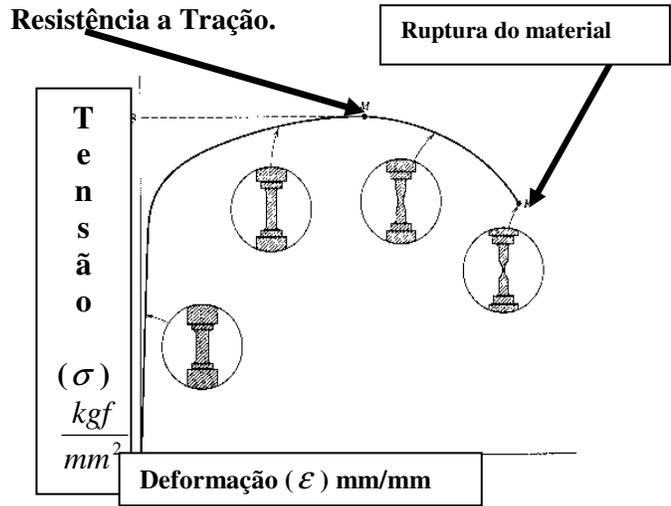
(**equação II.8**) ( $\epsilon$ ) =  $\frac{I_f - I_o}{I_o}$ ; onde  $I_f$  é comprimento final (mm) e  $I_o$  é o

comprimento inicial (mm). Unidade de  $\epsilon$ : pode ser dada por número de milímetros de deformação por milímetros de comprimento ou o comprimento de deformação como uma porcentagem do comprimento original.

$E$  é uma constante para cada material e sua unidade é  $\text{Kgf/mm}^2$ . O ponto M é a Resistência a Tração e é a tensão máxima antes da ruptura (Figura II.17).



**Figura II.16 - Desenho esquemático de uma medida de tração, indicando a Força P, a área, o corpo de prova,  $S_0$  (ponto de ruptura) e o  $l_0$  comprimento.**



**Figura II.17- Gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $\epsilon$ ).**

Os materiais de uma maneira geral podem ter uma resistência a Tração de acordo com o gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $\epsilon$ ) (Figura II.18), obedecendo a Lei de Hooke (**equação II.9**) ( $\sigma = E \cdot \epsilon$ ) dentro de certos limites onde a deformação é proporcional a tensão (**equação II.10**) ( $E = \sigma/\epsilon$ ).

$E$  também é chamado de constante de Elasticidade (módulo de Elasticidade ou módulo de Young), como vimos acima e é o quociente entre a tensão aplicada à deformação elástica resultante e percebe-se que esta relacionada à rigidez do material ou a resistência a deformação do material ou ainda pode-se dizer que o módulo de Elasticidade esta relacionada diretamente as forças das ligações interatômicas do material. A deformação de um dado material passa por duas fases a deformação Elástica e a deformação Plástica.

A Deformação Elástica prescede a deformação Plástica, é reversível, desaparece quando a tensão é removida e é praticamente proporcional a tensão aplicada (obedece a lei de Hooke), no gráfico a deformação elástica ocorre no ponto zero até o ponto P, onde P é definido como o Limite de elasticidade (P) e é a máxima tensão que o material suporta sem sofrer deformação permanente ou onde se inicia a deformação Plástica.

O módulo de Young é definido como a derivada da curva na região de Deformação Elástica (A região Linear da curva). A Deformação Plástica é provocada por tensões que ultrapassam o limite de elasticidade e é irreversível porque é resultado do deslocamento permanente dos átomos e, portanto não desaparece quando a tensão é removida. Na prática podemos afirmar que quanto maior o módulo de elasticidade (módulo de Young) mais rígido é o material ou menor é a sua deformação elástica quando aplicada uma dada tensão. Módulo de Young para materiais cerâmicos e metais variam de 1.000 a 1000.000 Kgf/mm<sup>2</sup>, fibras poliméricas estão por volta de 1500 Kgf/mm<sup>2</sup> e polímeros por volta de 500 kgf/mm<sup>2</sup>. A Figura II.19 é um gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus Deformação ( $\epsilon$ ) dos diversos materiais, mostrando as curvas para cada material.

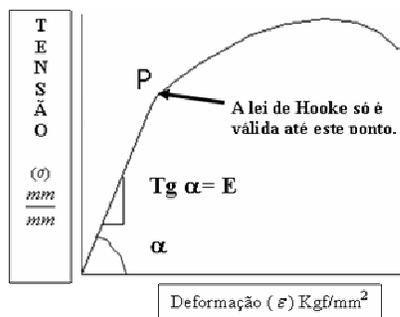


Figura II.18 - Gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus Deformação ( $\epsilon$ )

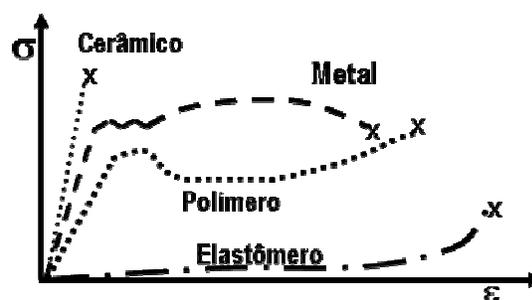


Figura II.19- Gráfico de Tensão ( $\sigma$ ) versus Deformação ( $\epsilon$ )

### V.1.11 ANÁLISE MECÂNICO-DINÂMICA (DMA)

Análise mecânica dinâmica foi usada neste trabalho para determinar a Tg principalmente do PHBV, apesar de ter determinado a Tg da Blenda da lignina do bagaço da cana, ainda não foi feita a Tg das outras ligninas e das suas Blendas correspondentes, e os valores das Tg (DSC e DMA) determinadas são diferentes.

Estes dados são importantes para se ter uma boa avaliação sobre os materiais usados e a diferença dos valores entre técnicas diferentes ocorrem normalmente nos experimentos, por várias razões; como diferentes tipos de amostragem, sensibilidade da técnica na operação do aparelho por pessoas diferentes. Alias diferenças ocorrem muitas vezes usando o mesmo aparelho.

A principal vantagem desta técnica sobre o DSC no estudo de transições, é que o DMA é cerca de 1000 vezes mais sensível na determinação de transições de fases, possibilitando a detecção de relações secundárias, como as relações secundárias  $\beta$  e  $\gamma$  (Figura II.20) que não são detectadas pelo aparelho de DSC (WETTON, 1966).

A figura II.20 mostra uma curva típica do módulo de armazenamento, identificando as regiões com diferentes comportamentos. A região viscoelástica da curva correspondente à região de transição vítrea está relacionada com as curvas do módulo de perda e fator de perda máximo, e com uma queda na curva do módulo de armazenamento. Outras relações podem ocorrer no estado vítreo, isto é, em temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Estas relaxações são chamadas de transições secundárias, sendo designadas pelo alfabeto grego,  $\beta$ ,  $\gamma$  e outras, de acordo com a diminuição da temperatura.

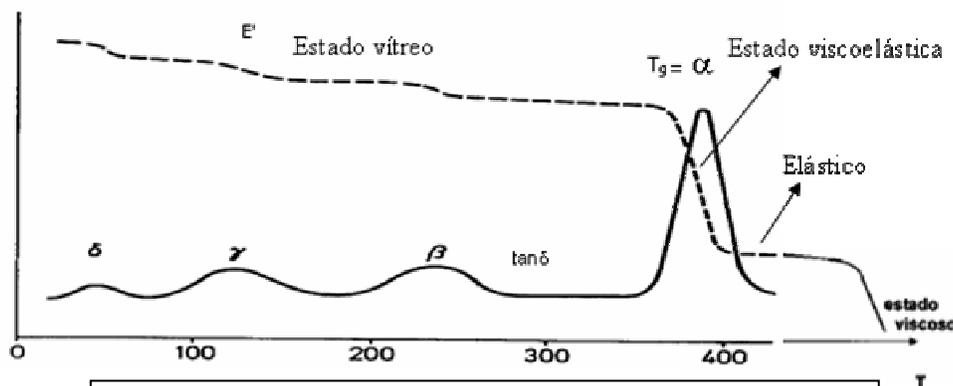


Figura II.20 – Estados de transição de um polímero do DMA

### **II.1.12 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

As análises de DSC é uma técnica que mede a energia na forma de calor por unidade de tempo e o fluxo de calor associado à transição de materiais como função do tempo e temperatura em atmosfera controlada. Estas medidas fornecem quantitativamente e qualitativamente informações sobre mudanças químicas e físicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudança de capacidade de calor. A técnica de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura ou Calorimetria Exploratória Diferencial) é uma grande ferramenta para a obtenção da  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$  dos materiais poliméricos.

Na curva de DSC, a  $T_g$  é caracterizada pela mudança de  $C_p$  (Calor específico: mudança da linha base, dado em  $J/g^\circ C$ ). A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é um

importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de plásticos e outros materiais amorfos ou semicristalinos, é uma propriedade do material onde se pode obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem que ocorra uma mudança estrutural.

O gráfico apresentado na Figura II.21 é típico de DSC, onde podemos visualizar as temperaturas de transição Vítreo ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de Fusão ( $T_f$ ) bem como outras informações como a temperatura de reticulação (Cura) e a temperatura de oxidação ou decomposição.

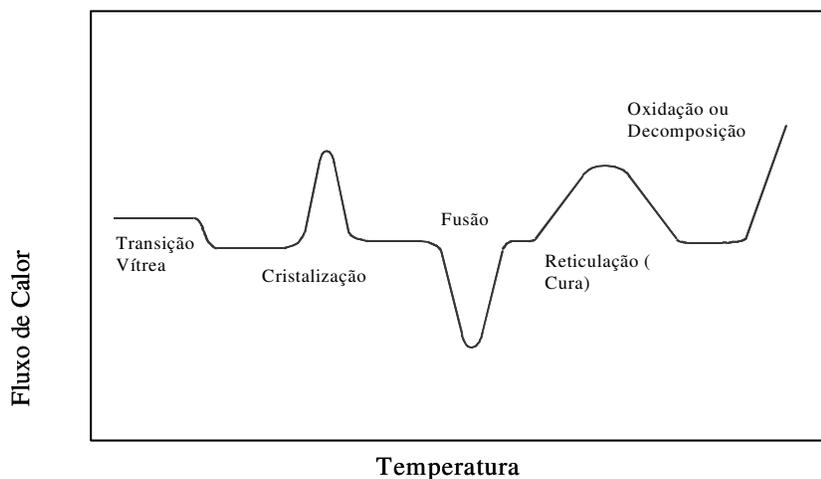


Figura II.21 - Gráfico típico de um DSC

### II.1.13 FLUORESCÊNCIA

A análise da técnica de Fluorescência é uma técnica utilizada na determinação de muitas substâncias químicas pela sua especificidade, a Excitação e a Emissão de uma substância química é uma característica única em uma dada região de um comprimento de onda. Uma molécula para apresentar fluorescência tem que ter pelo menos um anel aromático, ter várias duplas ligações conjugadas e facilita ainda mais ter grupos funcionais substituintes que sejam doadores de elétrons, como por exemplo:  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-NH_2$ . As moléculas de Lignina e taninos que são substâncias denominadas de uma classe de polifenóis possuem todos estes requisitos para sofrer fluorescência. As moléculas que não possuem fluorescência são as moléculas saturadas ou com uma dupla ligação.

A fluorescência é um processo muito importante de emissão no quais elementos químicos ou moléculas são excitados pela absorção de um feixe de radiação eletromagnética de comprimento de onda específico. A espécie excitada então retorna a seu estado fundamental, de uma forma radiativa ( $M^* = M + hv$ ) emitindo radiação de um determinado comprimento de onda e conseqüentemente energia menor, ou de forma não-radiativa ( $M^* = M + \text{calor}$ ) liberando a energia em forma de calor. Ao processo radiativo dá-se o nome de fluorescência ou fosforescência. O comprimento de onda da luz emitida no processo de fluorescência pode ser empregado para se reconhecer qual espécie está presente na amostra (análise qualitativa) e a intensidade da radiação característica emitida pode ser usada para quantificar a espécie.

Um gráfico típico de Fluorescência (II.22) onde a coordenada (eixo y) é a intensidade e a abscissa (eixo x) é o comprimento de onda, e os picos de excitação e emissão determinam a o espectro de fluorescência da amostra com os seus picos máximos de excitação e emissão.

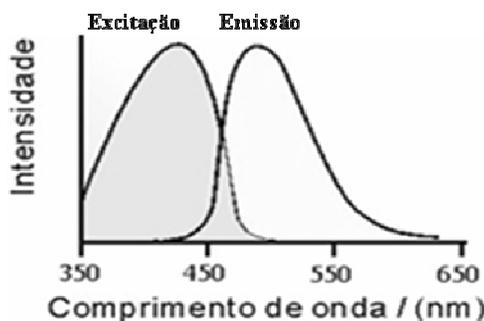


Gráfico II.22 – Gráfico Típico de Fluorescência

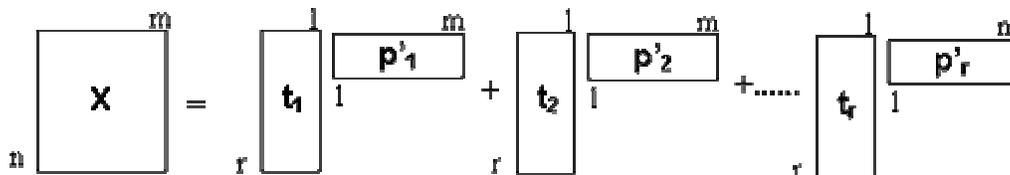
### **II.1.14 PCA – ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS**

A análise dos componentes principais PCA (do inglês *Principal Component Analysis*) é um método para decompor uma matriz de dados X de posto r (ou "rank" r), como uma soma de matrizes de posto igual a 1 (um), onde posto é um número que expressa a dimensão de uma matriz.

Essas novas matrizes de posto 1 (um), são produtos de vetores chamados "scores"  $t_h$  e "loadings"  $p_h$ . Estes "scores" e "loadings" podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como na equação II.11.

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h: \text{(II.11)}$$

**Equação II.11 Representação da matriz de dados decomposta em matrizes "scores"( $t_h$ )e"loadings"( $p_h$ ).**



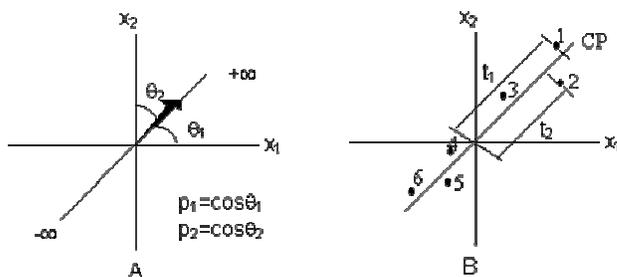
**Figura II.23 - Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.**

Para exemplificar  $t_h$  e  $p'_h$ , temos a Figura II.23 que ilustra nos planos bidimensionais duas variáveis  $x_1$  e  $x_2$ . A Figura II.24 (A) mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da Figura II.24 (B). Os "scores"  $t_h$  são as projeções das amostras na direção da componente principal e os  $p'_h$  "loadings" são os co senos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável. Em síntese a PCA é um método que tem por finalidade básica, a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais (SITE IQ UNICAMP, 2009).

A apresentação de dados de natureza multivariada é feita, geralmente, em forma de tabelas. Nela os objetos (amostras) são distribuídos nas linhas e as variáveis (medidas de alguma propriedade das amostras) são colocadas nas colunas. Portanto, a organização deste conjunto de dados pode ser representada por uma matriz A de dimensão  $m \times n$  (**Figura II.25**). Essa Matriz (A) contém  $m$  amostras e  $n$  medidas experimentais. No caso de dados espectroscópicos,  $n$  podem ser os comprimentos ou números de onda.

O pré-processamento dos dados aplicado às variáveis pode ser realizado através de três maneiras: centralização dos dados na média, que consiste em subtrair o valor de cada elemento do vetor coluna (variável) pelo valor médio dos elementos dessa coluna; escalonamento, onde cada elemento de uma linha é dividido pelo desvio padrão de sua respectiva variável. Com isto, todos os eixos da coordenada são conduzidos a uma mesma escala e, conseqüentemente, cada variável fica com a mesma influência no modelo; e o auto-escalonamento que consiste em centralizar os dados na média e, em seguida, efetuar o escalonamento. Desta forma, as variáveis terão médias zero e desvios padrão igual a um.

Tanto o escalonamento quanto o auto-escalonamento são utilizados quando se pretende atribuir os mesmos pesos às variáveis do sistema de investigação (MOREIRA, 2007)



**Figura II.24 - Um componente principal no caso de duas variáveis: (A) loadings são os ângulos do vetor direção; (B) scores são as projeções das amostras (1 - 6) na direção da componente principal. Note que os dados são centrados na média.**

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{m1} & \dots & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

**Figura II.25 - Representação de uma matriz de dados quaisquer.**

Foi feita PCA de três técnicas; Infravermelho (FTIR), Análise termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), com aproximadamente 42 amostras e o objetivo foi à determinação de amostras de Ligninas e Taninos que tivessem um mesmo comportamento ou por comportamento semelhante através dos seus componentes principais. Estas características deveriam dar uma noção de quais destes materiais poderiam ser obtidas Blendas com PHBV, este raciocínio é simplista, mas dentro da grande diversidade de amostras que se têm em mãos poderia direcionar o trabalho para as amostras mais promissoras e não perder experimentos e diminuir custos. O programa usado para se fazer o PCA foi o Matlab que permite que as matrizes sejam montadas com os dados dos gráficos como se fossem pontos e depois analisados.

### II.1.15 BIODEGRADAÇÃO POR FUNGOS, BACTÉRIAS E ENZIMAS

Há uma grande variedade de microrganismos que atacam e degradam a madeira, em ecossistemas terrestres naturais, mas os fungos superiores da classe de Basidiomycetes são os mais eficientes (BLANCHETE, 1991 e ERIKSSON, 1990). Os microrganismos responsáveis pela biodegradação dos PHBA's são os fungos e as bactérias e o mecanismo da biodegradação depende do tamanho dos polímeros e o ambiente onde se encontra os

materiais (LI, 2007 e GUERROUANI, 2007). A biodegradação dos polímeros ocorre por dois mecanismos, intracelular e extracelular. As enzimas são responsáveis pela biodegradação extracelular, há uma grande variedade de enzimas para biodegradação dos materiais poliméricos, sendo as principais: Lignina peroxidase (LiPp) (KIRK,1987), lacases (MAYER, 2002), Manganês peroxidase (MnP) (DURAN, 2000) para as ligninas (madeira) e para os PHBA's a depolymerase (LI, 2007).

#### **II.1.15.1 BIODEGRADACÃO DA LIGNINA E TANINOS (POLIFENÓIS)**

Dentre os componentes da madeira, a lignina é o que apresenta maior resistência à biodegradação. Neste contexto, a biodegradação de lignina é um dos mais importantes fatores determinantes da degradação da madeira e conseqüentemente do ciclo de carbono na biosfera.

Lignina, diferentemente de processos hidrolíticos, comuns aos demais biopolímeros de ocorrência natural na madeira, sofre degradação através de reações oxidativas, envolvendo diretamente O<sub>2</sub> molecular ou peróxidos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando assim compostos de baixo peso molecular, solúveis em meio aquoso. Tal característica se deve ao fato de que as ligações, entre as várias unidades recorrentes formadoras de lignina, não são hidrolisáveis (FENGEL, 1989, HIGUCHI, 1990 e PUCCIARIELLO, 2003).

Os estudos atualmente evidenciam que a eficiência de degradação da madeira por fungos depende das suas capacidades de produzir enzimas celuloligninolíticas extracelulares, as quais são responsáveis diretas pela disponibilização de nutrientes contidos na madeira, necessários para a manutenção e crescimento dos micélios (HAMMEL, 1991, TUOR 1995 e MACIEL, 2008).

#### **II.1.15.2 BIODEGRADACÃO DOS PHBA's**

A biodegradação do PHB e seus copolímeros foram estudados em ambientes como solo, lodo ativado e água do mar. Filmes (0.07 mm grosso) de PHB (homopolímero), um

copolímero de 91% 3HB e 9% 4HB e um copolímero de 50% 3HB e 50% que 3HV foram biodegradados no solo. A velocidade da biodegradação mais rápida foi obtida para P(3HBco - 9% 4HB). Em lodo ativado o P(3HB-co-9% 4HB) foi completamente decomposto depois de duas semanas.

Os poliésteres nativos também são hidrolisados em água a uma velocidade muito lenta. Em vivo o mecanismo de degradação principal, envolvendo cisão (quebra) da cadeia do polímero. A degradação hidrolítica do copolímero hidroxibutirato-hidroxiclerato em vitro começa com uma modificação na superfície, acompanhada por difusão de água na matriz. Um aumento progressivo na porosidade facilita a difusão pela remoção dos produtos de degradação. Relatou que a degradação hidrolítica de poliésteres microbianos acontece pela erosão homogênea em mais de duas fases: ocasionalmente a hidrolítica quebra a cadeia principal do grupo éster diminuindo o peso molecular, em seguida o segundo passo ( $M_n=13\ 000$  Da) em que há mais perda de peso (CHANDRA, 1998).

### **II.1.15.3 BIODEGRADAÇÃO NO SOLO**

Com o aumento da produção dos polímeros plásticos tem se tomado medidas para o descarte destes materiais e o armazenamento inapropriado de resíduos sólidos, tem causado sérios problemas para o meio ambiente (BARDI, 2007), para se minimizar o problema dos aterros sanitários e da grande quantidade destes materiais que são descartados e tem como destino certo os rios e chegando aos oceanos e mares. Os polímeros biodegradáveis têm sido estudados e várias técnicas foram padronizadas para estes estudados, uma destas técnicas é da respirometria, consiste na captação do  $CO_2$  que é liberado do solo do material que foi biodegradado (MARIANI, 2007).

## **CAPÍTULO III**

---

### **III.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho visa a obtenção de blendas poliméricas na forma de filmes (casting) e corpos de prova. Os corpos de prova serão obtidos após as amostras serem misturadas na

extrusora e injetadas. As amostras utilizadas foram as biomacromoléculas; lignina de bagaço de cana de açúcar, lignina de eucalipto, ligninas sulfonadas e taninos que foram misturados com o polímero natural (Biopolímero), PHBV [poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)], para se obter as blendas, sempre na proporção de 50%:50% (m/m). Caracterizar o material obtido, estudar as propriedades mecânicas e a sua biodegradação no solo.

### **III.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Aperfeiçoar o processo de obtenção por casting (filmes) extrusora dupla rosca para melhorar as propriedades mecânicas das blendas obtidas.
- Caracterizar o material utilizando-se as técnicas: Espectroscopia no Infravermelho (IV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TGA), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $H^1$ -RMN), Análise Dinâmico Mecânica (DMA), Densidade de Sólido, Análise Elementar (CHN), Fluorescência de Raios-X, Espectroscopia de Fluorescência, Análise dos Componentes Principais (PCA).
- Obter peças na injetora (ARBURG 221 K) e estudar as suas propriedades mecânicas.
- Estudar a biodegradação no solo do material obtido.

## **CAPÍTULO IV**

---

---

### **V.1 MATERIAIS E MÉTODOS**

---

#### **IV.1.1 MATERIAIS:**

As ligninas, os taninos e o PHBV (PHB) foram doados: lignina de bagaço de cana de açúcar pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (Debiq - Faenquil), a lignina de eucalipto é comercial do Laboratório de Química Biológica, as ligninas sulfonadas (10

tipos) doadas pela empresa Melbar SA, taninos doados pela empresa Seta SA (Seta Sun e Naturn) e Tanac SA (Tanifloc e Weibull) e o PHBV (PHB) foram cedidos pela Coopersucar (Piracicaba-SP)/ Usina da Pedra (Serrana-SP). As amostras puras de lignina (ou tanino) com o PHBV sempre foram pesadas e pré-misturadas manualmente na proporção (50%:50%) (m/m).

#### **IV. 1. 1.1 LIGNINAS SULFONADAS:**

Os lignosulfonatos MELBAR são amplamente empregados em diversos setores industriais, são ligninas obtidas de pinus e tem seis marcas (foram usadas 10 ligninas sulfonadas, destas seis marcas), neste trabalho não foi usada a lignina do tipo Melbond, com as especificações fornecidas pelo fabricante.

Marcas ®: VIXIL, VIXILEX, VIXILTAN, VIXILPERSE, VIXILCON e MELBOND

#### **LIGNOSULFONADOS DA MELBAR**

VIXIL I – cálcio e magnésio para uso geral

Vixil III – amônio

Vixiltan – amônio isento de ferro ativo

Vixil S – sódio alcalino

Vixil SBW – sódio alcalino

Vixilcon Ca – cálcio e magnésio desaçucarado

Vixilex SD - sódio desaçucarado

Vixilex SDX - sódio desaçucarado especialmente modificado.

