



**Universidade Estadual de Campinas**

Instituto de Química

Departamento de Físico-química

**Preparação de blendas de  
poli(3-hidroxibutirato) com derivados  
de celulose**

*Dissertação de Mestrado*

**Alvaro Luiz Gomes**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves**

***Campinas, 2011***

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP**

G585p	<p>Gomes, Alvaro Luiz. Preparação de blendas de poli (3-hidroxi-butirato) com derivados de celulose / Alvaro Luiz Gomes. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves.</p> <p style="text-align: center;">Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. PHB. 2. Blendas. 3. Celulose. 4. Cristalização. I. Gonçalves, Maria do Carmo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

**Título em inglês:** Preparation of blends of poly (3-hydroxybutirate) and cellulose derivatives

**Palavras-chaves em inglês:** PHB, Blends, Cristalization, Cellulose

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (orientador), Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek (PUC-SP), Profa. Dra. Inez Valéria Yoshida (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 11/07/2011



## Dedicatória

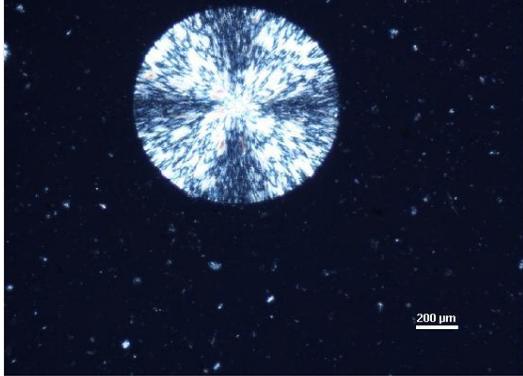
*Dedico este estudo a toda a minha querida família:*

*Aos meus pais Cido e Irene (in memoriam),*

*à Mariana, minha filha, à Rafaela e à minha*

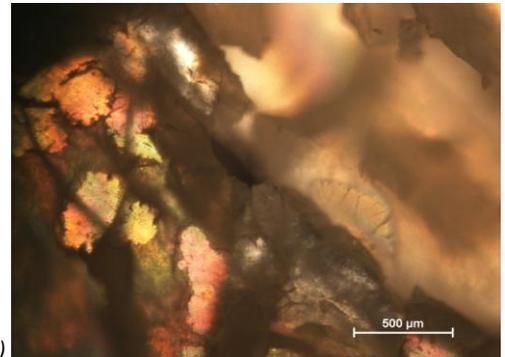
*esposa Sueli*





(Microfotografia de um esferulito de PHB)

**Para ser grande, sê inteiro: nada  
Teu exagera ou exclui.  
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és  
No mínimo que fazes.  
Assim em cada lago a lua toda  
Brilha, porque alta vive**  
(*Fernando Pessoa como Ricardo Reis*)



(Microfotografia da blenda PHB/CMCAB feita pelo método da gelificação)

**Na época, não entendia como a luz  
ultrapassava o vitral sem quebrá-lo.  
Hoje sei o quanto a luz  
se estilhaça na passagem.**  
(*Fabício Carpinejar*)



## **Agradecimentos**

*Ao final de mais esta etapa gostaria de agradecer a Deus e a algumas pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho:*

*À professora Maria do Carmo Gonçalves pela orientação, dedicação e paciência que foram indispensáveis para a conclusão de todos estes estudos*

*Ao Gustavo V. Rodrigues que foi meu principal auxiliador em muitos dos experimentos apresentados*

*Ao Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades cedidas para a realização do trabalho*

*Á minha querida esposa Sueli pelo companheirismo, compreensão, paciência e apoio sem os quais seria impossível alcançar o término desta jornada.*



# Curriculum Vitae

**Alvaro Luiz Gomes**

## **1. Formação acadêmica**

---

- 2007 – 2011            Mestrado em Química  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil  
Título: Preparação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato) com derivados de celulose  
Orientadora: Profa Dra Maria do Carmo Gonçalves
- 2001 – 2002            MBA em Gestão Econômica de Negócios  
Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da  
Universidade de São Paulo, FEAC-USP, São Paulo, Brasil
- 1984 – 1989            Graduação como Bacharel em Química  
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil

## **2. Experiência Profissional**

---

- 1998 – atual            Gerente de aplicações e serviços técnicos  
Dow Corning do Brasil Ltda.
- 1994 – 1998            Coordenador de pesquisa e desenvolvimento de produtos  
Laboratórios Payot do Brasil Ltda.

## **3. Publicações em Revistas**

---

- Ostergaard, T.; Gomes, A.L.; Quackenbush K.; Johnson, B., Silicone Quaternary Microemulsion: A multifunctional Product for hair care, *Cosmetics & Toiletries*, **2004**, Nov, pg 36-40.
- Gomes, A.L.; Almeida, D.F.; Abbehausen, C., Silicone amino-elastomer emulsion for conditioning and styling performance, *Cosmetics & Toiletries* **2006**, Mar, pg45-50.
- Gomes, A. L.; Leonardi, G.R., Ação de extractos vegetais de camomila, macela e arnica do Brasil, no processo de modificação da cor dos cabelos, em diferentes veículos extratores, *Rev. Lusofona de Ciências e Tecnologias da Saúde*, **2009**, 6, 2: 280-291.

#### **4. Publicações em congressos**

---

- Gomes, A.L.; Gonçalves, M.C.; Rodrigues, G.V., Blendas de poli(3-hidroxi-butirato) e acetato butirato de carboximetilcelulose in *Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas, PE, **2008**, disponível em: [http://www.cbecimat.com.br/Trab\\_Completos/401-070.doc](http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/401-070.doc), acesso em: 21 de Abril de 2011. Trabalho apresentado como poster na CBECIMAT
- Gomes, A. L.; Gonçalves, M.C.; Rodrigues, G.V., Preparação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato)/acetato butirato de carboximetilcelulose por gelificação, Trabalho apresentado como pôster no *10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, **2009**.
- Gomes, A. L.; Almeida, D.F., Aplicando la química verde en la cosmetología: Un estudio sobre formulaciones “agua-en-solvente” y “agua-en-silicona” para esmaltes de uñas, in *anais do 19º Congresso latino-americano de químicos cosméticos*, Ecuador, **2009**.

#### **5. Outras Publicações**

---

##### Livros

- Gomes, A.L., O uso da tecnologia cosmética no trabalho do profissional cabeleireiro, Ed. Senac – SP – Brasil, 3ª Ed. **2009**.
- De Maio, M. et al, autoria do capítulo “Excipientes e veículos em cosmiatria” in *Tratado de medicina estética*, Ed. Roca, Brasil, 2ª Ed. **2011**.

##### Patentes

- Gomes, A.L., *An Oxidation hair dyeing composition with silicone elastomer* JP2002193769, Japão, **2001**.
- Gomes, A.L.; Van Reeth, I. Et al, *Personal Care compositions containing plasticized Siloxane gum dispersions*, US20060307, EUA, **2006**.

#### **6. Premiações recebidas**

---

- Ganhador de menção honrosa no Congresso brasileiro de cosmetologia de **1996** com o estudo “Desenvolvendo emulsões com pigmentos – aspectos teóricos e práticos”.
- Segundo colocado no congresso brasileiro de cosmetologia de **1998** com o trabalho “Diferentes tipos de pele: diferentes necessidades cosméticas”.
- Agraciado com o título e troféu de “personalidade técnica da cosmética do ano de **1999**” pela revista “Atualidade Cosmética” no Brasil.
- Ganhador em **2007** e também **2009** do prêmio “AETS excellence award” (excelência no trabalho de serviços técnicos e engenharia de aplicações) pela Dow Corning Corporation.

## Resumo

### Preparação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato) com derivados de celulose

O poli(3-hidroxi-butirato), ou PHB, é um poliéster de grande importância tecnológica por ser biodegradável, proveniente de fontes renováveis e possuir muitas das propriedades típicas de poliésteres derivados do petróleo. No entanto, sua baixa disponibilidade e seu perfil de cristalização fazem com que o polímero ainda apresente muitos desafios para aplicações usuais. A preparação de blendas do PHB com outros polímeros é uma das soluções propostas por muitos pesquisadores.

Neste estudo foram preparadas blendas do PHB com três distintos derivados de celulose e foram observados o comportamento térmico e de cristalização destas blendas. Foi constatado que o PHB apresenta miscibilidade com o acetato butirato de celulose (CAB) mas apresenta imiscibilidade com o acetato de celulose (CA) e com o acetato butirato de carboximetil celulose (CMCAB). A influência do método de preparação foi investigada e foi observado que o método de gelificação do PHB e posterior secagem produziu misturas com maior uniformidade microscópica, quando comparado a métodos como *solvent casting* e precipitação seguida de termomoldagem, principalmente para uma blenda considerada imiscível. A cinética de cristalização do PHB nas blendas foi também influenciada pelo método de preparação. A blenda PHB/CMCAB preparada por gelificação mostrou maior energia necessária para a formação de um núcleo de tamanho crítico para cristalização. Diferentes massas molares do PHB foram utilizadas na preparação das blendas e foi verificado que a massa molar influenciou nas propriedades térmicas apenas quando a blenda era miscível, contribuindo com uma diminuição mais intensa da  $T_g$  da blenda para o PHB de menor massa molar nas blendas PHB/CAB. Polímeros de PHB de menor massa molar apresentaram, conforme esperado no estudo da cinética de cristalização com a utilização das equações de Lauritzen-Hoffman, constantes de nucleação menores e este mesmo comportamento foi observado também para PHB de diferentes massas molares na blenda com o CMCAB.



## Abstract

### Preparation of blends of poly(3-hydroxybutyrate) and cellulose derivatives

The poly(3-hydroxybutyrate), or PHB, is a polyester with very important technological characteristics. The polymer is biodegradable, made from renewable sources and has many of the typical properties of regular polyesters derived from petroleum. However, its current availability and crystallization profile introduces many challenges to more usual applications. The preparation of blends of PHB with other polymers is one of the solutions proposed by many researchers.

In this study PHB blends were prepared with three different cellulose derivatives and the thermal behavior and crystallization of these blends were observed. It was found that PHB exhibits miscibility with cellulose acetate butyrate (CAB) but it shows to be not miscible with cellulose acetate (CA) and the carboxymethyl cellulose acetate butyrate (CMCAB). The influence of the preparation method was investigated and it was observed that the method of gel formation with PHB and subsequent drying produced blends with better microscopic uniformity when compared to traditional methods such as solvent casting or precipitation followed by hot pressing, mainly for an immiscible blend. The crystallization kinetics of PHB in the blends was also influenced by the method of preparation. The PHB/CMCAB blends prepared by gel formation showed higher energy required to form a nucleus of critical size for crystallization. Different molecular weights of PHB were used in the preparation of the blends, and it was observed that the molecular weight affected the thermal properties only when the blend was miscible. In this case, a decrease in the  $T_g$  value of the PHB/CAB blend was observed when PHB with lower molecular weight was used. PHB polymers with lower molecular weight showed, as expected for the study of crystallization kinetics with the Lauritzen-Hoffman equation, lower nucleating constants and this same trend was also observed for different molecular weights of PHB in the blend with CMCAB.



## Lista de Abreviaturas

$a_0$ .....	largura de uma haste de lamelas
ABS .....	copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
AGP .....	anidroglicopiranosose
$b_0$ .....	altura de uma haste de lamelas
$B_{ij}$ .....	fator de interação entre dois polímeros (representação da expressão de Flory-Huggins onde $B_{ij} = \chi_{ij} R T / v_r$ )
BN .....	nitreto de boro
$C_0$ .....	concentração inicial de uma mistura de polímeros com uma única fase
CA .....	acetato de celulose
CAB .....	acetato butirato de celulose
CMCAB .....	acetato butirato de carboximetilcelulose
DMF .....	dimetil formamida
DRX .....	análise por difração de raios X
DSC .....	calorimetria diferencial de varredura
$f$ .....	fator de correção que considera a mudança de entalpia de fusão no equilíbrio com a temperatura
FESEM .....	microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
$g$ .....	taxa de crescimento de uma lamela
$G$ .....	taxa de crescimento radial do esferulito
$G_0$ .....	fator pré-exponencial da taxa de crescimento radial do esferulito, independente da temperatura
$G_I$ .....	taxa de crescimento radial do esferulito no regime I
$G_{II}$ .....	taxa de crescimento radial do esferulito no regime II
$G_{III}$ .....	taxa de crescimento radial do esferulito no regime III
GPC .....	cromatografia de permeação de gel
$i$ .....	taxa de nucleação
ICI .....	Imperial Chemical Industries
$k$ .....	constante de Boltzman
$k$ .....	parâmetro empírico de woods

$K_g$ .....	constante de nucleação
$l$ .....	comprimento de um feixe de lamelas em um cristal (distância entre as dobras) ou espessura das lamelas
$L$ .....	comprimento do substrato para crescimento da lamela
$m$ .....	fator que considera o regime de crescimento dos esferulitos. Equivale a 4 para os regimes I e III e 2 para o regime II
$M_n$ .....	massa molar média em número de moléculas ou numérica
$\overline{M}_w$ .....	massa molar média em massa ou ponderal
$m/m$ .....	massa por massa
$n_s$ .....	número de hastes de lamelas de largura $a_0$
$N_k$ .....	número de sítios de nucleação em um substrato de largura $L$
$N_i$ .....	número de espaços ocupados por uma molécula ou por um segmento de polímero $i$ em uma grade
ONG .....	organização não-governamental
PE .....	polietileno
PCL .....	poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PEG .....	polietilenoglicol
PET .....	poli(tereftalato de etileno)
PHA .....	poli(hidroxialcanoato)
PHB .....	poli(3-hidroxibutirato)
PMA .....	poli(acrilato de metila)
POM .....	microscopia óptica de luz polarizada
PVC .....	policloroeteno
PLLA .....	poli(ácido L-lático)
$q$ .....	trabalho para a dobra de uma cadeia de polímero na formação das lamelas
$R$ .....	constante dos gases
$t$ .....	tempo
$T$ .....	temperatura
$T_c$ .....	temperatura em que a cristalização é observada
$T_{cr}$ .....	temperatura crítica limite para miscibilidade entre dois polímeros
$T_{cr-R}$ .....	temperatura de máximo de cristalização do polímero no resfriamento

	(DSC)
$T_{\text{crist}}$ .....	temperatura de máximo de cristalização do polímero no aquecimento (DSC)
$T_{\text{fusão}}$ .....	temperatura de máximo de fusão do polímero
$T_g$ .....	temperatura de transição vítrea
$T_{\text{gb}}$ .....	temperatura de transição vítrea da blenda
$T_{\text{gi}}$ .....	temperatura de transição vítrea do polímero i
$T_f^0$ .....	temperatura de fusão no equilíbrio
$T_{\text{fb}}^0$ .....	temperatura de fusão no equilíbrio para a blenda
$T_{\text{oo}}$ .....	temperatura hipotética abaixo da qual cessam todos os movimentos de cadeia
THF .....	tetrahidrofurano
W-L-F .....	modelo de Williams Landel Ferry
$w$ .....	componente entálpico que contém as energias de interações entre os polímeros e pode ser descrito pela expressão $w = \frac{1}{2} \varepsilon_{11} + \frac{1}{2} \varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}$ onde $\varepsilon_{ij}$ é a energia de contato entre os componentes i e j
$w_i$ .....	quantidade em massa do componente i em uma blenda
$U^*$ .....	energia de ativação para o movimento da cadeia através da interface cristal - material fundido (na expressão de Lauritzen-Hoffman)
USD .....	dólares americanos
$v_i$ .....	volume molar do componente i
$v_r$ .....	raiz quadrada do produto dos volumes molares dos componentes i e j
$V_s$ .....	volume total dos segmentos em interação entre polímeros
$V_i$ .....	volume ocupado por uma molécula ou por um segmento de polímero i
$x$ .....	dimensão de um cristal para onde se desenvolvem as lamelas (pode ser altura ou largura)
$z$ .....	número de coordenação de um segmento de uma molécula
$\Delta E$ .....	energia livre de ativação para que uma cadeia cruze a barreira para o cristal (na expressão de Keith-Padden)
$\Delta F^*$ .....	energia livre de formação de um núcleo superficial de tamanho crítico para a formação de um esferulito
$\Delta G^M$ .....	variação da energia livre da mistura

$\Delta G_{\text{cristal}}$ .....	energia livre de formação de um cristal único de cadeia dobrada
$\Delta G_f$ .....	energia livre de fusão (pode ser aproximada da entropia de fusão)
$\Delta H_f$ .....	entalpia de fusão de um cristal
$\Delta H_f^0$ .....	entalpia de fusão no equilíbrio
$\Delta H^M$ .....	variação de entalpia da mistura
$\Delta H_{\text{fusão}}$ .....	entalpia de fusão do polímero
$\Delta S_f$ .....	entropia de fusão de um cristal
$\Delta S^M$ .....	variação da entropia da mistura
$\Delta T$ .....	super-resfriamento (diferença entre a temperatura em que a cristalização é observada e a temperatura de fusão no equilíbrio)
$\Delta \mu_i^x$ .....	variação do potencial químico do componente i na fase x
$\Phi_i$ .....	fração molar do componente i na mistura
$\Phi_{\text{cr}}$ .....	fração molar crítica para miscibilidade entre dois polímeros
$\sigma$ .....	energia superficial livre total
$\sigma_e$ .....	energia superficial livre total de dobra
$\chi$ .....	grau de cristalinidade do polímero
$\chi_{ij}$ .....	fator de interação de Flory-Huggins entre os componentes i e j

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Principais características do PHB .....	03
<b>Tabela 2:</b> Evolução da capacidade produtiva e preços para o PHB de 2007 a 2020 .....	05
<b>Tabela 3:</b> Demanda acumulada de energia e emissões de CO <sub>2</sub> para a fabricação de diferentes materiais .....	06
<b>Tabela 4:</b> Características dos diferentes derivados de celulose utilizados nas preparações de blendas com o PHB .....	36
<b>Tabela 5:</b> Amostras obtidas pela metodologia descrita por Spitalsky e colaboradores e resultados das análises de GPC .....	43
<b>Tabela 6:</b> Temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_{cr-R}$ ) e Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{crist}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB com diferentes massas molares. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem .....	45
<b>Tabela 7:</b> Valores calculados de $K_g$ , $\sigma_e$ e $q$ para o PHB puro e na presença de 1% de BN .....	49
<b>Tabela 8:</b> Valores calculados de $K_g$ , $\sigma_e$ e $q$ para o PHB puro com diferentes massas molares. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem .....	50
<b>Tabela 9:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{crist}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e de blendas com CA. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem .....	56

<b>Tabela 10:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CA. Amostras obtidas por gelificação/secagem .....	56
<b>Tabela 11:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpia de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CAB. Amostras obtidas por solvent casting .....	59
<b>Tabela 12:</b> Valores calculados de $K_g$ , $\sigma_e$ e $q$ para o PHB puro e nas blendas PHB/CAB .	62
<b>Tabela 13:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB12K puro e em blendas com CAB. Amostras obtidas por solvent casting .....	62
<b>Tabela 14:</b> Características dos polímeros de CAB utilizados por diferentes pesquisadores .....	65
<b>Tabela 15:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CMCAB. Amostras obtidas por precipitação termomoldagem .....	67
<b>Tabela 16:</b> Valores calculados de $K_g$ , $\sigma_e$ e $q$ para o PHB puro e nas blendas PHB/CMCAB .	68
<b>Tabela 17:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CMCAB. Amostras obtidas por gelificação/secagem .....	69
<b>Tabela 18:</b> Valores calculados de $K_g$ , $\sigma_e$ e $q$ para o PHB puro e nas blendas PHB/CMCAB. Amostras obtidas por gelificação/secagem .....	76

**Tabela 19:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB com diferentes massas molares nas blendas PHB/CMCAB 75/25. Amostras obtidas por gelificação/secagem ..... 77



## Lista de Figuras

- Figura 1:** Representação esquemática da organização das cadeias de polímeros desde a rede cristalina até a formação dos esferulitos ..... 09
- Figura 2:** Representação esquemática da estrutura cristalina do PHB e interações entre suas moléculas, segundo Sato e colaboradores ..... 11
- Figura 3:** Representação da estrutura cristalina lamelar e das energias superficiais envolvidas ..... 13
- Figura 4:** Representação esquemáticas dos regimes de cristalização propostos por Hoffman e colaboradores ..... 14
- Figura 5:** Representação esquemática das interações intra e intermoleculares entre cadeias de celulose ..... 18
- Figura 6:** Grades em duas dimensões mostrando possibilidades de arranjos em sistemas solvente-solvente (A), solvente-polímero (B) e polímero-polímero (C) ..... 21
- Figura 7:** Diagrama de fases para miscibilidade entre polímeros ..... 26
- Figura 8:** Diferentes mecanismos de separação de fases e morfologia: à esquerda a nucleação seguida de crescimento e à direita a decomposição espinodal ..... 27
- Figura 9:** Reação de alcoólise do PHB com o uso de etilenoglicol ou glicerol ..... 43
- Figura 10:** Curvas de DSC para: (a) PHB, (b) PHB 48K e (c) PHB 12K, no resfriamento (A) e aquecimento (B) ..... 45
- Figura 11:** Difractogramas para polímeros de PHB com diferentes massas molares ..... 47

<b>Figura 12:</b> Aplicação da equação de Lauritzen-Hoffman para a cinética de cristalização do PHB e PHB aditivado com nitreto de boro .....	48
<b>Figura 13:</b> Cristais de PHB puro (a) e com a adição de 1% de nitreto de boro como agente nucleante (b) .....	49
<b>Figura 14:</b> Modelo esquemático da formação de géis de PHB em solução, segundo Cesáro e colaboradores .....	51
<b>Figura 15:</b> Difratogramas obtidos para o PHB em suas diferentes formas. Em “A” a comparação do PHB em sua forma cristalina e sua forma gel. Em “B” a comparação da forma gel para diferentes sistemas solventes .....	52
<b>Figura 16:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura de: (a) PHB, (b) CA, (c) PHB/CA 75/25, (d) PHB/CA 50/50 e (e) PHB/CA 25/75. Método de gelificação/secagem .....	55
<b>Figura 17:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura de filmes de PHB/CAB obtidos pelo método de solvent casting: (a) 25/75, (b) 50/50 e (c) 75/25 .....	58
<b>Figura 18:</b> Valores de temperaturas de transição vítrea obtidos experimentalmente e calculados segundo as equações de Fox e Woods, utilizando $k = 0,70$ .....	60
<b>Figura 19:</b> Aplicação da equação de Lauritzen-Hoffman para a cinética de cristalização das blendas PHB/CAB .....	61
<b>Figura 20:</b> Valores de temperaturas de transição vítrea obtidos experimentalmente e calculados segundo a equação de Woods, utilizando $k = 0,70$ e $k = 0,65$ .....	63
<b>Figura 21:</b> Curvas de DSC das blendas PHB/CMCAB e dos polímeros puros, preparados pelos métodos de: (A) precipitação/ termomoldagem e (B) gelificação/secagem. As curvas	

representam (a) CMCAB 100%, (b) PHB/CMCAB 25/75, (c) PHB/CMCAB 50/50, (d) PHB/CMCAB 75/25 e (e) PHB 100% ..... 70

**Figura 22:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura: (a,b) CMCAB, (c,d) PHB, (e,f) blenda PHB/CMCAB 25/75 e (g,h) blenda PHB/CMCAB 50/50. Métodos de preparação dos materiais: (a,c,e,g) precipitação e termomoldagem; (b,d,f,h) gelificação ..... 72

**Figura 23:** Imagens de microscopia óptica com luz polarizada para as blendas PHB/CMCAB 75/25 (a), 50/50 (b) e 25/75 (c) obtidas por precipitação/termomoldagem ..... 73

**Figura 24:** Imagens de microscopia óptica com luz polarizada para cristais formados nas blendas PHB/CMCAB 50/50 (a) e 75/25 (b) e para o PHB puro (c) em amostras obtidas por precipitação/termomoldagem ..... 75

**Figura 25:** Imagens de microscopia óptica com luz polarizada para as blendas PHB/CMCAB 75/25 (a) e 50/50 (b) obtidas por gelificação ..... 75

**Figura 26:** Representação esquemática das cadeias dos diferentes derivados de cellulose utilizados. Quatro unidades monoméricas estão representadas para cada polímero ..... 82

**Figura 27:** Curvas de DSC das blendas PHB/CA e dos polímeros puros, preparados pelos métodos de: (A) gelificação/secagem e (B) precipitação/termomoldagem. As curvas representam: (a) CA 100%, (b) PHB/CA 25/75, (c) PHB/CA 50/50, (d) PHB/CA 75/25 e (e) PHB 100%. Resultados do Resfriamento. .... 95

**Figura 28:** Curvas de DSC das blendas PHB/CA e dos polímeros puros, preparados pelos métodos de: (A) gelificação/secagem e (B) precipitação/termomoldagem. As curvas representam: (a) CA 100%, (b) PHB/CA 25/75, (c) PHB/CA 50/50, (d) PHB/CA 75/25 e (e) PHB 100%. Resultados do segundo aquecimento ..... 95

**Figura 29:** Curvas de DSC no resfriamento (A) e 2º aquecimento (B) para: (a) CAB, (b) PHB/CAB 10/90, (c) 25/75, (d) 50/50, (e) 75/25, (f) 90/10 e (g) PHB puro, preparados pelo método de solvent casting ..... 96

**Figura 30:** Curvas de DSC referentes ao resfriamento (A) e 2º aquecimento (B) para (a) CAB, (b) PHB12K/CAB 10/90, (c) 25/75, (d) 50/50, (e) 75/25, (f) 90/10 e (g) PHB12K puro, preparados pelo método de solvent casting ..... 96

# Índice

<b>Capítulo 1. Introdução</b> .....	1
1.1 – O Poli(3-hidroxi-butirato) .....	3
1.1.a – Aspectos históricos do PHB .....	4
1.1.b – Aspectos econômicos do PHB .....	4
1.1.c – Aspectos ambientais do PHB .....	5
1.1.d – Aplicações de bioplásticos e do PHB .....	7
1.2 – Cristalização de polímeros e formação de esferulitos .....	8
1.3 – A cristalização do poli(3-hidroxi-butirato) .....	10
1.4 – Cinética de cristalização baseada no crescimento de esferulitos .....	12
1.5 – Blendas poliméricas com o PHB .....	17
1.5.a – Celulose e derivados de celulose .....	18
1.5.b – Potenciais vantagens de blendas do PHB com derivados de celulose .....	20
1.6 – Miscibilidade entre polímeros .....	20
<b>Capítulo 2. Objetivos</b> .....	29
<b>Capítulo 3. Parte Experimental</b> .....	33
3.1 – Materiais utilizados .....	35
3.2 – Degradação controlada do PHB por alcoólises com glicerol e etilenoglicol .....	37
3.3 – Metodologias utilizadas para a formação das blendas .....	37
3.4 – Caracterização .....	38
<b>Capítulo 4. Resultados e discussão</b> .....	41
4.1 – Caracterização dos polímeros de PHB .....	43
4.1.a - Obtenção de polímeros de PHB com diferentes massas molares .....	43
4.1.b – Caracterização dos polímeros de PHB com diferentes massas molares .	44
<i>Resultados de DSC para PHB de diferentes massas molares</i> .....	44
<i>Resultados de DRX para PHB de diferentes massas molares</i> .....	46
4.1.c – A cinética de cristalização do PHB .....	47
<i>Cinética de cristalização do PHB puro e com agente nucleante</i> .....	47
<i>Cinética de cristalização do PHb com diferentes massas molares</i> .....	50

4.1.d – A formação de géis com o PHB .....	50
4.2 – Blendas de PHB e CA .....	54
4.2.a – Preparação e caracterização das blendas de PHB e CA .....	54
<i>Preparação das blendas PHB/CA</i> .....	54
<i>Morfologia das blendas PHB/CA</i> .....	54
<i>Avaliação das curvas de DSC para as blendas PHB/CA</i> .....	54
4.2.b – Influência do método de preparação nas propriedades térmicas dos polímeros nas blendas PHB/CA .....	57
4.3 – Blendas de PHB e CAB .....	58
4.3.a – Preparação e caracterização das blendas de PHB e CAB .....	58
<i>Preparação e morfologia das blendas PHB/CAB</i> .....	58
<i>Avaliação das curvas de DSC para as blendas PHB/CAB</i> .....	59
<i>Cinética de crescimento dos esferulitos</i> .....	61
4.3.b – Influência da massa molar do PHB no comportamento das blendas PHB/CAB .....	62
<i>Blendas PHB/CAB com PHB de menor massa molar</i> .....	62
4.3.c - Estudo da miscibilidade das blendas PHB/CAB por diferentes pesquisadores .....	64
4.4 – Blendas de PHB e CMCAB	
4.4.a – Preparação e caracterização das blendas de PHB e CMCAB pelo método de precipitação/termomoldagem .....	66
<i>Avaliação das curvas de DSC para as blendas PHB/CMCAB</i> .....	66
<i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura</i> .....	67
<i>Cinética de cristalização para as blendas PHB/CMCAB preparadas por             precipitação/termomoldagem</i> .....	68
4.4.b – Caracterização das blendas PHB/CMCAB preparadas por gelificação/secagem e a influência do método de preparação na morfologia das blendas PHB/CMCAB .....	68
<i>Resultados de DSC para as blendas PHB/CMCAB preparadas por             diferentes metodologias</i> .....	68
<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	70
<i>Imagens de Microscopia óptica de luz polarizada</i> .....	73
<i>Estudo da cinética de cristalização do PHB em blendas com o CMCAB</i> ...	76

4.4.c – A influência da massa molar do PHB no comportamento das blendas PHB/CMCAB .....	76
<i>Influência da massa molar do PHB na cinética de cristalização</i> .....	76
<b>Capítulo 5. Conclusões</b> .....	79
5.1 – A miscibilidade do PHB nas diferentes blendas com derivados de celulose .....	81
5.2 – A influência das distintas técnicas de preparação .....	83
5.3 – O efeito da massa molar do PHB .....	83
5.4 – A cinética de cristalização do PHB nas blendas .....	83
<b>Capítulo 6. Referências Bibliográficas</b> .....	85
<b>Capítulo 7. Anexos</b> .....	93



# 1. Introdução



## 1.1 - O poli(3-hidroxi-butirato)

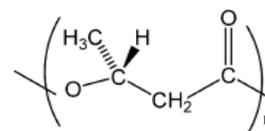
O poli(3-hidroxi-butirato), ou PHB, é um poliéster produzido principalmente através de processos biotecnológicos<sup>[1]</sup>. É sintetizado por mais de 75 tipos de bactérias diferentes e seu acúmulo intracelular, que é gerado por condições de estresse de nutrientes, pode chegar a 90% do volume celular total<sup>[2]</sup>. Este polímero é o mais estudado dos polímeros da classe dos poli(hidroxi-álcanoatos) (PHA) e sua importância tecnológica está na combinação de fatores como sua biodegradabilidade e a presença de muitas das propriedades típicas da maioria dos poliésteres derivados do petróleo.