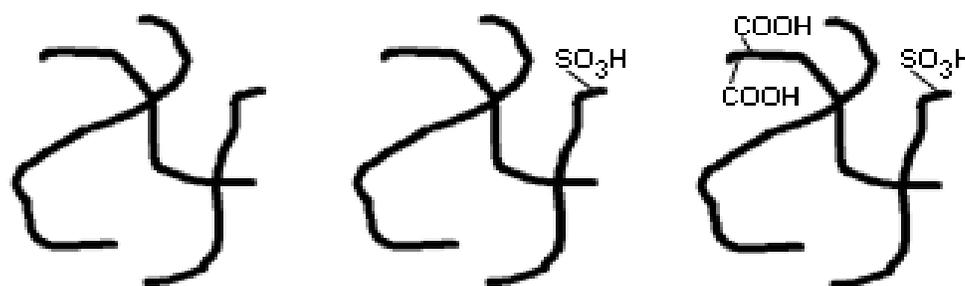
Vixil Perse – sódio desaçucarado e oxidado

Vixil UF - sódio ultrafiltrado

Melbond - cálcio e magnésio para alimentação animal.

Os métodos de purificação e tratamento das ligninas são drásticos e na maioria das vezes podem ocorrer a sulfonação ou aparecimento de ácidos carboxílicos na

macromolécula (Figura IV.1), além de ocorrer a quebra da macromolécula em polímeros de cadeias menores, dependendo do tratamento dado a lignina.



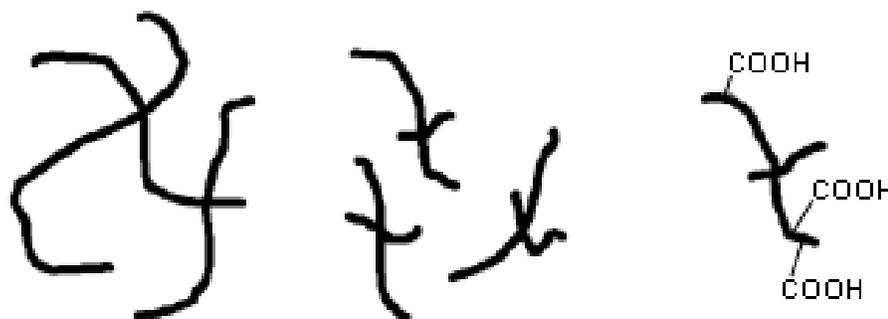
Lignina madeira

Lignina na polpa Kraft

Lignina dissolvida (Branqueamento).

**Figura IV.1 - Ligninas obtidas pelo Processo Kraft**

De acordo com o processo no qual a lignina é submetida, por exemplo, no processo sulfito, a lignina de madeira, só é sulfonada, mas podemos perceber pela (Figura IV.2), que também há uma quebra da cadeia na macromolécula. Aparecimento de grupos ácidos e a sulfonação tornam a lignina solúvel em água.



Lignina madeira

Lignina na polpa sulfito

Lignina dissolvida (Branqueamento)

**Figura IV.2 - Lignina no Processo Sulfito**

#### IV.1.1.2 TANINOS

Os taninos foram doados pelas empresas Seta SA (Seta sun e Naturn) e Tanac SA (Tanfloc e Weibull), ambas do estado do Rio Grande do Sul e estes taninos são obtidos principalmente da casca da Acácia Negra (*Acácia mearnsii*), que tem várias aplicações:

fabricação de extratos vegetais para a indústria coureira, tratamento de águas de abastecimento e efluentes, adesivos para madeiras, na indústria de cana de açúcar e álcool e na industria de extração de petróleo.

#### **IV.1.1.3 PHB e PHBV**

PHB e PHBV foram cedidos pela Coopersucar (Piracicaba-SP)/ Usina da Pedra (Serrana-SP), que em parceria com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, de São Paulo, realizou pesquisas para a obtenção dos produtos com a utilização do bagaço de cana hidrolisado. Plásticos biodegradáveis como o PHB e PHBV são degradados por microorganismos quando descartados no solo e há uma grande diferença destes plásticos com os plásticos de origem de petróleo em relação ao tempo de degradação.

O quilograma do PHB de açúcar (ou do bagaço da cana) custa por volta de US\$ 5 (cinco dólares) no Brasil e o equivalente na Inglaterra custa US\$ 14 (quatorze dólares) (INOVA-Unicamp,2009).

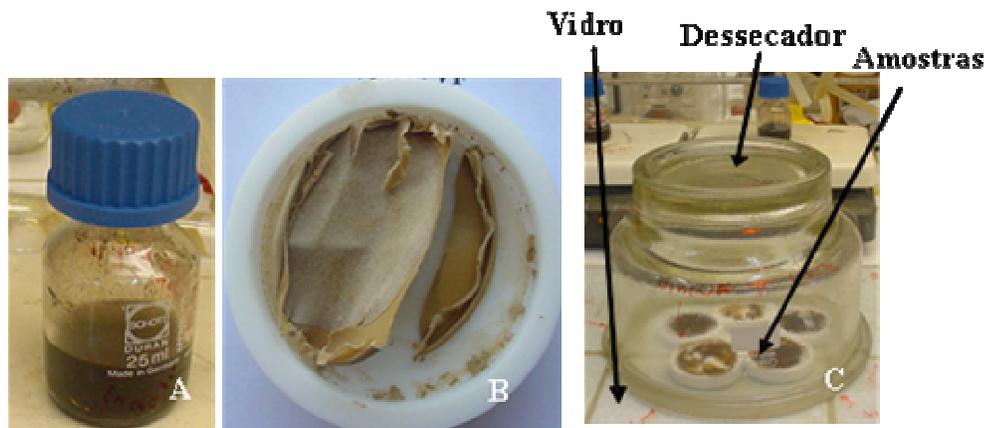
### **IV. 1.2 MÉTODOS**

O procedimento adotado para este trabalho consiste em três partes: 1. Obtenção e caracterização dos filmes e os corpos de prova para as propriedades mecânicas; 2. Análise dos filmes por PCA (Análise dos Componentes Principais); 3. Estudo da Biodegradação das amostras no solo.

#### **IV.1.2.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES**

Os filmes das blendas, assim como dos materiais puros foram obtidos em molde de teflon de aproximadamente de 50 cm de diâmetro externo, 41 cm de diâmetro interno, 7 cm de altura e 4 cm de profundidade. As amostras foram pesadas (massa=0,02 g), na porcentagem de 50%:50% (m/m) da lignina (ou tanino) e PHBV (18% de HV), dissolvidos em clorofórmio no frasco de volume 10 mL na proporção de 4% de massa das amostras, clorofórmio/blenda (m/m). O material ficou sob agitação por 24 horas, foi colocada no molde de teflon por uma semana e colocada em um sistema, com um dessecador de boca

para baixo numa superfície lisa para diminuir a taxa de evaporação (Figura IV.3), na temperatura ambiente.



**Figura IV.3 - Fotos do sistema de preparação dos filmes das blendas: Foto A - Solução de clorofórmio em agitação por 24 horas. Foto B – Uma amostra já seca no molde de Teflon e Foto C – Sistema de secagem das amostras.**

#### **IV.1.2.2. ANÁLISE DOS FILMES POR PCA (ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS)**

Foi feito PCA (no programa MATLAB) dos filmes depois de caracterizados por FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier), TGA e DSC. Estes estudos foram feitos devido à grande quantidade de amostras estudadas e na tentativa de se obter dados que pudessem direcionar os trabalhos futuros, quanto aos tipos de amostras que seriam mais viáveis a serem estudadas e de serem obtidos corpos de prova.

#### **IV.1.2.3 CORPOS DE PROVA PARA O ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

As misturas e as amostras puras foram processadas na extrusora de dupla rosca co-rotacional (Figura IV.4), interpenetrante, com quatro zonas de aquecimento (155, 160,165, e 175 °C), L/D = 13, D = 29 mm, rotação de 60 rpm, na extrusora de modelo APV2000. Foram feitas várias tentativas para o processo de extrusão em relação a secar ou não os polímeros. Nos primeiros testes os polímeros foram secos por três horas a 100 °C, antes de serem extrudados e foram feitas tentativas de extrudar os polímeros sem secá-los. Depois

de várias tentativas, optamos por extrudar os polímeros sem secá-los, inclusive foi feito testes de injeção na injetora ARBURG 221 K, sem a prévia extrusão, os motivos foram à diminuição de custos e à tentativa de obter corpos de prova de PHBV e blendas menos degradadas pelo calor.

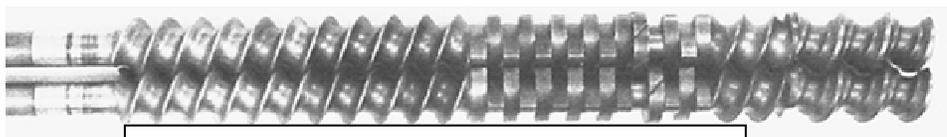


Figura IV.4 – Rosca utilizada no processamento

Os corpos de prova para ensaio de tração e flexão segundo as especificações das normas ASTM D638 e ASTM D790, respectivamente, foram obtidos na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55 utilizando-se as condições: temperaturas das zonas: 145, 150, 165, 165 e 160 °C; temperatura de molde: 31 °C; tempo de resfriamento do molde: 20 s; pressão de injeção: 1º estágio:1200 bar com vazão de 3,5 cm<sup>3</sup>. s<sup>-1</sup>; 2º estágio:1000 bar com vazão de 3,2 cm<sup>3</sup>. s<sup>-1</sup> e a pressão de recalque: 650 bar por 5 segundos e 700 bar por 1 segundo.

#### **IV.1.2.4. DENSIDADE DE SÓLIDO**

A determinação da densidade (g/L ou g/cm<sup>3</sup>) de sólidos das amostras foi obtida no instrumento Multivolume Pycnometer 1305 – Micromeritics.

#### **IV.1.2.5 ANÁLISE ELEMENTAR**

Análise Elementar das amostras para a determinação de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi feita no Aparelho de Análise Elementar da Perkin Elmer Serie II – 2400.

#### **IV.1.2.6 FLUORESCENCIA DE RAIOS-X**

A Fluorescência de Raios-X foram feitas no aparelho EDX 700 SHIMADZU pelo método (FRX) por dispersão de Energia (EDRXRF) que é uma variante das técnicas de espectrometria de Raio-X e é comumente usada para a determinação de espécies inorgânicas, como por exemplo, metais pesados, metais em madeira, tecidos humanos e outros. A técnica de FRX é baseada na emissão de Raios-X característicos produzidos pelo fenômeno fotoelétrico. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética.

#### **IV.1.2.7 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO - $^1\text{H}$ (RMN- $^1\text{H}$ )**

Para confirmar que o polímero utilizado tratava-se do copolímero, PHBV, foi realizada a análise de RMN- $^1\text{H}$  em um equipamento Inova 500, operando a 500 MHz no modo de transformada de Fourier. Cada espectro foi obtido a 25°C, com 45s de tempo de espera entre os pulsos e 4000 de largura espectral. As amostras em solução foram preparadas dissolvendo-se uma ponta de espátula de P(HB-co-HV) em clorofórmio deuterado. Uma amostra da Aldrich foi utilizada como padrão para quantificar o HV presente no P(HB-co-HV); esta amostra padrão contém cerca de 12% de HV.

#### **IV.1.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)**

As análises de infravermelho (FTIR) das amostras foram feitas no Espectrofotômetro Bomem – modelo B100, para identificar as bandas características da amostra na faixa de 400 a 4500  $\text{cm}^{-1}$ . Foram obtidos espectros de transmissão a partir de pastilhas de KBr com 0,5% do analito (porcentagem da amostra no KBr). E o Espectrofotômetro Nicolet 520 para as amostras de FTIR das peças dos corpos de prova, das blendas dos taninos weibull e naturm e dos PHBV's (extrudado-injetado e só injetado).

#### **IV.1.2.9 FLUORESCÊNCIA**

As medidas de Fluorescência foram feita no Aparelho Espectro Fluorímetro Cary, modelo Eclipse, na faixa de 300 a 650 nm. As amostras foram dissolvidas em uma solução de dioxano (80%) e tolueno (20%) e uma cela de quartzo típica para o Fluorímetro.

#### **IV.1.2.10 TERMOGRAVIMETRIA (TGA).**

As análises termogravimétricas das blendas produzidas foram realizadas na faixa de temperatura ambiente até a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo constante de argônio de 100 cm<sup>3</sup>/min. Todas as análises foram efetuadas em uma termobalança TGA\_módulo 2050 da TA Instruments.

#### **IV.1.2.11 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

As análises de DSC, das blendas produzidas, foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura 2910 da TA Instruments, usando-se aproximadamente 10 mg de amostra, em porta amostra de alumínio selada. As medidas foram feitas em atmosfera de argônio (fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min) segundo o seguinte programa de análise.

1. Temperatura inicial: -80 °C
2. Rampa de aquecimento: 20 °C/min até 200 °C
3. Isoterma: 3 minutos
4. Rampa de resfriamento: 20 °C/min até - 80 °C
5. Isoterma: 15 minutos
6. Rampa de aquecimento: 20 °C/min até 200 °C

O primeiro aquecimento teve como objetivo eliminar a história térmica do material. Para fins analíticos, utilizou-se somente o segundo aquecimento.

#### **IV.1.2.12 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICO (DMA)**

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda reflete a energia mecânica convertida em calor produzido pelas relaxações que o material pode sofrer. Pode-se medir  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura, da frequência e do tempo.

Os testes dinâmicos mecânicos são importantes para estudar a estrutura e a transição térmica de polímeros relacionados com cristalinidade, ligações cruzadas, separação de fases, agregação molecular, dentre outras. Pode também ser utilizado para analisar a composição química de polímeros e de misturas poliméricas.

#### **IV.1.2.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As morfologias das blendas produzidas, assim como a do PHBV processado, foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol T-300 operando a 20 keV. As amostras para a microscopia eletrônica de varredura foram metalizadas com ouro/paládio e o suporte foi feito com uma fita de carbono. Também foram feitas microscopias de criofratura da blenda 50% LIG/PHBV injetada.

No caso das amostras de blendas submetidas aos testes de biodegradação, estas foram primeiramente liofilizadas por aproximadamente 24 horas, para secar as amostras sem comprometer a morfologia.

#### **IV.1.2.14 ENSAIOS MECÂNICOS**

##### **IV.1. 2.14.1 EMIC – MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS**

Os ensaios foram feitos na máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 usando célula de carga de 5000 N e velocidade de deslocamento de 5,0 mm/min. A figura IV.5 (A) ilustra um corpo de prova para Tração e a Figura IV.5 (B) para a determinação das propriedades mecânicas de Flexão, de acordo com a normas ASTM (tração D638 e flexão D790).



**Figura IV.5 - Corpos de prova para determinar propriedades mecânicas (A) Tração e (B) Flexão.**

#### **IV.1.2.15 BIODEGRADAÇÃO NO SOLO**

Foram pesadas as massas das amostras aproximadamente por volta de 0,74 g do material o que corresponde a 360 mg de carbono, dependendo da porcentagem de carbono no material. Estas amostras foram colocadas em frasco com a terra do solo agrícola da região de Piracicaba preparada conforme o método da norma ASTM D 5988-03. Depois de um período de 4 dias de incubação a 28 °C os frascos são abertos e o CO<sub>2</sub> capturado por uma solução de NaOH (0,5 N) foi precipitado como BaCO<sub>3</sub> em uma solução de 1,0 mL de cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>). O NaOH que não reagiu é titulado com HCl (0,5 N), usando a fenolftaleína como indicador.

Amostras	Porcentagem	
	C%	N%
PHBV	56,73	0,42
Naturn/PHBV	53,69	0,37
Vixilex/PHBV	46,79	0,38

Figura IV.6 – Porcentagem: Análise Elementar

## **CAPÍTULO V**

---

---

### **V.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---

## **V.1.1 OBTENÇÃO DAS BLENIDAS**

- Filmes em formas de Teflon e evaporadas no dessecador.
- PCA dos filmes das Blendas.
- Blendas obtidas na extrusora dupla rosca.
- Blendas obtidas na Injetora.
- Corpos de prova para se estudar as propriedades mecânicas.

### **V.1.1.1 DISCUSSÃO PARCIAL – OBTENÇÃO DAS BLENIDAS**

#### **V.1.1.1.1 FILMES EM FORMAS DE TEFLON E EVAPORADAS NO DESSECADOR**

Os filmes das blendas e os filmes das amostras puras (12 ligninas e 4 taninos) obtidas em molde de teflon apresentaram diferenças relevantes. Os filmes das amostras puras (Figura V.1) eram quebradiços e se aderiram no molde de teflon, dificultando a sua obtenção como um filme. O molde de teflon sendo um material inerte não deveria promover esta dificuldade. Os filmes das blendas mostraram se menos quebradiças e estes filmes não aderiram no molde de teflon como as amostras puras.

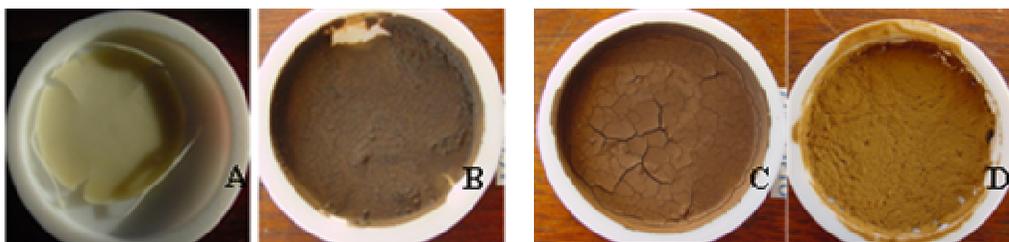
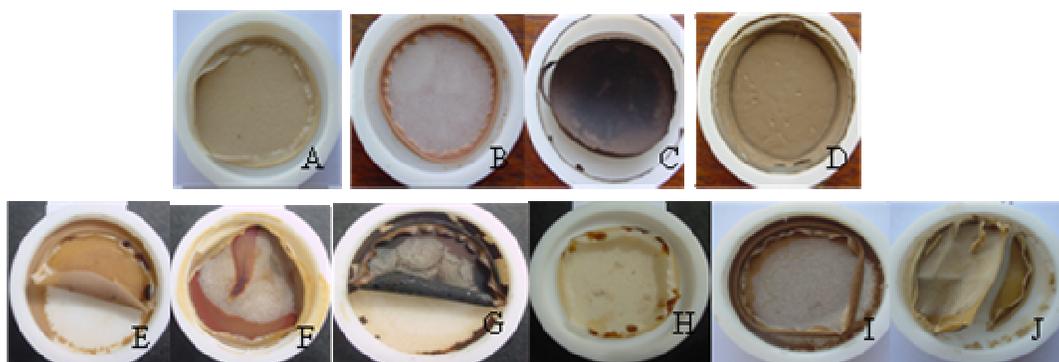


Figura V.1 – Amostras puras: A) PHBV, B) Lignina de bagaço de cana, C) Lignina de eucalipto e D) Lignina vixiltan

Algumas blendas mostram se bastante resistentes, quando eram puxadas pelas laterais, demonstrando que estas blendas têm um futuro promissor para uso em engenharia. Outro fator importante que deve ser considerado é a relativa facilidade de obtenção dessas blendas (Figura V.2). Esta metodologia deve ser melhorada a fim de se obter melhores

resultados. Considerando que as amostras foram obtidas com um solvente a frio, só com agitação, existem aparelhos como “spin coater”, que pode além da agitação, possui vácuo para retirar o solvente.

E outros aparelhos que aquecem os materiais (fundindo-os) tornando a mistura mais homogênea e deve-se também ter um controle da temperatura, apesar de se ter obtido amostras razoáveis para este estudo na temperatura ambiente, isto também entra no custo do material. Outro fator importante que devemos considerar é a toxicidade do solvente empregado, um solvente organo clorado (Clorofórmio). Neste estudo foram misturadas as amostras na porcentagem 50%:50% (m/m) porque estudos anteriores mostraram bons resultados nesta porcentagem de mistura, misturas das amostras de lignina maior que 50%, tornam as blendas mais quebradiças e quantidades maiores de PHBV podem tornar o estudo inviável pelo custo do PHBV.



**Figura V.2 – Blendas dos filmes: A) Lignina vixil I/PHBV, B) Tanino seta sun/PHBV, C) Lignina de eucalipto/PHBV, D) Lignina de bagaço de cana/PHBV, E) Lignina vixil S/PHBV, F) Lignina vixil III/PHBV, G) Lignina vixil Perse/PHBV, H) Lignina vixil SBW/PHBV, I) Lignina vixilex/PHBV e J) Lignina vixil UF/PHBV**

#### **V.1.1.1.2. PCA DOS FILMES DAS BLENIDAS**

A quantidade de amostras estudadas foi importante porque com estes dados, foi feito um estudo de PCA (Análise de Componentes Principais) para se prever a semelhança e a regularidade de certas características destes materiais. Isto pode ajudar no estudo das blendas formadas e na orientação que devemos seguir com as obtenções de novas blendas com os dados fornecidos pelo PCA e as possibilidades de se prever quais os tipos de blendas podem ser obtidas.

O tratamento de dados para o PCA foi feito com o programa Matlab, este programa permite colocar os dados, sem nenhum tratamento das matrizes e de acordo com os resultados obtidos podem-se acertar os parâmetros. Foi montada as matrizes dos dados de infravermelho (FTIR), DSC e TGA de todas as amostras e através destes dados foi obtidos os PCA's. PCA com melhores resultados nesta metodologia é o do infravermelho. Para TGA os dados podem ser analisados e comparados com o PCA do infravermelho, mas ainda devem ser melhorados.

Os dados de DSC que foram usados para montar as matrizes foram os do segundo aquecimento e destas matrizes foi feito o PCA, mas os resultados obtidos do DSC apresentam resultados que devem ser melhor analisados e assim com do TGA estamos otimizando outra metodologia. Os resultados de PCA podem ajudar em muito a obtenção das blendas no futuro, destes materiais ou materiais semelhantes, podendo-se ter uma idéia de que tipo de polifenol pode ser misturado para se formar uma blenda com uma dada característica específica.

As amostras utilizadas que foram usadas para estes estudos são os infravermelhos (FTIR) na faixa de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  dos filmes (Casting) das amostras de lignina, Tanino e os PHBV's e PHB's. A espectroscopia no infravermelho é uma técnica rápida, necessita de pequena quantidade de amostra, não é destrutiva e possui alta seletividade. (Site IQ Unicamp, 2009). Foram construídas as matrizes no programa Origin 8.0 e estas matrizes foram levadas para o programa MATLAB e os resultados transformados no gráfico das Figuras V.3 e V.4.

A Figura V.3 foi o primeiro resultado de PCA das análises de infravermelho (FTIR), onde pode se perceber que as ligninas puras se agruparam na região I (Figura em verde) as Blendas na região II (Figura em preto) e os PHBV's e PHB's na região III (Figura em vermelho), nesta figura tinha informações só do tanino Seta Sun e este foram uns resultados que comprova os resultados da Calorimetria Diferencia de Varredura (DSC), em que as blendas absorvem mais as informações da molécula do PHBV do que das ligninas puras, os gráficos das blendas de DSC são semelhantes aos do PHBV, observa-se os picos de temperatura de transição vítrea (Tg), Temperatura de cristalização (Tc) e temperatura de fusão (Tf).

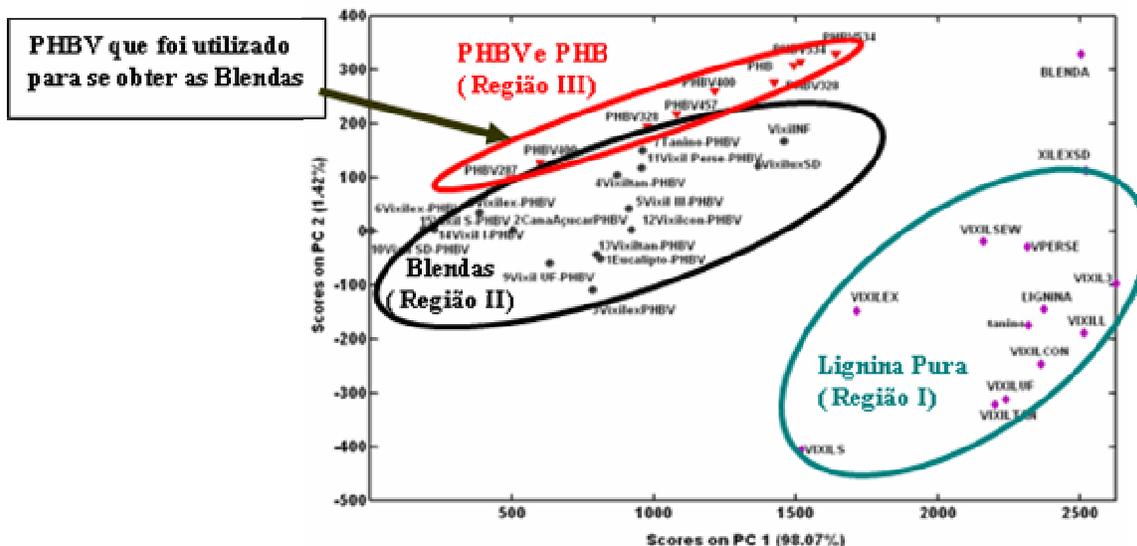


Figura V.3 - PCA do infravermelho (FTIR) – Gráfico dos Scores com as amostras dispostas nos eixos do 1º e do 2º Componente Principal

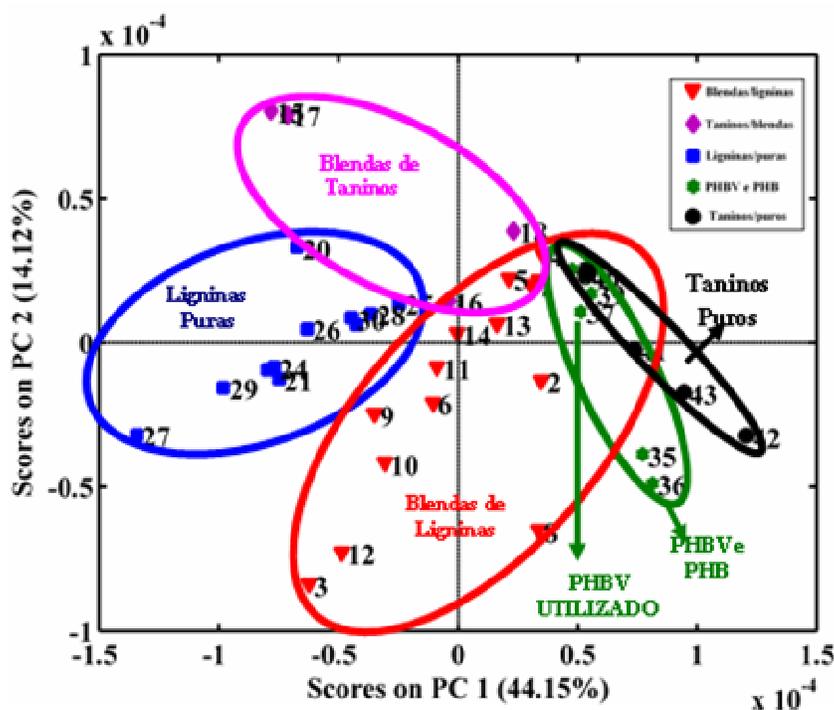


Figura V.4 - PCA do infravermelho (FTIR) – Gráfico dos Scores com as amostras dispostas nos eixos do 1º e do 2º Componente Principal

Na Termogravimetria (TGA) também foi observado um comportamento semelhante para as blendas nas quais primeiro há perda de massa do PHBV para depois ocorrer à perda

de massa das ligninas, esta Figura V.3 tem importância por esclarecer este comportamento das amostras ou pelo menos direciona para este fato.