Algumas das principais características do PHB<sup>[3]</sup> estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Principais características do PHB

<b>Características</b>	<b>Resultados normalmente encontrados para o PHB</b>
<b>Faixa de massas molares médias em massa</b> ( $\bar{M}_w$ , g mol <sup>-1</sup> )	50 000 a 800 000
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	160 a 180
<b>Início da degradação térmica (°C)</b>	200 a 220
<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	-5 a 10
<b>Temperatura de cristalização (°C)</b>	60 a 80
<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>	30 a 40
<b>Módulo de tensão (MPa)</b>	2200 a 2800
<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	2 a 5
<b>Produtos da combustão</b>	CO <sub>2</sub> , butirolactona e ácido crotônico.

### Estrutura química



A partir de algumas das propriedades do polímero, é possível identificar desafios para seu processamento e trabalho com o material:

- i. Algumas de suas propriedades mecânicas como alongamento na ruptura e tensão na ruptura devem ser melhoradas para que o polímero possa ter um desempenho comparável à maioria dos plásticos convencionais.
- ii. Sua baixa temperatura de degradação térmica, apenas poucos graus acima do ponto de fusão, limita o intervalo de trabalho para processamento do polímero.
- iii. A cristalização do PHB a temperaturas pouco superiores à temperatura ambiente ocasiona problemas de fragilização do material, além disso ocorre o fenômeno da cristalização secundária que pode se processar mesmo à temperatura ambiente.

O PHB pode ser processado como termoplástico e sua temperatura de uso pode variar de -30°C a 120°C. Além de ser degradável na natureza é biocompatível e bioabsorvível, não possui traços de catalisador e é bastante resistente à água e a solventes. Artigos feitos de PHB apresentam uma aparência agradável, com uma superfície brilhante e não são tóxicos. Além disso, as peças com este material podem ser autoclavadas. Sem as condições regulares de compostagem, as peças feitas com este poliéster podem permanecer intactas por anos. Existem comercialmente disponíveis no mercado polímeros de PHB aditivados com até 40% de materiais considerados plastificantes (geralmente ésteres do ácido cítrico ou poliésteres alifáticos). Com isto podem apresentar propriedades mecânicas similares às do polipropileno ou mesmo do polietileno de alta densidade<sup>[4]</sup>.

### **1.1.a - Aspectos históricos do PHB**

O PHB foi descoberto nas bactérias em 1920 pelo Instituto Pasteur, na França. Os primeiros desenvolvimentos e produções industriais ocorreram no final dos anos 70 nos Estados Unidos pelas indústrias químicas Grace/ICI<sup>[2]</sup>. No Brasil, começou a ser produzido em escala piloto em 2000. Além de poucos anos em produção industrial, e ainda sendo manufaturado em pequenas escalas, em países como China, Estados Unidos e Brasil, os estudos com o PHB são também relativamente novos.

### **1.1.b - Aspectos econômicos do PHB**

A Tabela 2 apresenta os preços e as capacidades de produção mundial dos PHA em 2007 e projeções até 2020<sup>[5]</sup>. É interessante notar que a produção vem aumentando

muito e a previsão para 2020, das próprias empresas fabricantes, é multiplicar por um número superior a 10 a capacidade atual instalada, um crescimento bem superior ao crescimento estimado da produção mundial de plásticos, estimada em 4% ao ano nos próximos anos<sup>[6]</sup>.

Mesmo com este importante crescimento projetado, os números para produção destes novos materiais são relativamente pequenos em comparação à produção mundial de plásticos. Basta considerar que em 2009 toda a produção mundial dos chamados bioplásticos (incluindo-se os PHA e outros) foi cerca de 0,3% da produção total de plásticos, que foi, neste mesmo ano, de 230 milhões de toneladas. A produção dos PHA foi menor que 10% da produção total de bioplásticos.

Os preços, por sua vez vêm caindo e devem chegar a um patamar de 4 dólares por quilo nos próximos anos, o que ainda representa de 4 a 10 vezes o preço de um plástico convencional, como polietileno ou poliestireno.

**Tabela 2:** *Evolução da capacidade produtiva e preços para o PHB de 2007 a 2020*

País	Produtor	Produção (Ton/ano)		
		2007	2010 (estimado)	2020 (estimado)
China	Tianan	2000	10 000	50 000
EUA	Telles	250	50 000	500 000
Brasil	PHB do Brasil	50	10 000	10 000
EUA	Meredian	0	0	272 000
	Outros	100	1000	50 000
<b>Total da produção</b>		<b>2400</b>	<b>71 000</b>	<b>882 000</b>
<b>Preço (USD/kg)</b>		20,00	4,50	4,00

### 1.1.c - Aspectos ambientais do PHB

Entre as principais vantagens do PHB estão suas propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioabsortividade. Sob condições normais de compostagem, com a presença de nitrogênio, fosfatos, umidade e temperatura nas quantidades adequadas, estudos mostram que 85% do material pode ser degradado em 7 semanas sem gerar subprodutos tóxicos<sup>[2]</sup> (CO<sub>2</sub> e água são os subprodutos da compostagem do PHB).

Além disso, o PHB é produzido a partir de fontes renováveis, principalmente por bactérias cultivadas por métodos específicos de fermentação, utilizando o açúcar de plantas como cana-de-açúcar e milho. O PHB é também reciclável.

Quando são realizadas considerações mais abrangentes como, por exemplo, observando-se o perfil ecológico, ou “eco-profile” do material, observa-se que o PHB ainda apresenta poucas vantagens quando comparado a plásticos convencionais<sup>[7,8]</sup>, mas grandes vantagens em relação aos polímeros de celulose.

A Tabela 3 mostra os principais elementos do perfil ecológico de alguns materiais, ou seja, a demanda acumulada de energia<sup>[9]</sup> e as emissões de carbono para alguns dos plásticos de maior utilização<sup>[10]</sup>, incluindo-se os polímeros de celulose<sup>[8]</sup>.

**Tabela 3:** Demanda acumulada de energia e emissões de CO<sub>2</sub> para a fabricação de diferentes materiais

Polímero	Demanda Acumulada de Energia (MJ/kg de polímero)	Emissões de CO <sub>2</sub> (kg CO <sub>2</sub> /kg polímero)
PHB	53	2,5
PVC	59	1,9
Polipropileno	73	1,9
PE baixa densidade	77	2,1
PET	82	3,4
Poliestireno	87	3,4
Copolímero ABS	95	3,8
Nylon 6	120	9,1
Polímeros de celulose	100	4,7

Observa-se que o PHB requer energia menor que o polipropileno ou o polietileno para sua produção, mas as emissões de carbono são altas quando comparadas a outros materiais. Porém, o valor apresentado de emissões de carbono para o PHB não está descontando a reabsorção do carbono pelas plantações necessárias para produzir o açúcar usado pelas bactérias que sintetizam o PHB<sup>[11]</sup>, o que é recomendação da ONG “european bioplastics” e que reduziria em muito as emissões do material<sup>[12]</sup>.

Quando comparado aos polímeros de celulose, o PHB apresenta um perfil muito mais favorável ao meio ambiente com menores emissões e menor energia para sua produção.

Um aspecto importante a considerar é que para a produção de bioplásticos, há a necessidade de utilização de terras cultiváveis para as plantações. A ONG “plasticseurope”

estimou, em 2007, que para a substituição de 25% do etileno utilizado para a produção dos plásticos consumidos na Europa por etileno de origem vegetal, produto da reação de desidratação do etanol, seria necessária uma área superior a 30 000 quilômetros quadrados para as plantações, o que seria maior que a área do estado de Alagoas ou equivalente à área territorial total da Bélgica<sup>[13]</sup>. O uso do material vegetal para a produção de bioplásticos logicamente competiria com a produção de biocombustíveis e alimentos elevando os preços destas *commodities*.

Estes pontos levam muitos estudiosos a acreditar que os bioplásticos devem ser considerados materiais especiais e destinados a aplicações específicas. Além disso, consideram que uma substituição em larga escala dos plásticos por bioplásticos não seria possível sem uma mudança crítica dos paradigmas atuais. Esta mudança poderia ocorrer por três principais motivadores<sup>[14]</sup>:

- i. Aumento excessivo do preço do petróleo, combinado à escassez do insumo para a produção de plásticos e aumentando, conseqüentemente, o preço dos plásticos.
- ii. Um salto na tecnologia de produção dos bioplásticos, abrindo possibilidades para a manufatura destes materiais de forma mais sustentável. Especificamente para o PHB, há importantes estudos em andamento para a síntese e extração do material diretamente de plantas, o que reduziria drasticamente o custo a patamares próximos a 0,50 USD/kg<sup>[2]</sup>.
- iii. Uma mudança radical nas demandas de impacto ambiental provocadas pelos plásticos convencionais, como por exemplo, a compensação compulsória de emissões de carbono ou exigências mais abrangentes por degradabilidade ou biodegradabilidade.

#### **1.1.d - Aplicações de bioplásticos e do PHB**

Diversas são as aplicações potenciais e atuais de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis como é o PHB. No entanto, conforme discutido anteriormente, suas aplicações são mais apropriadas em situações onde a biodegradabilidade ou sua biocompatibilidade e/ou bioabsortividade são necessárias e onde a recuperação dos plásticos convencionais é muito difícil<sup>[15]</sup>.

Com o uso dos materiais em sua forma pura, em compósitos ou em blendas, estes polímeros podem ser usados como matéria prima para a confecção de embalagens e

utensílios descartáveis como copos, garfos, facas, sacos, vasos, escovas de dentes, pentes, canetas<sup>[16]</sup> artigos de banheiro<sup>[17]</sup>, etc. Além disso, podem ser usados para a fabricação de sacolas para descarte de lixo ou para o recolhimento de materiais que poderiam ser lançados diretamente na rede de esgoto, como sacos para a coleta de fezes de animais domésticos, fraldas descartáveis ou materiais sanitários. Na forma de filmes poderiam ser utilizados para a fabricação de películas de proteção e embalagem de alimentos<sup>[18]</sup>, como membranas ou como materiais para a fabricação de embalagens de produtos de consumo como sachês. Se estiverem como fios, poderiam ser utilizados para a confecção de redes de pesca ou mantas filamentosas. Na forma de peças porosas podem ser usados como espumas de flutuação e outros materiais de barcos ou como suporte para mudas de plantas e fixação de vegetação. Na área médica, há também uma grande variedade de aplicações como matriz de aderência celular e suporte de tecidos biológicos, preparação de cápsulas e partículas para proteção e liberação controlada de ativos e também como fios de sutura cirúrgica.

Um dos maiores desafios à utilização do PHB de uma maneira mais abrangente é o controle da cristalização do polímero. A cristalização é a causa primária da fragilização do PHB e de algumas de suas propriedades mecânicas serem inadequadas para aplicações que requerem desempenho mecânico superior do polímero. Por isto, o objetivo de muitas investigações têm sido a busca pelo entendimento e controle de seu comportamento de cristalização.

## **1. 2 - Cristalização de polímeros e formação de esferulitos**

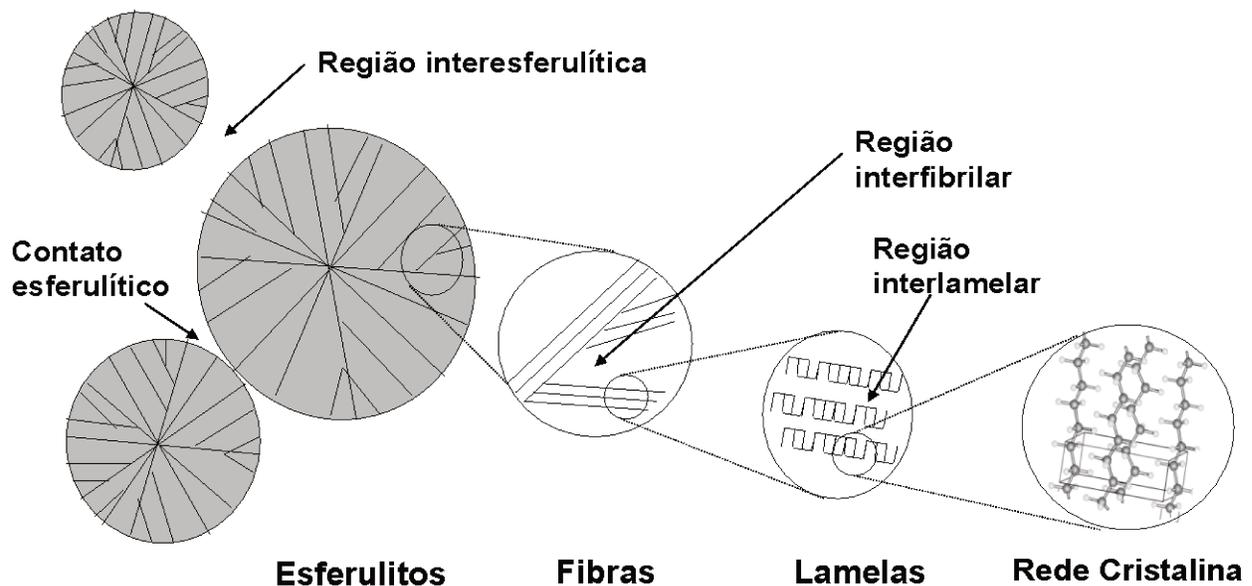
O estado cristalino é definido como aquele em que o material é capaz de provocar difrações de raios X e de realizar a transição de primeira ordem conhecida como fusão (descontinuidade da relação volume-temperatura)<sup>[1]</sup>.

Os polímeros podem cristalizar-se dependendo da organização e regularidade de sua cadeia, bem como das forças de atração intra e intermoleculares. Os polímeros cristalizáveis nunca atingem um nível de cristalização completo. Graus de cristalinidade de 30% a 90% são os mais comuns entre os polímeros.

A simetria com a qual cadeias de polímeros se emparelham e se organizam define uma rede cristalina e as repetições da rede cristalina são as unidades celulares do cristal. Com uma determinada regularidade ao longo das cadeias, elas podem dobrar sobre si

mesmas formando estruturas conhecidas como lamelas. As lamelas empilham-se em uma determinada direção, formando fibras de lamelas em feixes ou hastes. As fibras de lamelas crescem radialmente, a partir de um núcleo, para todas as direções formando os esferulitos. A Figura 1 traz uma representação esquemática da organização das cadeias de polímeros até a formação dos esferulitos.

A cristalização ocorre a temperaturas abaixo da temperatura de fusão e acima da temperatura de transição vítrea do polímero, pois exige mobilidade para a organização das cadeias. Como a cristalização depende de indução, ou seja, da formação de um núcleo de tamanho crítico, na maioria das vezes não ocorre imediatamente quando a temperatura é resfriada poucos graus abaixo da temperatura de fusão. Dependendo da velocidade de resfriamento, a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de início da cristalização pode ser grande. Esta diferença de temperatura é chamada de super-resfriamento ou grau de super-resfriamento<sup>[19]</sup>.



**Figura 1:** Representação esquemática da organização das cadeias de polímeros desde a rede cristalina até a formação dos esferulitos

Nem todas as cadeias do polímero cristalizam. Uma parte se mantém no estado amorfo e ocupa os espaços interesferulíticos, interfibrilares e interlamelares. Os cristais formados podem ocupar toda a extensão do seio do polímero rapidamente, com os esferulitos se comprimindo e deixando relativamente pouco espaço interesferulítico. Mesmo assim, a cristalização continua num processo chamado de cristalização

secundária, que é o fenômeno em que o polímero amorfo, que ainda resta nos espaços interesferulíticos, interfibrilares e interlamelares, continua a cristalizar-se.

O percentual de cristalização, o número e o tamanho dos esferulitos tem um efeito importante nas propriedades mecânicas dos plásticos. A presença de esferulitos grandes deixa o material mais rígido e mais frágil.

A adição de agentes nucleantes aumenta a densidade de nucleação e produz esferulitos de tamanhos reduzidos e de distribuição mais homogênea de tamanhos, conseqüentemente melhorando as propriedades mecânicas do polímero.

O comportamento do polímero cristalizável em blendas pode ser alterado, principalmente se estiver nas condições de miscibilidade ou miscibilidade parcial. Com o aumento da  $T_g$  do polímero cristalizável, haverá diminuição da taxa de cristalização e, se o polímero cristalino está em uma blenda miscível com polímero amorfo, a sua cinética de cristalização é suprimida. Diminuições significativas da taxa de crescimento de esferulitos foram observadas e reportadas em diversos estudos com polímeros cristalizáveis como poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)<sup>[19]</sup>, poli(ácido L-lático) (PLLA)<sup>[20]</sup> e poli(acrilato de metila) (PMA)<sup>[21]</sup>.

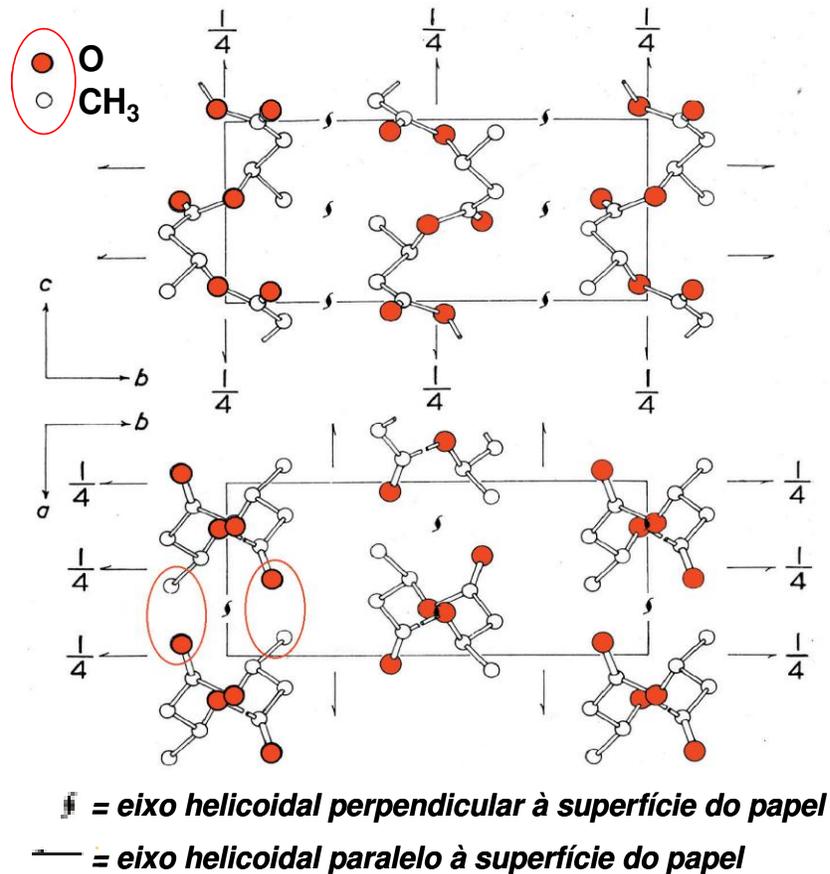
### 1.3 - A cristalização do poli(3-hidroxi-butirato)

O PHB puro quando sintetizado naturalmente é completamente isotático e estereoregular, com alta tendência a cristalizar-se. Seu grau de cristalinidade, na maioria das vezes, excede os 50% e sua rede cristalina forma um sistema de geometria ortorrômbica  $P2_12_12_1-D^4_2$  com  $a = 0,576$  nm,  $b = 1,320$  nm e  $c = 0,596$  nm (eixo da fibra).

O PHB forma esferulitos grandes devido à baixa densidade de nucleação. Além disso, o fenômeno da cristalização secundária ocorre continuamente no polímero e se processa mesmo à temperatura ambiente, o que é parcialmente atribuído à sua baixa temperatura de transição vítrea (ao redor dos 0°C). O tamanho grande dos esferulitos e a cristalização secundária promovem rachaduras interesferulíticas durante a estocagem do polímero à temperatura ambiente, fragilizando-o<sup>[22]</sup>.

Segundo Sato e colaboradores<sup>[23]</sup>, a estrutura precursora inicial para a cristalização é formada por hélices aleatórias auto-dobradas que formam as lamelas e depois, distribuindo-se de forma radial, formam os esferulitos. Os planos de crescimento dos cristais de PHB são {100} ao longo do eixo  $a$ , onde ocorrem interações entre o oxigênio da

carbonila de uma hélice e o hidrogênio do grupo metila na outra hélice<sup>[22]</sup>, conforme representado na Figura 2<sup>[23]</sup>. Ainda segundo estes pesquisadores, no PHB esta interação contribui para a estabilização das dobras das cadeias nas estruturas lamelares. A alta cristalinidade é o principal fator que leva o material a apresentar propriedades mecânicas não desejáveis e fragilidade.



**Figura 2:** Representação esquemática da estrutura cristalina do PHB e interações entre suas moléculas, segundo Sato e colaboradores

Além da cristalização, um outro fenômeno apresentado pelo PHB é a gelificação do polímero em alguns sistemas solventes. Este efeito é decorrente da organização de suas cadeias em lamelas nas soluções. O fenômeno da formação de gel com PHB foi descrito na literatura para o polímero solubilizado em diferentes solventes, como dimetil formamida, dimetil sulfóxido, trifluoretileno e N-metil, 2-pirrolidona<sup>[24,25]</sup>. Em todos estes casos o PHB

foi solubilizado em temperaturas acima de 100°C. A formação de gel é considerada um indicativo da boa solvatação do polímero e este efeito é instável termicamente.

Considerando o perfil de cristalização do PHB como um dos maiores desafios para a formulação com este material, pesquisadores têm sugerido diversas técnicas para modificar as propriedades de cristalização do polímero. A adição de agentes nucleantes é bastante recomendada<sup>[26]</sup> e nitreto de boro (BN) é reportado como o agente nucleante mais eficaz para o PHB<sup>[27]</sup>. Além disso, investigadores como Li<sup>[28]</sup>, Zhijiang<sup>[29]</sup> e colaboradores têm apresentado diferentes modificações químicas no poliéster, como a formação de copolímeros com polietilenoglicol, como também da formação de blendas do PHB como forma de controlar a cristalização do polímero.

#### 1.4 - Cinética de cristalização baseada no crescimento de esferulitos

Os primeiros pesquisadores que propuseram o estudo da cinética de cristalização baseada no crescimento de esferulitos foram Keith e Padden (extraído de Sperling<sup>[1]</sup>). Segundo estes pesquisadores, a taxa de crescimento radial dos esferulitos pode ser calculada pela expressão:

$$G = G_0 e^{\Delta E / RT} e^{-\Delta F^* / RT} \quad (1.01)$$

A variável  $G$  é a taxa de crescimento radial do esferulito,  $G_0$  é um fator pré-exponencial independente da temperatura,  $\Delta F^*$  é a energia livre de formação de um núcleo superficial de tamanho crítico e  $\Delta E$  é a energia livre de ativação para que uma cadeia cruze a barreira para a formação do cristal.

Segundo Sperling<sup>[1]</sup>, a expressão de Keith e Padden mostra a presença de dois fatores importantes. A difusão é o fator controlador a baixas temperaturas, enquanto que a taxa de nucleação é o componente mais importante a altas temperaturas. Entre os dois extremos, o máximo de crescimento é atingido quando os dois fatores atingem magnitude semelhante.

Mais recentemente, Hoffman e colaboradores (mencionados por Sperling<sup>[1]</sup>) aprofundaram os estudos com relação aos mecanismos de cristalização. Segundo estes pesquisadores, um cristal termodinamicamente estável é o de cadeias estendidas, conforme descrito na Figura 3<sup>[1]</sup>.

A energia livre de formação de um cristal único de cadeia dobrada é obtido, à maneira da energia livre de Gibbs, com a seguinte expressão:

$$\Delta G_{\text{cristal}} = 4 x l \sigma + 2 x^2 \sigma_e - x^2 l (\Delta G_f) \quad (1.02)$$

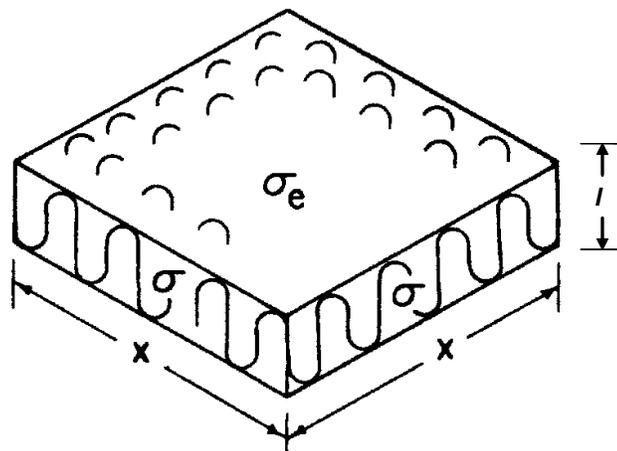
onde  $x$  e  $l$  são as dimensões do cristal,  $\sigma$  e  $\sigma_e$  são, respectivamente, a energia superficial total e a energia superficial total de dobra;  $\Delta G_f$  representa a energia livre de fusão que pode ser aproximada da entropia de fusão,  $\Delta S_f$ , assumindo-se que a entalpia de fusão  $\Delta H_f$  é independente da temperatura  $T$

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f = \Delta H_f - (T \Delta H_f / T_f^0) \quad (1.03)$$

onde  $T_f^0$  é a temperatura de fusão no equilíbrio e, considerando-se que a energia livre de formação é zero na temperatura de fusão do cristal, para  $x \gg l$ , temos:

$$T_f = T_f^0 [1 - (2 \sigma_e / \Delta H_f l)] \quad (1.04)$$

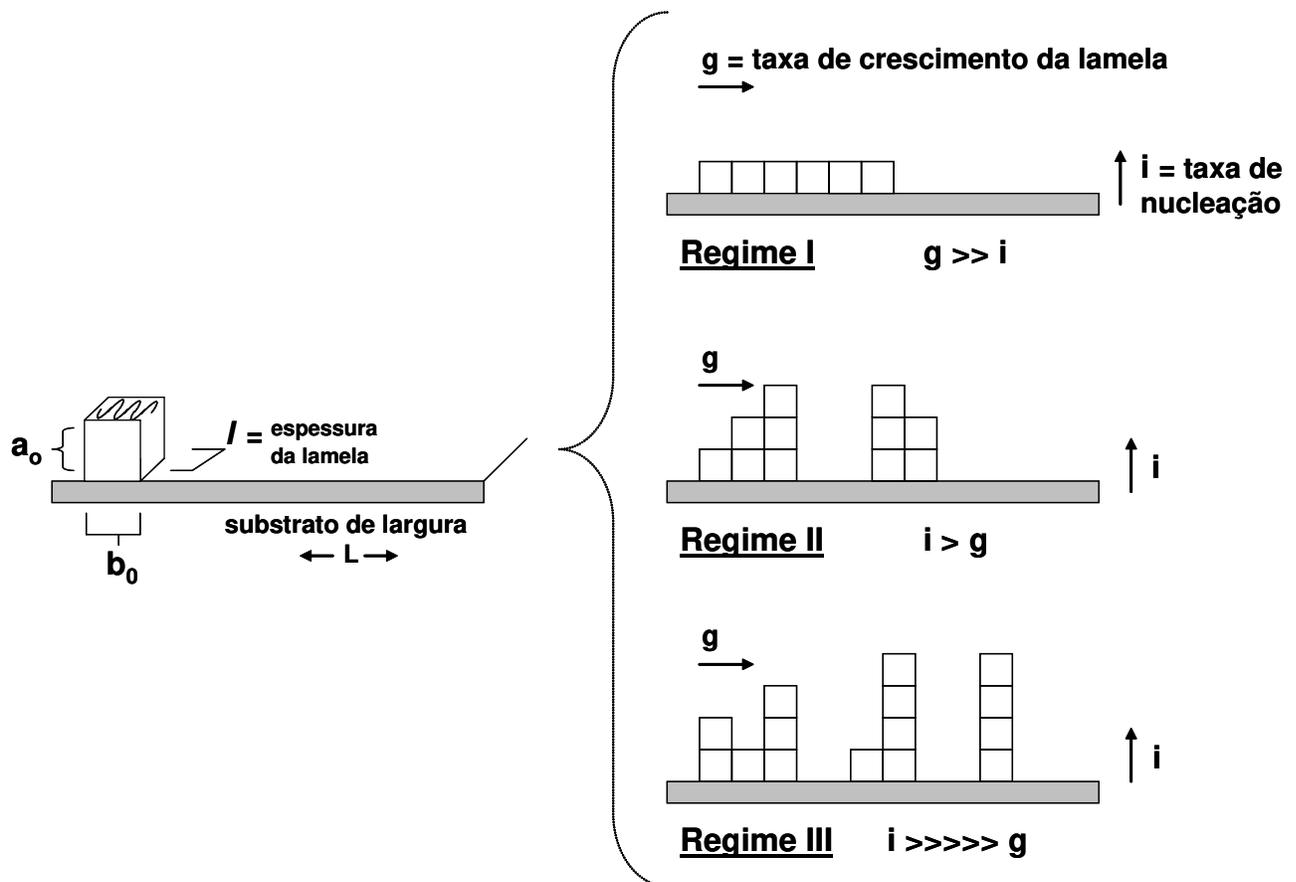
Esta equação representa a depressão do ponto de fusão em termos de seus parâmetros fundamentais<sup>[1]</sup>.



**Figura 3:** Representação da estrutura cristalina lamelar e das energias superficiais envolvidas<sup>[1]</sup>

Hoffman também definiu três regimes de cinética de cristalização a partir do estado fundido, e que diferem entre si de acordo com os modos como as cadeias depositam-se na superfície dos cristais. Estes regimes descrevem como se comportam os núcleos superficiais ao desenvolverem-se em um substrato de comprimento  $L$ . Os núcleos superficiais são aqueles que geram segmentos de cadeias que se depositam em uma lamela já existente, ao contrário dos núcleos primários que geram as lamelas no seio do material fundido. A representação esquemática dos três regimes é apresentada na Figura 4 e os regimes podem ser descritos da seguinte maneira:

*Regime I:* Neste regime um único núcleo superficial completa todo o substrato e uma cadeia cristaliza-se a cada vez. Os núcleos são depositados à taxa  $i$  de um modo altamente dependente da temperatura. O preenchimento do substrato é alcançado a uma taxa  $g$  e inicia-se em um nicho energeticamente favorável de cadeias dobradas. Neste regime,  $g$  é muito superior a  $i$ .



**Figura 4:** Representação esquemática dos regimes de cristalização propostos por Hoffman e colaboradores

Segundo Hoffman, a taxa de crescimento no regime I,  $G_I$ , é dada por:

$$G_I = b_0 i L = b_0 a_0 n_s i \quad (1.05)$$

onde  $n_s$  é o número de hastes de largura  $a_0$ .

*Regime II:* Neste regime múltiplos núcleos superficiais ocorrem na mesma superfície em cristalização. Isto ocorre porque a taxa de nucleação é maior que a taxa de cristalização de cada molécula, resultado de alto super-resfriamento. Neste regime  $g$  é um pouco superior a  $i$  ( $g > i$ ). A taxa de crescimento da lamela é dada por:

$$G_{II} = b_0 (2 i g)^{1/2} \quad (1.06)$$

E o número de sítios de nucleação é dado por:

$$N_k = (i / 2 g)^{1/2} \quad (1.07)$$

*Regime III:* Este regime torna-se importante quando a separação entre os nichos torna-se semelhante à largura de uma haste de lamelas. Ocorre quando é empregado resfriamento rápido e a taxa de cristalização é alta. Neste caso,  $i$  é muito superior a  $g$ . A taxa de crescimento é dada por

$$G_{III} = b_0 i L \quad (1.08)$$

Partindo da equação da cinética de crescimento dos esferulitos de Keith e Padden e adicionando os elementos referentes aos mecanismos de cristalização descritos pelos diferentes regimes, Lauritzen e Hoffman<sup>[30]</sup> propuseram a seguinte expressão para o estudo da cinética de crescimento dos esferulitos:

$$G = G_0 e^{-U^* / R (T_c - T_{\infty})} e^{-K_g / (f T_c \Delta T)} \quad (1.09)$$

ou

$$\ln G + U^* / R (T_c - T_{\infty}) = \ln G_0 - [K_g / (f T_c \Delta T)] \quad (1.10)$$

Como o PHB forma esferulitos muito bem definidos e fáceis de serem observados no momento de sua cristalização, para a investigação da cinética de cristalização em blendas contendo PHB, um dos métodos mais utilizados é a observação do crescimento de esferulitos<sup>[31,32,21]</sup> e o tratamento dos dados com o uso das expressões (1.09) e (1.10). A taxa de crescimento dos esferulitos,  $G$ , é linear para cada temperatura mas não varia linearmente com a variação de temperatura.  $U^*$  é a energia de ativação para o movimento da cadeia através da interface cristal-material fundido ( $10,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , segundo modelo Williams-Landel-Ferry (W-L-F)<sup>[33]</sup>) e  $T_{oo}$  é a temperatura hipotética abaixo da qual cessa todo o movimento de cadeia ( $T_{oo} = T_g - 51,6\text{K}$ , segundo W-L-F). O valor representado como  $f$  é o fator de correção que considera a mudança de  $\Delta H_f^0$  com a temperatura e, matematicamente,

$$f = 2T_c / (T_f^0 + T_c) \quad (1.11)$$

$T_f^0$  é a temperatura de fusão no equilíbrio, calculada pela equação de Hoffman-Weeks<sup>[34]</sup>, muitas vezes mencionada na literatura como sendo  $190^\circ\text{C}$  para o PHB<sup>[35]</sup> e  $T_c$  é a temperatura em que o crescimento do cristal é observado. É importante considerar que para blendas onde o polímero cristalizável é miscível na matriz polimérica um abaixamento da temperatura de fusão no equilíbrio é observado com a diminuição do teor do polímero cristalizável na blenda<sup>[21]</sup>. O valor de  $\Delta T$  é a diferença entre as temperaturas de cristalização e de fusão no equilíbrio, o chamado super-resfriamento.

Na equação (1.10)  $K_g$  é chamada constante de nucleação (contém contribuição da energia livre superficial das lamelas dos cristais). Quanto menor o valor de  $K_g$ , menor é a energia requerida para a formação de cristais, corrigindo-se os efeitos de super-resfriamento e de perda de mobilidade do polímero que cristaliza com a temperatura. Este parâmetro representa a energia livre necessária para formar um núcleo de tamanho crítico para desencadear a cristalização superficial. O uso de agentes nucleantes diminui o valor de  $K_g$ <sup>[36]</sup> e também a diminuição da massa molar do polímero cristalizável provoca a diminuição desta constante<sup>[3]</sup>.  $K_g$  tem sido calculada para o PHB puro por diferentes pesquisadores que encontraram valores ao redor de  $4,5 \cdot 10^5 \text{ K}^2$ <sup>[21]</sup> ou  $5,0 \cdot 10^5 \text{ K}^2$ <sup>[37]</sup>.

Na prática os parâmetros de cristalização são obtidos de um gráfico de  $1/(f T \Delta T)$  em função de  $\ln G + U^*/(R(T - T_{\infty}))$  que produz uma reta com inclinação igual a  $-K_g$  e coeficiente linear dependente de  $G_0$ .

### 1.5 - Blendas poliméricas com o PHB

Blendas poliméricas são definidas como misturas macroscopicamente homogêneas contendo dois ou mais polímeros<sup>[38]</sup>. Diversos polímeros têm sido utilizados para a preparação de blendas miscíveis com o PHB como, por exemplo, poli(álcool vinílico) 80% hidrolisado<sup>[39]</sup>, poli(ácido l-láctico) de baixa massa molar<sup>[40]</sup>, copolímero de estireno com vinil fenol<sup>[41]</sup>, poli(óxido de etileno)<sup>[42]</sup>, poli(acrilato de metila)<sup>[33]</sup>, poli(acetato de vinila)<sup>[43]</sup> e diferentes derivados de celulose. Entre os derivados de celulose investigados, alguns apresentaram miscibilidade com o PHB, como acetato propionato de celulose, acetato butirato de celulose (CAB)<sup>[37,44,45]</sup> e etil celulose<sup>[46]</sup>, enquanto outros mostraram-se imiscíveis, como acetato de hidroxil etil celulose<sup>[47]</sup>. A formação de ligações de hidrogênio entre os diferentes polímeros e o PHB, mais favoráveis que as interações formadas entre cadeias de PHB, é a condição mais apontada pelos investigadores para a formação de misturas miscíveis.

Quase todos os pesquisadores que descreveram a obtenção de blendas miscíveis de PHB com outros polímeros reportaram também a supressão total ou a diminuição de sua cristalização, associada à redução da taxa de formação dos esferulitos ou à modificação da cinética de crescimento dos cristais.

Além destes efeitos, a adição de CAB ao PHB, conforme reportado por Wang e colaboradores<sup>[45]</sup>, modificou muitas de suas propriedades mecânicas, causando o aumento da tensão e do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto. Melhoras nas propriedades de tração, como a tensão na ruptura, foram também demonstradas por Parra e colaboradores<sup>[48]</sup> em blendas do PHB com o polietilenoglicol (PEG). Estes pesquisadores também relataram que a velocidade de biodegradação enzimática aumenta na blenda com o aumento da concentração de PEG, devido ao aumento da hidrofiliabilidade das misturas.

A biodegradabilidade foi estudada também por Wang<sup>[45]</sup>, que demonstrou que blendas de PHB com CAB apresentam degradação em meios ácidos e neutros muito inferior à degradação observada em meios alcalinos. A biodegradabilidade das blendas em meio ácido, no entanto, foi bastante aumentada com a adição de CAB. A

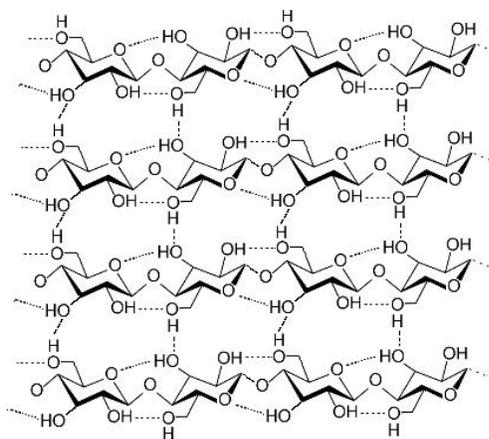
biodegradabilidade do PLLA em blendas com PHB foi reportada por Kikkawa e colaboradores<sup>[49]</sup> que demonstraram que a presença do poliéster melhora a biodegradabilidade do PLLA, mesmo sendo estas blendas imiscíveis.

Blümm e colaboradores<sup>[50]</sup> mostraram que a miscibilidade do PHB com PLLA depende da massa molar deste polímero. Segundo estes pesquisadores, o PLLA com massa molar de 1750 ( $M_n$ ) apresenta miscibilidade, enquanto um polímero de massa molar superior a 159 000 ( $M_n$ ) é imiscível com PHB.

Outra modificação das propriedades do PHB, e que foi reportada em blendas imiscíveis, foi o abaixamento do ponto de fusão do polímero, demonstrada por Innocentini-Mei e colaboradores<sup>[51]</sup> em blendas do PHB com amidos e derivados do amido. Esta modificação pode melhorar as condições para processabilidade do polímero e possibilitar o trabalho com o material em temperaturas menores, embora os investigadores tenham também reportado algumas propriedades mecânicas indesejáveis nas blendas como a diminuição da tensão na ruptura.

### 1.5.a - Celulose e derivados da celulose

A celulose é um polímero de origem vegetal constituído por unidades ligadas de  $\beta$  1-4 anidroglicopiranoses (AGP). A presença de muitas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila fazem com que haja fortes interações intra e intermoleculares entre suas cadeias. Isto torna este polímero insolúvel na maioria dos solventes orgânicos convencionais<sup>[52]</sup>. A Figura 5 traz uma representação esquemática destas interações.



**Figura 5:** Representação esquemática das interações intra e intermoleculares entre cadeias de celulose

O primeiro éster orgânico de celulose desenvolvido foi o acetato de celulose (CA), preparado durante a segunda guerra mundial para substituir o nitrato de celulose, um polímero altamente inflamável e potencialmente explosivo. Recentemente muitos derivados de celulose vem sendo introduzidos no mercado de polímeros. Além de materiais como o tradicional acetato de celulose, atualmente estão surgindo novos derivados como o acetato butirato de carboximetil celulose (CMCAB). A solubilidade destes derivados de celulose em solventes orgânicos é bastante dependente do grau de substituição dos grupos hidroxilas nas posições C2, C3 e C6 das unidades de AGP. No caso do CA, por exemplo, a presença de grupos acetila diminui as interações intra e inter cadeias permitindo uma maior interação com solventes orgânicos<sup>[53]</sup>.

O CMCAB possui propriedades únicas em relação a outros derivados de celulose, como sua compatibilidade com solventes altamente polares, inclusive com misturas contendo água<sup>[54]</sup>. Apesar de estar comercialmente disponível há alguns anos, foi pouco estudado pelos pesquisadores na área de polímeros.

As diferentes aplicações destes materiais refletem algumas de suas principais propriedades como transparência, leveza e facilidade de termomoldagem. Entre estas aplicações estão a preparação de fibras têxteis, filmes e misturas para a fabricação de utensílios como telefones, eletrodomésticos, brinquedos e acessórios de canetas sofisticadas. Os ésteres orgânicos de celulose são também usados para a fabricação de peças de automóveis como direções e partes do painel, além de armações de óculos e cabos de ferramentas. Algumas embalagens de cosméticos como maquiagens são feitas destes ésteres<sup>[55]</sup>. O triacetato de celulose foi bastante utilizado em filmes fotográficos<sup>[56]</sup>. Alguns destes ésteres podem também ser utilizados como aditivos em tintas. O CMCAB é um aditivo anti-escorrimento e redutor do tempo de secagem<sup>[54]</sup>.

A disponibilidade de derivados orgânicos da celulose é muito superior à disponibilidade do PHB. No mundo todo a produção de ésteres orgânicos de celulose em 2009 foi de cerca de 840 000 toneladas, o que representou 20% da produção de celulose mundial naquele ano. Deste montante, 670 000 toneladas foram de acetato de celulose<sup>[5]</sup>. Os preços dos ésteres orgânicos de celulose, no entanto, ainda são relativamente altos, comparáveis aos preços do PHB ou menores em até 20%.

Estes derivados, além de serem provenientes de fontes renováveis, são também biodegradáveis. Filmes preparados com acetato de celulose com grau de substituição de 2,5 requerem apenas de 10 a 12 dias para extensiva degradação em testes “in vitro”. O

acetato de celulose tem sua taxa de biodegradação aumentada com a diminuição do grau de substituição (média do número de grupos acetila por unidade de AGP). Em condições regulares no ambiente, filmes com grau de substituição de 1,7 demonstraram degradação de 70% após 27 dias em uma estação de tratamento de água, enquanto filmes de acetato de celulose com grau de substituição de 2,5 demoraram 10 semanas para atingir o mesmo grau de degradação<sup>[57]</sup>. O perfil ecológico destes produtos, no entanto, apresenta alguns desafios. De maneira geral os polímeros de celulose requerem grandes quantidades de energia para sua produção e são emitidas altas quantidades de CO<sub>2</sub>, como descrito anteriormente na Tabela 3.

### **1.5.b - Potenciais vantagens de blendas de PHB com derivados de celulose**

Blendas de PHB com derivados de celulose podem ser consideradas provenientes de fontes renováveis e também biodegradáveis. No entanto, a biodegradabilidade pode ser modificada e controlada pelas proporções entre os polímeros e pela natureza do polímero derivado de celulose, uma vez que o grau de substituição dos derivados de celulose, por exemplo, pode mudar a taxa de biodegradabilidade do polímero, conforme comentado anteriormente.

A formação de blendas miscíveis com o PHB tem o potencial de controlar a cristalização do polímero, melhorando, por consequência, algumas de suas propriedades mecânicas. A adição do PHB aos derivados de celulose contribuiria para melhorar a resistência à água e a solventes destes materiais.

Ao ser incorporado em blendas com os derivados de celulose o PHB pode diminuir os impactos ambientais destes polímeros, pois uma menor utilização dos derivados de celulose resulta em menor demanda de energia e de emissões de CO<sub>2</sub> para a blenda resultante.

## **1.6 - Miscibilidade entre polímeros**

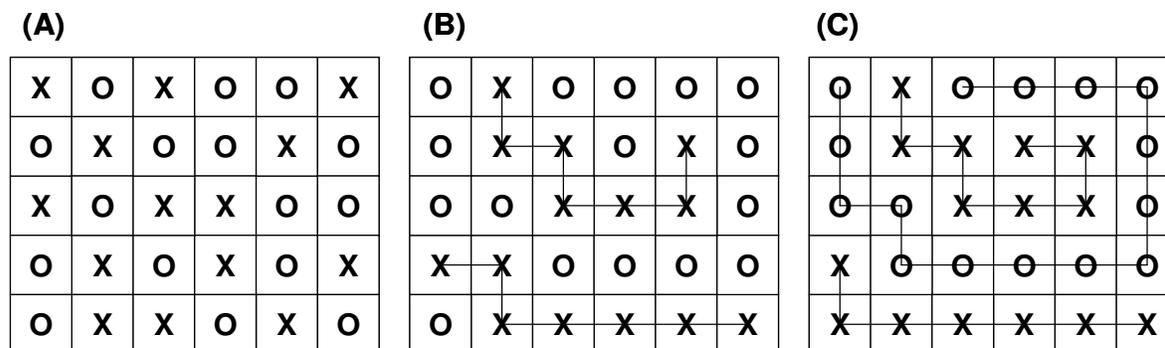
Segundo a definição mencionada por Robeson<sup>[19]</sup>, miscibilidade é caracterizada quando a mistura de dois polímeros resulta em um material que apresenta propriedades de fase única. Ainda segundo este autor, a miscibilidade é considerada parcial se na mistura há separação de fases, mas em cada fase rica em um distinto polímero há

quantidade suficiente do outro polímero para alterar as propriedades iniciais do polímero puro (por exemplo, a temperatura de transição vítrea). Quando os polímeros não são miscíveis, também é possível a busca da compatibilização entre as fases. Compatibilização é um termo geralmente utilizado para referir-se a propriedades das misturas. O grau de compatibilização está relacionado com o nível de adesão entre as fases e consequente habilidade de transmitir estresse mecânico através da interface entre elas.

Miscibilidade é estabelecida por relações termodinâmicas e é possível determiná-las partindo-se de estudos relativos às soluções ideais, segundo mencionado por Olabisi e colaboradores<sup>[58]</sup>. Estas soluções são muito raras na prática e somente são possíveis para sistemas com moléculas pequenas, mas servem de base para a compreensão de sistemas mais complexos. Elas obedecem, naturalmente, a relação:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (1.12)$$

No caso das soluções ideais, por definição,  $\Delta H^M = 0$ , a estabilidade do sistema é governada unicamente pela entropia e estas soluções são sempre termodinamicamente estáveis. Nas caso das interações polímero-solvente, há necessidade de um ajuste importante no cálculo da entropia do sistema. Isto porque há muitas restrições para o arranjo entre as moléculas devido à natureza do polímero. Estas restrições são indicadas esquematicamente na Figura 6, que mostra as possibilidades de arranjos entre solventes (moléculas pequenas), solventes com polímeros e polímeros entre si.



**Figura 6:** Grades em duas dimensões mostrando possibilidades de arranjos em sistemas solvente-solvente (A), solvente-polímero (B) e polímero-polímero (C)

Considerando que nas misturas solvente-polímero cada segmento de polímero tem ao menos dois sítios adjacentes ocupados por outros segmentos do próprio polímero, a expressão de Flory-Huggins foi proposta para o cálculo da entropia de misturas de polímeros com solventes:

$$\Delta S^M = -k (N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad (1.13)$$

A expressão (1.13) utiliza as frações molares  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  dos componentes 1 (solvente) e 2 (polímero), respectivamente e  $k$  é a constante de Boltzman.

Ainda segundo Olabisi<sup>[58]</sup>, para o cálculo da entalpia uma modificação semelhante é necessária e considera as interações entre segmentos do polímero. Cada segmento do polímero ocupa um espaço  $N_2$  na grade. Este espaço é corrigido pela razão de volumes entre o segmento do polímero e o solvente  $V_2 / V_1$  e a expressão para a entalpia assume a seguinte forma:

$$\Delta H^M = (N_1 + N_2 V_2 / V_1) z w \Phi_1 \Phi_2 \quad (1.14)$$

onde  $w$  é um componente entálpico relacionado às energias de interações entre os polímeros e  $z$  o número de coordenação dos segmentos que, para polímeros em solução, é reduzido em duas unidades, pois cada segmento está igualmente ligado a outros dois no polímero. A variação da energia livre de Gibbs para o sistema é assim descrita:

$$\Delta G^M = k T (N_1 + N_2 V_2 / V_1) [ \Phi_1 \ln \Phi_1 + \Phi_2 (V_2 / V_1) \ln \Phi_2 + z w \Phi_1 \Phi_2 / k T ] \quad (1.15)$$

ou, expressa com base no volume  $V$  ( $V = V_1 + V_2$ ):

$$\Delta G^M / V = k T [ (\Phi_1 / V_1) \ln \Phi_1 + (\Phi_2 / V_2) \ln \Phi_2 + z w \Phi_1 \Phi_2 / V_1 k T ] \quad (1.16)$$

onde o termo  $z w / k T$  é frequentemente mencionado como  $\chi$ , o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Finalmente, o sistema polímero-polímero pode ser descrito por uma modificação adicional no fator entálpico e as interações são consideradas entre segmentos dos polímeros. O volume dos segmentos é dado por  $V_s$  e é considerado na expressão da entalpia da seguinte maneira:

$$\Delta H^M = (V_1 + V_2) z w \Phi_1 \Phi_2 / V_s \quad (1.17)$$

A variação da energia livre de Gibbs para uma mistura de polímeros é dada então por:

$$\Delta G^M / V = k T [ (\Phi_1 / V_1) \ln \Phi_1 + (\Phi_2 / V_2) \ln \Phi_2 ] + z w \Phi_1 \Phi_2 / V_s \quad (1.18)$$

Observa-se que a magnitude do componente entrópico é extremamente diminuta porque  $V_1$  e  $V_2$  assumem valores muito altos. O componente entálpico tem, por sua vez, um aumento pois  $V_s$  tende a ser menor quanto maior a interação, ao contrário de  $w$ , que tende a aumentar. Este efeito explica porque, nas misturas entre polímeros, as interações moleculares favoráveis entre eles são fundamentais para alcançar a miscibilidade. Entre as principais forças moleculares de atração entre polímeros é possível destacar as interações ácido-base, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e outras.

Ainda na expressão da variação da energia livre de Gibbs para as misturas de polímeros é possível verificar que a temperatura possui efeito multiplicativo apenas para o componente entrópico. Por isso é observado que a temperatura apresenta efeitos importantes no comportamento dos polímeros nas misturas somente quando ela é capaz de influenciar as interações moleculares como as ligações de hidrogênio.

Ao contrário da solubilidade para misturas de solventes e em misturas polímero-solvente, o critério da variação negativa da energia livre de Gibbs não é uma condição suficiente para prever se um sistema polímero-polímero será totalmente miscível. São conhecidas várias misturas frequentemente instáveis mesmo com  $\Delta G^M$  negativo. A miscibilidade termodinâmica é governada pela dependência da energia livre de Gibbs com a composição do sistema e com a temperatura.

No início dos anos 40 os pesquisadores Flory e Huggins descreveram, de maneira independente, a teoria para modelar a energia livre de misturas binárias de polímeros. Ela permite descrever a dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura e com a composição das misturas.

É possível re-escrever a equação (1.15) em bases molares como:

$$\Delta G^M / V = R T [ (\Phi_1 / v_1) \ln \Phi_1 + (\Phi_2 / v_2) \ln \Phi_2 ] + R T \Phi_1 \Phi_2 \chi_{12} / v_r \quad (1.19)$$

onde R é a constante dos gases,  $v_1$  e  $v_2$  os volumes molares dos componentes 1 e 2 e  $v_r$  a raiz quadrada do produto dos volumes molares. Foi introduzido na equação o parâmetro de interação de Flory-Huggins, previamente apresentado.