A Figura V.4 representa o PCA de infravermelho (FTIR) de todas as amostras na tabela V.1, o gráfico mostra que a estrutura dos PHBV's e PHB's puros tem mais semelhanças moleculares estrutural com o tanino puro, do que o tanino puro com as ligninas puras, ou seja, que os componentes principais dos taninos e PHBV's PHB's e as ligninas são diferentes, tanto é que estão em lados opostos, mas os taninos deveriam estar localizados próximos das ligninas e isto não ocorre neste gráfico, porque as ligninas e taninos são polifenóis.

**Tabela V.1 – Ordem das amostras dos Espectros de Infravermelho FTIR para PCA**

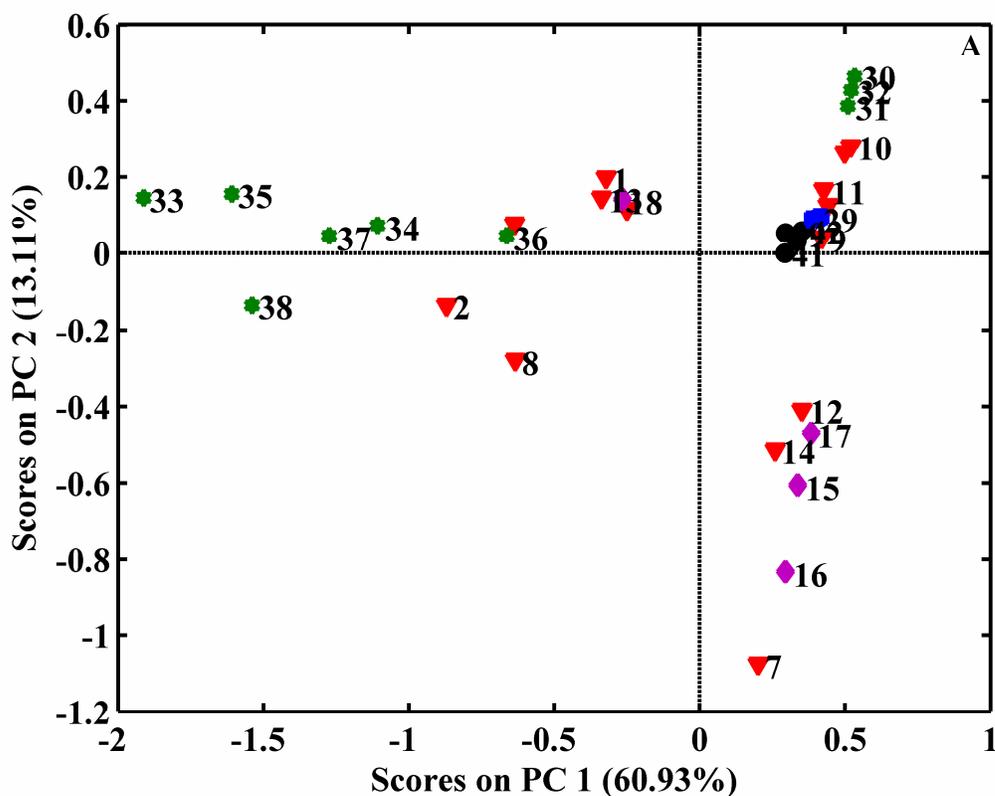
nº da Amostra	Blendas Ligninas	nº da Amostra	Blendas TANino	nº da Amostra	Ligninas Puras	nº da Amostra	PHBV e PHB puros
1	Eucalipto	15	Naturn	19	Eucaliptus	31	PHB67a
2	Bagaço	16	SetaSun	20	Bagaço	32	PHB67b
3	Vixilex	17	Weibull	21	Vixilex	33	PHB83
4	Vixiltan	18	Tanifloc	22	Vixiltan	34	PHBV537,9%a
5	Vixil III			23	Vixil III	35	PHBV537,9%b
6	Vixilex			24	Vixilcon	36	PHBV569,9%
7	Vixil S			25	Vixilex Sd	37	PHBV5518%a
8	Vixilex			26	Vixil I	38	PHBV5518%b
9	Vixil UF			27	Vixil S	39	PHBV5817%
10	Vixilex SD			28	Vixil SEW		
11	Vixil Perse			29	Vixil UF	40	Taninos Puros
12	Vixilcon			30	VixilPerse	41	NaturN
13	Vixiltan					42	SetaSun
14	Vixil I					43	Weibull
							Tanifloc

As blendas se localizam na mesma região entre as Ligninas puras e PHBV's e PHB's puros como no gráfico da Figura V.4, as blendas dos taninos seta sun e tanifloc também estão na mesma região do que as outras blendas de ligninas. Outro fato é o deslocamento

das blendas de naturm e weibull, que são as blendas que foram extrudadas e injetadas e que tem propriedades mecânicas um pouco melhor do que a lignina vixilex.

### V.1.1.1.3 PCA – TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Das amostras de TGA foi feita PCA de acordo com o gráfico da Figura V.5 e os resultados ficam difíceis de serem analisadas coerentemente, as blendas se misturam com as amostras puras e não há uma formação de regiões das amostras pelas quais possa se chegar a um resultado analítico do gráfico. Foram feitas varias tentativa, mas os resultados não foram satisfatórios.



**Figura V.5 - PCA da Termogravimetria (TGA) - Gráfico dos Scores com as amostras dispostas nos eixos do 1º e do 2º Componente Principal.**

#### **V.1.1.1.4. BLENDA OBTIDAS NA EXTRUSORA DUPLA ROSCA**

Estudos anteriores em uma extrusora mono rosca acoplado ao Haake e com rotor do Haake foram obtido misturas em varias proporções (20%:80%; 40%:60%; 50%:50%; 60%:40%; 80%:20%; 100%:0%) de PHBV/lignina, respectivamente. Estudos com 100% de lignina não foram realizados pois lignina pura aumentava muito o ruído do aparelho, pelo atrito da amostra com o rotor e também na extrusora.

Das extrusoras que poderíamos utilizar na ocasião, a de dupla rosca poderia dar uma mistura melhor em relação à extrusora monorosca. Portanto, as amostras foram extrudadas na proporção pré-estabelecida de (50%:50%) (m/m), depois de acertadas as condições da extrusora. Foram extrudadas as blendas: ligninas vixilex/PHBV e vixil UF/PHBV, as blendas dos taninos naturn/PHBV e weibull/PHBV e o PHBV puro.

Foram extrudadas a blenda do tanino naturn/PHBV/Anidrido Maleico, com a composição da blenda Naturn (50%:50%) (m/m) e 1,5% de anidrido maleico. As Blendas da lignina vixil UF/PHBV e outras ligninas/PHBV e os taninos Seta Sun/PHBV e tanfloc/PHBV foram extrudados, mas não se obteve corpos de prova para o estudo das propriedades mecânicas. As peças obtidas não tinham as especificações desejadas para os estudos e houve também problemas operacionais com o acerto das condições da extrusora e injetora para estas amostras.

Com o frequente entupimento no bico de injeção e corpos de provas deformados, foram várias tentativas para se obter corpos de provas nas condições padrões pré-estabelecidas. Na extrusora foi notado que os materiais são solúveis em água (mudança de cor da água de resfriamento da extrusora) e tem odor característico (açucarado), referente a açucares nas amostras de lignina (aproximadamente 20%) referente à degradação da celulose e hemicelulose e com o tanino também ocorreram estes fatos. Uns dos motivos para se usar esta extrusora de dupla rosca além de resultar uma mistura melhor dos componentes das blendas, tem um sistema que retira a umidade dos materiais, mas infelizmente este sistema não funcionou. O material que entrou na cavidade do sistema de desumificação tinha uma textura muito rígida, o que dá um alento para o estudo deste material nas condições adequadas para a sua obtenção.

#### **V.1.1.1.5. BLENIDAS OBTIDAS NA INJETORA**

Foram obtidos corpos de prova para os estudos das propriedades mecânicas (Tração e Flexão) das amostras das blendas da lignina vixilex/PHBV; naturn/PHBV; weibull/PHBV; PHBV e naturn/PHBV/anidrido maleico, estas amostras foram previamente extrudadas. Foram feitas tentativas de injeção de amostras de PHBV *in natura* para se obter corpos de prova, assim como da Blenda Naturn/PHBV, estas tentativas são interessantes porque o processamento do PHBV extrudado, sempre tem se a dúvida de que o PHBV é degradado pelo calor e percebe-se que o PHBV injetado *in natura* fica mais claro quando só é injetado. Pelos resultados obtidos temos que a influência do calor afeta sim as propriedades mecânicas do PHBV, apesar de haver uma diferença pequena em alguns parâmetros, deve-se fazer um estudo mais exaustivo para equacionar a degradação pelo calor do PHBV.

Uma das etapas limitantes deste trabalho foi à obtenção dos corpos de prova por injeção para o estudo das propriedades mecânicas, não só pelo o acerto das condições da injetora para se obter o corpo de prova, como o entupimento do bico da injetora, como a dificuldade oferecido pelo material. Deve-se também ser mencionado o pouco conhecimento da estrutura destes materiais polifenólicos, por eles serem muito complexos e por se ter uma vaga idéia de como é a sua estrutura. Ao serem tratados drasticamente para serem comercializados, há uma modificação da sua estrutura em cadeias menores e com adição de outros grupos funcionais.

#### **V.1.1.1.6. CORPOS DE PROVA PARA O ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Foram obtidos corpos de prova nas condições padrões e as tabelas (V.15, V.16, V.17 e V.18) confeccionadas para se ter uma melhor visualização dos dados e comparação das propriedades mecânicas das blendas, assim como do PHBV e também comparar se houve uma melhora das propriedades mecânicas destas blendas de tanino com a de lignina comercial vixilex. Pode-se concluir parcialmente que as blendas de tanino naturn como a blenda weibull é melhor que a blenda da lignina vixilex e que a injeção do PHBV *in natura* produz um corpo de prova melhor que o PHBV processado (Figura V.6).

E as amostras das blendas de tanino natural e weibull parecem que são semelhantes quanto às propriedades mecânicas e pelos dados obtidos uma das amostras de natural se apresenta com propriedades mecânicas um pouco melhor em relação ao tanino weibull, mas deve-se ter uma amostragem melhor destes taninos. E por último as propriedades mecânicas das amostras do PHBV *in natura* são as melhores de todas as propriedades destes materiais, mas também devemos considerar que estes fatos devem ser melhor analisados, a propriedade mecânica é uma característica do material, mas deve-se levar em conta o tipo de aplicação que deve ter o material, para que se tenha uma base das suas características, das suas propriedades mecânicas e das outras propriedades a que ele vai ser submetido.

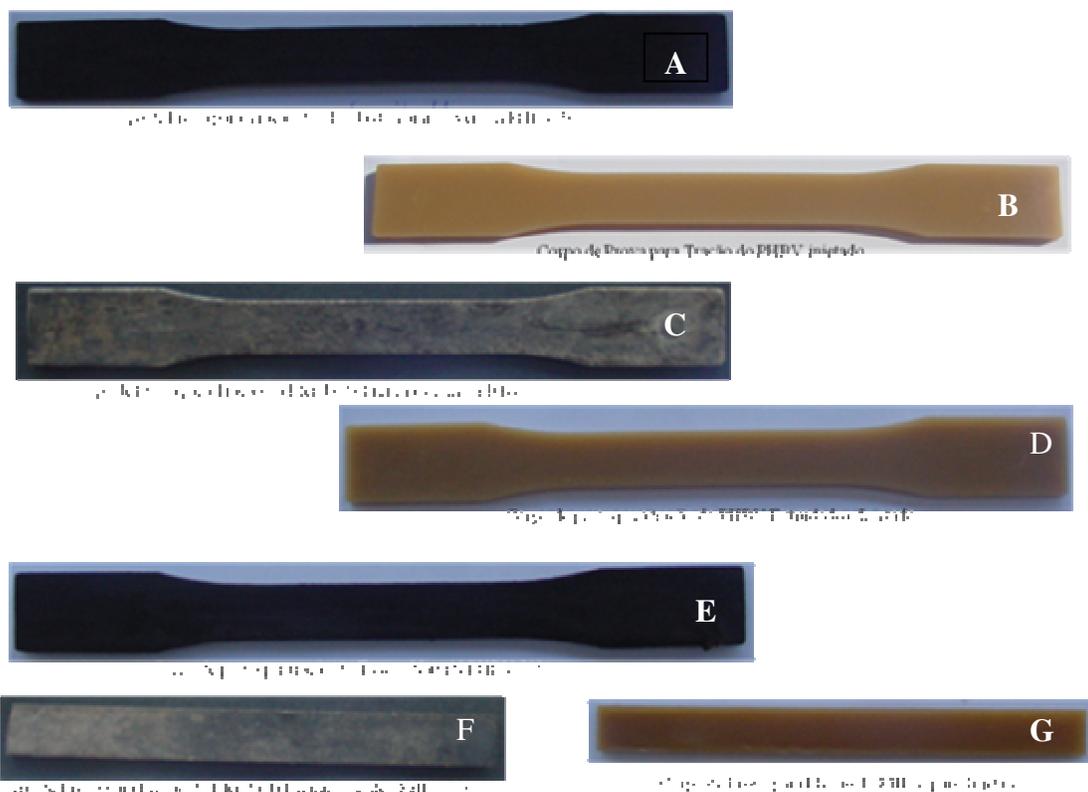


Figura V.6 – Foto dos corpos de prova para Tração; A) tanino weibull/PHBV; B) PHBV só injetado; C) Lignina vixilex/PHBV; D) PHBV extrudado-injetado; E) Tanino natural/PHBV e para Flexão: F) Lignina vixilex/PHBV e G) PHBV só injetado

## **V.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL**

A caracterização das blendas e dos materiais de partida (lignina e PHBV) foi realizada pelos seguintes métodos: Densidade de sólido, Análise Elementar, Fluorescência de raios-X, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência, Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Mecânico Dinâmico (DMA), Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ensaios Mecânicos, e Testes de ensaios de Biodegradação no solo.

### **V.1.2.1 PORCENTAGEM DE UMIDADE DAS AMOSTRAS**

Há vários procedimentos para se determinar a umidade dos materiais, adotamos o procedimento de pesar uma massa de aproximadamente um grama do material, colocar em uma estufa por aproximadamente 12 horas a 80 °C, depois retirar colocá-lo em um dessecador até que ele fica a temperatura ambiente, em seguida pesá-lo novamente.

As porcentagens de umidade para cada PHBV e PHB esta na tabela V.2, o PHB (a) (Mn=534.000 Da) tem a maior quantidade de umidade entre todos PHBV's e PHB, as outras porcentagens de umidade estão mais coerentes.

As ligninas (Tabela V.3) apresentam uma quantidade de umidade muito elevada, este fato deve-se a outras substâncias voláteis nas amostras, possivelmente de cadeias pequenas, como já foi comentado sobre as ligninas principalmente as ligninas sulfonadas. Não temos resultados sobre todos os taninos, mas espera-se que não tenham tantos compostos voláteis como as ligninas sulfonadas.

**TABELA V.2 - PORCENTAGEM DE UMIDADE DO PHBV E PHB**

AMOSTRA DE PHBV	Porcentagem Umidade (%)
PHBV (Mn=400.000 Da ) 18%	0,53
PHBV(Mn=457.865 Da) 9,9%	0,21
PHBV (Mn=328.457 Da) 7.9%	0,47
PHBV (Mn=287.502 Da) 17%	0,7
PHB (Mn=534.000 Da)	0,32
PHB (Mn=ND) 83	1,35
PHB (Mn=ND) 55.1	0,74

**TABELA V.3 - PORCENTAGEM DE UMIDADE DAS LIGNINAS**

Amostra de lignina	Porcentagem Umidade (%)
Vixilex	13,44
Vixil-S	12,85
Vixil-UF	7,49
Vixilex-SDX	8,81
Vixilcon	10,13
Vixil-perse	6,74
Vixiltan	10,53
Vixil-SD	21,52
Vixil-SBW	9,99
Vixil-I	17,32
Eucalipto	2,87
Tanino Seta Sun	8,84
Lignina de bagaço de Cana	5,47

#### **V.1.2.2 DENSIDADE (SÓLIDO) (G.L<sup>-1</sup> ou g.cm<sup>-3</sup>)**

Foram feitas as medidas das densidades dos materiais poliméricos, pois se desejava saber a densidade real das amostras para que pudéssemos corrigir as porcentagens das

massas a ser usadas para obtenção das blendas. É interessante notar que temos diferenças significativas em relação ao PHBV (Tabela V.4) ( $M_n = 400.000 \text{ Da}$ ) (*in natura*) =  $1,080 \text{ g.L}^{-1}$ ) e PHBV (processado= $1,230 \text{ g.L}^{-1}$ ), a densidade encontrada para o PHBV comercial (Aldrich) é de =  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ . O que podemos notar que o PHBV quando processado, o calor na extrusão pode formar uma estrutura mais compacta (densa), liberando materiais mais voláteis, talvez forme esferulito. Os PHBV's da Tabela V.4 tem a densidade muito próximo de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , exceto o PHBV (processado) que a densidade é  $1,23 \text{ g.L}^{-1}$ . A densidade do PHB (Tabela V.4) também muito parecido com as densidades dos PHBV's, uma amostra tem  $d=1,28 \text{ g.L}^{-1}$  e as outras densidades estão próximas de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , como estes PHBV's e PHB's são comerciais estas diferenças estão muito próximas dos erros experimentais do instrumento.

TABELA V.4 - DENSIDADE DO PHBV E PHB

AMOSTRAS DE PHBV	Densidade ( $\text{g.L}^{-1}$ )
PHBV ( $M_n=400.000 \text{ Da}$ ) -18% ( <i>in natura</i> )	$1,080 \pm 0,020$
PHBV ( $M_n=400.000 \text{ Da}$ ) – 18% (processado)	$1,230 \pm 0,020$
PHBV ( $M_n=457.865 \text{ Da}$ ) – 9,9% ( <i>in natura</i> )	$1,062 \pm 0,003$
PHBV ( $M_n=328.457 \text{ Da}$ ) – 7,9% ( <i>in natura</i> )	$1,066 \pm 0,002$
PHBV ( $M_n=287.502 \text{ Da}$ ) – 17% ( <i>in natura</i> )	$1,049 \pm 0,002$
AMOSTRA DE PHB ( <i>in natura</i> )	
PHB ( $M_n=534.000 \text{ Da}$ ) – ( <i>in natura</i> )	$1,278 \pm 0,001$
PHB ( $M_n= \text{ND}$ ) – 55.1- ( <i>in natura</i> )	$1,053 \pm 0,003$
PHB ( $M_n= \text{ND}$ ) – 83 - ( <i>in natura</i> )	$0,984 \pm 0,192$

As ligninas (Tabela V.5) variam a sua densidade por volta de  $1,4 \text{ g.L}^{-1}$  a  $1,1 \text{ g.L}^{-1}$  a maioria delas a densidade esta por volta de  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ , apenas uma delas tem densidade por volta de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  (vixil III), quatro por volta de  $1,4 \text{ g.L}^{-1}$  (lignina de eucalipto, vixil I, vixil SBW e vixiltan) e uma por volta de  $1,1 \text{ g.L}^{-1}$  e todas as outras estão por volta de  $1,2$  a  $1,3$

$\text{g.L}^{-1}$ , estes valores estão próximos, para o material estudado e é normal porque estas ligninas tem uma cadeia relativamente complexa o que dificulta a amostragem para estas determinações e como são comerciais, portanto foram adicionadas substâncias a sua estrutura de acordo com a sua aplicação, principalmente as ligninas sulfonadas, deve se lembrar que as ligninas são de diferentes tipos de vegetal, pinus as ligninas sulfonadas, lignina de eucalipto e a lignina de bagaço de cana.

**TABELA V.5 DENSIDADE DAS LIGNINAS**

AMOSTRAS DE LIGNINAS	Densidade ( $\text{g.L}^{-1}$ )
VIXIL I	1,389± 0,002
VIXIL - S	1,245 ± 0,001
VIXIL SBW	1,389 ± 0,002
VIXILEX - SD	1,270 ± 0,002
VIXIL PERSE	1,187 ± 0,002
VIXIL III	1,4688± 0,001
VIXILCAN	1,125± 0,002
VIXILTAN	1,471 ± 0,001
VIXIL UF	1,223 ± 0,004
LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA	1,245 ± 0,002
LIGNINA EUCALIPTO	1,412 ± 0,003
LIGNINA DE BAGAÇO DE CANA	1,310± 0,020

Os taninos (Tabela V.6) apesar de serem comerciais todos têm densidade por volta de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  exceto o tanino Naturm que tem densidade por volta de  $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ , o tanino seta sun foi feito duplicata só que são de aparelhos diferentes, isto por si só já explica a diferença, mas mesmo assim os valores estão próximos.

**TABELA V.6 DENSIDADE DOS TANINOS**

AMOSTRA DE TANINOS	DENSIDADE (g.L <sup>-1</sup> )
TANFLOC	1,5545± 0,0612
WEIBULL	1,4739 ± 0,0404
SETA SUN	1,4977± 0,0163
NATURN	1,4154 ± 0,0311

Na tabela V.7 têm as densidades de algumas blendas e algumas blendas matem os valores aproximados das amostras de partida, mas as blendas weibull e naturn aumentam razoavelmente os seus valores de densidade, isto é um fato que deve ser mais bem estudado.

**TABELA V.7 DENSIDADE DAS BLENIDAS**

BLENIDAS	DENSIDADE (g.L <sup>-1</sup> )
BLENDA NATURN	1,8899 ± 0,1207
BLENDA TANIFLOC	1,5302± 0,0734
BLENDA WEIBULL	2,4636± 0,1099
Blenda Lignina de Bagaço de cana	1,22± 0,02

### **V.2.3 ANÁLISE ELEMENTAR DAS BLENIDAS, LIGNINAS, TANINOS, PHBV's E PHB**

Foi feita análise elementar (CHN) de todas as blendas, todas as amostras puras para que pudéssemos ter uma idéia melhor do material, as ligninas sulfonadas, taninos, PHBV e PHB são biomateriais, portanto as suas estruturas moleculares não são bem determinadas em relação às impurezas que podem ser agregadas a sua estrutura. É claro que além desta técnica foi auxiliada com outra técnica a Fluorescência de Raios-X, para a se ter idéia de outros elementos químicos que poderiam estar presentes nos materiais.

Na Análise Elementar (Tabela V.8) foi notado que as porcentagens de carbono e hidrogênio não variam muito e estão muito próximo do valor teórico (calculado) para o monômero copolímero de PHBV (sabendo que temos aproximadamente 18% de HV no Polímero), pode-se prever que a porcentagem encontrada deveria ser maior que o calculado para o monômero do copolímero PHBV, conforme as porcentagens obtidas para carbono (55,8%) e hidrogênio (6,98%), mas é interessante ressaltar a presença de nitrogênio nas amostras, o que pode determinar a presença de proteínas ou materiais nitrogenados, indicando provavelmente a presença de resíduos provenientes de microrganismos (PHBV) nas amostras.

Em relação à lignina e taninos que são compostos denominados polifenóis, a sua estrutura é complexa, e o modelo da estrutura destes materiais varia muito em relação ao tipo de vegetal do qual é extraído. Outro fator relevante para estes materiais é que eles são comerciais e a extração e o tratamento destes materiais são relativamente drásticos, como qualquer material de origem biológica, mudando a sua estrutura para a comercialização com a inserção de grupos na sua estrutura molecular, dificultando os estudos da sua estrutura.