Conforme comentado anteriormente, a miscibilidade é governada pela dependência de  $\Delta G^M$  com a composição expressa por:

$$(\delta^2 \Delta G^M / \delta \Phi^2)_{T,P} > 0 \quad (1.20)$$

e o valor crítico para atingir a miscibilidade é:

$$(\delta^2 \Delta G^M / \delta \Phi^2)_{T,P} = 0 \quad (1.21)$$

que ao ser aplicado à equação (1.19) nos fornece os limites de miscibilidade do sistema, ou a chamada curva espinodal

$$B_{12, cr} / R T_{cr} = \frac{1}{2} [1 / v_1^{1/2} + 1 / v_2^{1/2}]^2 \quad (1.22)$$

onde  $B_{12} = \chi_{12} R T / v_r$ , e a região de miscibilidade é definida como

$$B_{12} / R T_{cr} < \frac{1}{2} [1 / v_1^{1/2} + 1 / v_2^{1/2}]^2 \quad (1.23)$$

A curva espinodal é o limite a partir do qual um processo cinético de separação de fases ocorre a partir de pequenas variações na composição do sistema, levando a uma segregação espontânea e contínua, resultando na separação de fases. Este processo é chamado decomposição espinodal.

Os limites que traduzem a separação entre a região de uma única fase e a região de duas fases, nos sistemas binários, podem ser calculados através da observação das variações dos potenciais químicos dos componentes nas diferentes fases. Os limites são:

$$\Delta\mu_1^a = \Delta\mu_1^b \quad \text{e} \quad \Delta\mu_2^a = \Delta\mu_2^b \quad (1.24)$$

O potencial químico é definido como a taxa de mudança da energia de Gibbs do sistema em função da variação do número de moles do componente. As curvas que descrevem os limites determinados pelas variações dos potenciais químicos são chamadas curvas binodais e representam os limites críticos superiores e inferiores de temperatura da mistura. Cada curva binodal encontra-se com a curva espinodal em um ponto chamado ponto crítico e que pode ser calculado como:

$$(\delta^3 \Delta G^M / \delta \Phi^3)_{T,P} = 0 \quad (1.25)$$

Aplicando-se esta operação na expressão (1.19) obtém-se:

$$\Phi_{cr} = v_1^{1/2} / (v_1^{1/2} + v_2^{1/2}) \quad (1.26)$$

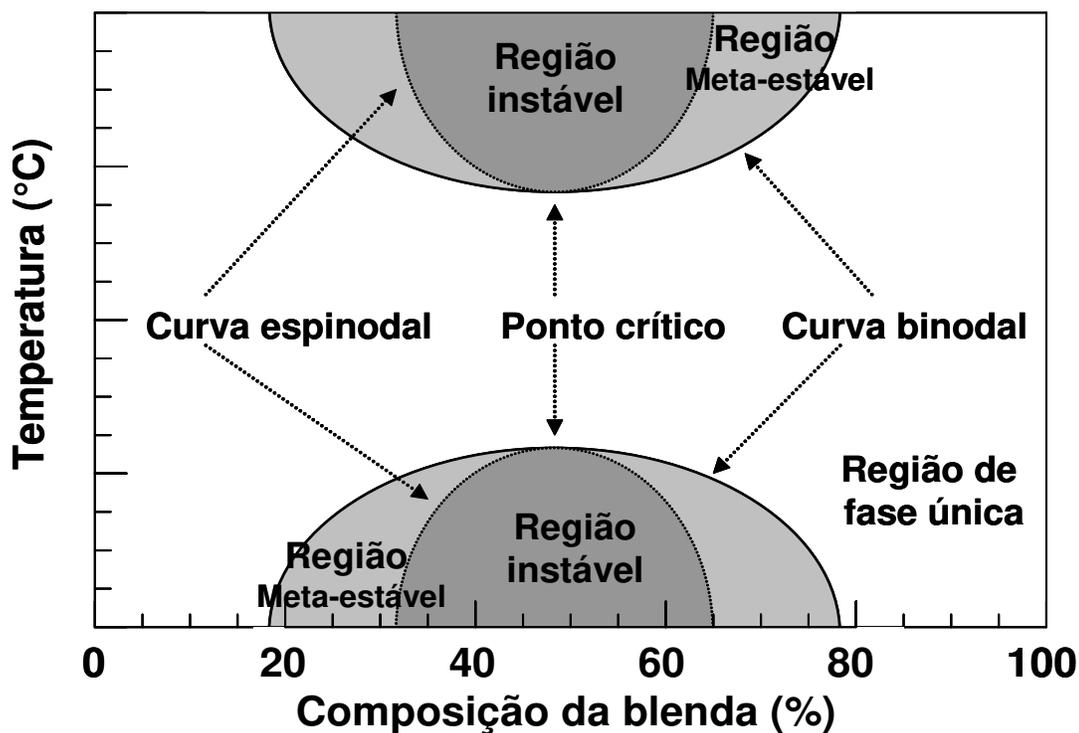
A aplicação destas diferentes expressões para cada sistema binário permite a construção de diagramas de fases, mostrando as regiões de miscibilidade e imiscibilidade de polímeros em função da temperatura e composição das blendas, como esquematizado na Figura 7.

Mais recentemente pesquisadores têm usado o cálculo do parâmetro de interação de Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ ) para predizer ou evidenciar a miscibilidade entre os polímeros, considerando que ele é uma representação do fator entálpico, que é preponderante como fator de estabilidade termodinâmica de blendas de polímeros. O parâmetro de Flory-Huggins pode ser calculado por diferentes métodos, incluindo-se modelagem molecular<sup>[59,60]</sup> e o abaixamento do ponto de fusão no equilíbrio com o uso da equação de Nishi e Wang<sup>[21]</sup> descrita abaixo:

$$(1 / T_{fb}^0) - (1 / T_f^0) = (-R v_2 / \Delta H_f^0 v_1) [\chi_{12} (1 - \Phi_2)^2] \quad (1.27)$$

onde  $T_{fb}^0$  e  $T_f^0$  são os pontos de fusão no equilíbrio para a blenda e para o polímero puro respectivamente e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão do polímero no equilíbrio. Um resultado

menor que zero para o cálculo do parâmetro de Flory-Huggins é uma forte evidência da miscibilidade entre os polímeros.



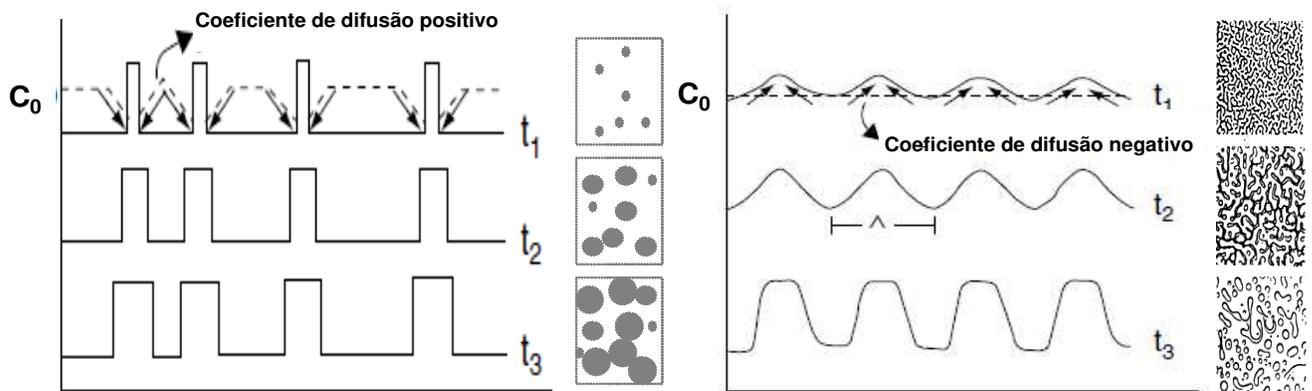
**Figura 7:** Diagrama de fases para miscibilidade entre polímeros

No diagrama de fases da Figura 7 é possível verificar as regiões de instabilidade, a região de separação de fases e a região meta-estável. São dois os mecanismos pelos quais a separação de fases se processa: a nucleação seguida de crescimento e a decomposição espinodal<sup>[58]</sup>.

As regiões meta-estáveis apenas permitem a segregação por nucleação e crescimento de fases, enquanto nas regiões de instabilidade a segregação pode se dar também pela decomposição espinodal. A Figura 8 apresenta de maneira esquemática a evolução de ambos os mecanismos com o tempo.

No fenômeno da nucleação seguida de crescimento há a necessidade da formação de um núcleo que irá desencadear o processo de crescimento. Este núcleo difere de um

grupo de moléculas de igual número na vizinhança, porque possui uma energia superficial capaz de induzir a organização de uma fase ao seu redor. Uma vez formado o núcleo, a fase que se desenvolve já possui a concentração da nova fase, diferente da concentração inicial de polímeros ( $C_0$ ) na fase de mistura. Durante o crescimento da nova fase ao redor do núcleo há um coeficiente de difusão positivo em direção ao núcleo.



**Figura 8:** Diferentes mecanismos de separação de fases e morfologia: à esquerda a nucleação seguida de crescimento e à direita a decomposição espinodal

A decomposição espinodal é um processo de separação de fases que não se origina a partir de um núcleo, mas sim a partir de flutuações na composição inicial da fase mãe. Na região de instabilidade estas flutuações tendem a tornar-se de amplitude cada vez maior afastando-se da composição original ( $C_0$ ) até que novas fases, com composições que podem atingir as composições dos componentes originais, são formadas. Neste processo, a energia livre necessária para a separação de fases é dada pela variação de potencial químico entre a mistura inicial e as diferentes fases.



## **2. Objetivos**



Os principais objetivos deste estudo foram:

- i. A investigação sobre a miscibilidade das blendas do PHB com os derivados de celulose CA, CAB e CMCAB.
- ii. A avaliação da influência de diferentes técnicas de preparação destas misturas, entre elas a de *solvent casting*, precipitação em solvente e formação de gel de PHB.
- iii. A observação do efeito da massa molar do PHB no comportamento térmico e morfológico das blendas.
- iv. A investigação sobre a cinética de cristalização do PHB nas blendas e as influências da massa molar e das técnicas de preparação na cristalização.



### **3. Parte Experimental**



### 3.1 – Materiais utilizados

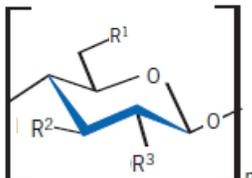
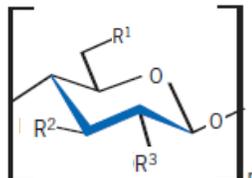
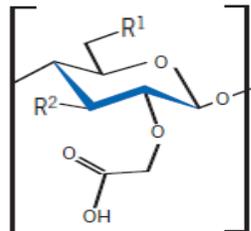
O PHB estudado foi adquirido da empresa alemã Biomer. Para sua purificação o PHB cristalino (pó branco) foi solubilizado em clorofórmio, precipitado em etanol e depois seco. Este PHB apresentou, por cromatografia de permeação em gel (GPC), uma massa molar média ponderal ( $\overline{M}_w$ ) de 133 000 g mol<sup>-1</sup> e polidispersividade ao redor de 1,75.

As principais características dos derivados de celulose utilizados estão descritas na Tabela 4. Elas foram extraídas das literaturas técnicas dos materiais e de informações do fornecedor.

Os solventes orgânicos utilizados para a solubilização do PHB foram: clorofórmio, acetona (dimetil cetona) e DMF (dimetil formamida), todos fornecidos pela Synth ou Merck. Os álcoois isopropílico e etílico da Synth foram utilizados para a precipitação dos polímeros. Outros solventes utilizados foram o clorofórmio, fornecido pela Synth, e DMF de grau cromatográfico, fornecido pela Merck, assim como o brometo de lítio.

Para as reações de alcoólise, o etilenoglicol e a glicerina foram fornecidos pela Synth. O ácido para-tolueno sulfônico, utilizado como catalisador, foi adquirido da Merck e o nitreto de boro, usado como referência para a observação do fenômeno da nucleação no PHB, foi fornecido pela Lipo Chemicals.

**Tabela 4:** Características dos diferentes derivados de celulose utilizados nas preparações de blendas com o PHB

	<b>Acetato de Celulose (CA)</b>	<b>Acetato Butirato de Celulose (CAB)</b>	<b>Acetato Butirato de Carboximetil Celulose (CMCAB)</b>
<b>Fornecidos por</b>	Aldrich	Aldrich	Eastman
<b>Conteúdo de grupos acetila (% em massa)</b>	39,8	13,5	6,0
<b>Conteúdo de grupos butirila (% em massa)</b>	0,0	37,0	37,0
<b>Conteúdo de grupos hidroxila (% em massa)</b>	3,5	1,8	3,0
<b>Massa molar média em massa (<math>\bar{M}_w</math>, g mol<sup>-1</sup>)</b>	30 000	70 000	20 000
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	230-250	195-205	145-160
<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	180	141	135
<b>Estruturas químicas</b>	 <p>R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> podem ser grupos acetila ou OH</p>	 <p>R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> podem ser grupos acetila, butirila ou OH</p>	 <p>R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> podem ser grupos acetila, butirila ou OH</p>
<b>Observações</b>	<i>Equivalente ao CA-398-3 (Eastman) (média de 3 grupos hidroxila para cada 4 unidades de anidroglucopiranoose)</i>	<i>Equivalente ao CAB-381-20 (Eastman) (média de 1 grupo hidroxila para cada 4 unidades de anidroglucopiranoose)</i>	

## 3.2 – Degradação controlada do PHB por alcoólises com glicerol ou etilenoglicol

No procedimento de obtenção de PHB com diferentes massas molares foi utilizada a metodologia de alcoólise descrita por Spitalsky e colaboradores<sup>[61]</sup>. O polímero foi primeiro solubilizado em clorofórmio sob agitação. Foram adicionadas soluções dos glicóis a 1% em clorofórmio e em quantidades 10 vezes maiores que a estequiométrica, juntamente com cerca de 2% de catalisador, em relação à quantidade de polímero. Foi utilizado o ácido para-tolueno sulfônico como catalisador, que foi adicionado à solução do polímero em ebulição. As soluções foram deixadas reagir segundo tempos de reação predeterminados de 15 a 180 minutos.

Para a avaliação da massa molar do polímero obtido, o mesmo foi primeiro dissolvido em  $\text{CHCl}_3$  (5%) a  $90^\circ\text{C}$ . Uma alíquota de 5 mL foi depois diluída em DMF, para obter concentração de 1% do polímero. A solução final (na mistura  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  2/8) foi injetada no cromatógrafo de permeação em gel. Os polímeros foram posteriormente caracterizados também por DSC e difração de raios X.

## 3.3 – Metodologias utilizadas para a formação das blendas

A metodologia inicialmente utilizada para a preparação de todas as blendas foi a de *solvent casting*, também chamada de evaporação de solvente, onde as misturas de polímeros foram preparadas a partir de suas soluções em clorofórmio e depois combinadas nas proporções adequadas. As soluções obtidas foram colocadas para secar em um forno a  $50^\circ\text{C}$ , sem vácuo, até completa volatilização do solvente. Este método foi particularmente eficiente para a preparação das blendas PHB/CAB e estas foram preparadas nas proporções 10/90, 25/75, 50/50, 75/25 e 90/10.

As blendas de PHB com CA e CMCAB não produziram filmes homogêneos quando preparadas por *solvent casting* e assim foram utilizadas duas outras metodologias: i) metodologia de precipitação em não-solvente combinada com prensagem a quente, denominada aqui como precipitação/termomoldagem e ii) metodologia de gelificação do PHB seguida por secagem do gel, denominada como gelificação/secagem.

Na metodologia de precipitação em não-solvente (precipitação/termomoldagem), os polímeros foram solubilizados em clorofórmio e depois misturados nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 (m/m) com os derivados de celulose, e as soluções resultantes foram então precipitadas em álcool isopropílico (usado para blendas com CMCAB) ou álcool etílico (usado para blendas com CA). Os precipitados foram secos à temperatura de 50°C até completa evaporação do solvente e, em seguida, submetidos à termomoldagem em uma prensa a 190°C por 2 minutos e 10MPa de pressão (aproximadamente 100kg cm<sup>-2</sup>).

A metodologia de formação de gel (gelificação/secagem) pode ser considerada uma variação da técnica de *solvent casting*, onde a formação de gel do PHB é provocada pela adição de um solvente capaz de promover o fenômeno da gelificação. Nesta técnica, o PHB foi solubilizado em clorofórmio a 5% (m/m) e os derivados de celulose (CMCAB ou CA) solubilizados em acetona a 2,5% (m/m). Os materiais foram misturados na proporção clorofórmio/acetona final de 2/8 e nas proporções PHB/derivados de celulose de 25/75, 50/50 e 75/25 (m/m), para as diferentes blendas. A gelificação do sistema ocorreu à temperatura ambiente, de 1 a 3 minutos após a mistura das soluções. O gel obtido foi seco à temperatura ambiente até completa evaporação dos solventes. Os mesmos métodos utilizados nas preparações das blendas foram também utilizados para as preparações de amostras dos polímeros puros.

### **3.4 – Caracterização**

As técnicas de caracterização estão descritas em seus termos gerais e detalhes adicionais serão mencionados, para os diferentes materiais e blendas, nas apresentações dos resultados e suas discussões.

#### *Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

Para as análises de DSC o equipamento utilizado foi o DSC-2910 da TA Instruments de acordo com o seguinte procedimento: aquecimento de 30°C até 195°C a 20°C/min, seguido de resfriamento até -50°C a 20°C/min e isoterma em -50°C por 5 min. Finalmente um aquecimento até 200°C a 20°C/min, feitos em atmosfera inerte.

### *Microscopia óptica de luz polarizada (POM) e cinética de cristalização*

A microscopia óptica com luz polarizada (POM) foi conduzida em um microscópio óptico Nikon ECLIPSE 80i em conjunto com a câmera Nikon Digital Sight DS-Fi1. Para os estudos de cinética de cristalização foi utilizado um acessório controlador de temperatura Linkam CSS450 operado pelo software LinkSys<sup>(TM)</sup> 32. As amostras foram aquecidas até 195°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas até a temperatura de cristalização a uma taxa de resfriamento de 20°C/min. As temperaturas de cristalização utilizadas para a observação do crescimento dos esferulitos foram selecionadas por estarem ao redor da temperatura de cristalização observada nas blendas e no PHB puro, com intervalos de 5°C a 10°C entre elas. O software utilizado para a captura de imagens e tratamento dos dados foi o NIS Elements<sup>(TM)</sup> da Nikon. Os dados obtidos das imagens foram as médias dos raios dos esferulitos tomados a intervalos regulares de tempo durante a cristalização.

### *Microscopia eletrônica de varredura (FESEM)*

A análise morfológica da superfície de fratura dos materiais obtidos foi realizada nos microscópios eletrônicos de varredura JEOL JSM 6340F e JEOL JSM-6360LV, operando a 3 e 10 kV, respectivamente. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e suas superfícies foram recobertas com carbono e ouro em um metalizador BAL-TEC MD 020.

### *Cromatografia de permeação em gel (GPC)*

Para a determinação da massa molar do PHB foi utilizado o cromatógrafo de permeação em gel Waters 510 com detector Diferencial Refractometer Waters 410. As colunas utilizadas foram de styragel modelo HT. As amostras foram injetadas em volumes de 200 µL à temperatura de 85°C, sempre em solução de LiBr 0,05M em DMF como eluente. A velocidade de fluxo do eluente foi de 1 mL/min. A calibração foi feita usando poli(óxido de etileno) como padrão.

### *Difração de raios X (DRX)*

Nas análises de DRX , foram feitas varreduras de  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , no equipamento Shimadzu modelo XD3A, utilizando-se tubo de raios X com alvo de Cu(K $\alpha$ ). A fonte de raios X possuía 40 kV de potência e corrente de 100 mA.

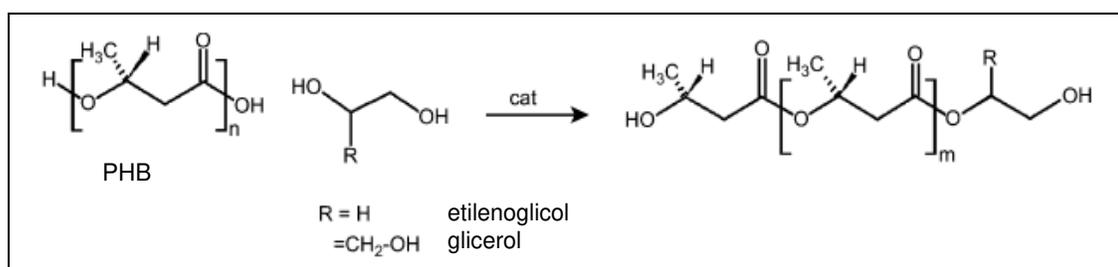
## **4. Resultados e discussão**



## 4.1 – Caracterização dos polímeros de PHB

### 4.1.a – Obtenção de polímeros de PHB com diferentes massas molares

A degradação controlada do PHB para a obtenção de cadeias de menor massa molar foi objeto de estudo de diferentes pesquisadores. Alguns deles têm obtido sucesso no controle da massa molar do PHB com o uso de degradação térmica<sup>[62]</sup> ou por meio de reações químicas, entre elas a alcoólise. Spitalsky e colaboradores<sup>[61]</sup> realizaram a alcoólise, catalisada com ácido para-tolueno sulfônico, de cadeias do PHB com o uso de etilenoglicol ou glicerol. A reação de alcoólise é ilustrada na Figura 9.



**Figura 9:** Reação de alcoólise do PHB com o uso de etilenoglicol ou glicerol

Este procedimento foi utilizado em nossos estudos e, assim, foram obtidos polímeros de PHB de massas molares menores que a do PHB original. A Tabela 5 mostra algumas das amostras obtidas pela aplicação desta metodologia e os principais parâmetros obtidos por GPC.

**Tabela 5:** Amostras obtidas pela metodologia descrita por Spitalsky e colaboradores e resultados das análises de GPC

Condições da alcoólise	$\bar{M}_w$ ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )	Polidispersividade
PHB original (sem reação)	133	1,75
Glicerol, 30 min	71	1,38
Etilenoglicol, 60 min	48	1,18
Glicerol, 180 min	12	1,15*

\* = valor estimado (a retenção estava próximo ao limite de calibração da coluna)

Os resultados mostram a eficiência do método de degradação controlada do PHB por alcoólise. As curvas obtidas por GPC apresentaram-se com formato de distribuição sinoidal com leve área residual em tempos de retenção maiores. Uma característica importante verificada nos experimentos e que foi anteriormente relatada também por Spitalsky e colaboradores<sup>[61]</sup> é a redução gradativa da polidispersividade do polímero com a diminuição da massa molar. A polidispersividade encontrada inicialmente em nossos estudos é bastante similar à polidispersividade esperada para o PHB, que é mencionada por pesquisadores como sendo em torno de 2<sup>[63]</sup>. A polidispersividade é uma medida da uniformidade de tamanhos e massas molares entre as cadeias e quanto mais próximo de 1 o seu valor, mais uniforme é a distribuição de cadeias de polímeros em termos de massas molares. O valor de 2,4 foi encontrado por Spitalsky<sup>[61]</sup> para a polidispersividade do PHB original, enquanto Nascimento<sup>[64]</sup> e colaboradores encontraram valores próximos a 1,9 .

Considerando os resultados obtidos, as amostras selecionadas para a preparação de blendas foram as obtidas por alcoólise com etilenoglicol durante 60 minutos, chamada de PHB 48K ( $\overline{M}_w = 48\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ) e a obtida por alcoólise com glicerol após 180 minutos, chamada de PHB 12K ( $\overline{M}_w = 12\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ). A amostra de PHB original é chamada neste estudo de PHB ou de PHB 133K ( $\overline{M}_w = 133\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ).

#### **4.1.b – Caracterização dos polímeros com diferentes massas molares**

##### *Resultados de DSC para PHB de diferentes massas molares*

Os principais resultados e eventos térmicos obtidos para o PHB original e polímeros de PHB com diferentes massas molares estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 10. As curvas de DSC apresentam o perfil típico do PHB com um pronunciado pico exotérmico de cristalização, que ocorre já no resfriamento, e um igualmente pronunciado pico endotérmico de fusão registrado no segundo aquecimento.

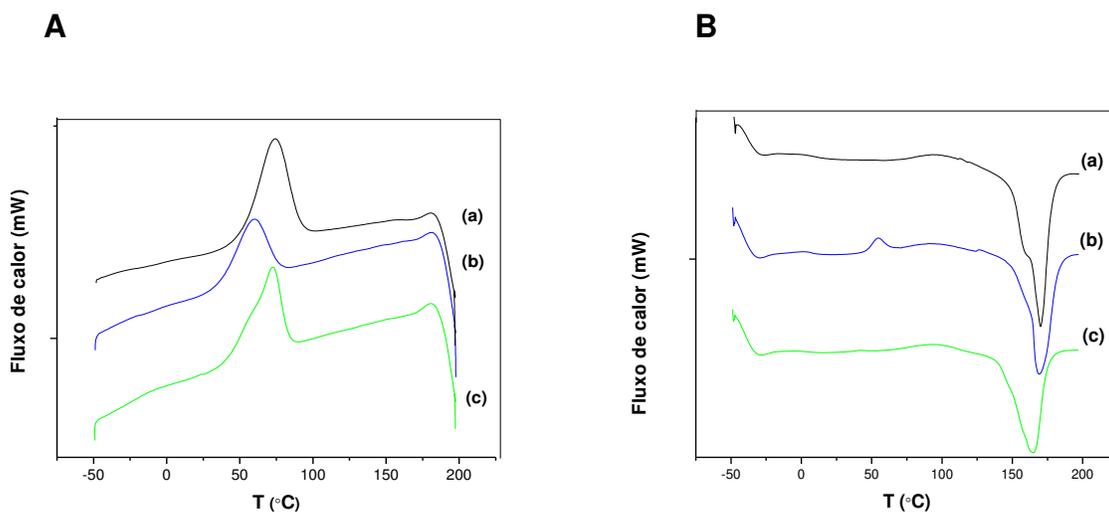
A presença de um pico de distribuição bimodal na fusão do PHB também é bastante característico deste polímero. Este perfil pode ser observado com maior ou menor intensidade no segundo aquecimento e demonstra a presença de duas populações de cristais com diferentes distribuições de tamanhos e defeitos. O pico de maior temperatura

(maior população) é geralmente atribuído à fusão dos cristais formados nas condições mais favoráveis<sup>[26]</sup>. O pico menor é referente à fusão de cristais que não se formaram com a mesma perfeição e de menor tamanho em relação aos de maior população. Na Tabela 6, bem como em todas as outras tabelas onde o pico de fusão é reportado para o PHB puro ou em blendas, apenas a temperatura do pico de maior intensidade é mencionada.

**Tabela 6:** Temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_{cr-R}$ ) e Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{crist}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB com diferentes massas molares. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem

Material	$T_{cr-R}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_{crist}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
PHB 133K	73	11	NO	170	94	62%
PHB 48K	58	5	54	169	82	54%
PHB 12K	72	4	NO	165	80	53%

NO = não observado



**Figura 10:** Curvas de DSC para: (a) PHB 133K, (b) PHB 48K e (c) PHB 12K, no resfriamento (A) e aquecimento (B)

Comparando-se os polímeros de diferentes massas molares, os resultados mostram que o PHB 48K apresenta um pequeno pico de cristalização no aquecimento, em temperatura ao redor de 54°C. Esta cristalização é a continuação de um processo de cristalização incompleto que ocorreu durante o resfriamento.