As Tabelas (V.8 e V.9) dos PHBV's e PHB's mostram que as porcentagens de carbono (%C) e hidrogênio (%H) nas suas moléculas não são muito diferentes, mostrando que a técnica é eficiente para estas amostras, o que varia é a porcentagem de nitrogênio (%N) nestas amostras, que deve ser alguma impureza dos microrganismos na extração das moléculas de PHBV e PHB ou algum tratamento na amostra. As ligninas puras (Tabela V.10) mostram uma boa correlação entre as porcentagens de carbono e hidrogênio e uma maior variação também nas porcentagens de Nitrogênio, o que é normal tratando-se de um material de origem biológica e por causa do tratamento drástico destes materiais comerciais.

**TABELA V.8 - ANÁLISE ELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE PHBV**

Amostras PHBV	Porcentagens		
	%C	%H	%N
PHBV ( <i>in nature</i> ) - Lote 51 - Mn=400.000 Da (18%)	56,42	7,30	0,63
PHBV (processado) -Lote 51- Mn=400.000 Da (18%)	56,33	7,25	0,60
PHBV ( <i>in nature</i> ) - Lote 51-Mn=400.000 Da (18%)	56,61	7,31	0,18
PHBV ( <i>in nature</i> )-Lote 51-Mn=400.000 Da (18%)	56,33	7,19	0,07
PHBV ( <i>in nature</i> )-Lote 56 - Mn=457.865 Da (9,9%)	56,56	7,44	0,12
a)PHBV ( <i>in nature</i> )-Lote 53 - Mn=328.452 Da (7,9%)	56,53	7,41	0,07
b)PHBV ( <i>in nature</i> )-Lote 53 - Mn=328.452 Da (7,9%)	56,56	7,20	0,13
PHBV ( <i>in nature</i> )-Lote 58 - Mn=287.502 Da (17%)	56,75	7,42	0,16

**Tabela V.9 - Análise Elementar das amostras de PHB**

Amostra PHB	%C	%H	%N
a)PHB ( <i>in nature</i> )-Lote 67 Mn=534.000 Da	55,83	6,93	0,08
b)PHB ( <i>in nature</i> )-Lote 67 Mn=534.000 Da	55,93	6,96	0,11
HB ( <i>in nature</i> )-Lote 83	56,04	7,11	0,08

**Tabela V.10 - Análise Elementar das Amostras das Ligninas Puras**

Amostras de Ligninas	Porcentagens		
	%C	%H	%N
Lignina Vixil SBW	38,76	5,29	0,21
Lignina Vixiltan	38,97	5,52	2,08
Lignina – Vixilex-SD	37,83	4,48	0,24
Lignina – Vixil - UF	41,66	4,76	0,25
Lignina Vixil - S	34,60	4,64	0,30
Lignina Vixilex-SD	35,08	4,40	0,33
Lignina Vixilcan -SD	38,24	4,74	0,59
Lignina Vixil Perse	37,16	4,64	0,38
Lignina Vixil - I	39,51	5,95	0,50
Lignina Vixil - III	38,30	5,31	3,35
Lignina Eucalipto	54,35	5,00	0,59
Lignina de Bagaço de Cana	59,44	5,70	1,78
Lignina de Bagaço de Cana	59,61	6,64	0,63

As blendas das ligninas (Tabela V.11) e os taninos (Tabela V.12.), são substâncias comerciais complexas, os tratamentos para a extração destes materiais utiliza-se reagentes químicos fortes (ácidos e bases) e de acordo com a aplicação do material se adiciona outras substâncias ou outro tratamento. As ligninas tabela (V.10) que tem um maior teor de carbono são as ligninas obtidas em laboratório, a lignina de bagaço de cana de açúcar e a lignina de eucalipto, aparece também nitrogênio na sua estrutura, mas deve ser normal por uma biomacromolécula vegetal.

A variação na porcentagem de (%C), nitrogênio (%N) e (%H) variam de acordo com o tratamento destas moléculas e as suas aplicações e a blendas de ligninas (Tabela V.11) obtidas destes materiais também estão sujeitas ao tratamento sofrido pelas ligninas (Tabela V.10) e as blendas dos taninos (Tabela V.12), o que poderia afetar a estrutura da molécula é a quantidade de água, açúcares e cadeias pequenas que podem ser volatilizadas quando aquecidas.

O tanino tanifloc é o que tem o menor teor de carbonos dos taninos e o maior teor de nitrogênio, deve ser a aplicação comercial deste tanino, ou seja, foi adicionada alguma substância neste tanino, assim como nos outros de acordo com a sua aplicação comercial.

**Tabela V.11. Análise Elementar das Blendas das Ligninas**

Blendas de Ligninas	Porcentagens		
	%C	%H	%N
Vixilcon/PHBV	47,01	6,34	0,30
Vixil Perse/PHBV	43,09	6,07	0,20
Vixiltan/PHBV	51,37	6,66	0,61
Vixil III/PHBV	48,52	6,30	0,88
Vixilex/PHBV	50,48	6,78	0,14
Vixil I/PHBV	45,34	6,08	0,15
Vixil S/PHBV	44,05	5,80	0,18
Vixil SDX/PHBV	40,61	5,20	0,21
Vixil UF/PHBV	49,21	6,07	0,09
Vixil SBW/PHBV	56,10	7,22	0,08
Eucalipto/PHBV	55,66	6,04	0,16
Bagaço de Cana/PHBV	59,03	6,64	0,63

A análise elementar (CHN) é uma ferramenta muito útil para determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio numa molécula, principalmente as substâncias orgânicas, mas quando se trata de uma macromolécula não da para determinar a sua estrutura, mas para se obter informações dos possíveis grupos funcionais nesta biomacromolécula e usar estes dados para se ter idéias do que pode ocorrer e que reações podem acontecer de acordo com a literatura.

**Tabela V.12. Análise Elementar das Amostras de Tanino Puro e suas Blendas**

<b>Taninos Puros</b>	<b>Porcentagens</b>		
	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>
Tanino Naturn	50,67	4,89	0,56
Tanino Weibull	49,78	4,97	0,55
Tanino Tanifloc	37,35	6,65	6,19
Tanino Seta Sun	49,25	5,04	1,07
<b>Blendas de Taninos</b>			
Blenda Weibull/PHBV	53,0	6,09	0,32
Blenda Naturn/PHBV	53,69	5,67	0,37
Blenda Tanifloc/PHBV	46,48	6,04	3,93
Blenda Seta Sun/PHBV	52,93	6,18	0,63

#### **V.1.2.4 Fluorescência de Raios-X**

Fluorescência de Raios-X (Tabela V.13) é uma técnica que pode detectar outros átomos nas amostras e apesar de termos os resultados parciais sobre esta técnica ela se mostrou muito interessante e deve-se continuar para todas as amostras para determinar possíveis grupos ou átomos diferentes que possam estar nas amostras. Pode-se perceber que esta técnica também determina a porcentagem de OCHN (última linha da tabela V.13), já sabemos a porcentagem de CHN (análise elementar), além de outros elementos que ela pode determinar pode-se obter a quantidade de Oxigênio em cada uma das amostras. As ligninas sulfonadas têm por volta de 2% de enxofre (vixil UF e vixilex), todas as amostras têm ferro (Fe), inclusive o PHBV, os taninos têm cloro, sendo que o tanifloc tem 11% de cloro e o weibull aproximadamente 5%, estes dados têm que ser analisados devido a sua importância, para se obter blendas biodegradáveis.

Tabela V.13 Fluorescência de Raios-X

	PHBV	Tanino NaturN	Tanino Weibull	Tanino Tanifloc	Lignina Vixil-UF	Lignina Vixilex
S					2,29±0,02 %	2,09±0,02 %
K		2,19±0,01 %	1,46±0,01 %	0,68±0,01 %		0,074±0,00 4%
Rb		0,0051±0,0002%	0,0035±0,0001 %			
Ca		0,16±0,005 %	2,972±0,006 %	0,174±0,005 %	0,560±0,004 %	0,244±0,003 %
Fe	0,0041±0,0003%	0,0064±0,0004%	0,0061±0,0004%	0,0119±0,0005%	0,0226±0,0003%	0,0141±0,0003%
Mn						0,0110±0,0003%
Cu		0,0044±0,0003%			0,0032±0,0002%	
Co					0,0007±0,0002%	
Cl		0,62±0,01 %	4,82±0,01 %	11,81±0,03 %		
Br		0,0042±0,0002%	0,0037±0,0002%			
OC HN	99,996±0,005%	97,010±0,005%	97,745±0,005%	87,329±0,005%	97,121±0,005%	97,566±0,005%

### V.1.2.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN-<sup>1</sup>H)

É importante notificar que no início deste trabalho houve muitas dúvidas sobre a estrutura da molécula do PHA, ou seja, se este PHA era um PHB ou um PHBV e este fato foi elucidado por esta técnica, Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H).

Por este motivo também foi feito uma série de análises por outras técnicas, tanto com os PHB (Figura V.7) como nos PHBV (Figura V.8). Hoje temos uma convicção que o polímero recebido da Coopersucar, trata-se na verdade de um copolímero e não de um homopolímero. Enquanto este último é formado apenas por unidades de hidroxibutirato, o copolímero é formado por unidades de hidroxibutirato (HB) e hidroxivalerato (HV).

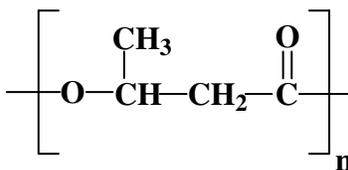
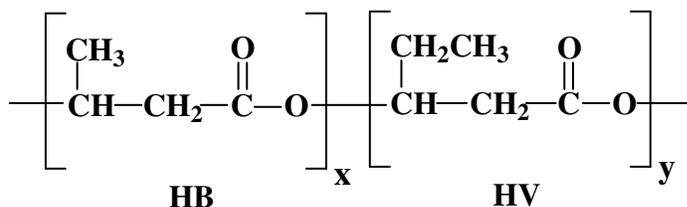


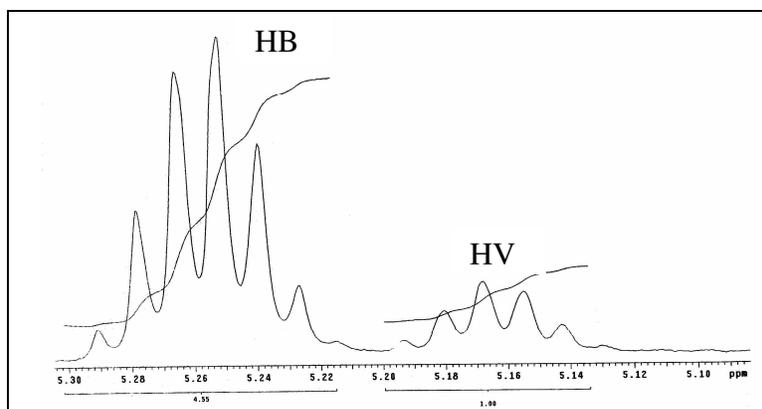
Figura V.7 - Estrutura do homopolímero - PHB

A constatação e a quantificação das unidades HV se deu por meio da análise de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H). Essa quantificação foi realizada integrando-se os sinais das metilas do hidroxibutirato e hidroxivalerato, sendo o duplete aproximadamente a 1,28 ppm relativo às unidades de HB e o triplete na região próxima a 0,90 ppm relativo às unidades de HV. Um P(HB-co-HV) da Aldrich contendo 12% de HV foi utilizado como padrão para a quantificação. Assim, a quantificação realizada revelou que o copolímero da Coopersucar possui cerca de 18% de HV.



**Figura V.8 - Estrutura do copolímero - PHBV**

Os espectros de RMN-<sup>1</sup>H obtidos para os copolímeros da Coopersucar e da Aldrich (figuras V.9 e V.10), mostram a região referente aos grupos metilas e etilas das unidades HB e HV dos respectivos copolímeros.



**Figura V.9- Espectro de RMN-H do PHBV**

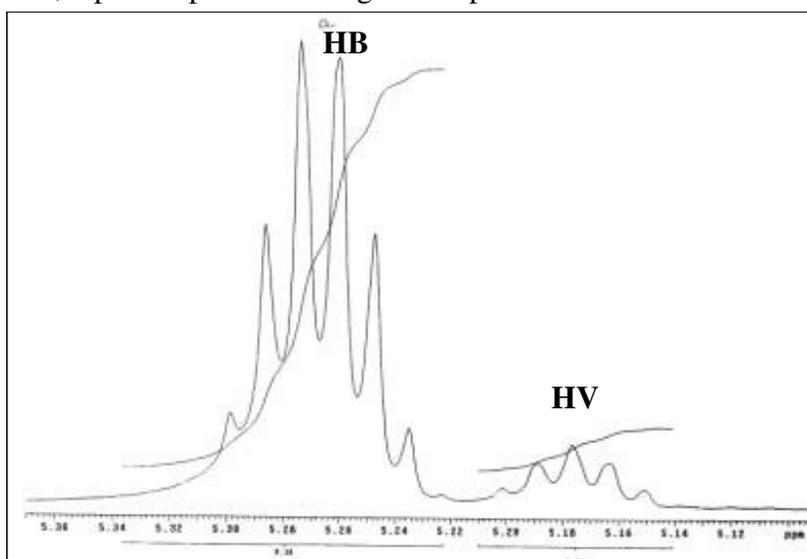
Comparando-se o espectro obtido para o copolímero da Coopersucar com aquele obtido para o da Aldrich, foi observado que o PHBV usado com padrão (Aldrich) tinha uma impureza em uma região do espectro em 1,255 ppm. Essas impurezas provavelmente interferem nas temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea do copolímero.

$$\frac{{}^1\text{H}_{\text{HB}} + {}^1\text{H}_{\text{HV}}}{\text{-----} 100\%} \Rightarrow x\%_{\text{HV}} = \frac{100\% \cdot {}^1\text{H}_{\text{HV}}}{{}^1\text{H}_{\text{HB}} + {}^1\text{H}_{\text{HV}}}$$

**Equação V.1 - Determinação da porcentagem de HV/HB**

Foi feito um espectro de RMN- $^1\text{H}$  e os valores encontrados pela integração dos prótons da amostra é de  ${}^1\text{H}_{\text{HB}} = 4,55$  e  ${}^1\text{H}_{\text{HV}} = 1,00$ , para o padrão da Aldrich é de  ${}^1\text{H}_{\text{HB}} = 9,16$  e  ${}^1\text{H}_{\text{HV}} = 1,00$ . Aplicando a equação de porcentagem, encontramos os valores para o PHBV (através da equação V.1).

O valor determinado do HV da amostra é de aproximadamente 18% e para o HV (padrão Aldrich) que deveria ser de 12%, foi encontrado um valor experimental por volta de 10% (9,84%), comprovando que a amostra é PHBV e não o PHB, apesar da diferença na porcentagem de HV na integração do RMN- $^1\text{H}$  do padrão usado para os cálculos (Figura V.10). A integração do espectro de RMN- $^1\text{H}$  do PHBV da Aldrich, usado como padrão para determinar a quantidade de PHBV utilizada apresentou aproximadamente de 10% (obtido experimentalmente), sendo que o valor fornecido pelo fabricante foi de 12%. Provavelmente, o padrão poderia ter alguma impureza.



**Figura V.10 - Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do PHBV (Aldrich)**

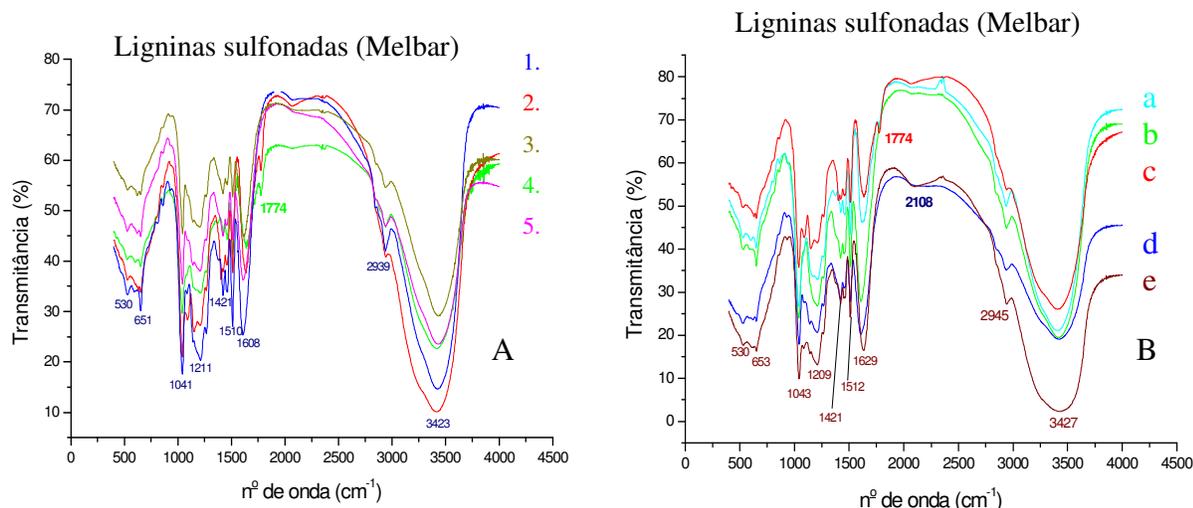
### **V.1.2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)**

Os espectros de infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR) (Apêndices anexo nas pags. 116 a 124) das amostras foram estudadas na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , obtidas em pastilhas de KBr das amostras. Pode-se dividir esta região do espectro de infravermelho em duas, a região dos grupamentos funcional (4000~1300  $\text{cm}^{-1}$ ) esta é a região onde as bandas de absorção características indicam uma região onde há grupamentos funcionais típicos de uma dada molécula e a região da impressão digital (fingerprint region) relatadas entre a região de 1300 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$ , vibrações que absorvem nesta região são variáveis para determinados grupamentos e a interpretação destas bandas nestas regiões são característicos para um dado grupamento específico. A comparação desta região com um espectro como referência poderá identificar a amostra positivamente.

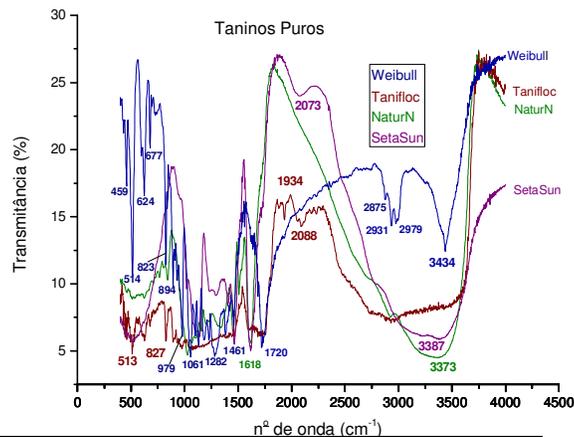
Foram feitas infravermelho (FTIR) de todas as amostras num total aproximado de 12 ligninas (10 lignosulfonadas e 2 ligninas; a lignina de bagaço de cana e eucalipto), 4 taninos, 3 PHB, 6 PHBV e 16 Blendas, num total aproximado de 41 espectros (Anexos nos Apêndices) e, portanto iremos apenas fazer uma análise das bandas características mais relevantes para o estudar as blendas e as amostras puras.

Com base no trabalho de Nada (1998) foi possível fazer as atribuições ao espectro de FTIR para as ligninas sulfonadas para as ligninas de bagaço de cana bem como eucalipto e das blendas obtidas. Foi observado que as bandas do FTIR dos taninos são semelhantes com as bandas do FTIR das ligninas. Os taninos e as ligninas são macromoléculas do grupo dos polifenóis, assim podem ser atribuídas as bandas dos grupos funcionais presentes nas ligninas e taninos (Figura V.11(A) e (B) e V.12).

Pode-se perceber que há pequenos deslocamentos destas bandas, encobrimento ou a supressão da mesma ou outra ainda pode ressaltar que o espectro do tanino Tanifloc (ou Tanfloc) apresenta bastantes ruídos. Assim, uma banda obtida na região de 3430  $\text{cm}^{-1}$  do espectro caracteriza os grupos OH da lignina. Esta banda difere da banda de vibração OH da água que é muito larga. Na região de 1335  $\text{cm}^{-1}$  e 1229  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, verificam-se os estiramentos referentes à vibração OH dos grupos fenólicos. As bandas nas regiões de 1136 e 1036  $\text{cm}^{-1}$  são características de grupos OH dos alcoóis secundários e primários, respectivamente.



**Figura V.11 – Infravermelho das ligninas sulfonadas: espectro-**  
**A) 1.vixil UF, 2. vixiltan, 3. vixilex, 4. vixil sbw e 5. vixil Perse.**  
**B) a. vixil I, b. vixilcon, c. vixil III, d. vixilex e e. vixil s.**



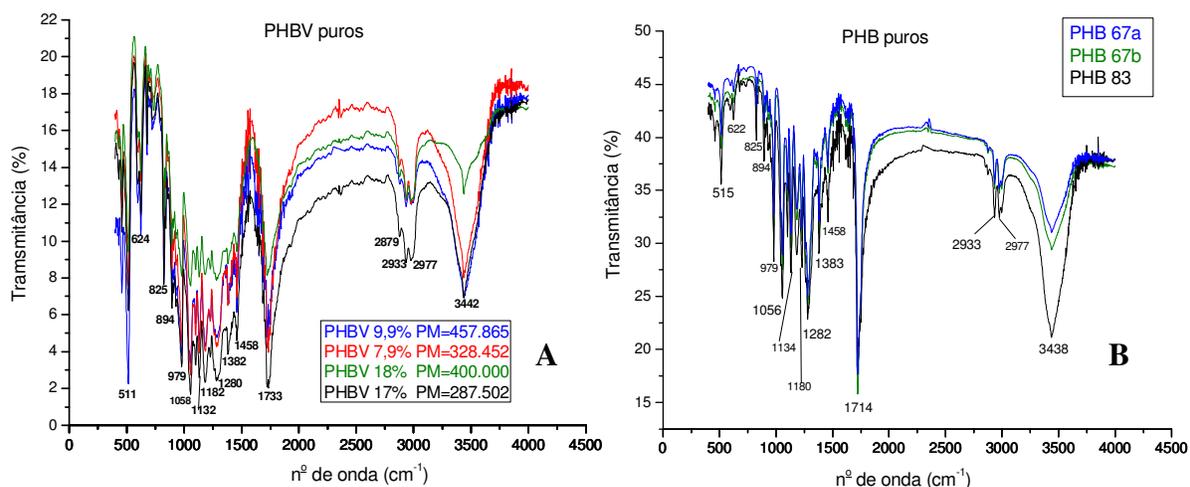
**Figura V.12 – Infravermelho dos Taninos puros: weibull, tanifloc, naturn e seta sun**

As vibrações dos grupos  $\text{OCH}_3$  são indicadas pela banda presente na região de  $2866 \text{ cm}^{-1}$ , próxima aquela referente ao estiramento  $\text{CH}$  de grupos metila ou metileno, na região de  $2926 \text{ cm}^{-1}$ . Tem-se ainda para grupos  $\text{OCH}_3$ , a contribuição considerável de suas ligações  $\text{CH}$ , observadas nas bandas presentes nas regiões de  $1461$  e  $1428 \text{ cm}^{-1}$ .

As bandas nas regiões de  $1600$  e  $1507 \text{ cm}^{-1}$  são características de anéis aromáticos e são devido a vibrações do esqueleto aromático. A banda detectada na região de  $844 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao  $\text{C-H}$  aromático, que está fora do plano de vibração na unidade *p*-hidróxi fenilpropano e aquela na região de  $1700 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às estruturas isoladas do beta-ceto.

No espectro de infravermelho do PHBV as bandas características foram encontradas nas regiões de  $1280\text{ cm}^{-1}$  e em  $1733\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos C-O e C=O respectivamente. Foram observadas, ainda, bandas nas regiões de  $2853\text{ cm}^{-1}$ ,  $2926\text{ cm}^{-1}$  e,  $2972\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramentos C-H e uma banda na região de  $3443\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento OH, indicando a presença de umidade no material, o espectro do PHB é mais nítido do que PHBV.

No PHBV (Figura V.13 (A)) as bandas encontradas no espectro (FTIR) são muito parecidas com as do PHB (Figura 13 (B)) e o deslocamento da banda de estiramento da carbonila (C=O) esta na região de  $1714\text{ cm}^{-1}$ . Ao analisar os espectros do PHBV e PHB percebe-se que na região de  $1300 \sim 600\text{ cm}^{-1}$  a região da impressão digital o espectro de PHB é mais nítido do que o do PHBV.



**Figura V.13 Espectro de infravermelho: (A) PHBV e 13 (B) PHB**

O grupo funcional que absorve na região referente à  $4000 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$  pode-se destacar que os espectros de FTIR são bem resolvidos para PHBV, PHB. As ligninas de eucalipto, bagaço de cana de açúcar (Figura V.14) e do tanino weibull (Figura V.12) tem bandas nesta região do grupo funcional muito semelhante. As ligninas sulfonadas (V.11) nesta região apresentam duas bandas na região uma em  $2945\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga em  $3427\text{ cm}^{-1}$ , que aparenta alguma semelhança com os taninos puros tanifloc, natur n e seta Sun (Figura V.12).