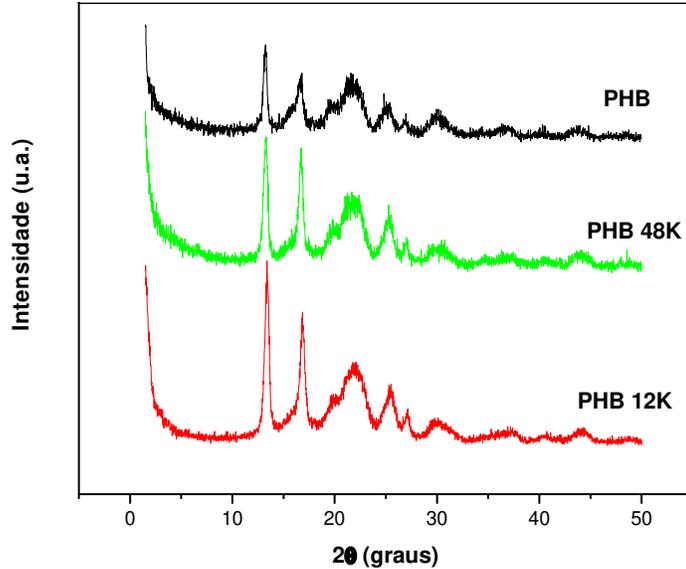
Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam uma tendência na redução da temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, entalpia de fusão e, conseqüentemente, do grau de cristalinidade com a redução da massa molar do PHB.

Polímeros com menor massa molar tendem a apresentar menor  $T_g$ , menor temperatura de fusão e menor entalpia de fusão. Isto é esperado para polímeros como polietilenos e alguns poliésteres. Pesquisadores como Hintermeyer e colaboradores<sup>[65]</sup>, bem como Agapov e colaboradores<sup>[66]</sup>, têm atribuído a diminuição da  $T_g$  com o decréscimo da massa molar a fatores como distâncias entre pontos de entrelaçamento, comprimento de empacotamento entre polímeros, defeitos e espessura efetiva de lamelas, além do conhecido efeito de aumento do volume livre devido ao aumento relativo de grupos terminais da cadeia.

#### *Resultados de DRX para PHB com diferentes massas molares*

Os principais resultados para o PHB nas análises de DRX estão mostrados nos difratogramas da Figura 11. É possível observar as difrações típicas do PHB em  $2\theta$  aproximadamente 13,5°, registrando o espaçamento interplanar associado a (020), 17° , associado a (110), 22° para (111), 25° para (031), 27° para (040) e 30° para o espaçamento (002)<sup>[67]</sup>.

Nos resultados apresentados na Figura 11 constata-se que não há diferenças importantes na estrutura cristalina do PHB original, quando comparado aos outros polímeros de PHB de massas molares menores, conforme evidenciado pelos difratogramas.



**Figura 11:** Difractogramas para o PHB com diferentes massas molares

#### 4.1.c – Cinética de cristalização do PHB

##### *Cinética de cristalização do PHB puro e com adição de agente nucleante*

Os parâmetros obtidos para a cinética de cristalização do PHB puro e com a adição de um agente nucleante, o nitreto de boro (BN), foram calculados a partir da Figura 12 e estão apresentados na Tabela 7.

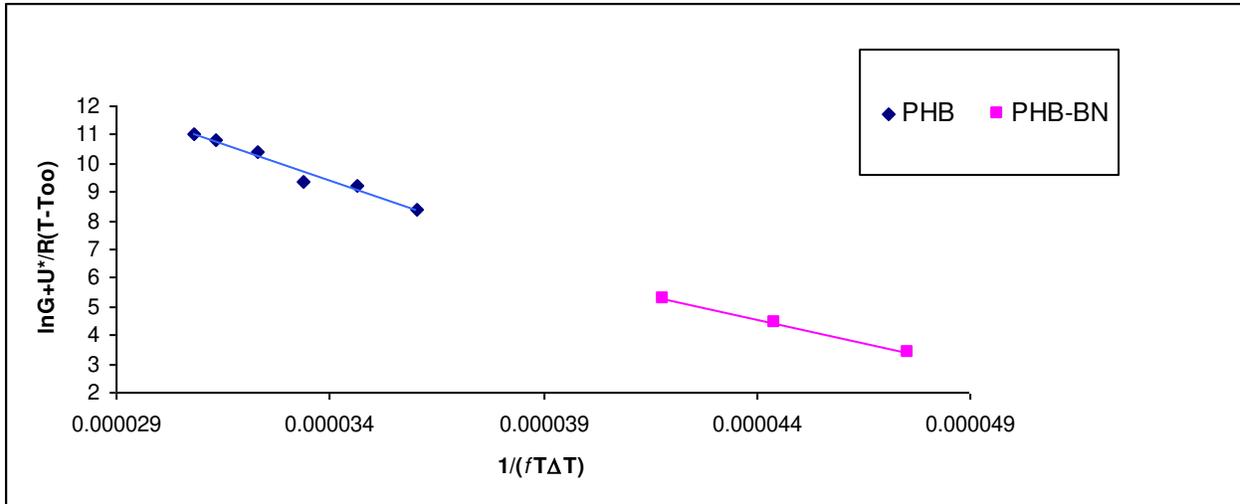
Conforme mencionado na apresentação das equações propostas por Lauritzen-Hoffman para o estudo da cinética de cristalização baseada no crescimento dos esferulitos (equação 1.10), os valores de  $K_g$  são obtidos das inclinações das retas obtidas no gráfico da Figura 12. Para o cálculo de outros parâmetros, a equação (4.01) foi utilizada.

$$K_g = m b_0 \sigma \sigma_e T_f^0 / k \Delta H_f^0 \quad (4.01)$$

Nesta equação o valor de  $m$  é uma constante referente ao regime de cristalização e é igual a 4 para regimes I e III e 2 para o regime II. Neste caso, foi utilizado 4, pois é assumido que nestas condições o PHB cristaliza sob regime III, tendo como característica uma alta taxa de formação de núcleos<sup>[68]</sup>. O parâmetro  $b_0$  é a distância entre dois planos

adjacentes dobrados ( $5,8 \times 10^{-10}$  m, conforme reportado para o PHB<sup>[69]</sup>) e  $k$  é a constante de Boltzman. A entalpia de fusão no equilíbrio,  $\Delta H_f^0$ , conforme mencionada na literatura, é  $1,85 \times 10^8$  J m<sup>3</sup> <sup>[70]</sup> para o PHB. Os parâmetros  $\sigma$  e  $\sigma_e$  são respectivamente as energias livres superficial total e de dobra, sendo que  $\sigma$  pode ser calculado pela expressão (4.02).

$$\sigma = \alpha \Delta H_f^0 (a_0 b_0)^{1/2} \quad (4.02)$$



**Figura 12:** Aplicação da equação de Lauritzen-Hoffman para a cinética de cristalização do PHB 133K e PHB 133K aditivado com nitreto de boro

O valor representado como  $\alpha$  é uma constante determinada empiricamente (0,25 para poliésteres de alta temperatura de fusão<sup>[71]</sup>) e o componente  $(a_0 b_0)^{1/2}$  representa a área de uma cadeia cristalina de PHB ( $a_0$  é a largura de uma haste de lamelas e é igual a  $6,6 \times 10^{-10}$  m para o PHB<sup>[68]</sup>). O valor de  $\sigma$  é estimado ser  $28,62$  erg cm<sup>-2</sup> <sup>[72]</sup>.

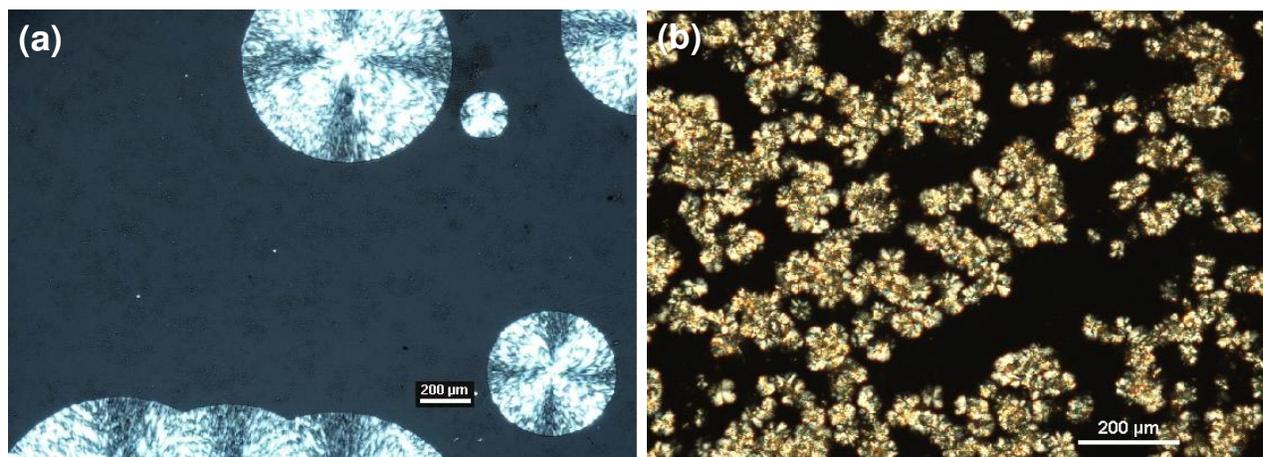
Para o cálculo de “q”, um parâmetro ligado à rigidez da cadeia, é usada a expressão descrita na equação (4.03). Este representa o trabalho necessário para a dobra de uma cadeia de PHB na formação das lamelas<sup>[73]</sup>.

$$q = 2 a_0 b_0 \sigma_e \quad (4.03)$$

**Tabela 7:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB puro e na presença de 1% de BN

Material	$K_g$ (III, $10^5 K^2$ )	$\sigma_e$ (erg $cm^{-2}$ )	$q$ (kcal $mol^{-1}$ )
PHB 133K	5,1	42,4	4,7
PHB com 1% de nitreto de boro	3,3	27,6	3,0

A constante  $K_g$  encontrada aqui para o PHB, bem como a energia superficial de dobra calculada, é semelhante aos resultados encontrados por outros pesquisadores. É também evidente o decréscimo do  $K_g$  com a adição do agente nucleante. Como é conhecido, o BN é agente de nucleação para o PHB, embora não seja facilmente encontrado na literatura um valor de  $K_g$  para este nucleante, possivelmente devido à dificuldade em acompanhar o crescimento dos esferulitos nesta situação. De acordo com o critério de Beck <sup>[26]</sup>, um agente nucleante eficiente deveria diminuir a energia de dobra superficial. Usualmente, o agente nucleante fornece uma superfície que reduz a energia livre de barreira para a nucleação primária e, assim, a densidade de nucleação é aumentada. Ao microscópio óptico, o fenômeno da nucleação é bastante evidente. As fotos apresentadas na Figura 13 mostram uma densidade maior de núcleos do material com agente nucleante. Nela é possível ver os cristais típicos de PHB. Os esferulitos de PHB puro mostram, sob luz polarizada, o característico padrão birrefringente de Cruz de Malta e também as bandas de extinção concêntricas<sup>[74]</sup>.



**Figura 13:** Cristais de PHB puro (a) e com adição de 1% de nitreto de boro como agente nucleante (b)

## *Cinética de cristalização do PHB com diferentes massas molares*

Quando foi estudado o efeito da massa molar na cinética de cristalização por crescimento de esferulitos do PHB, observou-se a diminuição da constante de nucleação com a diminuição da massa molar do polímero, evidenciando a diminuição da energia necessária para a formação de cristais (como mostrado na Tabela 8). Já foi anteriormente reportado por investigadores como Kai e colaboradores<sup>[26]</sup> que a diminuição de tamanhos de cadeias e maior proporção de grupos mais polares nas terminações das cadeias, produzem um efeito nucleante. Possivelmente estes fatores explicam o efeito da massa molar na diminuição da energia de nucleação aqui encontrado.

Com a diminuição do  $K_g$ , conseqüentemente observou-se também a diminuição da energia superficial total de dobra ( $\sigma$ ) e também do trabalho necessário para a dobra de uma cadeia na formação de lamelas ( $q$ ). Todos estes parâmetros indicam um favorecimento do processo de cristalização.

**Tabela 8:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB puro com diferentes massas molares. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem

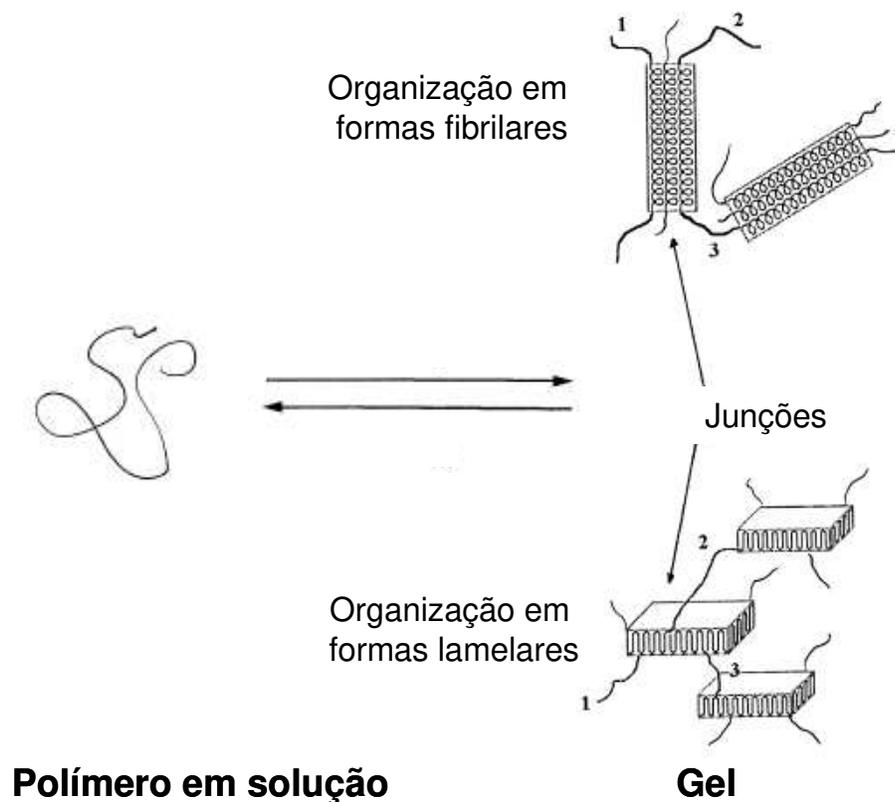
<b>Material</b>	<b><math>K_g</math> (III, <math>10^5 K^2</math>)</b>	<b><math>\sigma_e</math> (erg <math>cm^{-2}</math>)</b>	<b><math>q</math> (kcal <math>mol^{-1}</math>)</b>
<b>PHB 133K</b>	5,1	42	4,7
<b>PHB 48K</b>	4,8	40	4,4
<b>PHB 12K</b>	4,1	34	3,8

### **4.1.d – A formação de géis com o PHB**

O fenômeno da formação de gel com o PHB foi utilizado neste estudo para a formação de blendas do PHB com alguns dos derivados de celulose. Neste trabalho foi descrito pela primeira vez a utilização desta propriedade na formação de blendas de PHB. Entre as vantagens da utilização desta metodologia está a combinação de diferentes solventes. Se por um lado o PHB pode ser dissolvido unicamente no clorofórmio, o outro polímero pode ser dissolvido em um solvente mais apropriado e as blendas obtidas pelas misturas destas soluções. Portanto, pode-se diminuir a utilização do clorofórmio na

formação de blendas, substituindo este por solventes menos tóxicos, e ainda aumentar a gama de polímeros a serem combinados ao poliéster, incluindo-se aqueles que não são solúveis em clorofórmio.

Cesáro<sup>[24]</sup>, juntamente com alguns de seus colaboradores, foi um dos principais pesquisadores a investigar com maior profundidade a formação de géis de PHB. Segundo este pesquisador, os géis são formados por junções de estruturas lamelares ou fibrilares helicoidais, conforme representado esquematicamente na Figura 14.



**Figura 14:** Modelo esquemático da formação de géis de PHB em solução, segundo Cesáro e colaboradores<sup>[24]</sup>

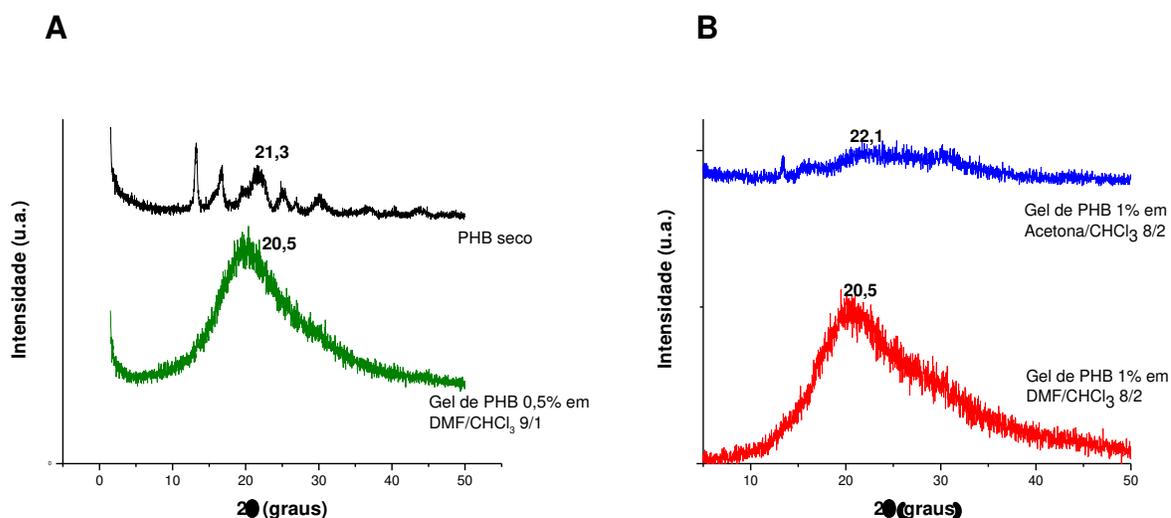
Como resultado deste estudo, foram obtidos géis em sistemas binários onde o clorofórmio foi combinado com solventes que ainda não foram relacionados como solventes formadores de gel para o PHB, tais como acetona, acetato de etila e tetrahydrofurano, além de dimetil formamida. A metodologia utilizada foi dissolver inicialmente o polímero em clorofórmio e depois diluí-lo com os solventes em estudo. A

solubilização prévia do PHB em clorofórmio mostrou ser um método mais simples que os procedimentos descritos na literatura que recomendam a solubilização do PHB nos outros solventes a temperaturas acima dos 100°C<sup>[24,25]</sup>.

Os géis não se formaram imediatamente; em geral, um tempo que variou de alguns minutos a cerca de uma hora foi necessário. Ao aquecer os sistemas até cerca de 70°C houve a desestruturação da forma gel com a obtenção de uma solução límpida.

Visualmente não foram notadas diferenças perceptíveis entre os géis obtidos quanto à rigidez e viscosidade, mesmo quando comparados géis formados a partir de diferentes concentrações de PHB no mesmo sistema solvente. Ao serem secos, os géis formaram estruturas porosas de PHB ou, quando combinados com ésteres de celulose, de blendas de PHB.

As difrações de raios X do PHB em sua forma sólida e em sua forma de gel em solvente estão apresentadas na Figura 15.



**Figura 15:** Difrátogramas obtidos para PHB seco e de géis do PHB em diferentes solventes: (A) a comparação do PHB em sua forma cristalina e sua forma gel e (B) a comparação da forma gel para diferentes sistemas solventes

Os resultados indicam diferenças importantes pois é possível observar que, ao contrário dos difratogramas do PHB puro, as estruturas gelificadas apenas apresentam uma banda larga de difração com um máximo. Este máximo não varia com a massa molar do PHB ou com sua concentração no solvente mas apresenta pequenas variações quando

mudamos o sistema solvente, variando entre  $2\theta = 20,5^\circ$  e  $2\theta = 22,5^\circ$ , uma difração associada à distância interplanar referente aos planos (111) indicando distâncias de 4,4 a  $3,9 \times 10^{-10}$  m, respectivamente. Estas distâncias nanométricas podem ser atribuídas às organizações helicoidais e lamelares de cadeias formadas pelo PHB nos géis. Basta lembrar que elas são da mesma ordem de grandeza das distâncias entre planos de dobras adjacentes nas lamelas do polímero, reportados como sendo entre  $5$  e  $6 \times 10^{-10}$  m, mas que podem assumir valores menores se o número de sítios de interações entre carbonilas e metilas for menor, segundo Sato e colaboradores<sup>[75]</sup>. As diferenças entre elas podem estar relacionadas ao grau de solvatação e intumescimento do PHB nos diferentes solventes.

Foi possível constatar também que, à medida que secavam, os géis começavam a apresentar os picos de difração característicos do PHB em sua forma cristalina, mostrando que o PHB continua seu processo de organização com a dessolvatação. O solvente selecionado para a obtenção de blendas foi a acetona, por ser o menos tóxico e ser considerado um bom solvente para os derivados de celulose (CA e CMCAB).

## 4.2 – Blendas de PHB e CA

### 4.2.a – Preparação e caracterização das blendas de PHB e CA

#### *Preparação das blendas PHB/CA*

Quando preparadas por *solvent casting*, as blendas PHB/CA apresentaram nítida separação de fases para todas as proporções estudadas, o que foi o primeiro indicativo de imiscibilidade entre os polímeros. Devido à heterogeneidade dos filmes, as blendas foram preparadas pelos métodos de precipitação/termomoldagem e gelificação/secagem.

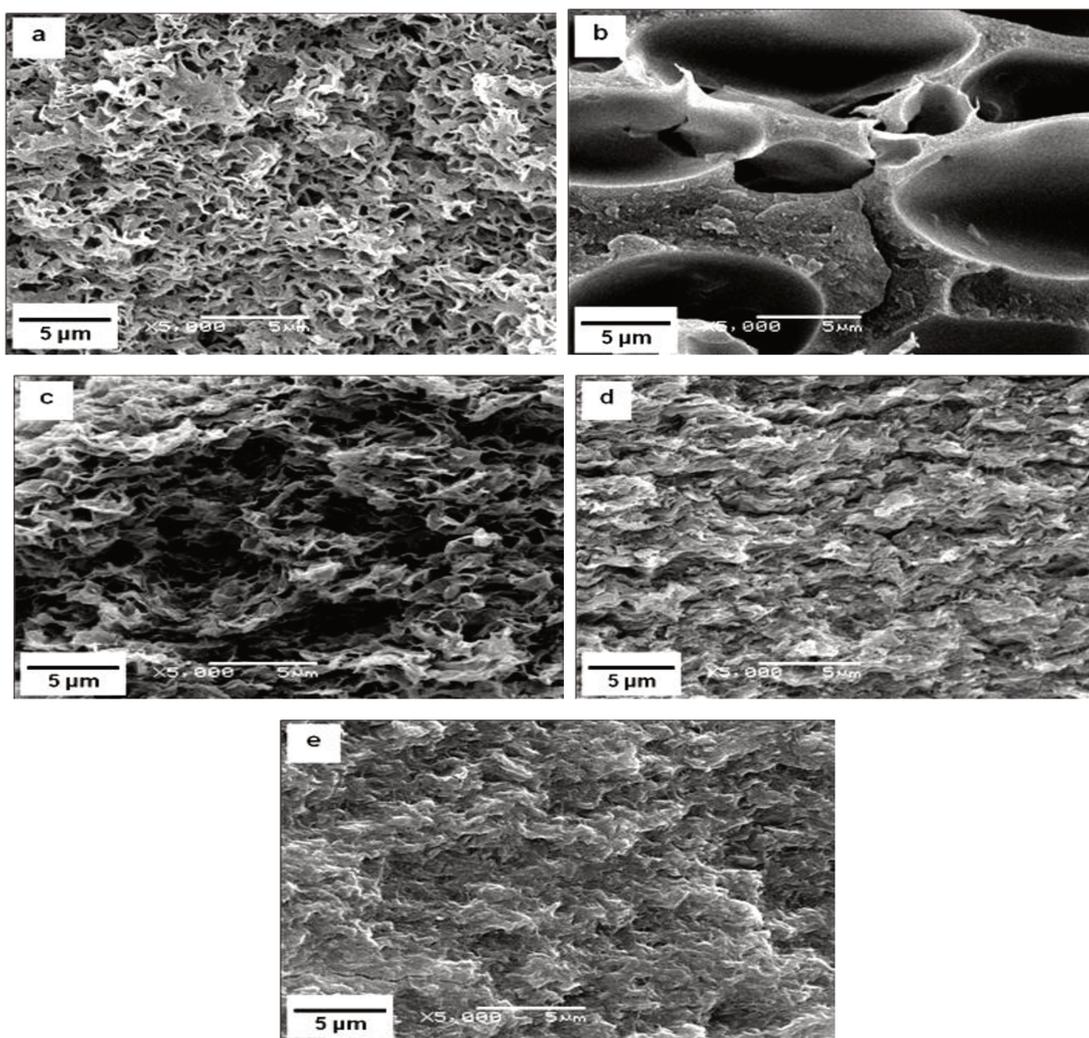
#### *Morfologia das blendas PHB/CA*

A Figura 16 mostra as morfologias dos polímeros puros e das blendas preparadas pelo método de gelificação/secagem. É possível observar a morfologia porosa, bastante diferente entre os polímeros puros. A morfologia lamelar característica do PHB se destaca nas blendas, como também a uniformidade e a ausência de domínios de separação de fases.

#### *Avaliação das curvas de DSC para as blendas PHB/CA*

Os dados obtidos por DSC no resfriamento e no segundo aquecimento para as blendas de PHB e CA preparadas por gelificação/secagem e precipitação/termomoldagem estão expressos nas Tabelas 9 e 10 e nas Figuras 27 e 28 (na sessão de anexos).

As curvas observadas no segundo aquecimento para as blendas PHB/CA mostram a cristalização do PHB ao redor de 60°C para as blendas preparadas pelo método de precipitação/termomoldagem e de cerca de 50°C para as blendas preparadas por gelificação/secagem. A temperatura de fusão mostra-se ao redor de 170°C para as blendas preparadas por precipitação/termomoldagem, enquanto para as blendas preparadas por gelificação/secagem ela está em torno de 165°C. As temperaturas de transição vítrea determinadas para o PHB e para o CA puros foram de 11°C e 175°C, respectivamente.



**Figura 16:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura de: (a) PHB, (b) CA, (c) PHB/CA 75/25, (d) PHB/CA 50/50 e (e) PHB/CA 25/75. Método de gelificação/secagem

O grau de cristalinidade foi calculado a partir da relação entre a entalpia de fusão da amostra e a entalpia de fusão do polímero, supondo o PHB 100% cristalino. Este último foi considerado como sendo  $151 \text{ J g}^{-1}$  [76]. Os valores obtidos foram normalizados em relação à massa de PHB nas blendas.