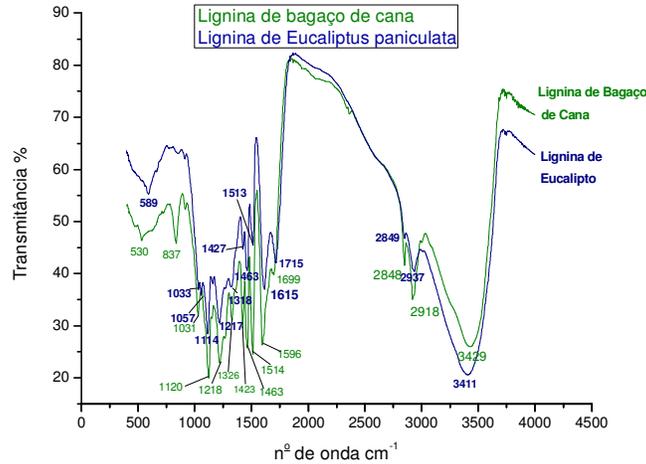


Figura V.14 – Espectro de infravermelho: Lignina de bagaço de cana e Lignina de eucalipto

Nas Blendas das ligninas sulfonadas sempre na proporção de (50%:50%) (m/m) (Figura V.15 (A) e (B) e a Figura V.16 (A) e (B)) o infravermelho (FTIR) de todos os espectros são muito parecidos na região da impressão digital (1300 ~ 600 cm<sup>-1</sup>) e as blendas dos taninos (Figura V.16 (A)) apresentam ruídos nesta região, principalmente a Blenda do Tanino Tanifloc. Na região do grupo funcional temos uma melhor resolução para as blendas do eucalipto e bagaço de cana (Figura V.16 (B)), as blendas das ligninas sulfonadas (Figura V.15) apresentam uma banda larga na região de 3442 cm<sup>-1</sup>, assim como os taninos (Figura V.16 (A)), mas tem uma resolução melhor nas regiões das bandas em 2935 cm<sup>-1</sup> e 2975 cm<sup>-1</sup>, do que os taninos. Mas de um modo geral podemos dizer que nesta região do grupo funcional as blendas são muito semelhantes.

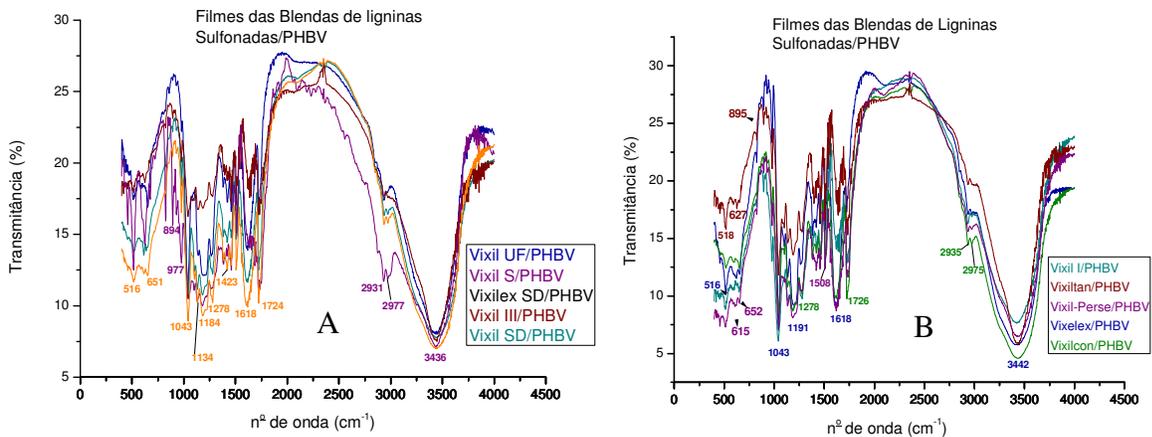
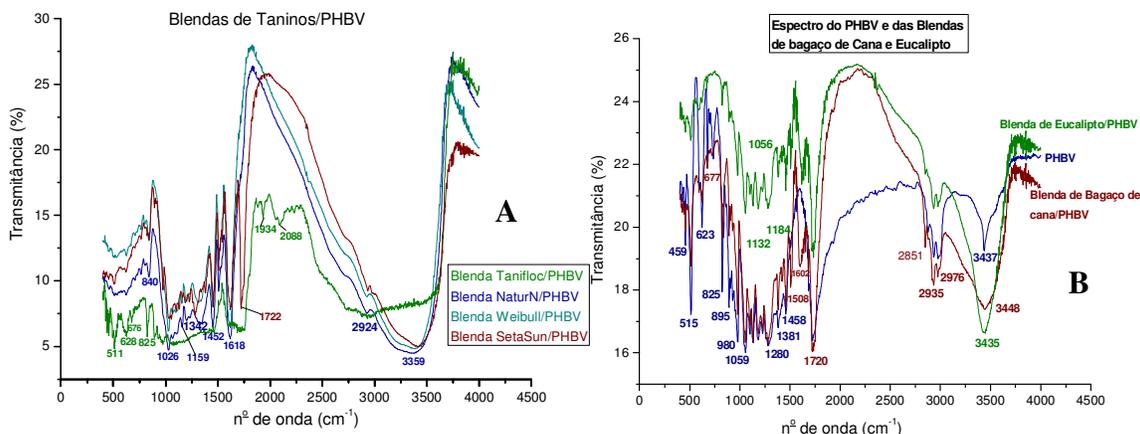
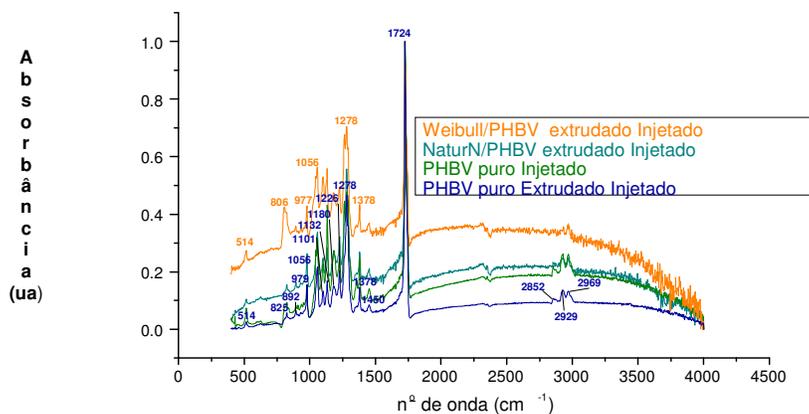


Figura V.15 – Espectro de infravermelho: blendas das ligninas sulfonadas



**Figura V.16 – Espectro de infravermelho: A) Blendas de Taninos/PHBV e B) Blenda de eucalipto/PHBV, PHBV e Blenda de bagaço de cana/PHBV**

Foi feito FTIR (Figura V.17) das amostras das blendas dos taninos Weibull e Natur e das amostras puras de PHBV (só injetado) e PHBV (extrudado e injetado), no aparelho Nicolet 520, que permite obter espectro incidindo luz na diretamente na amostra do corpo de prova, a intenção era obter espectros das amostras e determinar a degradação térmica da carbonila na região de  $1724\text{ cm}^{-1}$  pela intensidade dos picos obtidos nesta região, pelos resultados obtidos não se pode determinar a degradação térmica do PHBV. Mas pode-se sugerir que a cor mais escura do PHBV (extrudado e injetado) esta relacionado à queima do açúcar presente na amostra.



**Figura V.17 – Espectro de infravermelho dos corpos de prova: PHBV (injetado), PHBV (extrudado e injetado) e das blendas de tanino weibull/PHBV e naturN/PHBV**

#### **IV.1.2.7 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.**

Foi obtido espectros de excitação e emissão da lignina de eucalipto e dos taninos; naturn, weibull e seta sun. Das ligninas sulfonadas não se conseguiu ainda o espectro de fluorescência, estamos analisando as técnicas e tentando resolver este problema experimental.

A complexidade estrutural da lignina torna difícil de obter um espectro de fluorescência de lignina ou interpretá-lo (RADOTIC, 2006), os comprimentos de onda encontrada para excitação foi de aproximadamente 341 nm e emissão aproximadamente em 400 nm (MACHADO, 2001). Estes valores encontrados para a lignina de *Eucalyptus grandis* é analisado pelos autores na sua metodologia e percebemos que a grande complexidade do modelo da molécula da lignina torna muito difícil determinar exatamente os pontos máximos de excitação e emissão para a lignina assim como para o tanino, portanto o correto talvez seja dizer que os valores de excitação e emissão esta próximo destes valores.

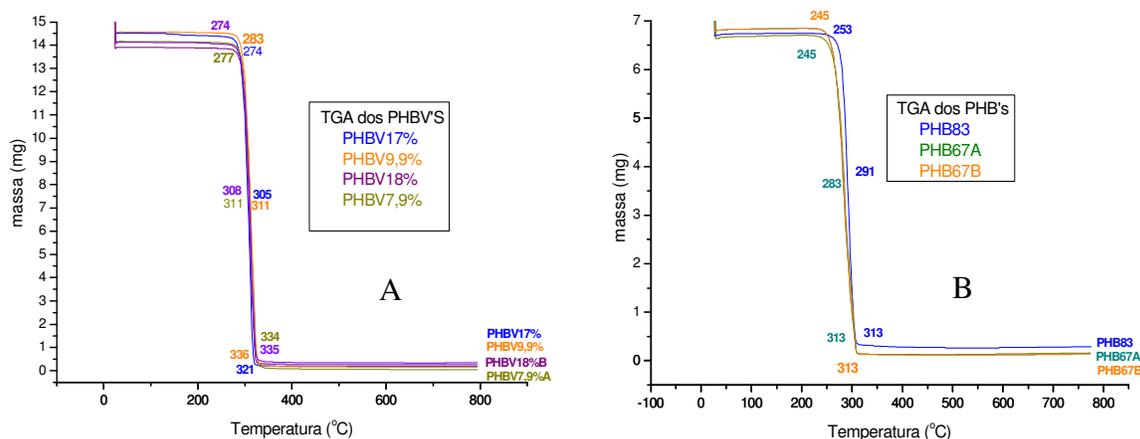
**Tabela V.14 - Fluorescência das amostras puras: Lignina de Eucalipto e Taninos (Natern, Weibull e Seta Sun).**

Amostra	Excitação (nm)	Emissão (nm)
Eucalipto	338	440
Natern	351	540
Weibull	351	540
Seta Sun	460	535

A lignina de eucalipto que foi usado neste trabalho é do *Eucalyptus paniculata* comercial, não foi feito nenhum tratamento nestas amostras, assim como dos taninos e estes valores encontrados foram testados em várias concentrações, mas mesmo assim compartilho com os autores, a preocupação em afirmar que estes picos sejam referentes ao pico máximo da lignina ou dos taninos, pela complexidade da estrutura da lignina e dos taninos, que fazem parte dos polifenóis.

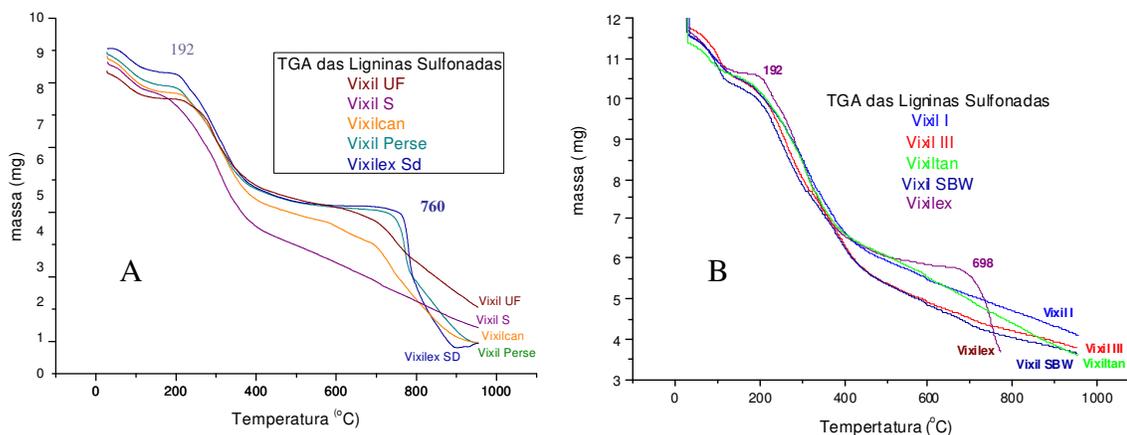
### V.1.2.8 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

As análises de Termogravimetria possibilitaram a avaliação da estabilidade térmica das amostras puras e das blendas produzidas. As curvas termogravimétricas dos PHBV's puros (Figura V.18) apresentaram um único estágio de decomposição térmica, que ocorreu na região de 274°C até 335°C e os PHB's apresentaram também um único estágio de decomposição térmica na região de 245°C até 313°C.



**Figura V.18 – TGA: A) PHBV's e B) PHB's**

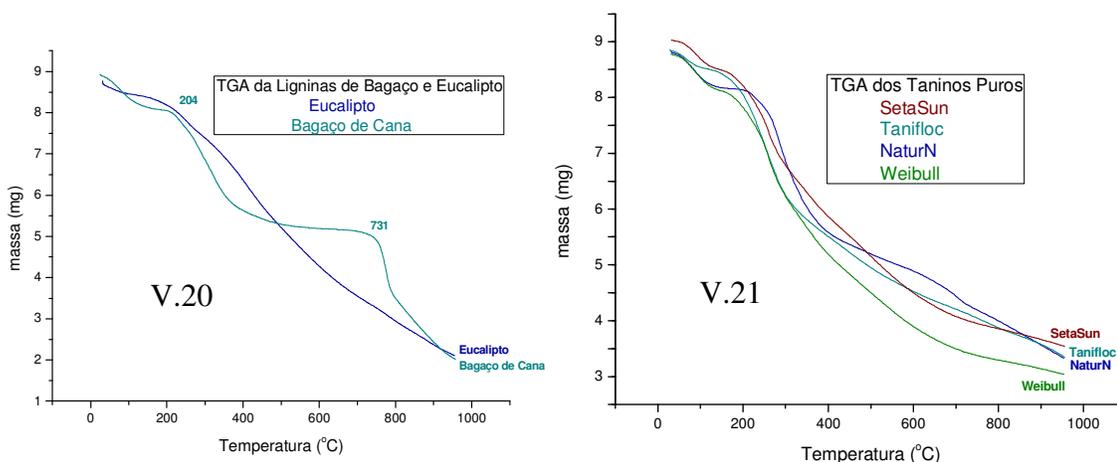
As ligninas sulfonadas (Figura V.19 (A) e (B)) apresentam alguma regularidade na sua decomposição térmica, há uma decomposição térmica na região próximo de 100 °C, provavelmente referente umidade na amostra e uma outra decomposição térmica na região de 192 °C (Figura V.19 (B)), a lignina sulfonada vixilex apresenta uma decomposição térmica na região de 698 °C e as ligninas; vixil perse, vixil UF e vixilcon na região de 760 °C (Figura V.19 (A)). Aparentemente há valor residual de massa maior na figura V.19 (B)



**Figura V.19 – TGA das ligninas sulfonadas (A) e (B)**

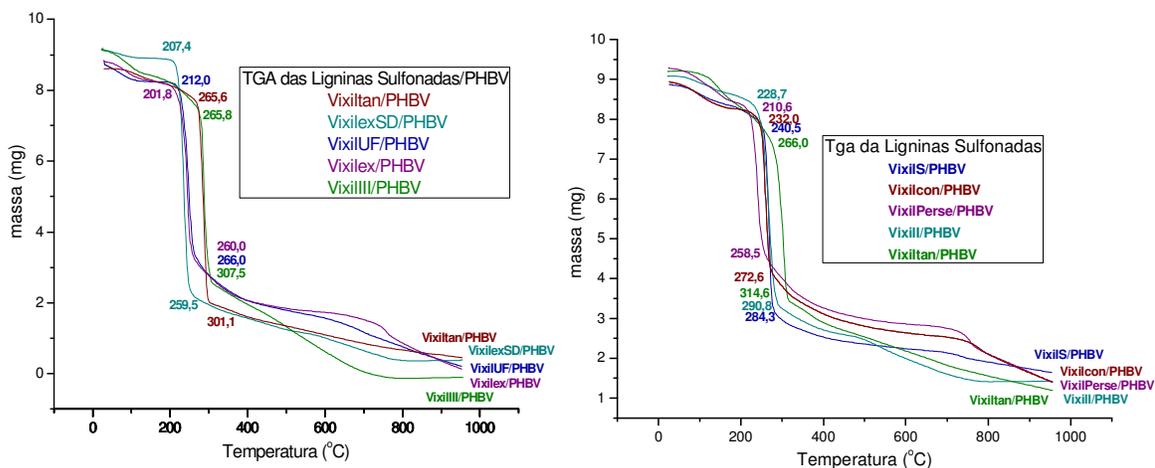
do que na figura V.19 (A).

As ligninas de bagaço de cana e de eucalipto (Figura V.20) apresentam uma decomposição térmica na região de 204 °C e a lignina de eucalipto apresenta uma outra em 731 °C e da bagaço de cana de açúcar apresenta uma certa linearidade nesta região. Os taninos (Figura V.21) apresentam uma decomposição na região de 200 °C e só o tanino naturum apresenta uma decomposição térmica na região de 640 °C, os outros taninos possuem uma certa linearidade até o final do gráfico.



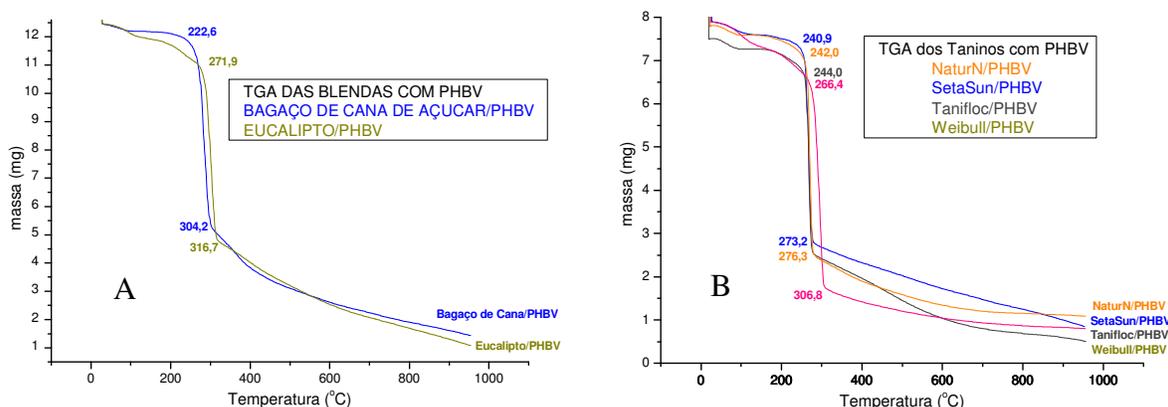
**Figura V.20 – TGA das ligninas de eucalipto e Bagaço de Cana e V. 21 - TGA dos taninos: seta sun, tanifloc, naturum e weibull**

As perdas de massa mais acentuada das blendas das ligninas sulfonadas (Figura V.22) estão na região de decomposição térmica entre 207,4 °C a 307,5 °C, referente a decomposição térmica do PHBV (V.18 (A)) e depois desta região a decomposição térmica representa a decomposição térmica das ligninas sulfonadas puras (Figura V.19).



**Figura V.22 – TGA das blendas das ligninas sulfonadas**

Para as blendas das ligninas de bagaço de cana e eucalipto (Figura V.23 (A)) temos a perda de massa referente ao PHBV ou a degradação térmica nas regiões entre 222,6 °C a 316,7 °C e depois desta região a decomposição térmica, representa a decomposição térmica das ligninas e o mesmo ocorre com as blendas dos taninos (Figura V.23 (B)) sendo que a região de decomposição térmica do PHBV ocorre entre as regiões de 240,9 °C a 306,8 °C e depois como todas as outras amostras segue a decomposição térmica dos taninos. Pode-se comentar aqui que as blendas do tanino natur e da blenda da lignina de bagaço apresentam uma linearidade nas suas curvas para as regiões de 640 °C e para natur (Figura V.21) próximo a 731 °C há uma decomposição térmica não tão acentuada como a da lignina de bagaço de cana (Figura V.20).

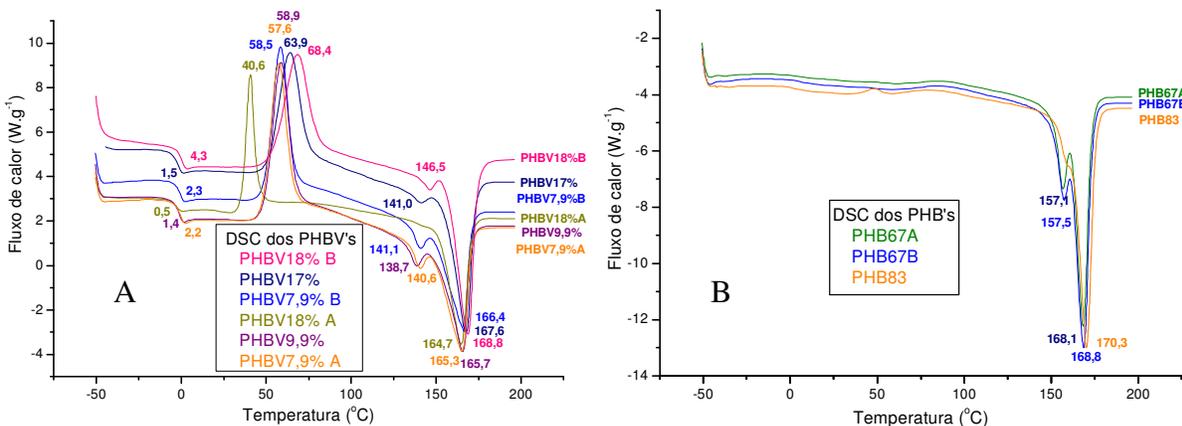


**Figura V.23 – TGA das Blendas (A) Lignina de bagaço de cana/PHBV e eucalipto/PHBV e (B) taninos: naturN/PHBV, seta sun/PHBV, tanifloc/PHBV e weibull/PHBV**

### V.1.2.9 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

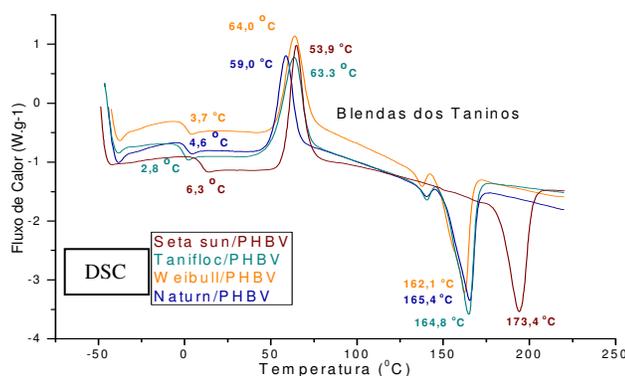
Foram analisadas as temperaturas de Tg, Tc e Tf das amostras nas curvas do segundo aquecimento das amostras, puras e as suas blendas. Para as seis amostras de PHBV, foram determinadas as temperaturas de Tg, Tc e Tf. Para as temperaturas de transição vítrea (Tg) dos PHBV's (Figura V.24 (A)) puros que variam entre as regiões de 0,5 °C a 4,3 °C , as temperaturas de cristalização variam nas regiões 40,6 °C a 68,4 °C e as temperaturas de fusão variam nas regiões de 164,7 °C a 168,8 °C. Tanto nos PHBV's (Figura V.24 (A)) como nos PHB's (Figura V.24 (B)) há um pico próximo da temperatura de fusão, nos PHB's esta entre 157,1 °C a 157,5 °C e nos PHBV's entre 138,7 °C a 146,5 °C, estes picos são referentes a diferentes morfologia dos PHBV's e PHB's. Para todas as amostras de

PHB (Figura V.24 (B)) as temperaturas de transição vítrea estão ausentes, as temperaturas de cristalização ocorre timidamente para uma amostra de PHB e as temperaturas de fusão aparecem entre as regiões de 168,1 °C a 170,3 °C



**Figura V.24 – (A) DSC dos PHBV's e (B) DSC dos PHB's**

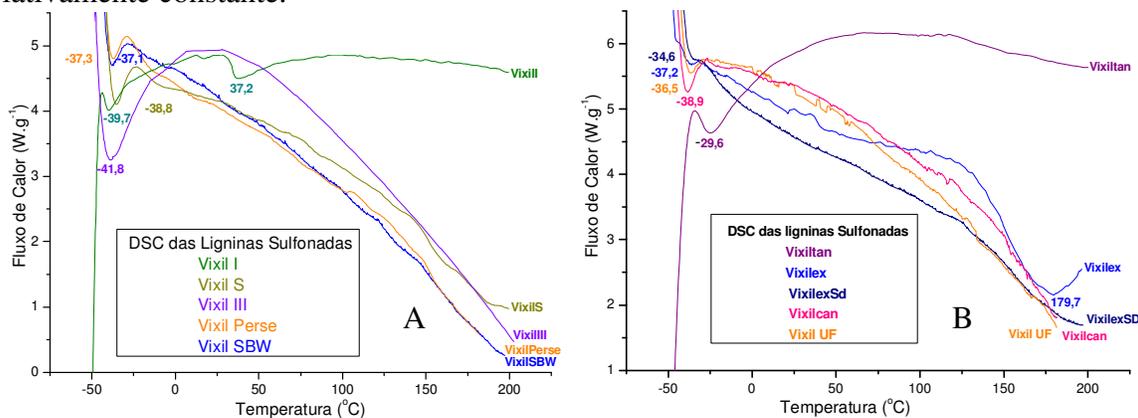
Os picos referentes as diferentes morfologias dos PHBV's aparecem também nas blendas dos taninos (Figura V.25), as temperaturas variam na região: Tg (2,8 a 6,3 °C), Tc (59,0 a 64,0 °C) e Tf (162,1 a 164,8 °C), exceto para a blenda do tanino seta sun na temperatura de Tf (173,41 °C), e os picos por volta de 140 °C podem ser atribuídos a duas morfologias cristalinas diferentes entre si (esfurilito). As blendas foram obtidas com o PHBV 18% B.