**Tabela 9:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e de blendas com CA. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem

Material	$T_g$ (°C)	$T_{crist}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
CA	175	NO	NO	NO	0%
PHB/CA 25/75	7	61	169	38	100%
PHB/CA 50/50	6	64	173	16	21%
PHB/CA 75/25	3	51	167	60	53%
PHB	11	NO	170	94	62%

NO = não observado

**Tabela 10:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{crist}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CA. Amostras obtidas por gelificação/secagem

Material	$T_g$ (°C)	$T_{crist}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
CA	175	NO	NO	NO	0%
PHB/CA 25/75	5	58	168	16	42%
PHB/CA 50/50	-1	49	165	50	66%
PHB/CA 75/25	-5	47	160	66	58%
PHB	0	NO	167	72	48%

NO = não observado

É possível notar que a cristalização do PHB nas blendas é reduzida no resfriamento mas ocorre no segundo aquecimento. Este efeito mostra uma diminuição da velocidade de cristalização na presença do derivado de celulose e é típico de polímeros cristalizáveis em blendas com polímeros amorfos. As causas para a diminuição da velocidade de cristalização para um polímero cristalizável em uma blenda com polímero amorfo são as seguintes:

- i. Efeito da diluição do polímero cristalizável na fronteira de cristalização, o que ocorre em blendas miscíveis e imiscíveis.
- ii. Efeito da presença de um polímero amorfo em uma temperatura abaixo de sua  $T_g$ . Considerando que o polímero cristalizável precisa se movimentar nesta matriz, maior energia é requerida na segregação e cristalização. Este efeito é comum em

blendas imiscíveis pois em blendas miscíveis, a cristalização apenas ocorre a temperaturas superiores à  $T_g$  da blenda.

- iii. Redução da mobilidade da cadeia do polímero cristalizável devido ao aumento da  $T_g$  da blenda (quando há miscibilidade)
- iv. A diminuição da temperatura de fusão no equilíbrio ou mesmo a diminuição da temperatura de fusão observada das blendas em sistemas miscíveis, que leva a uma diminuição do super-resfriamento atenuando a cristalização.

Observa-se que a presença de CA não suprime a cristalização do PHB, mesmo nas blendas com apenas 25% do PHB. Nesta composição, seria esperada uma  $T_g$  resultante da blenda superior à temperatura de cristalização. Além disso, o valor obtido de  $T_g$  para as blendas é próximo ao da  $T_g$  do PHB puro, o que confirma a imiscibilidade da blenda.

#### **4.2.b – Influência do método de preparação nas propriedades térmicas dos polímeros nas blendas PHB/CA**

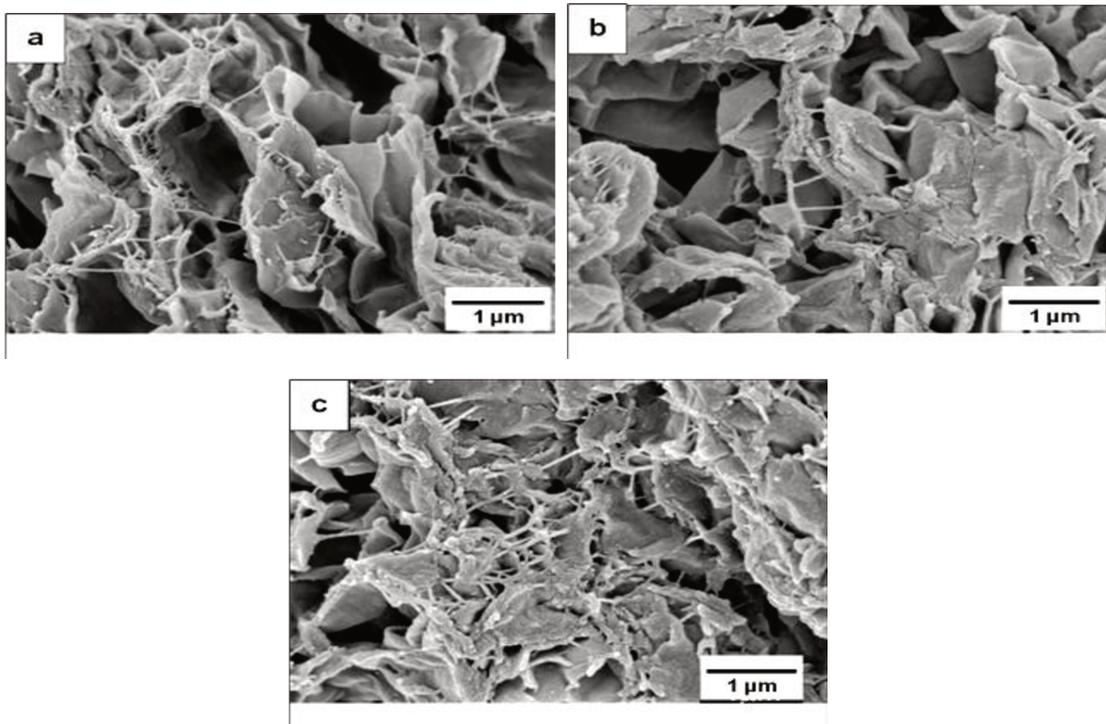
Quando observados os comportamentos das blendas PHB/CA obtidas pelas diferentes técnicas é possível constatar uma variação significativa no grau de cristalinidade, mostrando o efeito do método de preparação das blendas. As variações observadas na cristalinidade das blendas obtidas pelo método de precipitação/termomoldagem indicam que estas blendas são mais heterogêneas e, portanto, que o resultado é dependente da amostragem. Por outro lado, a maior uniformidade das blendas obtidas por gelificação é resultado da cristalização ocorrer sob condições que restringem a formação de macrofases.

#### **4.3 – Blendas de PHB e CAB**

### 4.3.a – Preparação e caracterização das blendas de PHB e CAB

#### *Preparação e morfologia das blendas PHB/CAB*

As blendas PHB/CAB preparadas pelo método *solvent casting* formaram filmes homogêneos e com relativa transparência (translúcidas). As superfícies de fratura dos filmes foram observadas no microscópio eletrônico de varredura e mostraram a formação de estruturas lamelares, como observado na Figura 17. Não foram observadas diferentes fases em nenhuma das amostras.



**Figura 17:** *Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura de filmes de PHB/CAB obtidos pelo método de solvent casting: (a) 25/75, (b) 50/50 e (c) 75/25*

#### *Avaliação das curvas de DSC para as blendas PHB/CAB*

Como é possível verificar na Tabela 11 e na Figura 29 (na sessão de anexos), os resultados obtidos por DSC mostram que as blendas com concentrações de PHB de 10% e 25% apresentaram uma única  $T_g$  que diminui com o aumento da concentração de PHB, como esperado para blenda miscíveis. Nas blendas com concentração de PHB igual ou maior que 50% observa-se uma  $T_g$  próxima à do PHB puro.

**Tabela 11:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{cris}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpia de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CAB. Amostras obtidas por solvent casting

Material	$T_g$ (°C)	$T_{cris}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
CAB	136	NO	NO	0	0%
PHB/CAB 10/90	115	NO	NO	0	0%
PHB/CAB 25/75	95	NO	NO	0	0%
PHB/CAB 50/50	4	NO	NO	0	0%
PHB/CAB 75/25	-2	NO	162	8	7%
PHB/CAB 90/10	-1	73	162	68	50%
PHB	-5	NO	162	72	48%

NO = não observado

Segundo Scandola e colaboradores<sup>[77]</sup>, estudos anteriores com polímeros totalmente miscíveis, mas que podem segregar fases devido à cristalização, mostraram a presença de duas fases amorfas: uma sendo a mistura homogênea dos dois polímeros e outra chamada interfase cristal-amorfa, constituída apenas pelo polímero cristalizável. A  $T_g$  do PHB tem seu valor levemente maior quanto maior o teor de derivado de celulose, indicando a diminuição da mobilidade do PHB sob um impedimento estérico aparentemente fraco do derivado de celulose.

A Figura 18 apresenta os valores de  $T_g$  das blendas PHB/CAB ( $T_{gb}$ ) de acordo com cálculos realizados segundo as equações de Fox<sup>[44]</sup>:

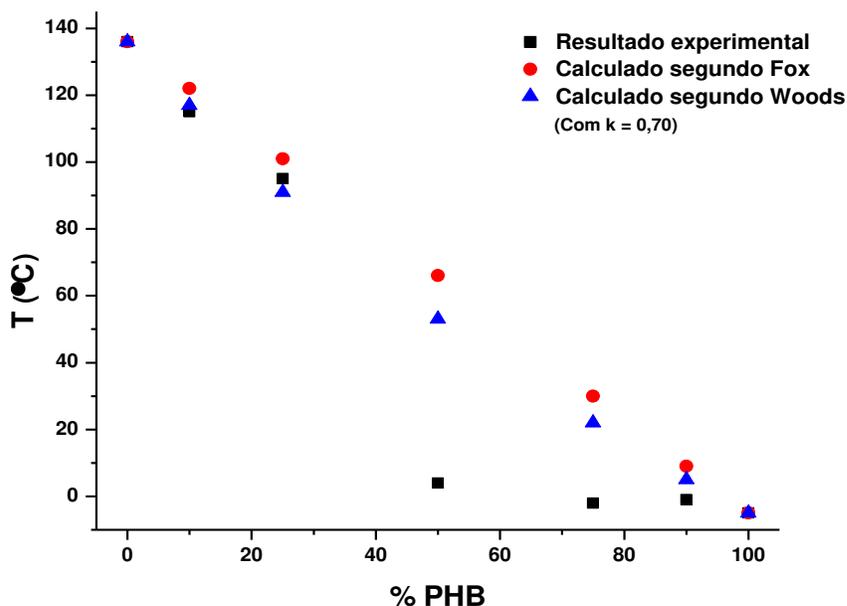
$$T_{gb} = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (4.04)$$

e de Woods, conforme mencionado por Scandola e colaboradores<sup>[77]</sup>:

$$T_{gb} = (w_1T_{g1} + kw_2T_{g2})/(w_1+kw_2) \quad (4.05)$$

onde  $w_1$ ,  $w_2$  e  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  são as frações em massa e temperaturas de transição vítrea para os diferentes componentes e  $k$  é um parâmetro empírico equivalente a 0,70 para blendas PHB/CAB<sup>[77]</sup>.

Observa-se que o comportamento de aumento da temperatura de transição vítrea, para as blendas nas proporções onde a combinação de polímeros apresenta uma  $T_g$  característica de blenda miscível, se ajusta à equação de Woods, o que concorda com os resultados de Scandola e colaboradores<sup>[77]</sup>.



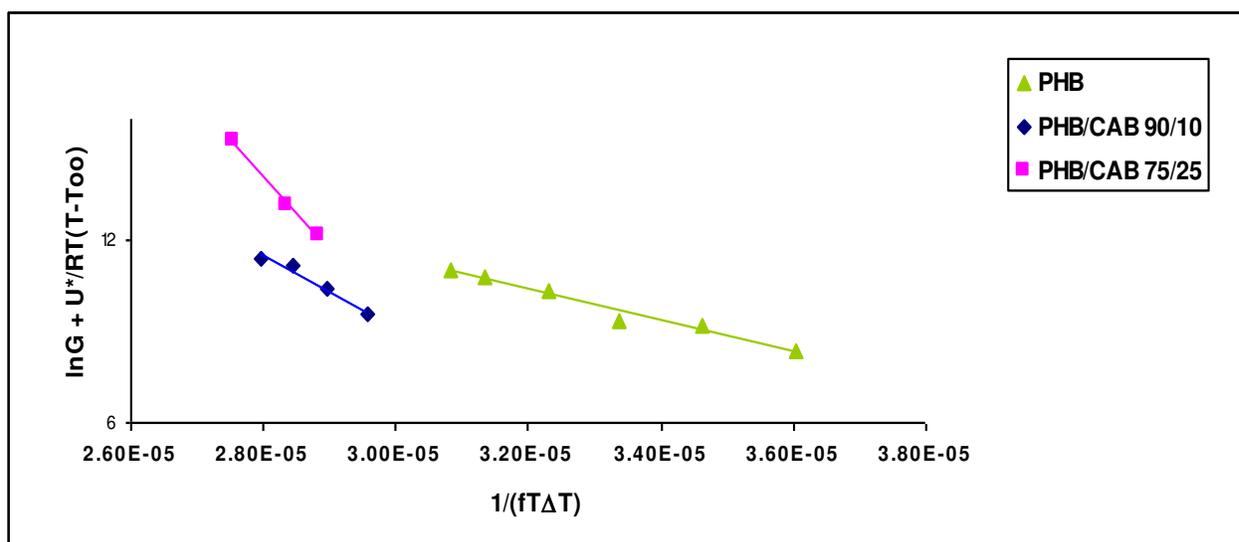
**Figura 18:** Valores de temperaturas de transição vítrea obtidos experimentalmente e calculados segundo as equações de Fox e Woods, utilizando  $k = 0,70$

A cristalização do PHB ocorre apenas na blenda com 90% de PHB e em pequena quantidade na blenda 75/25. A cristalização seria esperada em todas as blendas com  $T_g$  abaixo da temperatura de cristalização, o que incluiria as blendas 75/25 e 50/50. Isto não foi observado pois a cristalização foi suprimida pela presença do derivado de celulose.

Este comportamento já foi anteriormente reportado na literatura por Park e colaboradores<sup>[35]</sup> para blendas de PHB e CAB.

### *Cinética de crescimento dos esferulitos*

Os parâmetros obtidos para a cinética de cristalização do PHB puro e das blendas PHB/CAB 90/10 e 75/25 (as únicas onde ocorreu a cristalização do PHB) foram calculados a partir da Figura 19 e estão apresentados na Tabela 12.



**Figura 19:** Aplicação da equação de Lauritzen-Hoffman para a cinética de cristalização das blendas PHB/CAB

Para os cálculos foi considerado um abaixamento de 2°C na temperatura de fusão no equilíbrio para a blenda PHB/CAB 90/10 e de 4°C para a blenda 75/25, conforme descrito por El Shafee e colaboradores<sup>[44]</sup>. Um aumento significativo na energia total de dobra, necessária para formação dos cristais, ( $\sigma_e$ ) é observado para o PHB nas blendas com CAB. Este aumento é maior para uma maior concentração de derivado de celulose na blenda. Também observa-se um aumento da energia necessária para a formação de um núcleo de tamanho crítico, representada pela constante  $K_g$ , assim como o trabalho para a dobra de uma cadeia na formação das lamelas ( $q$ ).

**Tabela 12:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB puro e nas blendas PHB/CAB

Material	$K_g$ (III, $10^5 K^2$ )	$\sigma_e$ (erg $cm^{-2}$ )	$q$ (kcal $mol^{-1}$ )
PHB	5,1	42	4,7
PHB/CAB 90/10	12,2	102	11,2
PHB/CAB 75/25	24,8	206	22,7

#### 4.3.b – Influência da massa molar do PHB no comportamento das blendas PHB/CAB

##### *Blendas PHB/CAB com PHB de menor massa molar*

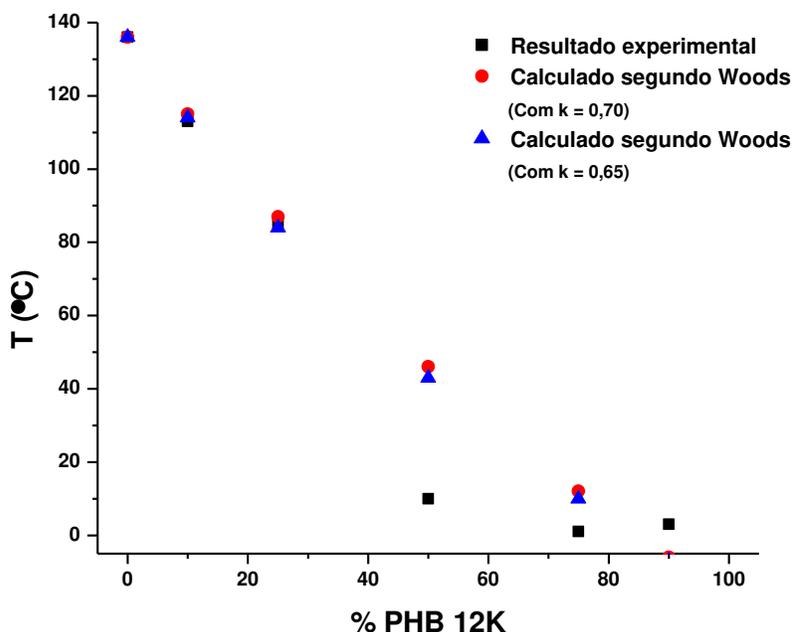
Os resultados desta parte do trabalho são apresentados na Tabela 13 e na Figura 30 (na sessão de anexos). É observada a diminuição mais acentuada da  $T_g$  com o aumento da concentração de PHB 12K, principalmente devido à  $T_g$  mais baixa do PHB 12K em relação ao PHB de maior massa molar. O valor da  $T_g$  da blenda PHB/CAB 25/75 é maior que o da  $T_g$  da blenda PHB 12K/CAB de mesma composição em cerca de 10°C. Esta diminuição é devido também a uma taxa de decréscimo da  $T_g$  mais acentuada.

**Tabela 13:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{crist}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB 12K puro e em blendas com CAB. Amostras obtidas por solvent casting

Material	$T_g$ (°C)	$T_{crist}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J $g^{-1}$ )	$\chi$ (%)
CAB	136	NO	NO	0	0%
PHB 12K/CAB 10/90	113	NO	NO	0	0%
PHB 12K/CAB 25/75	85	NO	NO	0	0%
PHB 12K/CAB 50/50	10	NO	NO	0	0%
PHB 12K/CAB 75/25	1	74	162	58	51%
PHB 12K/CAB 90/10	3	75	166	62	46%
PHB 12K	-17	97	161	70	46%

NO = não observado

A Figura 20 apresenta os valores de  $T_g$  das blendas PHB 12K/CAB de acordo com cálculos realizados segundo a equação de Woods, como também os valores de  $T_g$  obtidos experimentalmente.



**Figura 20:** Valores de temperaturas de transição vítrea obtidos experimentalmente e calculados segundo a equação de Woods, utilizando  $k = 0,70$  e  $k = 0,65$ .

O valor de  $k$  igual a 0,65 foi estimado para o PHB 12K, pois foi verificado que o valor de  $k$  de 0,70 utilizado anteriormente para o PHB não apresentava um perfeito ajuste com os valores experimentais. A melhor coincidência dos resultados foi constatada nas proporções onde as blendas apresentaram miscibilidade, ou seja, as blendas PHB 12K/CAB 10/90 e 75/25. O valor de  $k$  igual a 0,65 (um valor mais distante de 1 que o valor original de 0,7) confirma uma maior tendência de decréscimo da  $T_g$ .

Nas blendas contendo o PHB 12K o efeito do CAB na supressão da cristalização do PHB também foi observado, porém a blenda com 25% de CAB apresentou cristalização significativa, quando comparada com a blenda de mesma composição preparada com PHB de maior massa molar, mostrando que o PHB 12K apresenta maior mobilidade para cristalização na blenda com CAB. (Tabela 13).

### 4.3.c - Estudo da miscibilidade das blendas PHB/CAB por diferentes pesquisadores

As blendas PHB/CAB vêm sendo estudadas por diferentes pesquisadores nos últimos anos. Após os estudos de Scandola e colaboradores<sup>[77]</sup>, em 1992, muitos autores concordaram que estas blendas são miscíveis, mesmo utilizando polímeros de PHB e CAB de diferentes origens e características, além de distintas técnicas de preparação, como mostra a Tabela 14. Em todos os casos, os pesquisadores encontraram o mesmo comportamento térmico para as blendas, ou seja: nas blendas com até 50% de PHB, apenas uma transição vítrea é encontrada e a localização deste ponto claramente obedece a equação de Woods, que descreve o comportamento da  $T_g$  para sistemas binários de polímeros miscíveis; nas blendas contendo mais de 50% de PHB, a cristalização deste polímero é observada e, além disso, uma transição localizada nas proximidades da  $T_g$  do PHB e que aumenta levemente com o aumento do teor de derivado de celulose. Mas as evidências que suportam que as blendas são miscíveis, segundo Scandola<sup>[77]</sup>, vão além da previsão da localização da  $T_g$  e são baseadas nas seguintes observações:

- Nas composições com até 50% de PHB as blendas são estáveis e cristalinas, permanecendo transparentes por meses à temperatura ambiente.
- Ao aquecer acima da temperatura ambiente, a cristalização do PHB ocorre apenas a temperaturas acima da  $T_g$  da blenda.
- O fato de observar-se que o PHB cristaliza acima da temperatura ambiente em blendas com CAB contendo mais de 50% seria uma clara indicação de que a  $T_g$  destas blendas está abaixo da temperatura ambiente.
- A evidência da existência de uma fase realmente mista vem da observação da cristalização da CAB na mistura com PHB, em condições em que o CAB puro não cristaliza (a cristalização ocorreria devido ao abaixamento da  $T_g$  pela mistura com o PHB).
- A diminuição do ponto de fusão da fase cristalina formada durante o aquecimento, que é consequência do decréscimo do potencial químico do CAB e do PHB.

Na análise dos resultados provenientes deste estudo, relacionados às propriedades térmicas das blendas, é possível dizer que há miscibilidade quando a concentração de PHB é igual ou inferior a 25% e imiscibilidade quando o teor de PHB nas blendas é igual

ou superior a 50%. A miscibilidade da blenda PHB/CAB dependente da composição é justificada, uma vez que não foram observados abaixamentos das temperaturas de fusão do PHB nas blendas com composições contendo 50% ou mais deste polímero com nenhuma das massas molares utilizadas.

**Tabela 14:** Características dos polímeros de CAB e PHB utilizados por diferentes pesquisadores

Ref	Autor	Ano	Butirila (%)	Acetila (%)	OH (%)	CAB	PHB	Observações
						$\overline{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	
[77]	Scandola	1992	48	6,0	0,7	130 000	800 000	Mistura fundida
[44]	El-Shafee	2001	17	38,0	1,3	96 000	105 000	<i>Solvent casting</i>
[45]	Wang	2002	55	4,0	ND	30 000	430 000	Mistura fundida <i>Solvent casting</i>
[35]	Park	2005	37	13,5	1,8	70 000	870 000	A miscibilidade não foi investigada
	Este estudo	2011	37	13,5	1,8	70 000	133 000 e 12 000	<i>Solvent casting</i>

ND = Não declarado

## 4.4 – Blendas de PHB e CMCAB

### *Preparação das blendas PHB/CMCAB*

Para a preparação destas blendas optou-se também pela utilização dos métodos de precipitação/termomoldagem e gelificação/secagem, devido à não uniformidade macroscópica das amostras preparadas por *solvent casting*.

### **4.4.a – Preparação e caracterização das blendas de PHB e CMCAB pelo método precipitação/termomoldagem**

#### *Avaliação das curvas de DSC para as blendas PHB/CMCAB preparadas por precipitação/termomoldagem*

A Tabela 15 mostra os principais resultados obtidos a partir das curvas de DSC. A Figura 21 mostra as curvas no segundo aquecimento para amostras preparadas por precipitação/termomoldagem.

As curvas observadas no segundo aquecimento para as blendas PHB/CMCAB mostram a cristalização do PHB ao redor de 80 °C e uma fusão ao redor de 173°C. As temperaturas de transição vítrea determinadas para o PHB e para o CMCAB puros foram de 11°C e 139°C, respectivamente.

Na blenda contendo 25% de PHB a cristalização e a fusão não são observadas e a  $T_g$  aumenta para cerca de 20°C. Pode-se notar a ausência de cristais do PHB quando o mesmo está a 25% na blenda, mostrando a supressão da cristalização do PHB nesta condição. Além disso, é observada apenas uma  $T_g$  para as blendas, que é próxima à  $T_g$  do PHB puro. Não é possível identificar a  $T_g$  da fase de CMCAB devido ao início da fusão do PHB. Este resultado indica, portanto, que estas blendas são imiscíveis.

**Tabela 15:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) e de fusão ( $T_{\text{fusão}}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CMCAB. Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem

Material	$T_g$ (°C)	$T_{\text{crist}}$ (°C)	$T_{\text{fusão}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
<b>CMCAB</b>	136	NO	NO	NO	0%
<b>PHB/CMCAB 25/75</b>	20	NO	NO	0	0%
<b>PHB/CMCAB 50/50</b>	7	77	174	60	80%
<b>PHB/CMCAB 75/25</b>	8	86	172	58	51%
<b>PHB</b>	11	NO	170	94	62%

NO = não observado

#### *Imagens de microscopia eletrônica de varredura*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as superfícies de fratura de filmes de blendas PHB/CMCAB e dos polímeros puros são mostradas na Figura 22 e representam as texturas características obtidas pelas diferentes metodologias. Observando-se as amostras obtidas por precipitação/termomoldagem, é possível verificar que elas apresentam algumas diferenças específicas: o PHB apresenta uma superfície rugosa, com estrutura característica de regiões cristalinas e o CMCAB uma superfície de fratura predominantemente lisa. Nestas blendas pode-se constatar que as amostras PHB/CMCAB 25/75 e PHB/CMCAB 75/25 (imagem não apresentada) apresentam uma certa uniformidade de textura e com características intermediárias entre as texturas do PHB puro e do CMCAB puro. A blenda PHB/CMCAB 25/75 apresenta morfologia uniforme, não sendo possível identificar domínios por esta técnica. Entretanto, a blenda 50/50 apresenta morfologia de separação de fases, onde observa-se claramente duas regiões muito diferentes, uma com textura mais próxima à textura típica do PHB e outra com textura semelhante à do CMCAB. Este conjunto de observações também aponta para a imiscibilidade dos polímeros.

*Cinética de cristalização para as blendas PHB/CMCAB preparadas por precipitação/termomoldagem*

Os resultados obtidos a partir do estudo da cinética de cristalização do PHB puro e das blendas PHB/CMCAB 75/25 e 50/50, as blendas onde ocorre a cristalização, são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB puro e nas blendas PHB/CMCAB

<b>Material</b>	<b><math>K_g</math> (<math>\text{III}, 10^5\text{K}^2</math>)</b>	<b><math>\sigma_e</math> (<math>\text{erg cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>q</math> (<math>\text{kcal mol}^{-1}</math>)</b>
<b>PHB</b>	5,1	42	4,7
<b>PHB/CMCAB 75/25</b>	4,9	41	4,5
<b>PHB/CMCAB 50/50</b>	4,3	36	4,0

É possível notar que a presença do CMCAB apresentou um pequeno efeito nucleante para a cristalização do PHB, uma vez que diminuiu a energia associada à formação dos cristais. Este efeito pode ser decorrente da diluição do componente cristalizável nas blendas.

#### **4.4.b – Caracterização das blendas PHB/CMCAB preparadas por gelificação/secagem e a influência do método de preparação na morfologia das blendas**

*Resultados de DSC para as blendas PHB/CMCAB preparadas pelas diferentes metodologias*

A Figura 21 mostra as curvas de DSC, referentes ao segundo aquecimento, para as blendas preparadas pelos métodos de precipitação/termomoldagem e gelificação/secagem. A Tabela 17 mostra os principais parâmetros obtidos a partir das análises de DSC nas amostras obtidas por gelificação/secagem e seus resultados podem ser comparados aos obtidos com as amostras preparadas por precipitação/termomoldagem e expressos na Tabela 15.

As curvas de DSC das blendas obtidas por gelificação/secagem mostraram semelhanças em relação às obtidas por precipitação/termomoldagem. Ambas apresentaram temperaturas de fusão na região entre 170 °C e 174°C e, para as blendas PHB/CMCAB 50/50 e 75/25, um pico de cristalização no aquecimento. As blendas 25/75 preparadas pelas duas metodologias não apresentaram os picos correspondentes de fusão e de cristalização.

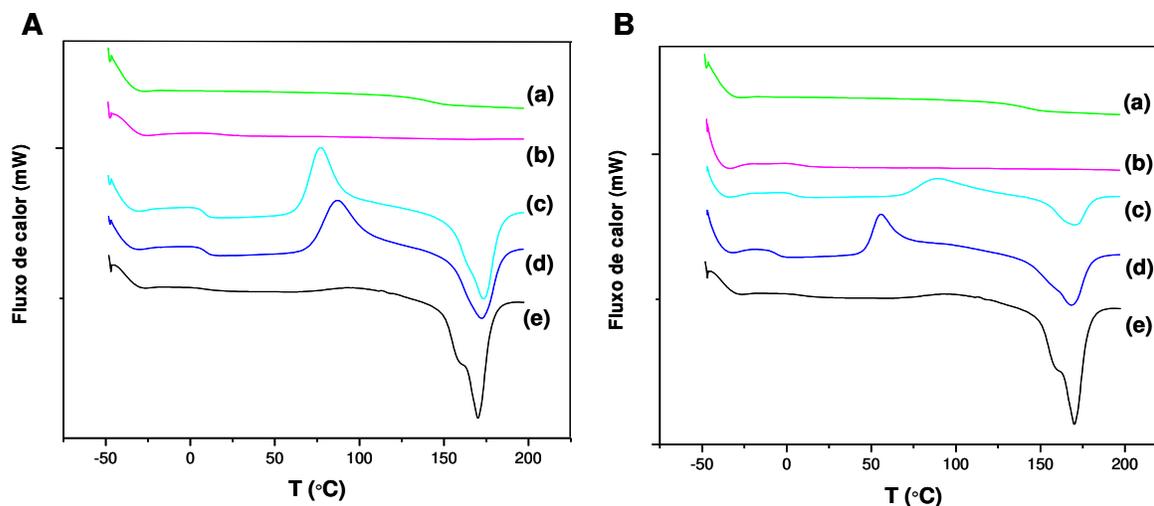
Por outro lado, as diferenças observadas em relação às temperaturas e entalpias de cristalização evidenciam que o método de preparação tem um efeito significativo na cristalização do PHB, mesmo no segundo aquecimento, onde a história térmica das amostras é eliminada. É conhecido que o método utilizado na preparação das blendas influencia diretamente a morfologia e, conseqüentemente, suas propriedades finais<sup>[78]</sup>, incluindo suas propriedades térmicas.

Neste caso, as curvas referentes às blendas 50/50 e 25/75, obtidas por gelificação, indicam que a cristalização do PHB é reduzida nestas condições. Este efeito poderia ser explicado por um maior entrelaçamento entre os polímeros quando a blenda é preparada por esta técnica.

**Tabela 17:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_{crist}$ ) e de fusão ( $T_{fusão}$ ) no aquecimento, entalpias de fusão no aquecimento ( $\Delta H_{fusão}$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) do PHB puro e em blendas com CMCAB. Amostras obtidas por gelificação/secagem

Material	$T_g$ (°C)	$T_{crist}$ (°C)	$T_{fusão}$ (°C)	$\Delta H_{fusão}$ (J g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
<b>CMCAB</b>	136	NO	NO	NO	0%
<b>PHB/CMCAB 25/75</b>	7	NO	NO	NO	0%
<b>PHB/CMCAB 50/50</b>	3	89	170	28	37%
<b>PHB/CMCAB 75/25</b>	-6	55	168	68	60%
<b>PHB</b>	0	NO	167	72	48%

NO = não observado



**Figura 21:** Curvas de DSC das blendas PHB/CMCAB e dos polímeros puros, preparados pelos métodos de: (A) precipitação/ termomoldagem e (B) gelificação/secagem. As curvas representam (a) CMCAB 100%, (b) PHB/CMCAB 25/75, (c) PHB/CMCAB 50/50, (d) PHB/CMCAB 75/25 e (e) PHB 100%

#### Microscopia eletrônica de varredura

As características morfológicas das superfícies de fratura dos filmes de PHB e CMCAB puros e das blendas foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura. Algumas imagens obtidas estão apresentadas na Figura 22.

Observa-se que os materiais obtidos pelo método de gelificação apresentam estrutura porosa bastante regular e típica de géis secos. As superfícies do PHB e CMCAB puros mostram morfologias diferentes nas duas metodologias utilizadas. Também é possível verificar que as superfícies de fratura das blendas PHB/CMCAB 25/75 e 50/50 possuem texturas uniformes, com características intermediárias entre as do PHB e do CMCAB puros.

Por outro lado, a imagem da blanda PHB/CMCAB 50/50, obtida por precipitação/termomoldagem (Figura 22(g)), evidencia a ocorrência de domínios característicos de separação de fases. Esta imagem mostra uma morfologia co-contínua, característica de decomposição espinodal. Esta observação, como já foi mencionado anteriormente, demonstra a imiscibilidade dos polímeros, o que concorda com as análises feitas por DSC. Porém, no caso da blanda de mesma proporção, mas preparada por

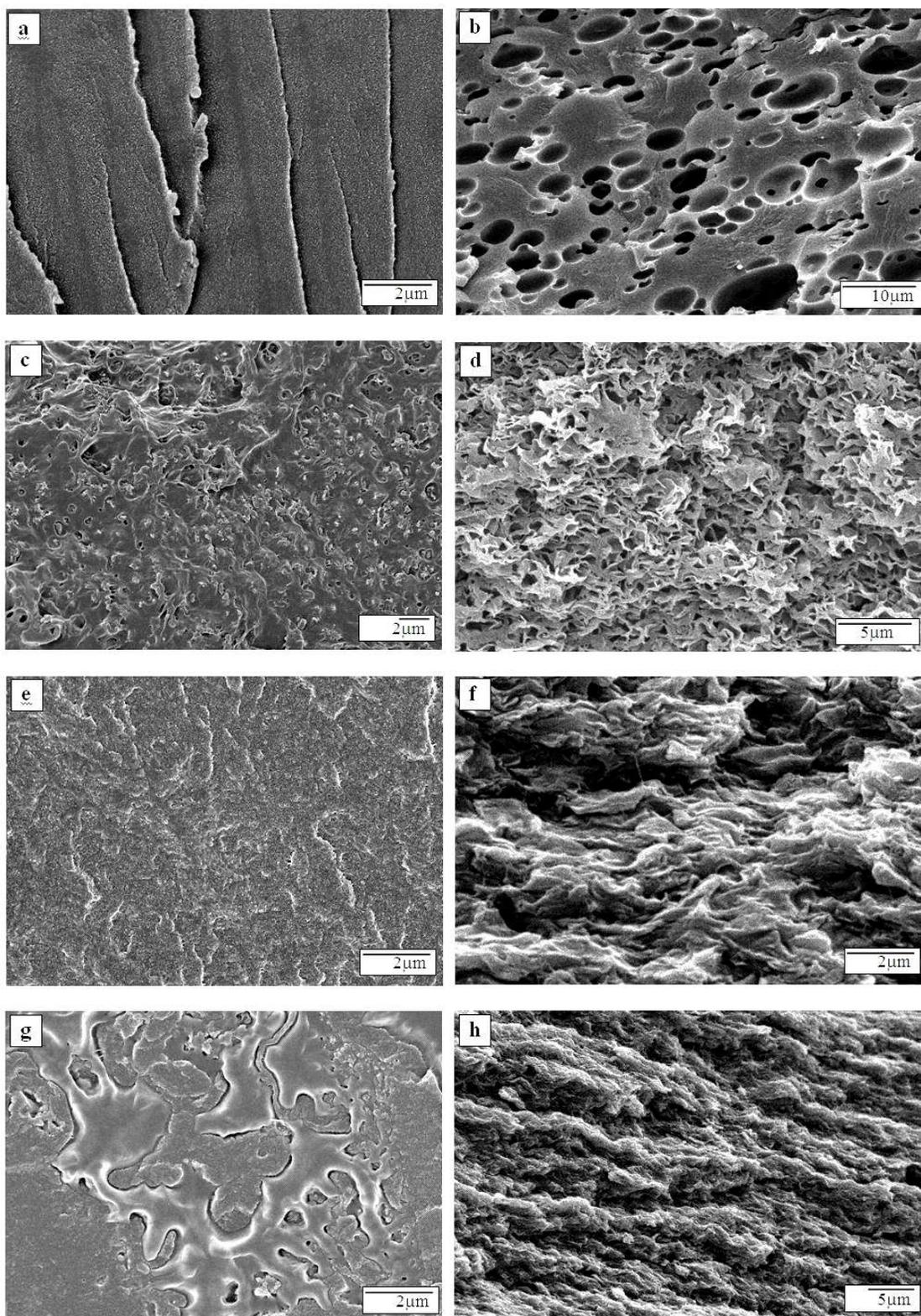
gelificação/secagem, não foi possível identificar domínios das diferentes fases (Figura 22(h)) por esta técnica microscópica. As mesmas características morfológicas foram observadas para a blenda PHB/CMCAB 75/25, cujas imagens não estão apresentadas. Portanto, o método de gelificação/secagem permite preparar blendas imiscíveis com morfologia uniforme em escala micrométrica, devido à formação de uma rede tridimensional de cadeias de PHB que restringe o crescimento de fases.

Quando avaliadas as diferentes metodologias de preparação de blendas é possível fazer algumas considerações. Em todas as preparações os polímeros são solubilizados em bons solventes e suas soluções são misturadas. Na mistura, com os dois polímeros totalmente solubilizados, podem ser estabelecidas interações entre os polímeros.

Na metodologia de *solvent casting*, a dessolvatação lenta (secagem) favorece a formação de macrodomínios dos materiais segregados quando os polímeros não são miscíveis. As blendas PHB/CAB, preparadas por esta técnica, não apresentaram segregação de fases (um indicativo de miscibilidade entre os polímeros).

Na metodologia de precipitação/termomoldagem, após a mistura dos polímeros em um solvente comum, um não solvente é adicionado à solução. Neste caso, os polímeros precipitam instantaneamente sem que haja tempo para cristalizar ou separar fases. A blenda obtida é seca e prensada a uma temperatura superior à temperatura de fusão do PHB. Se os polímeros não são miscíveis, o PHB fundido na presença do polímero amorfo pode, assim, segregar e cristalizar.

Na técnica de gelificação seguida por secagem, ocorre um processo de gelificação do PHB logo após a mistura e este organiza-se no seio do sistema solvente, em estruturas lamelares ou fibrilares. O solvente que provoca a formação do gel apenas não é um bom solvente para o PHB. Há, assim, uma diminuição das interações polímero-solvente e o favorecimento das interações polímero-polímero. A segregação ocorre se os polímeros não são miscíveis, mas as fases segregadas serão uniformemente distribuídas e seu tamanho será dependente da mobilidade do polímero na rede. O gel é, por fim, seco lentamente. Este processo permite a organização mais lenta dos cristais e eventual separação de fases.

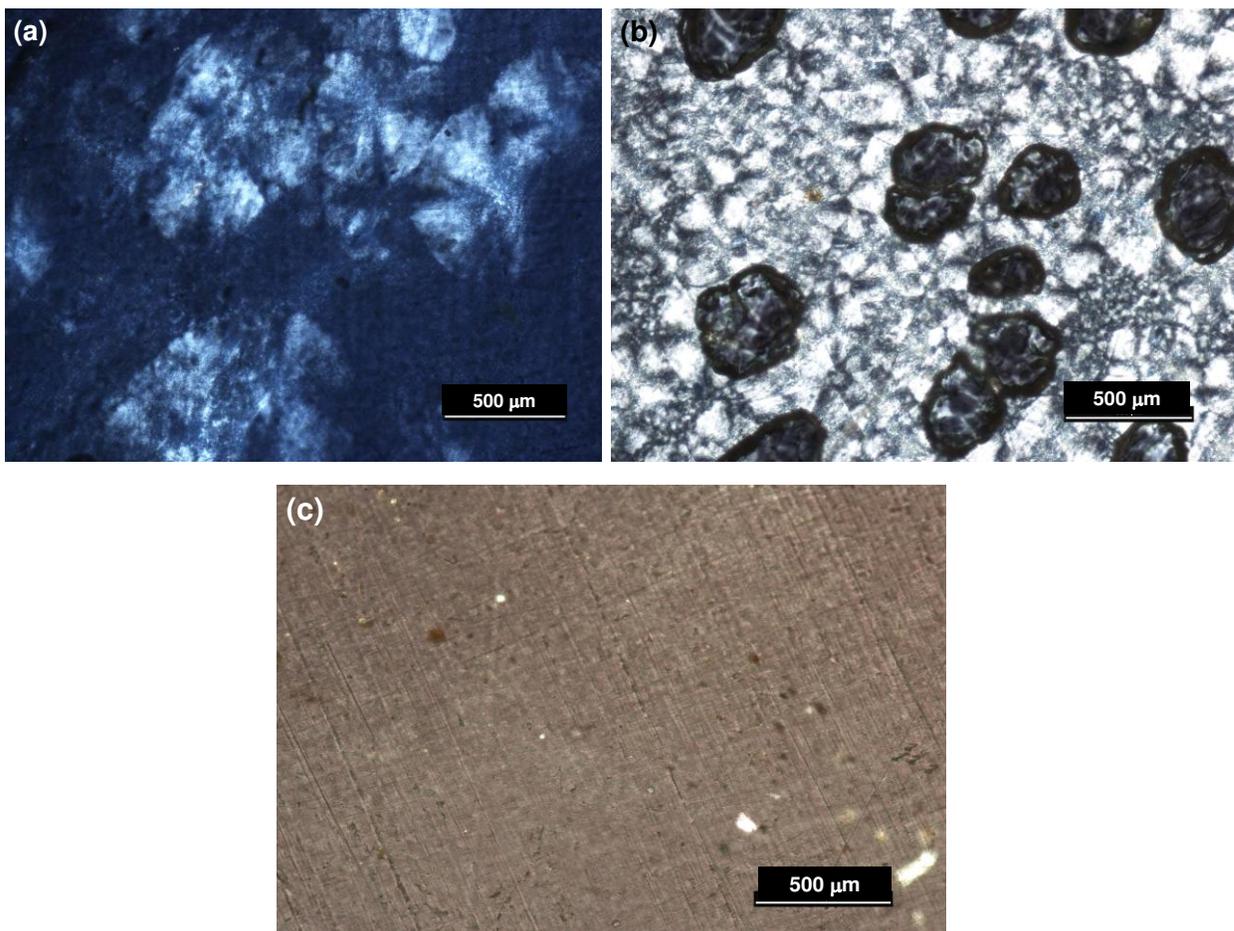


**Figura 22:** *Imagens de microscopia eletrônica de varredura de superfícies de fratura: (a,b) CMCAB, (c,d) PHB, (e,f) blenda PHB/CMCAB 25/75 e (g,h) blenda PHB/CMCAB 50/50. Métodos usados: (a,c,e,g) precipitação/ termomoldagem; (b,d,f,h) gelificação/secagem*

Assim, as principais diferenças entre os métodos de precipitação/termomoldagem e gelificação/secagem estão na qualidade do solvente que possibilita a precipitação ou gelificação, respectivamente, e também na velocidade de dessolvatação dos polímeros, que é rápida na precipitação/termomoldagem e lenta no processo de gelificação seguida de secagem.

#### *Imagens de microscopia óptica com luz polarizada*

Quando as amostras obtidas por precipitação/termomoldagem a quente são observadas por microscopia óptica com luz polarizada é constatado que as amostras PHB/CMCAB 50/50 e 75/25 não são homogêneas (Figura 23).

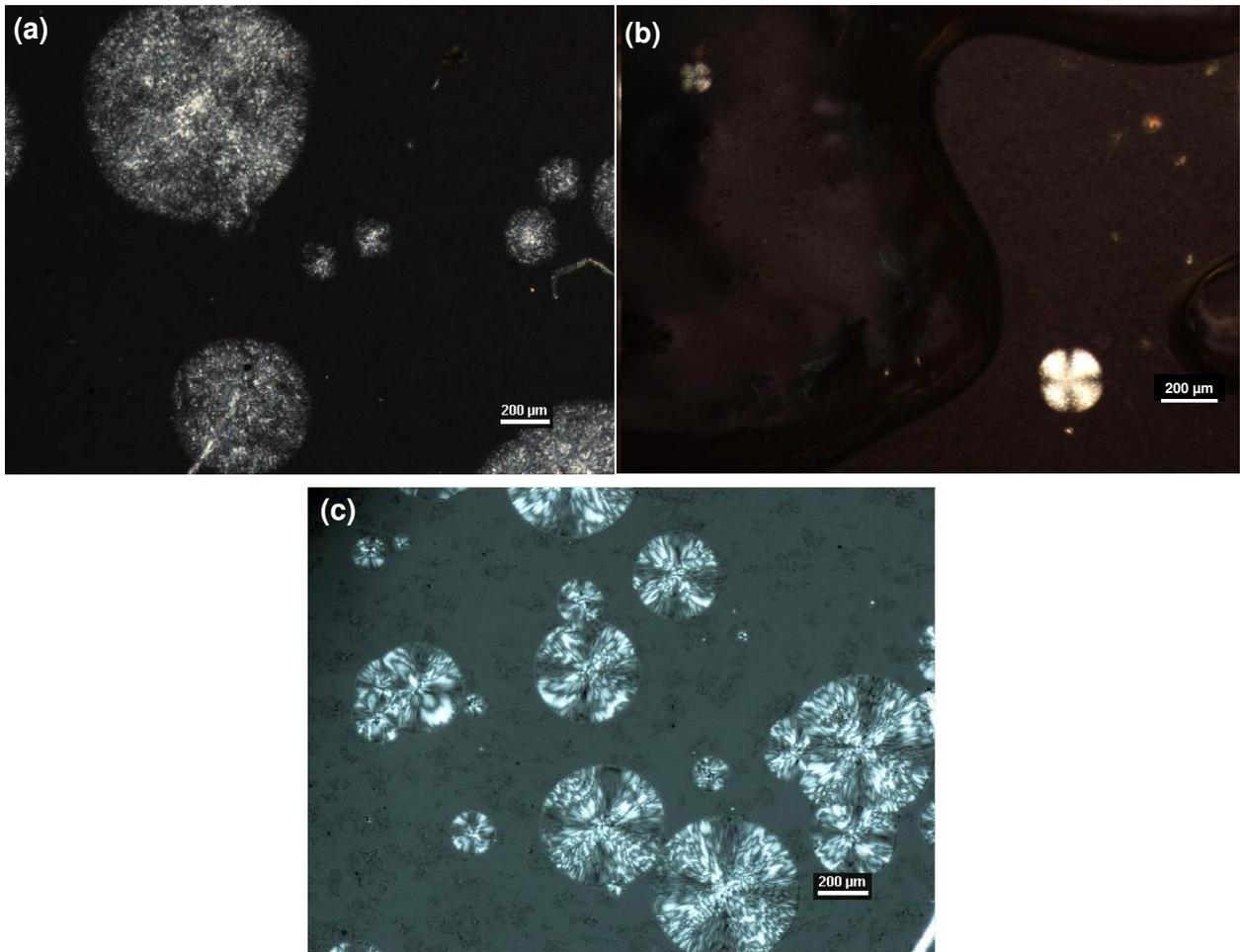


**Figura 23:** *Imagens de microscopia óptica com luz polarizada para as blendas PHB/CMCAB 75/25 (a) e 50/50 (b) e 25/75 (c) obtidas por precipitação/termomoldagem*

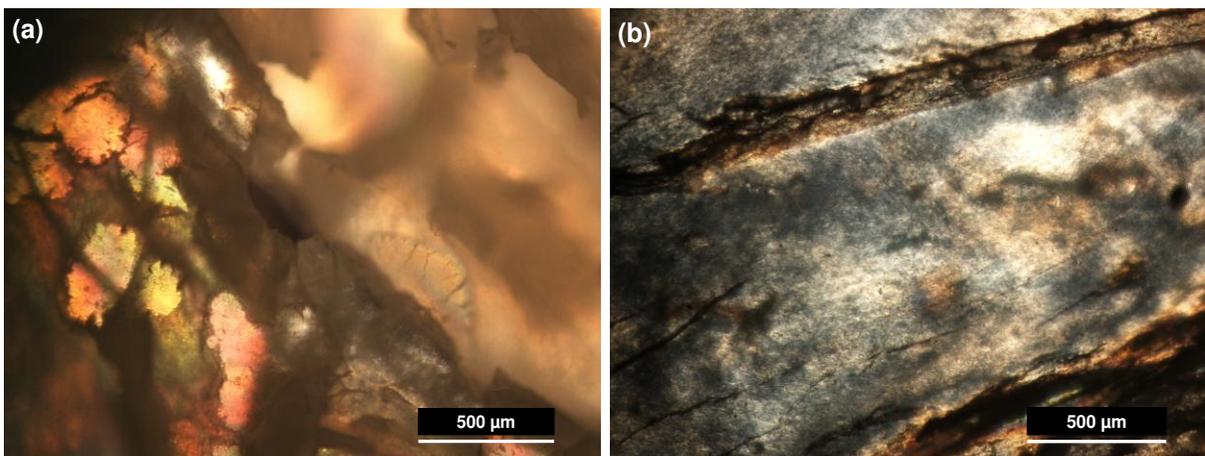
Na blenda PHB/CMCAB 50/50 evidenciam-se domínios (regiões) de separação de fases e na blenda 75/25 regiões com diferentes densidades cristalinas. Além disso, com o uso desta técnica é possível verificar a presença de cristais relativamente grandes nas blendas onde o PHB está a 75% e nenhum cristal nas blendas onde o PHB está a 25%, corroborando os resultados obtidos por DSC.

A Figura 24 mostra alguns exemplos das estruturas cristalinas observadas no microscópio óptico durante as análises das blendas. Os esferulitos de PHB puro mostram, sob luz polarizada, o característico padrão birrefringente de Cruz de Malta. Observa-se que a introdução do CMCAB na blenda provoca uma variação da estrutura que pode ser percebida visualmente ao microscópio. Neste caso, a Cruz de Malta torna-se muito menos definida. O efeito do polímero derivado de celulose na organização cristalina do PHB é, sem dúvida, uma causa importante para a atenuação da cristalização em blendas com o PHB.

Nas amostras obtidas por gelificação/secagem não foram observados domínios cristalinos grandes ou mesmo cristais típicos de PHB nas amostras de blendas, conforme é possível verificar na Figura 25, corroborando os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 24:** *Imagens de microscopia óptica com luz polarizada para cristais formados nas blendas PHB/CMCAB 50/50 (a) e 75/25 (b) e para o PHB puro (c). Amostras obtidas por precipitação/termomoldagem*



**Figura 25:** *Imagens de microscopia óptica com luz polarizada para as blendas PHB/CMCAB 75/25 (a) e 50/50 (b) obtidas por gelificação*

## *Estudo da cinética de cristalização do PHB em blendas com o CMCAB*

Enquanto a presença da CMCAB nas blendas preparadas por precipitação/termomoldagem causou um leve efeito nucleante (como é demonstrado pelo decréscimo do valor de  $K_g$ , apresentado na Tabela 16), nas blendas obtidas por gelificação/secagem este polímero claramente dificulta a formação de cristais, como é possível verificar nos resultados apresentados na Tabela 18. Um aumento significativo da energia necessária para a dobra e formação dos esferulitos é também observado neste caso. Isto indica que o PHB está mais intimamente entrelaçado ao polímero de CMCAB nas blendas obtidas por gelificação e que, nestas condições, o derivado de celulose dificulta consideravelmente a cristalização do PHB.

**Tabela 18:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB puro e nas blendas PHB/CMCAB.

*Amostras obtidas por gelificação/secagem*

<b>Material</b>	<b><math>K_g</math> (III, <math>10^5 K^2</math>)</b>	<b><math>\sigma_e</math> (erg <math>cm^{-2}</math>)</b>	<b><math>q</math> (kcal <math>mol^{-1}</math>)</b>
<b>PHB</b>	5,1	42	4,7
<b>PHB/CMCAB 75/25 - Gel</b>	9,1	76	8,3
<b>PHB/CMCAB 50/50 - Gel</b>	11,6	96	10,6

### **4.4.c – A influência da massa molar do PHB no comportamento das blendas PHB/CMCAB**

#### *Influência da massa molar do PHB na cinética de cristalização*

Não foram observadas diferenças significativas na morfologia ou no comportamento térmico de blendas PHB/CMCAB preparadas com PHB de diferentes massas molares. No entanto a cinética de cristalização foi modificada.

A diminuição da energia para nucleação ( $K_g$ ) com a diminuição da massa molar foi também observada nas blendas, conforme os resultados obtidos para as blendas

PHB/CMCAB 75/25 preparadas por gelificação/secagem e descrito na Tabela 19. Estes resultados não eram necessariamente esperados, considerando-se que o CMCAB é amorfo e poderia atenuar o efeito de diminuição da constante de nucleação com a redução da massa molar do polímero cristalizável. Este efeito, no entanto, não foi observado.

**Tabela 19:** Valores calculados de  $K_g$ ,  $\sigma_e$  e  $q$  para o PHB com diferentes massas molares nas blendas PHB/CMCAB 75/25. Amostras obtidas por gelificação/secagem

<b>Material</b>	<b><math>K_g</math> (III, <math>10^5 K^2</math>)</b>	<b><math>\sigma_e</math> (erg cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>q</math> (kcal mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>PHB 133K/CMCAB 75/25 - Gel</b>	9,1	76	8,3
<b>PHB 48K/CMCAB 75/25 - Gel</b>	7,7	64	7,1
<b>PHB 12K/CMCAB 75/25 - Gel</b>	7,2	60	6,6



## **5. Conclusões**



## 5.1 – A miscibilidade do PHB nas diferentes blendas com derivados de celulose

As blendas de PHB com CAB apresentaram miscibilidade nas composições com até 25% de PHB. Isto foi evidenciado pelo aparecimento de uma  $T_g$  da blenda, que variou com a concentração de PHB. Além disso, outras avaliações indicaram miscibilidade entre os polímeros nesta faixa de composição, como a aparência uniforme e a transparência das amostras feitas por *solvent casting*, o efeito na cinética de cristalização, que evidenciou um aumento considerável da energia para a formação de cristais com o aumento do teor de CAB na blenda, como também as evidências nas micrografias de FESEM, que mostraram uniformidade microscópica.