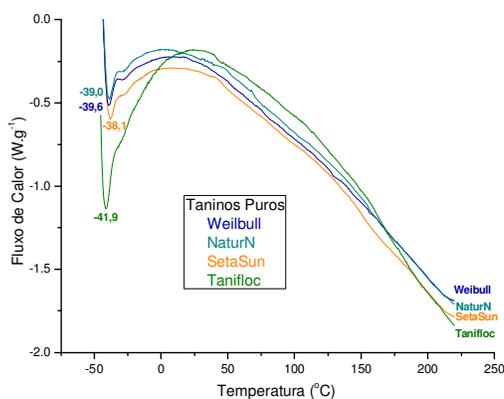
**Figura V.25 – Blendas dos Taninos**

O comportamento das amostras puras; ligninas sulfonadas (Figura V.26 (A) e (B)) taninos (Figura V.27) e as ligninas de bagaço de cana e de eucalipto (Figura V.28) puras têm comportamentos semelhantes, ocorre um fluxo de calor ligeiramente linear com o aumento da temperatura, com exceção das duas ligninas sulfonadas que diferem deste

comportamento, as ligninas sulfonadas vixil I (Figura V.26 (A)) e vixiltan (figura V.26 (B)), nessas duas ligninas a temperatura aumenta enquanto o fluxo de calor permanece relativamente constante.



**Figura V.26 (A) e (B) DSC das ligninas sulfonadas**

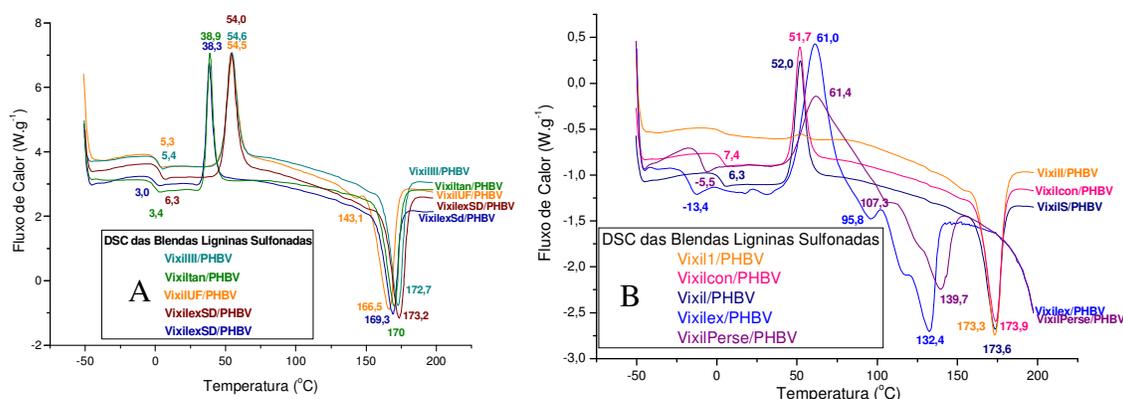


**V.27. DSC dos taninos**

Há uma variação de temperatura nas regiões entre -41,8 °C a -29,6 °C nas ligninas sulfonadas puras (V.26 (A) e (B)) e taninos (Figura V.27), estas mudanças de bases devem ser a Tg de algum material misturado nas ligninas e taninos, deve-se lembrar que nestes materiais polifenólicos tem uma quantidade razoável de açúcares, além de polímeros de cadeias pequenas devido ao tratamento drástico dado a estas biomacromoléculas. Portanto para estes materiais as temperaturas; Tg, Tc e Tf ficam muito difíceis de serem determinados pelo DSC.

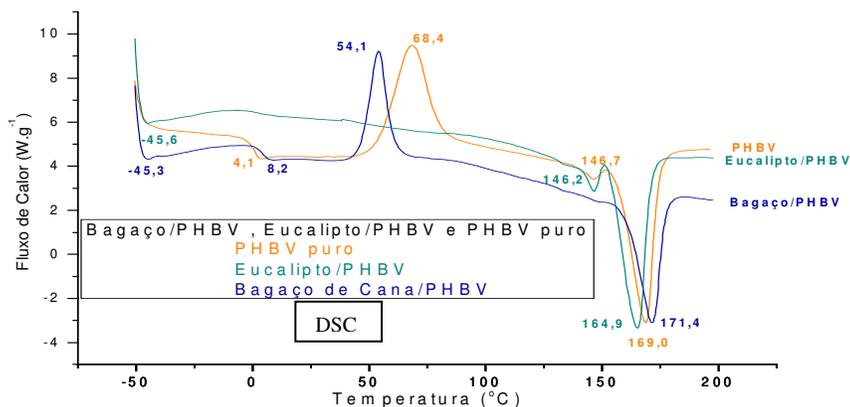
As blends das ligninas sulfonadas (Figura V.28 (A) e (B)) podem ser divididas em três grupos onde um grupo de sete Blendas, os picos ficam mais definidos quando misturadas com PHBV, sendo que os picos ficam bem definidos nas temperaturas de Tg, Tc

e Tf, nas regiões de temperatura que variam de 3,0 °C a 7,4 °C para Tg; 38,3 °C a 52,0 °C para Tc e 166,5 °C a 173,9 °C para Tf. Duas blendas das ligninas sulfonadas; vixilex/PHBV e vixilcon/PHBV (Figura V.28 (B)) ficam com os picos deformados (largos) nas regiões de Tg (-13,4 e -5,5 °C), Tc (61,0 e 61,4 °C) e Tf (132,4 e 139,7 °C) respectivamente para estas blendas. As temperaturas Tg e Tf apresentam picos deslocados para estas Blendas em relação às outras blendas das Ligninas Sulfonadas. E por último tem a blenda da lignina vixilIII/PHBV que não apresenta uma Tg definida claramente e nem uma Tc, como as outras ligninas sulfonadas, tem o mesmo comportamento da blenda de eucalipto/PHBV.



**Figura V.28 (A) e (B) – DSC das blendas de ligninas sulfonadas**

A blenda de lignina de bagaço de cana (Figura V.29) apresenta as três regiões bem distintas para Tg = 8,2 °C, Tc=54,1 °C e Tf = 171,4 °C, para a blenda de eucalipto (Figura V.28) não aparece Tg e Tc, só aparecendo a Tf =164,9 °C. Ou seja, ao ser misturado PHBV a lignina do eucalipto esta blenda adquire um comportamento semelhante do PHBV (Figura V.24 e V.28).



**Figura V.29 – DSC do PHBV puro e das blendas de lignina de eucalipto e do bagaço de cana**

As blendas dos taninos (Figura V.27) assim como a maioria das ligninas sulfonadas e a lignina do bagaço de cana tem as três temperaturas Tg, Tc e Tf bem definidas, para a blenda seta sun temos: Tg=6,3 °C, Tc=53,9 °C e Tf = 173,4 °C; para a blenda tanifloc Tg = 2,8 °C, Tc=63,3 °C e Tf = 164,8 °C; para a blenda weibull Tg= 3,7 °C, Tc=64,0 °C e Tf= 162,1 °C e para a blenda naturn Tg= 4,6 °C, Tc=59,0 °C e Tf = 165,4 °C. Para as blendas dos taninos, só a blenda seta sun aparece deslocado para as temperaturas de Tg e Tf em relação às outras Blendas. As temperaturas próximas as temperaturas de fusão em 137,9 °C, 140,5 e 140,7, podem ser esferulitos diferentes nas amostras.

Foi adotado um programa padrão para todas as amostras porque as ligninas sulfonadas puras tinham um comportamento anômalo para as amostras de DSC, o aquecimento final chegava até próximo de 220 °C, vazando amostra do porta amostra do aparelho, por isso para não danificar o aparelho adotou se o programa até aproximadamente 200 °C. Isto ocorria provavelmente devido a caramelização dos açúcares, formação de gases e conseqüentemente a precipitação das amostras do porta amostra para o aparelho.

#### **V.1.2.10 ANÁLISE MECÂNICO-DINÂMICA (DMA)**

Foi feita a Análise Dinâmico Mecânico para as amostras (Polímeros; PHBV processado, PHBV virgem, Lignina de Bagaço de Cana de Açúcar e a Blenda do bagaço de cana 50%/50% lignina/PHBV (m/m)) para se obter dados das amostras em relação a Tg da cadeia principal, que foi determinada por  $T_g = \text{Tan } \delta$  (Tan delta) =  $E''/E'$  de acordo com a relação ao módulo de Perda  $E''$  e ao módulo de armazenamento  $E'$  (tabela V.15).

**Tabela V.15 - Tan  $\delta$  (delta) dos Polímeros e Blenda –DMA**

Amostras	DMA - Tg (°C)	DSC (Tg °C)
PHBV (in natura)	13,11	0,5
PHBV processado	16,32	4,3
Lignina/PHBV	14,34	8,1

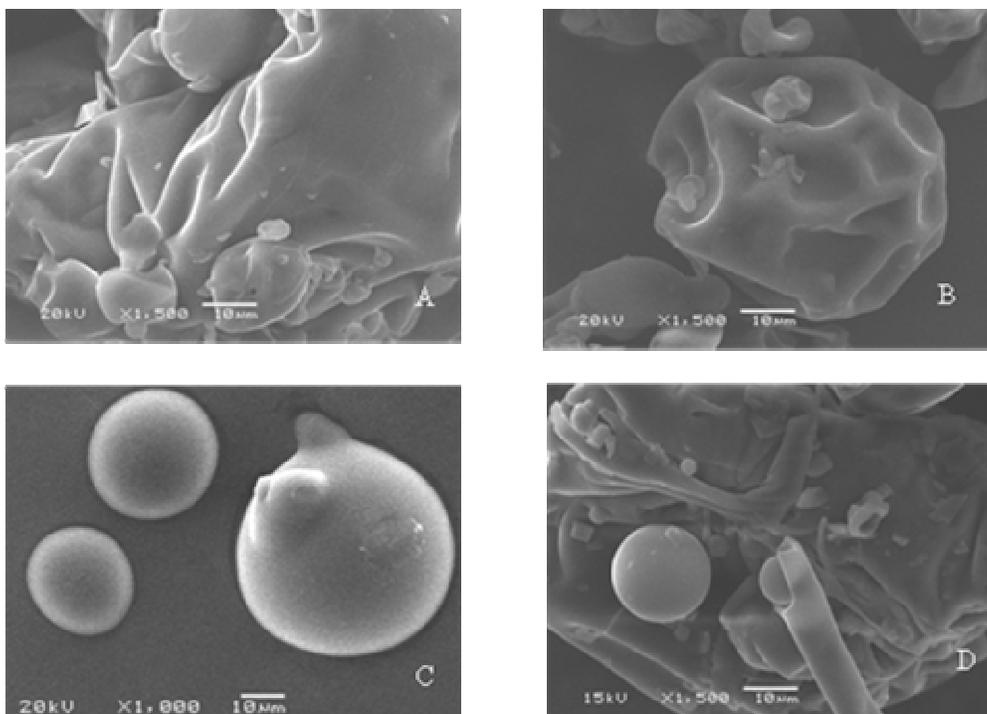
### **V.1.2.11 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

MEV é uma técnica de análise de superfície de materiais mais conhecida e utilizada, por ser uma técnica barata e basicamente não destrutiva. Pode-se utilizá-la como técnica analítica ou como técnica de análise de superfície. A alta resolução das imagens topográficas de superfície mostra uma excelente profundidade do campo produzido utilizando um foco extremamente sensível de um feixe de elétrons primários.

#### **V.1.2.11.1 MEV das Amostras Puras**

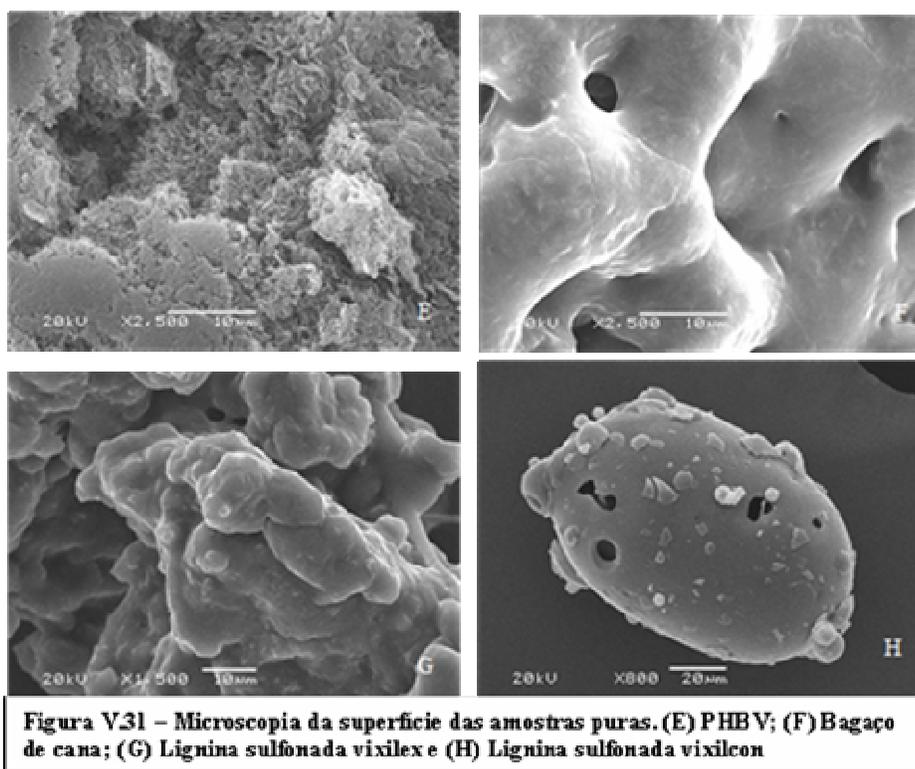
Foram feitas análise de MEV de todas as amostras puras e das blendas para se observar possíveis modificações na sua morfologia e comparar as suas morfologias superficiais e internas através das fraturas.

As amostras puras dos taninos (Figura V.30. (A), (B), (C) e (D) apresentam superfícies lisas, arredondadas e brilhantes, com uma continuidade na sua superfície. O tanino tanifloc (Figura. V.30 (C) apresenta forma de esferas e o tanino weibull (Figura V.30. (D)) tem forma de esferas e fios.



**Figura V.30 - Microscopia da superfície dos Taninos puros. (A) Tanino Seta Sun; (B) Tanino Naturun; (C) Tanino Tanifloc e (D) Tanino Weibull.**

Os taninos puros são diferentes das amostras puras do PHBV (Figura V.31 (E)), lignina do bagaço de cana (Figura V.31 (F)), das ligninas sulfonadas (Figura V.31. (G)) e da lignina de eucalipto (Anexo no Apêndice). O PHBV puro que tem forma de escamas e a sua superfície é cheio de saliências e a microscopia da lignina de bagaço de cana apresenta certa rugosidade e buracos, com uma superfície arredondada e notamos também pontos claros, provavelmente indicando que há diferentes materiais na sua estrutura, isto ocorre também com as ligninas sulfonadas vixilex e vixilcon (Figura V. 31 (G) e V.31 (H)).



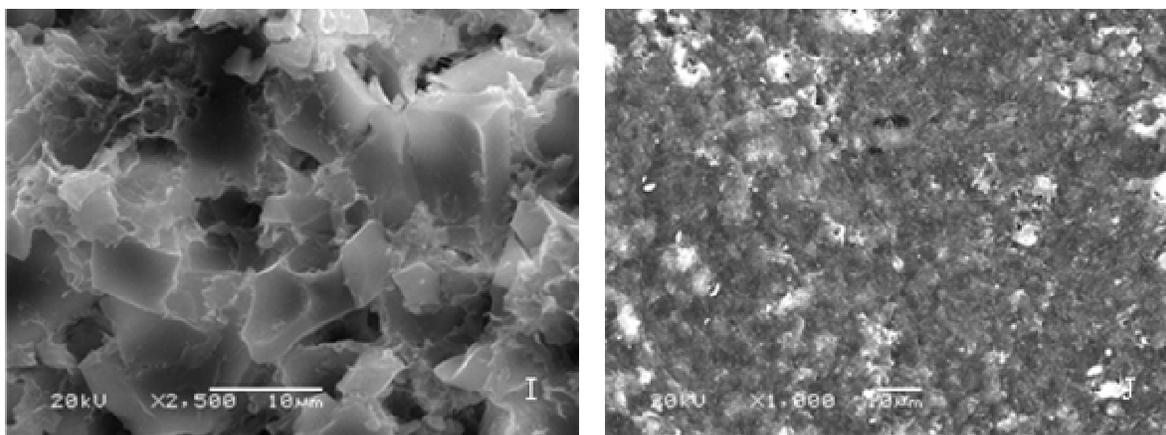
**Figura V31 – Microscopia da superfície das amostras puras. (E) PHBV; (F) Bagaço de cana; (G) Lignina sulfonada vixilex e (H) Lignina sulfonada vixilcon**

Aliás, nestas e outras ligninas sulfonadas é uma constante estas características nas superfícies como, pontos claros incrustados nas matrizes (muito mais visível nas ligninas do que nos taninos) ou pedaços de materiais pequenos como na lignina sulfonada vixilcon (Figura V.31 (H)) ou formas diferentes destes materiais como um fio no tanino weibull (Figura V.30 (D)), provavelmente como já foi mencionado várias vezes neste trabalho e na literatura, que as ligninas e os taninos são parte de um grupo de polifenóis e há uma dificuldade em se obter cadeias homogêneas nestes materiais, por isso são chamados de biomacromoléculas e não simplesmente polímeros, pela definição clássica dos polímeros, hoje são chamados de polímeros por uma definição mais moderna com restrições quanto as suas características específicas.

### **V.1.2.11.2 MEV dos Filmes das Blendas**

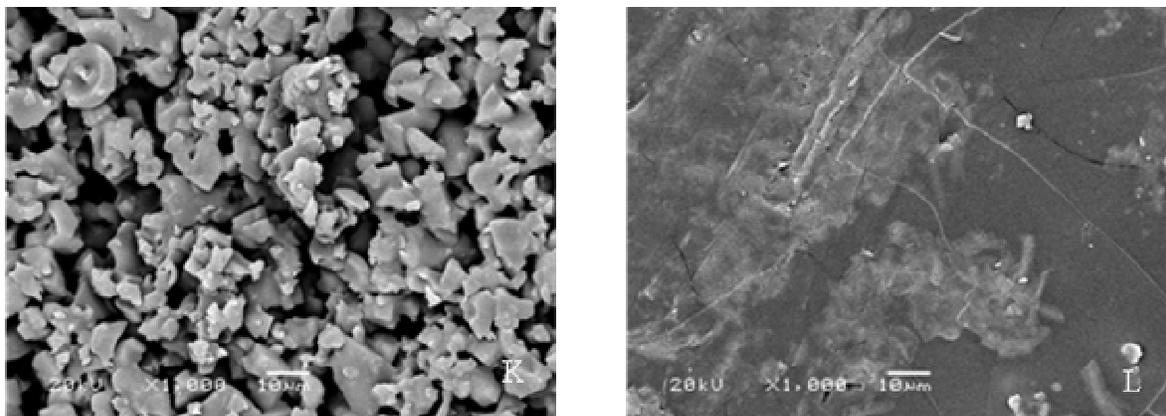
MEV dos filmes das blendas (Casting) apresentam uma grande diferença de amostragem, na blenda de tanino seta sun/PHBV (Figura V.32 (I)) nota-se que na sua superfície há formação de pedaços, não há formação de uma superfície lisa e não é percebida a formação de pontos claros ou escuros na matriz da amostra, a superfície é brilhante como as amostras puras de PHBV (Figura V.31 (E)) e tanino seta sun (Figura V.30 (A)).

MEV da blenda da lignina de bagaço de cana (V.32 (J)) é escura com alguns pontos claros, a sua superfície apresenta saliências representadas pela região mais profunda, aparentando uma rugosidade na sua superfície e há buracos na superfície. Esta blenda é muito diferente das amostras puras, PHBV (Figura V.31 (E)) e a lignina do bagaço de cana (Figura V.32 (J)).



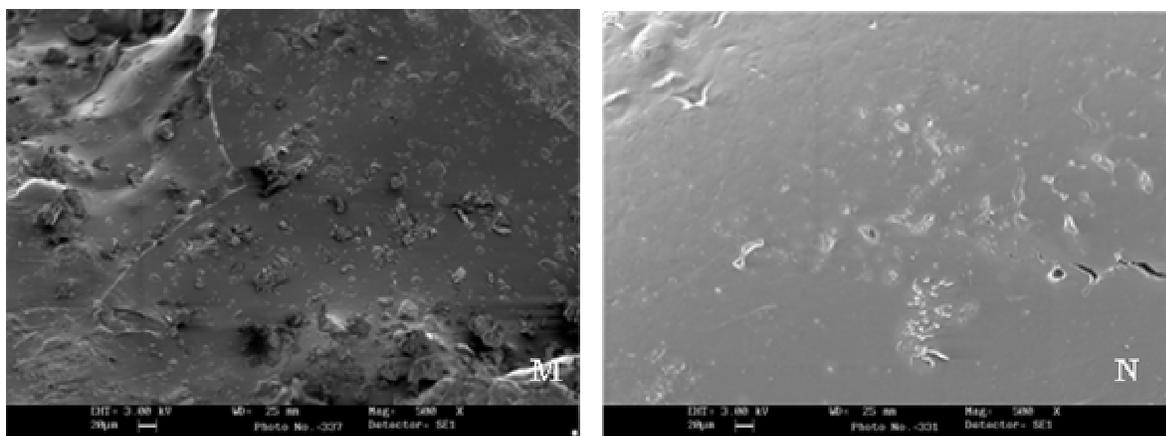
**Figura V.32 - Microscopia da superfície das Blendas. (I) Blenda do tanino Seta Sun; (J) Blenda da Lignina de Bagaço de Cana.**

MEV das blendas de lignina sulfonada vixilex (Figura V.33 (K)) e vixil perse (Figura V.33 (L)) assim como a blenda de bagaço de cana (Figura V.32 (J)) não são brilhantes como a blenda do tanino seta sun (Figura V.32 (I)) é formada por pedaços, tem uma cor cinza e a blenda vixil perse (Figura V.33 (L)) tem uma cor escura, mas há uma superfície contínua, apesar de ter regiões claras e alguns pontos na sua superfície.



**Figura V.33 - Microscopia da Superfície das Blendas. (K) Blenda da Lignina Sulfonada Vixilex/PHBV e (L) Blenda da Lignina Vixil Perse/PHBV.**

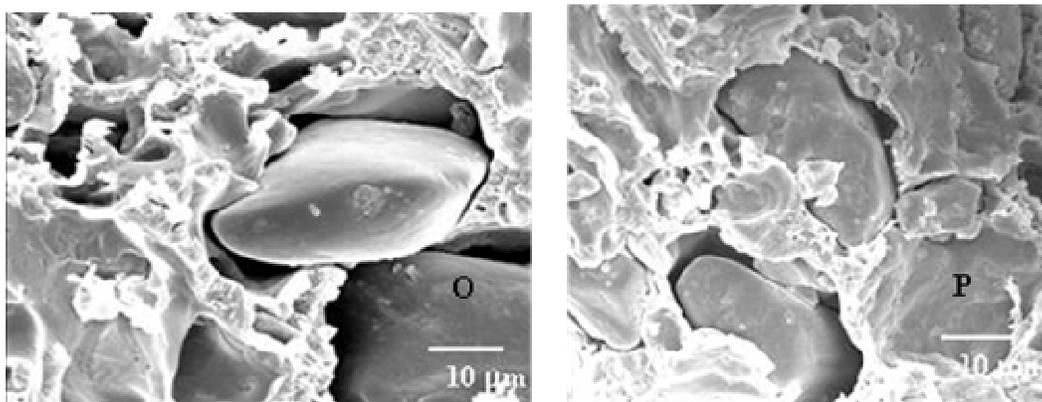
MEV das blendas de diferentes porcentagens de lignina de bagaço de cana de açúcar/PHBV, de 50%/50% (m/m) (Figura V. 34 (M) e 20%:80% (m/m)) e (Figura V. 34 (N)) mostram que aumentam a quantidade de material de lignina dissolvida na matriz da blenda, ou seja, quanto maior a porcentagem de lignina na blenda maior a quantidade de pontos (lignina) dissolvida na matriz do PHBV e na sua superfície.



**Figura V.34 - Microscopia da Superfície das Blendas obtida no Haake. (M) Blenda da Lignina de Bagaço de Cana/PHBV 50%:50% (m/m) e (N) Blenda da Lignina de Bagaço de Cana/PHBV 50%:50% (m/m) e 20%:80%.**

Para as amostras das ligninas obtida no aparelho Haake, a mistura tem uma formação da lignina dissolvida na matriz do PHBV (Figura V.35 (O) e V.35 (P)), onde o PHBV ao ser aquecido fundiu envolvendo a lignina que fica em forma de pedaços e o cisalhamento e a temperatura do Haake não é suficiente para moer e fundir a lignina.

As blendas são imiscíveis, isto é um fato e no mercado existe uso para uma grande quantidade de blendas imiscíveis, a grande vantagem é a obtenção de blendas de um biomaterial com uma biomacromolécula e que esta seja biodegradável. Na Microscopia Eletrônica de Varredura confirmou a sua imiscibilidade, mas esta imiscibilidade pode ser melhorada com a aplicação de técnicas que possam melhorar a estrutura da blenda.



**Figura V.35 – Microscopia da criofratura da blenda de lignina obtida no Haake. (O) Lignina de bagaço de cana /PHBV (50%:50%) (m/m) e (P) lignina de bagaço de cana/PHBV (50%:50%) (m/m)**

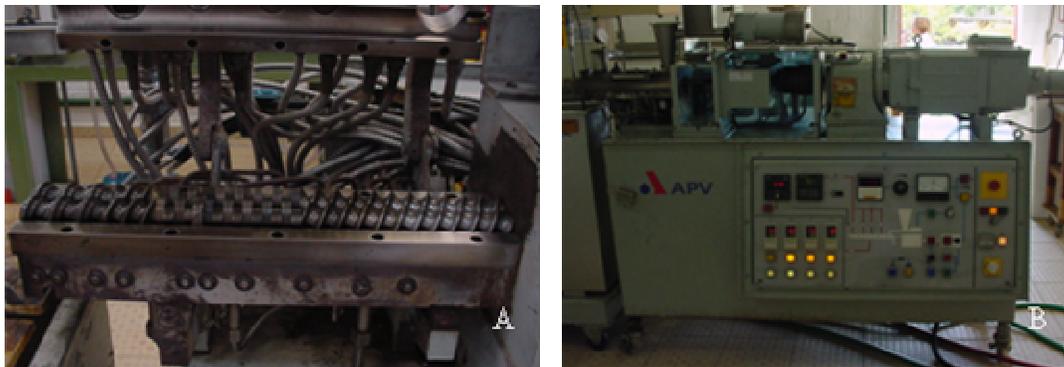
As diferenças nas superfícies são minimizadas quando analisamos as microscopias das blendas nos filmes, tornando a blenda mais homogênea em relação às blendas obtida no Haake, ao dissolver as amostras em um solvente ou por um processo em que as blendas tenham um tamanho pequeno, deverá em parte minimizar este processo na mistura. Sem dúvida o cisalhamento da lignina no Haake não é efetivo e por este motivo existe uma grande dificuldade de obter a mistura na extrusora mono rosca e dupla. E esta deve ser a razão da dificuldade em obter corpos de prova na injetora, uma péssima mistura faz com que haja o entupimento do bico da injetora. Estes estudos devem ser confirmados ao fazer um estudo mais detalhado da Microscopia Eletrônica de Varredura criofratura das blendas obtidas na extrusora dupla rosca e que foram injetadas para a obtenção do corpo de prova.

### **V.1.2.12 ENSAIOS MECÂNICOS**

#### **V.1.2.12.1 PROPRIEDADE MECÂNICA DE TRACÇÃO**

Para se obter os corpos de prova dos materiais, estes foram extrudados na extrusora de dupla rosca (modelo APV2000) (Figura V.36) as amostras foram picadas em forma de "pellets".

A injeção foi efetuada na injetora (Arburg Allrounder 221M 250-55) (Figura V.37 (A)) e foram obtidas as propriedades mecânicas de tração dos corpos de prova na máquina universal de ensaios (EMIC DL 2000) (Figura V.37(B)).



**Figura V.36 - Extrusora dupla rosca APV 2000 (A) Mostra do canhão e a dupla rosca interpenetrante e (B) Painel de controle.**

As tabelas V.16 e V.17 representam os resultados da tração dos corpos de prova das amostras. As amostras da tabela V.15 foram extrudadas na extrusora de dupla rosca APV 2000 e injetadas na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55, as amostras da tabela V.16 são das amostras que foram extrudadas na extrusora monorosca do Haake Fisions Rheocord 90 e injetadas, e as amostras PHBV's foram extrudados e injetados e amostras que só foram injetadas (Tabelas V.16, V.17, V.18 e V.19).

Ao compararmos os PHBV's (Tabela V.16), pode se notar que o PHBV extrudado e injetado no Haake tem propriedades mecânicas menores que a da extrusora dupla rosca, demonstrando o que já era previsto que a extrusora de dupla rosca é mais eficiente do que a extrusora de mono rosca usado para os experimentos. Quanto maior o módulo de elasticidade (módulo de Young) mais rígido é o material ou menor é a sua deformação elástica quando aplicada uma dada tensão, nos PHBV's (Tabela V.16) na extrusora dupla rosca, o PHBV onde o material só foi injetado tem seu módulo de elasticidade maior que do que o PHBV que foi extrudado e injetado, mas o seu alongamento também é maior, contrariando o que dissemos no início da frase (maior módulo de Young menor

alongamento). Mas, a única explicação é a possível degradação do PHBV quando é extrudado, alguma cadeia do material esta se degradando, esta possível explicação esta de acordo com a cor do material, quando este é extrudado, fica com uma cor mais escura (marrom), com aparência do açúcar queimado (caramelizado).



**Figura V.37 - (A) Injetora Arburg Allrounder 221M 250-55 e (B) Máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 (Tração).**

Nos PHBV's (Tabela V.17) na extrusora do Haake (mono rosca), o PHBV onde o material só foi injetado o seu módulo de elasticidade é menor que do que o PHBV que foi extrudado e injetado, mas o seu alongamento é maior, aqui temos uma concordância, maior módulo de elasticidade mais rígido o material, menor a deformação (alongamento). Mas a diferença neste caso entre módulo de elasticidade dos PHBV's e os alongamentos são pequenos. Entre as blendas dos taninos (Tabela V.16), a blenda que tem o maior módulo de elasticidade é a blenda do tanino weibull, mas a blenda de tanino naturn/PHBV/anidrido maleico (1,5%) tem um comportamento de um material mais rígido e quebradiço de todos, não tem características de um plástico. O PHBV (Tabela V.16) é o material que tem as melhores propriedades mecânicas, quanto a força máxima, tensão na força máxima, alongamento máximo e ruptura dos materiais estudados.

Entre as blendas (Tabela V.16), a blenda do tanino naturn/PHBV (2) é o material que tem as melhores propriedades mecânicas, quanto a força máxima, tensão na força máxima, alongamento máximo e ruptura. Estes resultados são apenas o início de um estudo, sabe se que se tem um longo caminho pela frente para se obter biomateriais que tenham as mesmas propriedades dos plásticos ou tenha aplicações compatíveis, se um material polimérico deva

ter um módulo de elasticidade (módulo de Young) por volta de 500 Kgf/mm<sup>2</sup> (MPa) e os materiais estudados tem no mínimo 10 vezes maior este valor.

Nas tabelas (V.16 e V.18) as blendas naturN/PHBV apresentam números diferentes (naturN/PHBV (1), naturN/PHBV (2), naturN/PHBV (3), porque foram injetados em dias diferentes, depois de várias tentativas e foram consideradas amostras padrões do estudo. Foram obtidos sempre no mínimo oito corpos de prova, para tração e flexão, para obtenção dos dados das tabelas de flexão e tração.

**Tabela V.16- Tração dos Materiais extrudado na extrusora dupla rosca e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado**

<b>Amostra (Tração) Dupla rosca</b>	<b>Força máxima (Kgf)</b>	<b>Tensão na força máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento máximo (20%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Ruptura (MPa)</b>
<b>PHBV puro (in natura) Só injetado</b>	144,6±9,4	32,4±1,9	1,9±0,5	5513±689	32,3±1,8
<b>PHBV puro (extrudado)</b>	122,1±14,5	26,4±2,7	0,8±0,2	5045±913	26,4±2,8
<b>Vixilex/PHBV</b>	31,5±6,1	7,2±1,4	0,1±0,04	6489±1950	7,2±1,4
<b>Weibull/PHBV</b>	43,9±9,3	9,9±2,2	0,12±0,05	12990±10200	9,9±2,1
<b>NaturN/PHBV (1)</b>	43,0±3,6	9,5±0,7	0,11±0,02	8095±775	9,5±0,8
<b>NaturN/PHBV (2)</b>	40,2±6,6	9,2±1,5	0,12±0,03	7716±1127	9,1±1,5
<b>NaturN/PHBV (3)</b>	47,2±4,6	10,8±1,1	0,14±0,02	8827±2491	10,8±1,1
<b>NaturN/PHBV (anidrido maleico 1,5%)</b>	25,7±8,5	6,0±2,0	0,0	0,0	6,0±2,0

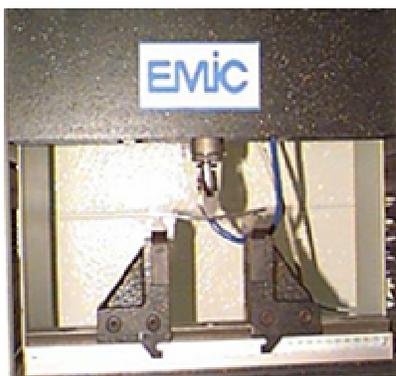
Obs: na literatura tem dados de Tensão máxima do PHBV de 28±3 MPa e alongamento máximo de 9±3% (Wang, 2008).

**Tabela V.17 - Material extrudado na extrusora do Haake Fisions Rheocord 90 e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado. A Blenda é de lignina de bagaço de cana/PHBV 50%:50% (m/m)**

<b>Amostras Haake (monorosca)</b>	<b>Força (máxima) (Kgf)</b>	<b>Tensão na força máxima (MPa)</b>	<b>Alongamento máximo (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Ruptura (MPa)</b>
<b>PHBV puro (in natura) só injetado</b>	108,6±2,3	23,4±0,6	5,5±0,4	853,3±42,3	23,1±0,7
<b>PHBV puro (extrudado)</b>	110,6±4,2	24,1±0,7	5,1±0,4	900,4±47,3	240,0±0,7
<b>Blenda Bagaço/PHBV (50%/50%)</b>	33,4±3,3	7,6±0,8	2,1±0,2	753,7±61,7	7,6±0,7

### **V.2.13 PROPRIEDADE MECÂNICA DE FLEXÃO**

As propriedades mecânicas de flexão do material estão representadas nas tabelas V. 18 e V.19 onde todas as blendas obtidas são de 50%:50% (m/m), os corpos de prova foram extrudados e injetados, com exceção dos corpos de prova do PHBV (*in natura*) que foram só injetados. Na tabela V.18 os corpos de prova foram extrudados na extrusora dupla rosca e os corpos de prova obtidos na tabela V.19 foram extrudados na extrusora mono rosca e injetados e as propriedades mecânicas de Flexão foram obtidas na Máquina universal de ensaios EMIC DL 2000 (Flexão) (Figura V.38).



**Figura V.38 - Máquina universal de ensaios EMIC DL 2000**

Os dados das propriedades mecânicas de flexão (Tabela. V.18) mostram que a força máxima (N) e a tensão máxima são maiores no PHBV que só foi injetado, mas o módulo de elasticidade é menor do que as blendas de tanino, maior que a blenda da lignina sulfonada vixilex. A blenda que tem os menores valores de força máxima (N) e tensão máxima é a blenda sulfonada vixilex, inclusive menor que a blenda naturn/PHBV/anidrido maleico. E a blenda que tem um maior módulo de elasticidade é a blenda naturn/PHBV (3).

**Tabela V.18 - Flexão dos Materiais extrudado na extrusora dupla rosca e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado**

Amostras (Flexão)	Força (máx.) (N)	Tensão máx. (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PHBV (in natura) só injetado	89,0±2,1	43,2±0,6	1687±51
PHBV (processado)	58,5±3,4	30,8±1,7	2556±162
Vixilex/PHBV	14,6±5,7	7,6±3,3	1540±593
Weibull/PHBV	42,8±4,4	22,3±2,3	3050±180
Naturn/PHBV (1)	41,2±2,2	21,9±1,4	3238±370
Naturn/PHBV (2)	39,9±2,1	20,9±1,1	3293±178
Naturn/PHBV (3)	32,9±5,7	16,8±3,3	3371±208
Naturn/PHBV/ Anidrido Maleico (1,5%)	25,2±5,3	13,8±2,9	3260±308

**Tabela V.19. Flexão dos materiais extrudado na extrusora do Haake Fisions Rheocord 90 e injetado, exceto o PHBV puro (in natura) só foi injetado. A Blenda é de lignina de bagaço de cana/PHBV 50%:50% (m/m)**

Amostras	Força máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo (MPa)
PHBV (in natura) só injetado	30,1±2,7	31,1±1,8	1779±120
PHBV processado	32,6±1,3	35,0±1,4	2107±100
Blenda 50% LIG/PHBV	14,8±2,5	15,2±2,0	2344±169

Estes resultados de uma maneira geral mostram também aqui que os materiais levando se em consideração aos PHBV's, que os corpos de prova destes materiais obtidos na extrusora dupla rosca têm as melhores propriedades mecânicas quanto à extrusão em relação à extrusora monorosca, na extrusora de dupla rosca o cisalhamento é mais eficiente.

### **V.1.3 DISCUSSÃO PARCIAL DA CARACTERIZAÇÃO**

A caracterização das blendas e das amostras puras (lignina e bagaço de cana, lignina sulfonada, taninos, PHB's e PHBV's) foi realizada pelos seguintes métodos: Infravermelho (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria (TGA), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), Análise Dinâmico Mecânico (DMA), Análise de Microscopia de Varredura (MEV), Ensaios Mecânicos, Análise Elementar (CHN) Espectroscopia de Fluorescência, Fluorescência de Raios-X e Densidade de sólidos. Todos estes métodos permitiram obter informações interessantes dos materiais estudados, mas deve-se ter em mente que outras informações podem ser obtidas por GPC (Cromatografia por Permeação em Gel), Microscopia de Força Atômica, Difração de Raios-X, entre outras técnicas. Mas devemos estar cientes de que os materiais estudados são novos na sua obtenção e todas as análises devem ser feitas para se ter mais informações da sua estrutura e para que este tenha uma aplicação tecnológica, na substituição dos plásticos, por ter características semelhantes a estes e por ser um material ambientalmente degradável.

### **V.1.14 BIODEGRADAÇÃO NO SOLO**

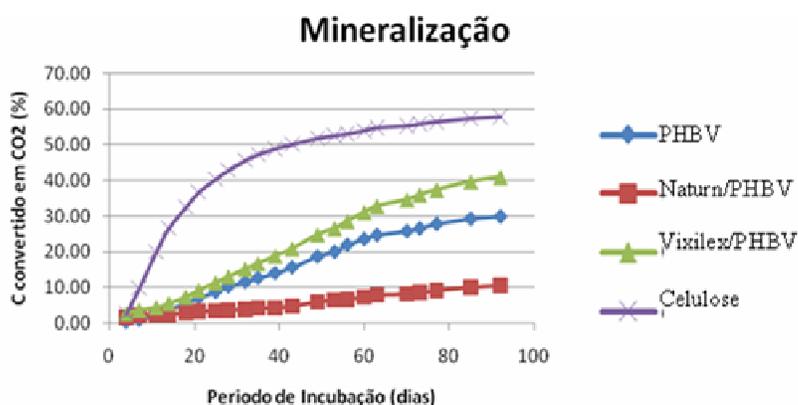
Biodegradação no solo é baseada na norma ASTM D 5988-03 e neste teste pode-se determinar o grau da biodegradação aeróbica pela porcentagem da conversão de carbono em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que foi liberado no ambiente do frasco (Figura V.39) em função do tempo que o material é exposto no solo por 90 dias, usando a celulose como padrão.

O período da biodegradação no solo em 90 dias (Figura V.40) foi observado que a porcentagem de carbono convertido para CO<sub>2</sub> no solo na blenda vixilex/PHBV foi de 40%, PHBV 30% e Naturn/PHBV 10%, assim podemos concluir que a biodegradação neste tipo

de solo é mais efetivo para a blenda de vixilex/PHBV ou que neste solo os microrganismos atacam preferencialmente a blenda da lignina vixilex/PHBV e o esperado era uma biodegradação mais efetiva do PHBV. Neste gráfico (Figura V.40) foi mostrado que a curva para a blenda de tanino/PHBV como era de se esperar, a porcentagem de carbono que é convertida para CO<sub>2</sub> foi menor, o tanino tem substâncias que protegem a planta contra herbívoros. Além das propriedades mecânicas do tanino que formam uma barreira física de proteção, existe também uma barreira química, formada por substâncias produzidas pela própria árvore, denominada de extrativos, que possuem efeitos fungicidas e inseticidas.



**Figura V.39 – Foto dos frascos:**  
A) PHBV, B) tanino natural/PHBV,  
C) vixilex/PHBV e D) celulose



**Figura V.40 – Gráfico de Biodegradação:** A) PHBV, B) tanino natural/PHBV, C) lignina vixilex/PHBV e D) celulose (padrão).

## CAPITULO VI

### VI.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A idéia central desse trabalho foi à ampliação do trabalho do Mestrado, que foi o estudo da obtenção de blendas de lignina de bagaço de cana de açúcar com o PHBV e neste estudo ficaram muitas idéias e perguntas que estamos tentando responder. Conseguimos uma grande quantidade de ligninas (12) como as ligninas Sulfonadas (10), lignina de bagaço de cana e lignina de eucalipto e os Taninos (4), portanto teríamos uma grande quantidade de amostras para se obter blendas com o PHBV e comparar as propriedades mecânicas de todos os materiais obtidos.

Foi feito um estudo anterior para se buscar informações sobre aos materiais, obtendo as blendas em filmes (Casting), que seriam o trabalho natural de laboratório para depois partir para a obtenção das blendas para os estudos dos corpos de prova e a descoberta de um procedimento para a obtenção destes filmes acabou se tornando muito longo e trabalhoso.

Como era de se esperar muitos problemas ocorreram no transcorrer do trabalho porque as biomacromoléculas (ligninas e taninos) e as biomoléculas (PHBV's) são materiais comerciais que devem ser tratados com todo cuidado possível. A obtenção dos corpos de prova para os estudos das propriedades térmicas tornou-se a parte limitante deste trabalho, tanto a obtenção dos materiais na extrusora como a injeção para a obtenção do corpo de prova foi dificultada pelo o entupimento do bico da injetora.

Como era de se esperar a eficiência da extrusora de dupla rosca superou a de monorosca do Haake. Desde o início deste trabalho sabe se que as Blendas são imiscíveis, mas sabe se que também há uma grande quantidade de Blendas imiscíveis no mercado e elas têm aplicações como a Noryl.

O PHBV ainda é muito caro apesar de se ter avançado na sua obtenção, mas os materiais derivados de Lignina e Taninos são obtidos de materiais renováveis e normalmente usados para a queima (Energia), ou simplesmente descartados pela grande quantidade de materiais. No Brasil, com o aumento da produção do álcool teremos sem duvida uma grande quantidade de lignina de bagaço de cana de açúcar e lignina de madeira da indústria papeleira, portanto somos potencialmente uma grande potencia também na produção de lignina, só falta criar aplicações nobres para este material.

Existe ainda a possibilidade de utilização de outras ligninas, já que estas possuem características diferentes conforme o seu processo de obtenção, o que também poderia acarretar em melhorias para o material. A falta de compatibilidade entre as fases de lignina e PHBV poderia ainda ser contornada por meio da modificação estrutural de um dos polímeros ou pela adição de um agente compatibilizante. Além desta sugestão, o uso de um compatibilizante, pode-se também adicionar à lignina grupos que possam ter uma melhor interação entre a lignina e o PHBV. Uma das propostas é modificar a lignina (metilar ou acetilar) e estudar as propriedades físicas das blendas e a sua biodegradação em solo. Por esse motivo, dentro desse grande número de possibilidades, seria interessante a

continuidade do estudo da obtenção de uma blenda utilizando esses polímeros, o que pode ser proposto como continuidade do trabalho, já que o material obtido tem sido melhorado quanto as suas propriedade mecânicas, fica evidente que é um campo novo e promissor. A obtenção de blendas polimérica de lignina/PHBV e tanino/PHBV é viável e é uma questão de tempo e paciência para se obter Blendas compatíveis por este processo.

## CAPITULO VII

---

---

### VII.1 CONCLUSÕES

---

---

1. Foram obtidas blendas poliméricas de ligninas/PHBV e taninos/PHBV em filmes (casting) sempre na proporção de (50:50)%, (m/m), porque estudos anteriores mostraram que esta proporção é melhor relação de mistura e custo dos materiais, nestes estudos o aumento da lignina torna o material quebradiço e os filmes também neste estudo mostrou que a proporção deveria ser esta, pois ao aumentar a proporção os filmes tornaram se quebradiços.
2. Nas caracterizações das blendas ligninas, taninos, PHBV e PHB podemos ressaltar que foram feitos por: Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico Mecânico (DMA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Elementar (CHN), Espectroscopia de Fluorescência, Fluorescência de Raios-X, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- H), densidade de sólido e o estudo de umidade. Nestas técnicas podemos ressaltar que as informações obtidas e algumas já eram esperadas, que a blenda é imiscível fica evidente na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostram mostram pequenas saliências nas superfícies que podem ser atribuídas a lignina nas blendas. Análise Elementar e Fluorescência de Raios-X mostram as porcentagens dos elementos químicos que compõem os materiais, inclusive a grande quantidade de cloro no tanino tanifloc e tanino weibull, que não prevíamos anteriormente e quais os efeitos podem ter sobre o material, deve-se tomar cuidado na obtenção das blendas pela formação de HCl e nas análises térmicas.

3. Foram obtidos dos corpos de prova e o resultado mais expressivo foi a do PHBV *in natura* injetado que tensão na força máxima  $32\pm 2$ , enquanto o maior valor já encontrado para o PHBV é de  $28\pm 3$  (WANG, 2008) e apesar da dificuldade na obtenção dos corpos de prova foi obtido corpo de prova das blendas: vixilex/PHBV, naturm/PHBV, weibull/PHBV e do PHBV puro, para tração e flexão. Há muitos trabalhos sobre obtenção de compósitos de fibras de materiais lignocelulósicos e não sobre blendas de materiais lignocelulósicos, este é um caminho a ser explorado.
4. Os estudos de PCA para infravermelho (FTIR) mostraram-se promissores e devem ser melhor avaliados, PCA é uma ferramenta muito importante para trabalhos em que o número de amostras seja grande, e não há disposição de tempo para se fazer experimentos e para se ter um direcionamento efetivo para os experimentos.
5. A biodegradação no solo por 90 dias mostrou que o material é biodegradável e que a porcentagem de carbono convertido para  $\text{CO}_2$  foi maior para a blenda de lignina vixilex/PHBV do que para a blenda do tanino naturm/PHBV e do PHBV puro. Portanto, o ataque efetuado pelos microrganismos neste solo foi mais efetivo na biodegradação da blenda de lignina. Podemos levar em consideração a característica deste solo, por ele ser mais propício a fungos do que a bactérias.

## CAPITULO VIII

---

---

### VIII.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Agostini-Costa, T., S., Lima, A., Lima, M., V. "Determinação de tanino em pedúnculo de caju: método da vanilina *versus* método do butanol ácido". *Quim. Nova.* v.26, (5), p. 763-765 (2003).
- Akhtar, C., Pouton, C. W. Notarianni, L. J. "The influence of crystalline and copolymer composition on drug release from solution cast and melt-processed P(HB-HV) copolymer matrices". *J. Control. Release.*, v. 17, p.225-233 (1991).

- Alexy, P., Kosiková, B., Podstránska, G. "The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties". *Polymer*, v. 41, p.4901-4908 (2000).
- Argyropoulos, D.S. "Advances in lignocellulosics characterization". Atlanta: *Tappi Press*, p.157-180 (1999).
- Assunção, J. V., e Pesquero, C. R. "Dioxinas e furanos: origens e riscos". *Rev. Saude Publ.*, v. 33 (5), p. 523-530 (1999).
- Bajpai, P. "Microbial degradation of Pollutants in Pulp Mill Effluents". *Adv. Appl. Microbiol.*, v. 48, p.79-134 (2001).
- Baptist J. N. US Patent, 3, 044, 1942.
- Bardi, M., A., G., Rosa, D., S. "Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas". *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. v.26, (1), p. 43-47 (2007).
- Benar, P., Gonçalves, A.R., Mandelli, D. Schuchardt, U., "Hidroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products", *Bioresource Technol.*, v. 68, p.11-16 (1999).
- Bernays, E.A., Driver, G.C., Bilgener, M. "Herbivores and plant tannins". *Adv. Ecol. Research*. v. 19, p.263-302 (1989).
- Billmeyer, F. W. "Text of Polymer Science". John Wiley and Sons., Chapters 7, 12 and 17 (1994).
- Blanchete, R. A. "Delignification by Wood-Decay Fungi". *Annu. Rev. Phytopathol.* v. 29, p.381-398 (1991).
- Braga, R. "Plantas do Nordeste: especialmente do Ceara". 4.ed. Natal: Escola Superior de Agricultura de Mossoró, p. 315 (1960).
- Camargo, Francisco Adão de. "Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar".Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2003. 90 p. Tese (Mestrado)
- Canetti, M., Urso, M., Sadocco, P. "Influence of the morphology of and the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate)". *Polymer*, v. 40 (10), p.2587-2594 (1999).