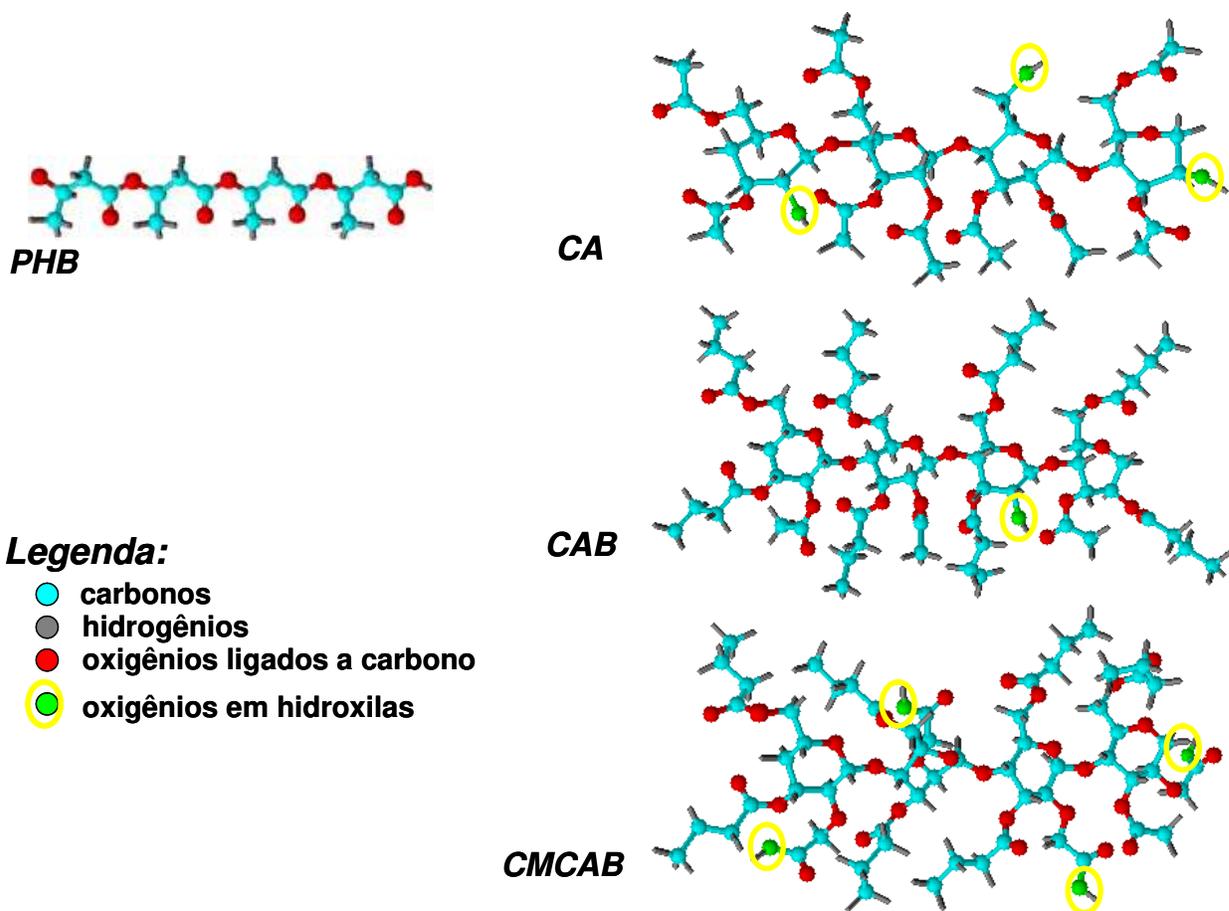
As blendas de PHB com CA ou com CMCAB apresentaram-se imiscíveis em toda a faixa de composições estudada. Entre as evidências para esta constatação estão a ausência de uma  $T_g$  característica da blenda e o fato da cristalização do PHB ocorrer a partir de diferentes concentrações de PHB (50% nas blendas com CMCAB e 25% nas blendas com CA). Neste caso, as temperaturas de cristalização estariam abaixo de uma possível  $T_g$  para as blendas, evidenciando a presença de domínios de PHB puro que se cristalizaram. Outras avaliações indicaram que as blendas são imiscíveis, como a aparência macroscópica não uniforme das amostras feitas por “solvent casting” e a cinética de cristalização que evidenciou apenas uma pequena diminuição da energia para a formação de cristais nas blendas com CMCAB.

As principais hipóteses sobre o diferente comportamento de miscibilidade dos derivados de celulose com PHB estão baseadas nas interações entre os polímeros. A Figura 26 apresenta as cadeias de diferentes polímeros de forma esquemática. Ela fornece uma representação de como estão dispostos os diferentes grupos em cada derivado de celulose e uma comparação com o PHB. Entre os pontos a considerar estão:

- i. A quantidade de grupos hidroxila é muito maior no CA e no CMCAB (3,5 e 3,0% respectivamente, ver Tabela 4). O CAB possui apenas 1,8% de grupos hidroxila. A maior quantidade de grupos hidroxila favorece as interações intramoleculares e intermoleculares das cadeias de derivados de celulose pois as ligações de hidrogênio entre hidroxilas são mais efetivas que as interações entre hidroxilas dos derivados de celulose e carbonilas do poliéster.
- ii. A quantidade de grupos alquila (butirila e acetila) é maior no CAB. A soma entre acetila e butirila equivale a 50,5% (ver Tabela 4), enquanto no CA e no CMCAB são

de 39,8% e 43,0%, respectivamente. O CAB possui também os grupos butirila, que são mais volumosos que os grupos acetila. A presença destes grupos diminui a ocorrência de interações entre as cadeias de CAB, permitindo que as hidroxilas estejam disponíveis para interações com as cadeias de PHB. Este efeito permite a interação mais efetiva do CAB com o PHB, em relação aos outros derivados estudados<sup>[57]</sup>.

- iii. Especificamente a presença de grupos carboxila no CMCAB aumenta o caráter hidrofílico e favorece muito as interações intramoleculares e intermoleculares entre cadeias do CMCAB, desfavorecendo as interações entre este polímero e o PHB.



**Figura 26:** Representação esquemática das cadeias dos diferentes derivados de cellulose utilizados. Quatro unidades monoméricas estão representadas para cada polímero

## *Considerações sobre possíveis derivados de celulose com potencial de apresentar miscibilidade com o PHB*

Baseado nos comentários sobre as influências dos principais grupos nos derivados orgânicos de celulose é possível propor derivados que podem apresentar miscibilidade com o PHB. Entre algumas possibilidades estão:

- Acetatos de celulose com maior grau de substituição e reduzido número de hidroxilas (menor que 1,8%).
- Ésteres substituídos com combinações de grupos acetatos, propionatos, butiratos e pentanoatos com percentual de grupos hidroxila livres menor que 2,0%.
- Derivados alifáticos da celulose como etil, propil, butil celulose com reduzido número de hidroxilas livres (menor que 1,8%).

### **5.2 – A influência das distintas técnicas de preparação**

O uso do método de gelificação/secagem do PHB para obtenção das blendas imiscíveis mostrou-se bastante útil para a preparação de misturas mais uniformes, mesmo em escala micrométrica, o que não foi obtido com os métodos da precipitação/termomoldagem e de *solvent casting*.

### **5.3 – O efeito da massa molar do PHB**

O uso de PHB com massas molares menores também não mostrou nenhum efeito na miscibilidade dos derivados de celulose CA e CMCAB. No caso das blendas com CAB o uso do PHB de baixa massa molar contribuiu para um abaixamento mais intenso da  $T_g$  da blenda com o aumento do teor do poliéster.

### **5.4 – A cinética de cristalização do PHB nas blendas**

Os estudos de cinética de cristalização mostraram que a formação da blenda com o CAB aumentou a energia necessária para a formação dos cristais de PHB devido à miscibilidade entre os polímeros. As blendas imiscíveis preparadas pela técnica da gelificação também aumentam a energia de nucleação para a formação de cristais, o que

não foi observado para as amostras preparadas pela técnica de precipitação/termomoldagem. A diminuição da massa molar do PHB diminuiu a energia necessária para a cristalização do polímero PHB puro e nas blendas com o CMCAB.

## **6. Referências Bibliográficas**



- [1] – Sperling, I. H., *Introduction to physical polymer sciences*, John Wiley & sons, INC publishing, 4<sup>th</sup> ed. **2006**.
- [2] – Reddy, C.S.K.; Ghay, R.; Kalia, R.; Kalia, V.C., *Bioresource Technology* **2003**, 87 (2), 137-146.
- [3] – Mark, J. E., *Physical properties of polymers handbook* 2<sup>nd</sup> ed. Springer. **2007**.
- [4] – *Injection molded articles made of renewable raw materials*, disponível em <http://www.biomer.de/IndexE.html> , acesso em 05 de Abril de 2011.
- [5] – Sheen, L., Haufe, J., Patel, M. K. *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*, disponível em: [http://www.european-bioplastics.org/media/files/docs/en-pub/PROBIP2009\\_Final\\_June\\_2009.pdf](http://www.european-bioplastics.org/media/files/docs/en-pub/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf) , acesso em 05 de Abril de 2011.
- [6] – PlasticsEurope, *Plastics – the facts 2010*, disponível em: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2010.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2> , acesso em 08 de Abril de 2011).
- [7] – Slater, S. C.; Gerngross, T. U., How green are bioplastics?, *Scientific American Magazine*, **2000**, Aug, disponível em: <http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=how-green-are-green-plast> , acesso em 08 de Abril de 2011.
- [8] – VSSD – Netherlands, *LCA indicator tables*, disponível em: <http://mail.vssd.nl/hlf/b019ch01partially.pdf> , acesso em 19 de Abril de 2011.
- [9] – Huijbregts, M. A. J., Rombouts, L. J. A. Is cumulative fossil energy demand a useful indicator for the environmental performance of products? *Environmental Science and Technology.*, **2006** 40 (3) 641-648.
- [10] – PlasticsEurope, *Plastics Eco-profiles*, disponível em: <http://www.lca.plasticseurope.org> , acesso em 08 de Abril de 2011.
- [11] – Biocycle, *Informações técnicas sobre o PHB*, disponível em: <http://www.biocycle.com.br/site.htm> , acesso em 05 de Abril de 2011.
- [12] – European Bioplastics, *Life cycle assessment of biopolymers – position paper - 2008*, disponível em: [http://www.european-bioplastics.org/media/files/docs/en-pub/LCA\\_PositionPaper.pdf](http://www.european-bioplastics.org/media/files/docs/en-pub/LCA_PositionPaper.pdf) acesso em 08 de Abril de 2011.
- [13] – Siebource, W.; Schanssema, A., *Plastics and renewable resources, a perspective about life cycle analysis - 2008*, disponível em: [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/wg\\_7\\_8fer08/04schanssema\\_biobased\\_polymers\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/wg_7_8fer08/04schanssema_biobased_polymers_en.pdf) , acesso em 08 de Abril de 2011.

- [14] – Gandini A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials, *Macromolecules*, **2008**, Vol. 41, No. 24.
- [15] – Mirel Plastics, applications of PHB, disponível em: <http://www.mirelplastics.com> , acesso em 05 de Abril de 2011.
- [16] – Paper mate, a pen made of bioplastics, disponível em: <http://www.papermategreen.net> , acesso em 08 de Abril de 2011.
- [17] – EcoGenLife, disponível em: <http://www.ecogenlife.com> , acesso em 05 de Abril de 2011.
- [18] – Tianan Chemicals, applications of PHB, disponível em: <http://www.tianan-enmat.com> acessado em 05 de Abril de 2011.
- [19] – Robeson L. M. *Polymer blends, a comprehensive review*, 1<sup>st</sup> Ed., Hanser Publishers, **2007**.
- [20] – Xu, J.; Guo, B.; Zhou, J.; Li, L.; Wu, J.; Kowalczyk, M., *Polymer*, **2005**, Vol. 46, 21, 9176-9185.
- [21] – An, Y.; Dong, L.; Li, G.; Mo, Z.; Feng, Z., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 1860-1867.
- [22] – Hu, Y.; Zhang, J.; Sato, H.; Futami, Y.; Noda, I.; Ozaki, Y., *Macromolecules* **2006**, 39, 3841-3847.
- [23] – Sato H.; Ando, Y.; Dybal, J.; Iwata, T.; Noda, I.; Ozaki, Y.; *Macromolecules* **2008**, 41, 4305-4312.
- [24] – Turchetto, A.; Cesàro, A. *Thermochimica Acta* **1995**, 269/270, 307-317
- [25] – Fabri, D.; Guan, J.; Cesàro, A. *Thermochimica Acta* **1998**, 321, 3-16.
- [26] – Kai, W.; He, Y.; Inoue, Y.; *Polymer International* **2005**, 54: 780-789.
- [27] – Qian, J.; Zhu, L.; Zhang, J.; Whitehouse, R. S., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2007**, Vol. 45, 1564-1577.
- [28] – Li, X., Liu, K.L., L.J., Tan, E.P.S., Chan, L.M., Lim, C.T., Goh, S.H., *Biomacromolecules* **2006**, 7, 3112-3119.
- [29] – Zhijiang, C.; Zhihong, W. J., *Materials Science*, **2007**, 42: 5886-5890.
- [30] – Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., Chap 6 in *Treatise on solid state chemistry vol 3*, Hannay, N. B., ed.; Plenum: New York, **1976**.
- [31] – Hsu, S.; Wu, T.; Liao, C., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44, 3337-3347.
- [32] – You, J.; Chiu, H.; Shu, W.; Don, T., *Journal of Polymer Research* **2003**, 10: 47-54.

- [33] – Williams, M.L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D., *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77, 3701.
- [34] – Hoffman, J. D.; Weeks, J. J., *Journal of the Researches of the National Bureau Standard Section A*, **1962**, 66, 13.
- [35] – Park, J.W.; Tanaka, T.; Doi, Y.; Iwata, T., *Macromolecules Bioscience* **2005**, 5, 840-852.
- [36] - Weihua, K.; He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y., *Journal of applied polymer science*, **2004**, vol 94, 2466-2474.
- [37]- Ghaffar, A. M. E. A. - “*Development of a biodegradable material based on poly (3-hidroxybutyrate) PHB*”, PhD. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany **2002**, disponível em: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H017/prom.pdf> , acesso em 23 de Abril de 2011.
- [38] – Work, W.J.; Horie, K.; Hess, M.; Stepto, R.F.T, *Pure and Applied Chemistry*, **2004**, 76, 1985-2007.
- [39] – Huang, H.; Hu, Y.; Zhang, j.; Sato, H.; Zhang, H.; Noda, I.; Ozaki, Y., *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 19175-19183.
- [40] – Zhang, J.; Sato, H.; Furukawa, T.; Tsuji, H.; Noda, I.; Ozaki, Y.; *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 24463-24471.
- [41] – Gonzalez, A.; Irusta, L.; Fernández-Berridi, M.J., *Polymer*, **2004**, 45, 5, 1477-1483.
- [42] – Chee, M.J.K.; Ismail, J.; Kummerlöwe, C.; Kammer, H.W., *Polymer*, **2002**, 43, 1235-1239.
- [43] – Madbouly, S.A.; Mansour, A.A.; Abdou, N.Y., *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 3933-3942.
- [44] – El-Shafee, E.; Saad, G. R.; Fahmy, S. M., *European Polymer Journal*, **2001**, 37 (10), 2091-2104
- [45] – Wang, T.; Cheng, G.; Ma, S.; Cai, Z.; Zhang, L.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, 2116–2122.
- [46] – Zhang, L.; Dengt, X.; Huang, Z., *Polymer*, **1997**, 38, 21, 5379-5387.
- [47] – Zhang, L.; Dengt, X.; Zhao, S.; Huang, Z., *Polymer* **1997**, 38, 24, 6001-6007.
- [48] – Parra, D.F.; Fusaro, J.; Gaboradi, F.; Rosa, D.S., *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 1954-1959.
- [49] – Kikkawa, T.; Suzuki, T.; Tsuge, T.; Kanosato, M.; Doi, Y.; Abe, H., *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 1921-1928.

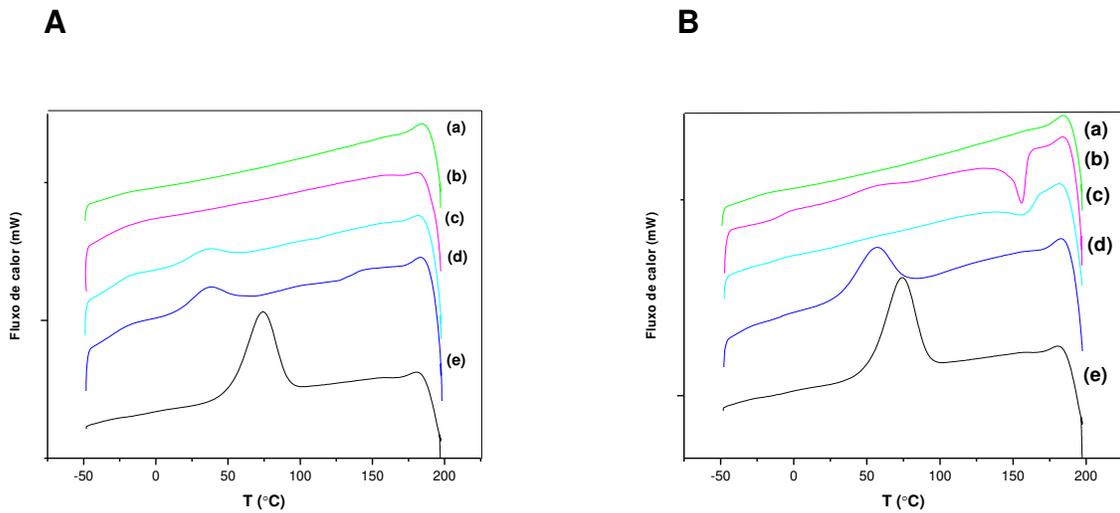
- [50] – Blümm, E.; Owen, A.J., *Polymer*, **1995**, vol 36, 21, 4077-4081.
- [51] – Innocentini-Mei, L.H.; Bartoli, J.R.; Baltieri, R.C., *Macromolecular Symposium* **2003**, 197, 77-87.
- [52] – Appaw, C.; Gilbert, R.D.; Khan, S.A.; Kadla, J.F., *Biomacromolecules* **2007**, 8, 1541-1547.
- [53] – Kawanishi, H.; Tsunashima, Y.; Horii, F., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2092-2097.
- [54] – Eastman Chemical Company Publication *TT-22B CM CAB Cellulose Ester Technical Tip*, **2006**
- [55] – Bottenbruch L., *Engineering Thermoplastics – Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, cellulose esters*, Ed Hanser Publish, 385-442, **1996**.
- [56] – Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U. Wagenknecht, W., *Comprehensive cellulose chemistry Vol 1 – fundamentals and analytical methods*, Wiley CVH, 1<sup>st</sup> Ed. **1998**.
- [57] – Cellulose Esters, Organic in *Encyclopedia of polymer science and technology* 3<sup>rd</sup> Ed., Vol. 9, 129-186. John Wiley & Sons, **1994**.
- [58] – Olabisi, O.; Robeson L. M.; Shaw M. T., *Polymer-polymer miscibility* 1<sup>st</sup> Ed., Academic Press, **1979**.
- [59] - Yang, H. ; Li, Z. ; Lu, Z. ; Sun, C., *European Polymer Journal*, **2005**, vol 41, 12, 2956-2962.
- [60] - Jawalkar, S. S.; Aminabhavi, T. M., *Polymer*, **2006**, 23, Oct, 8061-8071.
- [61] – Spitalsky, Z.; Lacik, I.; Lathova, E.; Janigova, I.; Chodak, I., *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 856-861.
- [62] – Nguyen, S. ; Yu, G. ; Marchessault, R. H., *Biomacromolecules*, **2002**, 3, 219-224
- [63] Sudesh, K.; Abe H.; Doi, Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, *Progress in Polymer Science*, **2000**, 25, 1503–1555.
- [64] Nascimento, J. F., *Estudo da processabilidade e da caracterização do poli(3- ácido butírico) – PHB obtido a partir da cana-de-açúcar*. Campinas. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, **2001**.
- [65] – Hintermeyer, J.; Herrmann, A.; Kahlau, R.; Goiceanu, C.; Rossler, E.A., *Macromolecules* **2008**, 41, 9335-9344.
- [66] – Agapov, A.L.; Sokolov, A.P., *Macromolecules* **2009**, 42, 2877-2878.
- [67] – Sato, H.; Nakamura, M.; Padermshoke, A.; Yamagushi, H.; Terauchi, H.; Ekgasit, S.; Noda, I.; Ozaki, Y., *Macromolecules*, **2004**, 37, 3763-3769.

- [68] – Hsu, S.; Wu, T.; Liao, C., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44, 3337-3347.
- [69] – An, Y.; Dong, L.; Li, G.; Mo, Z.; Feng, Z., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 1860-1867.
- [70] – Barham, P. J.; Keller, A.; Otun, E. L.; Holmes, P. A., *Journal of Materials Science* **1984**, 19, 2781.
- [71] – Hoffman, J. D., *Polymer*, **1985**, 26, 803.
- [72] – Xing, P.; Dong, L.; An, Y.; Feng, Z., *Macromolecules* **1997**, 30, 2726.
- [73] – Hoffman, J. D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J. I., *Chapter 7 in Treatise on solid state chemistry*, Hannay, N. B., ed.; Plenum: New York, **1976**.
- [74] – Keith, H. D.; Padden, F. J. J.; Russel, T. P., *Macromolecules*, **1989**, 22, 4755.
- [75] – Sato, H., *Readout English Edition*, **2007**, Feb, 11, disponível em: <http://www.horiba.com/uploads/media/RE11-02-004.pdf> , acesso em 09 de Junho de 2011.
- [76] – Chen, W.; David, D. J.; Macknight, W. J.; Karasz, F. E.; *Polymer*, **2001**, 42, 8407  
*New York*, **1976**, vol. 3, chapter 7
- [77] – Scandola, M.; Ceccorulli, G.; Pizzoli, M., *Macromolecules* **1992**, 25, 6441-6446
- [78] – Klempner, D., Sperling, L.H., Utracki, L.A., *Interpenetrating polymer networks*, 1<sup>a</sup> Ed., Ed ASC, Washington, **1994**.

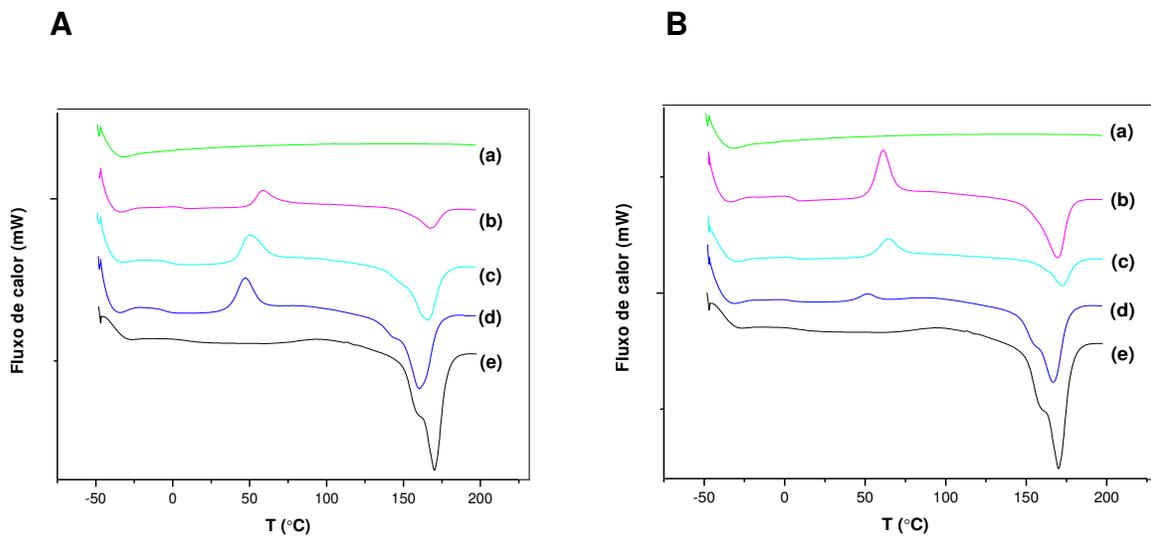


## **7. Anexos**

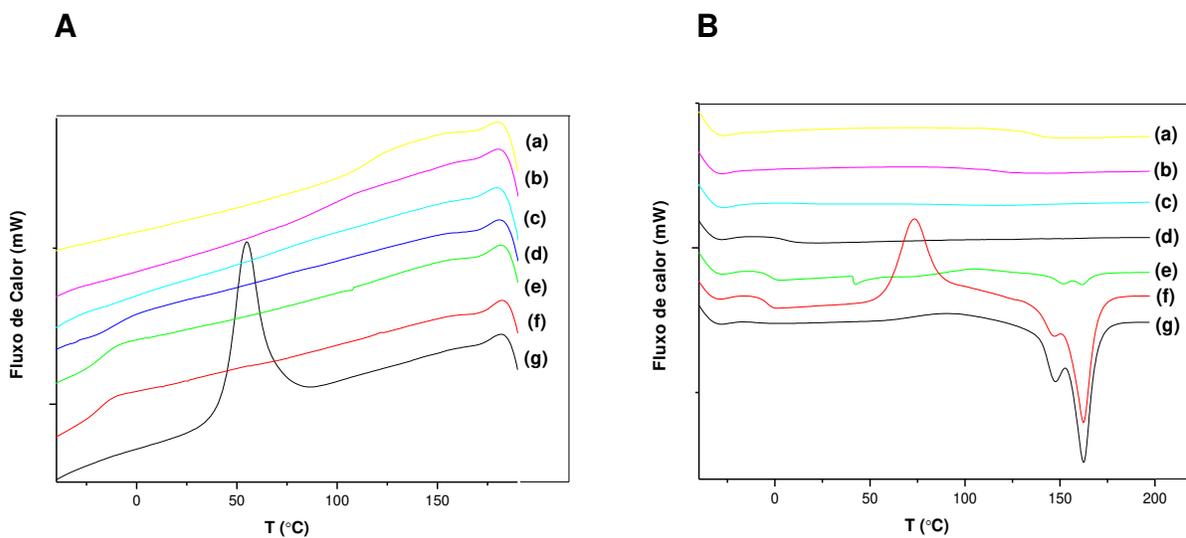




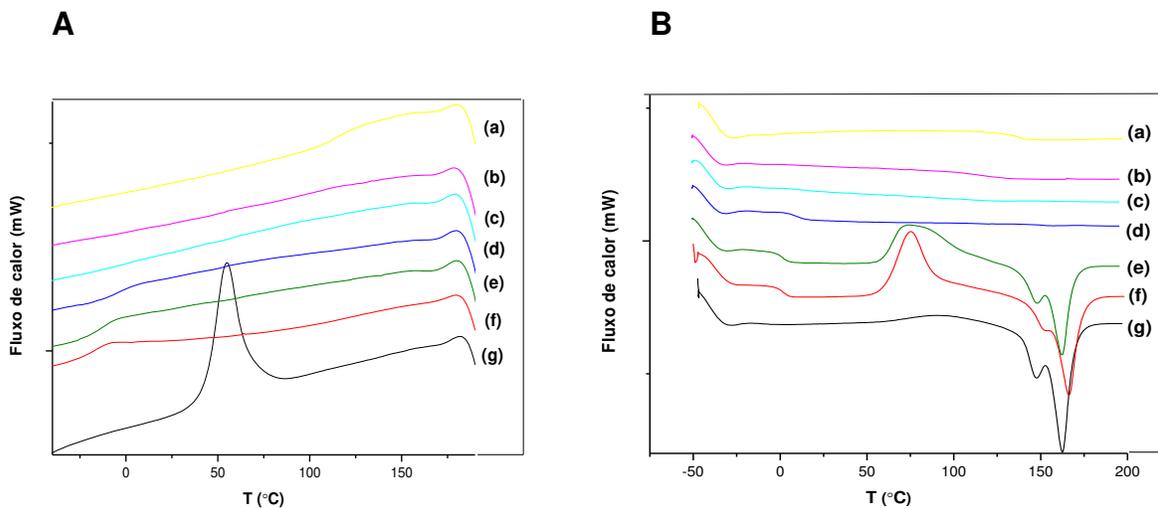
**Figura 27:** Curvas de DSC das blendas PHB/CA e dos polímeros puros, preparados pelos métodos de: (A) gelificação/secagem e (B) precipitação/termomoldagem. As curvas representam: (a) CA 100%, (b) PHB/CA 25/75, (c) PHB/CA 50/50, (d) PHB/CA 75/25 e (e) PHB 100%. Resultados do Resfriamento



**Figura 28:** Curvas de DSC das blendas PHB/CA e dos polímeros puros, preparados pelos métodos de: (A) gelificação/secagem e (B) precipitação/termomoldagem. As curvas representam: (a) CA 100%, (b) PHB/CA 25/75, (c) PHB/CA 50/50, (d) PHB/CA 75/25 e (e) PHB 100%. Resultados do segundo aquecimento



**Figura 29:** Curvas de DSC no resfriamento (A) e 2º aquecimento (B) para: (a) CAB, (b) PHB/CAB 10/90, (c) 25/75, (d) 50/50, (e) 75/25, (f) 90/10 e (g) PHB puro, preparados pelo método de solvent casting



**Figura 30:** Curvas de DSC referentes ao resfriamento (A) e 2º aquecimento (B) para (a) CAB, (b) PHB12K/CAB 10/90, (c) 25/75, (d) 50/50, (e) 75/25, (f) 90/10 e (g) PHB12K puro, preparados pelo método de solvent casting