- Chandra, R., Rustgi, R. "Biodegradable Polymers". *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, p. 1273-1335 (1998).
- Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Solaro, R. "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials". *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p. 963-1014 (2003).
- Christel, P., Chabot, F., Leray, J. L., Morin, C., Vert, M. "Biodegradable composites for internal fixation". *Adv. Biomaterials*, v. 3, 271-280 (1982).
- Corradini, E., Pineda, E.A.G., Hechenleitner, A.A.W. "Lignin-poly (vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis". *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 66, p.199-208 (1999).
- Cosme, F., Ricardo-Da-Silva, J. M., Laureano, O. "Tannin profiles of *Vitis vinifera* L.c. red grapes growing in Lisbon and from their monovarietal wines". *Food Chem.*, v. 112, p. 197-204 (2009).
- Dai, Y., Yuan, Z., Jack, K., Keller, J. "Production of targeted poly(3-hydroxyalkanoates) copolymers by glycogen accumulating organisms using acetate as sole carbon source". *J. Biotechnol.* v. 129, p. 489-497 (2007).
- De Paoli, M., A. "Degradação e estabilização de polímeros" versão online <http://www.chemkeys.com/blog/2008/09/03/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros/>. Site acessado no dia 23/02/2009.
- Doi, Y., Kunioka, M., Nakamura, Y., Soga, K. "Nuclear Magnetic Resonance Studies on Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) and a Copolyester of  $\beta$ -Hydroxyvalerate Isolated from *Alcaligenes eutrophus* H16". *Macromolecules*, v. 19, p.2860-2864 (1987).
- Dong, H., Meng, B., Zhu, N., Cui, F. "Biom mineralization of five polymers in human bile". *Mater. Sci. Eng. C*, v. 26, p. 670-674 (2006).
- Dufresne, A., Dupeyre, D., Paillet, M. "Lignocellulosic Flour-Reinforced Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites". *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 87 (8): p.1302-1315 (2003)
- Durán N., Esposito E. "Potential applications of oxidative enzymes and phenoxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review". *Appl. Catal. B- Environ.*, v. 28, p.83-99 (2000).

- El-Gammal, A.A., Kamel, Z., Adeeb, Z. Helmy, S. M. “Biodegradation of lignocellulosic substances and production of sugars and lignin degradation intermediates by four selected microbial strains”. *Polym. Degrad. Stabil.*,v. 61, p.535-542 (1998).
- El-Hadi, A., Schanabel, R., Straube, E., Muller, G., Henning, S. “Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (hydroxyalkanoate) PHAs and their blends”. *Polym. Test.*, v. 21, p.665-674 (2002).
- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Academic Press, New York, v. 9, p.509-572 (1988).
- Eriksson, K. E. L. “Biotechnology in the Pulp and Paper Industry”. *Wood Sci. Technol.* v. 24, p.79-101 (1990).
- Fengel, D. e Wegener, G. “Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions”. Editor Walter de Gruyter, Berlin.p.66-75 (1989).
- Fernandes, D. M., Hechenleitner, A. A. W., Job, A. E., Radovanovic, E., Pineda, E. A. G. “Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends”. *Polym. Degrad. Stab.*. v. 91, p. 1192-1201 (2006).
- Folkes, M. J. e Hope, P. S. (eds.), “Polymer Blends and Alloys”, Chapman & Hall, Cambridge, (1993).
- Galdeano, M., C., Grossmann, M., V., Mali, S., Bello-Perez, L., A., Garcia, M. A., Zamudio-Flores, P., B. “Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch”. *Mater.Sci.Eng. C* v. 29, p. 492-498 (2009).
- Garrote, G., Cruz, J. M., Moure, A., Dominguez, H., Parajó, J. C. “Antioxidant activity of byproducts from the hydrolytic processing of selected lignocellulosic materials”. *Trends Food Sci. Technol.*, v. 15, p. 191-200 (2004).
- Ghosh, I., Jain, R.K., Glasser, W.G. “Lignin : Historical, Biological, and materials perspectives”. *Amer. Chem. Soc.*, v. 742, p.331-350 (2000).
- Gilmore, D. F., Fuller, R. C., Lenz, R. “Biodegradations of Poly(Beta-Hydroxy Alkanoates), in Degradable Materials: Perspectives, Issues and Oppurtunities”, Barengerg, S. A., Brash, J. L., Narayan, R. and Redpath, A. E. Eds. CRC Boston, pp. 481-514 (1990).

- Gonçalves, F., G., Lelis, R., C., C., Oliveira, J., T., S. “Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas”. *R. Árvore*, v. 32, (4) p.715-722 (2008).
- Guerrouani, N., Baldo, A., Maarouf, T., Belu, A. M., Kassis, C. M., Mas, A. “Fluorinated-plasma coating on polyhydroxyalcanoate PHBV: Effect on the biodegradation”. *J. Fluorine Chem.* v. 128, p.925-930 (2007).
- Hagerman, A. E. “Extraction of tannin from fresh and preserved leaves”. *J. Chem. Ecol.* v. 14, n.2, p.453-461 (1988).
- Hammel, K. E., Moen, M. A. “Depolymerization of a Synthetic Lignin in vitro by Lignin Peroxidase”. *Enzyme Microb. Tech.* v. 13, p.15-18 (1991).
- Hammer, C. F., “Polymer Blends”, D. R. Paul and S. Newmam, eds. New York, Academic Pres. v. 2, 17-219 (1978).
- Harbone, J. B. ; Palo, R. T. ; Robbins, C. T. “Plant defenses against mammalian herbivore”. C.R.C. Press LLC, p.192 (1991).
- Hashimoto, T., Hasegawa, H., Tanaka, H., Yamasaki, K. “Bicontinuous microdomains morphology of block copolymers, 1. Tetrapod network structure of polystyrene-polyisoprene diblock copolymers”. *Macromolecules*, v. 20, p.1651-1662 (1987).
- Haslam, E. "Plant polyphenols", Cambridge: Cambridge University Press, p.230 (1989).
- Heredia, J. B., Martin, J. S. “Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent”. *J. Hazard. Mater.* v. 165, p. 1215-1218 (2009).
- Higuchi, T. “Lignin Biochemistry: Biosynthesis and Biodegradation”. *Wood. Sci. Technol.* v. 24, p. 23-63 (1990).
- Huang, S. J. “Polymer waste management – biodegradation, incineration, and recycling”. *J. Macromol. Sci. Pure.*, v. A32 (4), p.593-597 (1995).
- Inova-unicamp, <http://www.inova.unicamp.br/inventabrasil/plastico.htm>, PHB – Plástico Biodegradável, site acessado em 18/01/2009.

- Jarret, P., Cook, W. J., and Bell, J. P., Huang, S. J., Cameron, J. A. "Study of morphology of biodegradable polycaprolactone films using the scanning electron". *Polym. Am. Chem Soc. Div. Polym Chem.* v. 22 (2), 351 (1981).
- Ji, Y., Li, X. T., Chen, G. Q. "Interactions between a poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) terpolyester and human keratinocytes". *Biomaterials.* v. 29, p. 3807-3814 (2008).
- Jiang, Y., Satoh, K., Aratsu, C., Kobayashi, N., Unten, S., Kakuta, H., Kikuchi, H., Nishikawa, H., Ochiai, K., Sakagami, K. "Combination effect of lignin F and natural products". *Anticancer Res.*, v. 21(2A), p.965-970 MAR-APR (2001).
- Jorgensen, H., Olsson, L. "Production of cellulases by *Penicillium brasilianum* IBT 20888 – Effect of substrate on hydrolytic performance". *Enzyme Microb. Tech.*, v. 38, p. 381-390 (2006).
- Kalyuzhny, G., Buda, M., McNeill, J., Barbara, P., Bard, A., J. "Stability of Thin-Film Solid-State Electroluminescent Devices Based on Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) Complexes". *J. Am. Chem. Soc.* v. 125 (20), p. 6272-6283 (2003).
- Kaplan, D., S. "Structure-property relationships in copolymers to composites: molecular interpretations of the glass transition phenomenon". *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 20, p. 2615-2629 (1976).
- Kirk, T. K., Farrel, R. L. "Enzymatic "combustion": The microbial degradation of lignin". *Annu. Rev. Microbiol.* v. 41, p.465-505 (1987).
- Kollinsky, F., Markert, G. "Multicomponent Polymer Systems", ACS, Washington, D.C., pp.175. (1971).
- Koning, C., Duin, M., Van Pagnouille, C. "Strategies for compatibilization of polymer blends". *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, 707-757 (1998).
- Kosiková, B., Duris, M., Demianová, V. "Conversion of lignin biopolymer into surface-active derivatives". *Eur. Polym. J.*, v. 36, p.1209-1212 (2000).
- Kunioka, M., Nakamura Y., Doi Y. "New bacterial copolyesters produced in *Alcagines eutrophus* from organic acids". *Polym. Commun.* v. 29, p.174-176, (1988).
- Kyrikou, I., Briassoulis, D. "Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review". *J. Polym. Environ.*, v. 15, p. 125-150 (2007).

- Li, H., Chang, J. "In vitro degradation of porous degradable and bioactive PHBV/wollastonite composite scaffolds". *Polym. Degrad. Stab.*, v. 87, p. 301-307 (2005).
- Li, Z., Lin, H., Ishii, N., Chen, G., Inoue, Y. "Study of enzymatic degradation of microbial copolyesters consisting of 3-hydroxybutyrate and medium-chain-length 3-hydroxyalkanoates". *Polym. Degrad. Stab.*, v. 92, p.1708-1714 (2007).
- Lima, R. J., Moreno, A. J. D., Castro, S. F. L., Gonçalves, J. R. S., Oliveira, A. B., Sasaki, J. M., Freire, P. T. C. "Taninos Hidrolisáveis em *Bixa orellana* L. *Quim. Nova*, v. 29 (3), p. 507-509 (2006).
- Lonsdale, H. K. "The growth of membrane technology". *J. Membrane Sci.*, v. 10, p.81-181 (1982).
- Lu, M., Chu, S. C., Yan, L., Chen, C. "Effect of tannase treatment on protein-tannin aggregation and sensory attributes of green tea infusion". *Food Sci. Technol. Int.* v. 42, p. 338-342 (2008).
- Luciano, G., Monahan, F. J., Vasta, V., Biondi., Lanza, Priolo, A. "Dietary tannins improve lamb meat colour stability". *Meat Sci.* v. 81, p. 120-125 (2009).
- Machado, A. E., Nicodem, D. E., Ruggiero, R., Perez, D. S., Castellan, A. "The use of fluorescent probes in the characterization of lignin: the distribution, by energy, of fluorophores in *Eucalyptus grandis* lignin". *J. Photoch. Photobio A.* v. 138, p.253-259 (2001).
- Maciel, G., M. "Bioprospecção de fungos causadores da podridão branca da madeira". - Artigo online: site visitado em 10/11/2008 [http://www.uc.pr.gov.br/arquivos/File/Pesquisa%20em%20UCs/Projetos\\_pesquisa\\_autorizados\\_2008/Giselle\\_Maria\\_Maciel.pdf](http://www.uc.pr.gov.br/arquivos/File/Pesquisa%20em%20UCs/Projetos_pesquisa_autorizados_2008/Giselle_Maria_Maciel.pdf)
- Maddever, W. J., and Campbell, P. D. "Modified Starch Based Environmentally Degradable Plastics, in Degradable Materials: Perspectives, Issues and Opportunities". Barengerg, S. A., Brash, J. L., Narayan, R., and Redpath, A. E. Eds. CRC Boston, pp. 237-262 (1990).
- Mariani, P., D., S., C., Neto, A., P., V., Silva Jr, J., P., Cardoso, E., J., B., N., Esposito, E., Mei, L., H., I. "Mineralization of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/adipate

- modified starch blend in agricultural soil". *J. Polym. Environ.*, v.15, p. 19-24 (2007).
- Martinez, F. L. "Taninos Vegetais e suas aplicações". Universidade de Havana/Cuba. Universidade do Estado do Rio de Janeiro (1996).
  - Masson, J., F., Manley, R., St., J. "Solid-state NMR of some cellulose/synthetic polymer blends". *Macromolecules*, v. 25, p. 589-592 (1992).
  - Mayer, A. M., Staples, R. C. "Lacase: New functions for an old enzyme". *Phytochemistry*. v. 60, p.551-565 (2002).
  - Melbar SA, <http://www.melbar.com.br/aplicac.htm>; site acessado em 20/01/2009.
  - Minho, A. P., Bueno, I. C. S., Louvadini, H., Jackson, F. Gennari, S. M., Abdalla, A. L. "Effect of *Acacia mollissima* tannin extract on the control of gastrointestinal parasites in sheep". *Anim. Feed Sci. Tech.* v. 147, p.172-181 (2008).
  - Monteiro, M. J., Albuquerque, U. P., Araújo, E. L., Amorim, E. L. "Taninos: uma abordagem da química à ecologia". *Quim. Nova*, v. 28 (5), p. 892-896 (2005).
  - Moreira, E. D. T. "Classificação de Cigarros Usando Espectrometria NIRR e Métodos Quimiométricos de Análise". Departamento de química, Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza, 2007. 63 p. Tese (Mestrado).
  - Nada, A. A. M. A., El-Sakhawy, M., Kamel, S.M. "Infra-red spectroscopic study of lignins". *Polym. Degrad. Stab.*, v. 60, p.247-251 (1998).
  - Narayan, R. "Engineering and Design of Biobased Materials". *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 224:002-BTEC PART 1, 18 (2002).
  - Narayan, R. "Introduction, in Degradable Materials: Perspectives, Issues and Opportunities". Barengerg, S. A., Brash, J. L., Narayan, R., and Redpath, A., Eds. CRC Boston, p.1-37 (1990).
  - Narayan, R., Smith D. M., Lehmann, R. G., Kozerski, G. E., Miller, J. R. "Fate and effects of silicons polymer during the composting process". *Compost. Sci. Util.*, v. 6 (2), p.6-12 (1998).
  - Nascimento, E. A., Morais, S. A. L. "Polifenóis da madeira de *Eucaliptus Grandis*. Parte 1: análise por espectroscopia e cromatografia líquida". *Ciência & Tecnologia*, v. 5, n.2, p. 13-18 (1996).

- Nunes, S. P. e Inoue, T. "Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation". *J. Membrane Sci.*, v. 111, p.93-103 (1996).
- Olabisi, O.; Roberson, L. M. e Shaw, M. T. "Polymer-Polymer Miscibility". Academic Press Inc., New York, 9-10, 19-64, 282-283 (1979).
- Pasquali, C. E. L., Wottitz, C. A., Martinez, R. G., Herrera, H. A. "Carbonization of "Algarroppo negro" (*Prosopis nigra*): A study of its microstructure and main volatile components". v. 32, p. 321-325 (2002).
- Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), "Polymer Blends", Academic Press Inc., New York, 1, (1978).
- Paul, D. R.; Barlow, J. W. e Keskkula, H. *Polymer Blends in: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York, 12, (1988).
- PELLINI G. "Separação Via Cromatografia líquida de alta performance (HPLC) dos compostos fenólicos do tanino". Universidade do Rio Grande de Sul, Porto Alegre (1995).
- Piló-Veloso, D., Nascimento, E. A., Morais, S. A. L. "Isolamento e análise estrutural de ligninas". *Quím. Nova*, v. 16; p.435-448 (1993).
- Poirier, Y., Dennis D. E., Klomprens K., Somerville C. "Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plants". *Science*, v. 256, p.520-523 (1992).
- Pouton, C. W., Akhtar, S., "Biosynthetic polyhydroxyalkanoates and their potential in drug delivery". *Adv. Drug. Deliver. Rev.* v. 18; p.133-162 (1996).
- Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M., Vetere, T. "Physical properties of straw lignin-based polymer blends". *Polymer*, v. 45, p. 4159-4169 (2004).
- Quirino, W. G., Sousa, E. A., Baptista, C., Legnani, M., Cremona, G. V., Mota, D. E., Weibel, M. L. M., Rocco, M. L. M. "Fotodegradação de compostos orgânicos utilizados na fabricação de oleds". *Rev. Bras. Aplicações de Vácuo.* v. 25 (1), p. 1-4 (2006).

- Radotic, K.; Kalauzi, A.; Djikanovi, D.; Jeremic, M.; Leblanc, R. M.; Cerovic, Z. G. "Component analysis of the fluorescence spectra of a lignin model compound". *J. Photoch. Photobio. B.* v. 83, p. 1-10 (2006).
- Rehm, B. H. B., Steinbüchel, A., "Biochemical and genetic analysis of PHA synthases and other proteins required for PHA synthesis". *Int. J. Biol. Macromol.* v. 25, p.3-19 (1999).
- Revista Isto é, acessado dia 27/12/2008.  
<http://www.terra.com.br/istoe/edicoes/1997/artigo71923-1.htm>
- Revista Veja, acessado no dia 27/12/2008.  
[http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/ambiente/conteudo\\_272127.shtml](http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/ambiente/conteudo_272127.shtml)
- Rohella, R.S., Sahoo, N., Paul, S.C., Choudhury, S., Chakravorty, V., "Thermal studies on isolated and purified lignin". *Thermochim. Acta*, v. 287, p.131-138 (1996).
- Rozman, H. D., Tan, K. W., Kumar, R.N., Abubakar, A., Ishak, Z., A., M., Ismail H. "The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fiber-polypropylene composites". *Eur. Polym. J.*, v. 36, p.1483-1494 (2000).
- Ruiz, M. "Proálcool e seu desenvolvimento". Site acessado em 20/02/2009  
<http://www.sociedadedigital.com.br/artigo.php?artigo=180> – (2006)
- Santos, H. F. "Análise Conformacional de modelos de lignina". *Quim. Nova*, v. 24, nº 4, p.480-490 (2001).
- Sanz, L. M., Castro, I. M., Arribas, V. M. "Identifications of the origin of commercial enological tannins by the analysis of monosaccharides and polyalcohols". *Food Chem.* v.111, p. 778-783 (2008).
- Schreurs, N. M., Lane, G. A., Tavendale, M. H., Barry, T. N., McNabb, W. C., "Pastoral Flavour in meat product from ruminants fed fresh forages and its amelioration by forage condensed tannins". *Anim. Feed Sci. Tech.* v. 146 p.193-221 (2008).
- Sealey, J. E., Samaranayake, G., Todd, J. G., and Glasser, W. G. "Novel Cellulose Derivatives. IV. Preparation and Thermal Analysis of Waxy Esters of Cellulose". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* v. 34, p.1613-1620 (1996).

- Seebach D., Fritz, M. G. "Detection, synthesis, structure, and function of oligo(3-hydroxyalkanoates): contributions by synthetic organic chemists". *Int. J. Biol. Macromol.*, v. 25, p.217–236 (1999).
- Sepúlveda, T. V., Torres, E. F., Guzmán, A. M., Gonzales, M. L., Quinteros, G. T. "Microbial degradation of thermo-oxidized low-density polyethylene". *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 73, p. 1435-1440 (1999).
- Shimizu, Y., Wakakura, M., Arai, M. "Heat accumulations and fire accidents of waste piles". *J. Loss Prevent. Proc.* v. 22, p. 86-89 (2009).
- Silva, F. M., Lacerda, P. S. B., Junior, J. J. "Desenvolvimento sustentável e química verde". *Quim. Nova*, v. 28 (1), p. 103-110 (2005)
- Singh, S., Mohanty, A. K. "Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation". *Compos. Sci. Technol.* v. 67, p. 1753-1763 (2007).
- Sirkar, K. K., Agarwal, N. K., e Rangaiah, G. P. "Effect of short air exposure periods on performance of cellulose-acetate membranes from casting solutions with high cellulose-acetate content". *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 22, p.1919-1944 (1978).
- Site consumidor Brasil – Cidadão - acessado no dia 23/12/2008. <http://www.consumidorbrasil.com.br/consumidorbrasil/textos/cidadao/dioxina.htm>
- Site da Escola Virtual do meio ambiente - <http://brasil-virtual.net/meioambiente/> acessado em 27/12/2008.
- Site do Instituto de Química Unicamp - <http://laqqa.iqm.unicamp.br/PCA.html> acessado dia 13/01/2009.
- Site GE no brasil – GE Plastics- <http://www.ge.com/br/>, acessado no dia 15/01/2009.
- Site USP - [http://www.inovacao.usp.br/usp\\_recicla/index.html](http://www.inovacao.usp.br/usp_recicla/index.html) /-, acessado no dia 02/01/2009.
- Sombatmankhong. K., Sanchavanaki, N., Pavasant, P., Supaphol, P. "Bone scaffolds from electrospun fiber mats of poly(3-hidroxybututyrate), poly(3-hidroxybutyrate-co-3-hidroxyvalerate) and their blend". *Polymer.* v. 48, p. 1419-1427 (2007).

- Stropnik, C., Germic, L. e Zerjal, B. "Morphology variety and formation mechanisms of polymeric membranes prepared by wet phase inversion". *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 61, p.1821-1830 (1996).
- Sudesh, K., Abe, H., Doi, Y. "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological properties". *Prog. Polym. Sci.*, v. 25, p.1503-1555 (2000).
- Sudesh, K., Gan, Z., Matsumoto, K., Doi, Y. "Direct observation of polyhydroxyalkanoate chains by atomic force microscopy". *Ultramicroscopy*. v. 9, p.157-164 (2002).
- Sun, G., Sun, H., Liu, Y., Zhao, B., Zhu, N., Hu, K., "Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system". *Polymer*, v. 48, p. 330-337 (2007).
- Tiemann, T., Avila, P., Ramirez, G., Lascano, C., E., Kreuzer, M., Hess, H., D. "In vitro ruminal fermentation of tanniniferous tropical plants: Plant-specific tannin effects and counteracting efficiency of PEG". *Anim. Feed Sci. Tech.*, v.146, p. 222-241 (2008).
- Tita, S., P., S., Paiva, J., M., F., Frolini, E. "Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 12, (4) p. 228-239 (2002).
- Tuor, U., Winterhalter, K., e Fiecher, A., "Enzymes of White-Rot Fungi involved in Lignin Degradation and Ecological Determinants For Wood Decay". *J. Biotechnol.* v. 4, p.11-17 (1995).
- Turchet, Renato. "Blendas Ternárias PPO/AES/PS: Estudo da Miscibilidade, compatibilidade e Estabilidade Fotooxidativa". Campinas: Instituto de Química, Universidade de Campinas, 2006. 105 p. Tese (Doutorado).
- Ullmann's<sup>a</sup> Eyclopedia of Industrial Chemistry. 5<sup>th</sup> Edition, VCH: Germany, v. A21, p.273-304(1986).
- Ullmann's<sup>b</sup> Eyclopedia of Industrial Chemistry. 5<sup>th</sup> Edition, VCH: Germany, v. A16, p.187-258 (1986).

- Utracki, L. A. "Introduction to Polymer Alloys and Blends e Polymer- Polymer Miscibility" in "Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology". Hanser Publishers, New York, (1990).
- Utracki<sup>a</sup>, L. A. "Polymer Alloys and Blends, Handbook of Polymer Science and Technology". ed. Nicholas P. Cheremisinoff, New York, v. 4 p.121-202, (1989).
- Utracki<sup>b</sup>, L. A., "Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology". Munich, Carl Hanser Verlag Publishers, (1989).
- Verhoogt, H., Ramsay, B. A., Favis, B. D. "Polymer Blends containing poly(3-hydroxybutyrate)". *Polymer*, v. 35, nº 24, p 5155-5169 (1994).
- Vital, B. R., Carneiro, A. C. O., Pimenta, A. S., Della Lucia, R. M. "Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos". *Rev.Soc. Investigações Florestais* v. 28, n.4, p.571-582, (2004).
- Wang, S., Ma, P., Wang, R., Wang, R., Wang, S., Zhang, Y., Zhang, Y., "Mechanical, thermal and degradation properties of poly (d,l-lactide)/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/poly(ethylene glycol) blend". *Polym. Degrad. Stab.* v. 93, p. 1364-1369 (2008).
- Wetton, R. E. "Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems, em: "Developmentes in Polymers Characterization". Dawkins, J.V(ed.), Elsevier Applied Sci. Publishers, London, p. 170-221 (1968).
- Wool, R. P. "Biodegradable Plastics and Polymers". Ed. By Yoshiaru Doi and Kazuhiko Fukuda, Elsevier Science B.V.– ISBN 0-444-81708-5); pp.250 (1994)
- Yoshie, N., Nakasato, K., Fujiwara, M., Kasuya, K., Abe, H., Doi, Y., Inoue, Y. "Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate)". *Polymer*, v. 41, p.3227-3234 (2000).
- Zhang, L., Tang, H., Hou, G., Shen, Y., Deng, F. "The domain structure and mobility of semi-crystalline poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hidroxybutyrate-co-3-hidroxyvalerate): A solid-state NMR study". *Polymer*, v. 48, p. 2928-2938 (2007).