

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**BLENDAS DE PHB E PETG: FORMAÇÃO DE UM
COPOLIÉSTER AROMÁTICO/ALIFÁTICO VIA
PROCESSAMENTO REATIVO**

TESE DE DOUTORADO

Antonio Carlos Quental

Orientadora : Maria Isabel Felisberti

Campinas

Dezembro/2004

UNIDADE	AC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	Q34b
V	EX
TOMBO BC/	62452
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	1º/13/05
Nº CPD	

Bib. id 3111355

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Q34b

Quental, Antonio Carlos

Blendas de PHB/PETG: formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo / Antonio Carlos Quental. – Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. *Biodegradável. 2. Mistura. 3. *Copolímero.
4. *Poliéster. I. Felisberti, Maria Isabel.
- II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*“ (...) Se a Educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela
tampouco a sociedade muda.
Se a nossa opção é progressiva, se estamos a favor da vida e não da
morte, da equidade e não da injustiça, do direito e não do arbítrio,
não temos outro caminho senão viver plenamente a nossa opção.
Encarná-la, diminuindo assim a distância entre o que dizemos e o
que fazemos.”*

Paulo Freire

***Dedico esta tese ao meu amor Fabiola
que torna minha vida imensamente melhor.
Aos meus pais João e Noeli, pela dedicação, incentivo e
oportunidade de evoluir sempre.***

AGRADECIMENTOS

À minha família e a Deus.

À professora Maria Isabel Felisberti pela sua amizade. Por dividir suas experiências e conhecimentos. Pelas oportunidades que consegui sendo seu aluno. Pelas divertidas aulas de inglês e pelos livros compartilhados.

À professora Maria do Carmo Gonçalves por me ajudar com as microscopias compartilhando seu conhecimento, tempo e amizade.

À professora Inêz Valéria Pagotto Yoshida pelo convívio diário e por compartilhar a qualquer hora seus conhecimentos, experiências e amizade.

Ao professor Marco-Aurélio De Paoli pelo uso de seu laboratório e de diversos equipamentos.

Com relação aos alunos é sempre difícil agradecer citando nomes, pois há muitos que fizeram parte do grupo e foram importantes e há aqueles recém chegados igualmente importantes. E há sempre a ingratidão do esquecimento, mas também não posso deixar de mencionar aqueles que foram amigos e companheiros de trabalho e almoço, cuja troca de experiência resultou no conhecimento agregado que hoje eu tenho, são eles Adair, Lilian, Renato, Maria Cecília, Clodoaldo e Samanta.

A minha gratidão ao Adair que com muita paciência foi responsável pela obtenção de todas as micrografias contidas nesta tese.

Às técnicas que tornaram possível as análises contidas nesta tese: Diva, Sônia, Cássia, Daniel, Raquel e Márcia. E especialmente a Fabiana e Simone pelas conversas divertidas e pela paciência que sempre tiveram comigo.

Ao pessoal da biblioteca do IQ que sempre foi atencioso e paciente.

Ao pessoal da oficina mecânica, eletrônica, informática, vidraria e manutenção por resolver nossos problemas e possibilitar o andamento deste trabalho

À FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma nos trabalhos desta tese.

CURRÍCULO

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado em Físico-Química

Departamento de Físico Química - Instituto de Química - Unicamp

Conclusão: 11/2000.

Licenciatura Plena em Química

Instituto de Química/Faculdade de Educação – Unicamp

Conclusão: 12/2000

Bacharelado em Química

Instituto de Química - Unicamp.

Conclusão: 07/1998

Técnico em Eletrônica

Colégio Técnico de Americana – POLITEC

Conclusão: 12/1989

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

6º Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International Macromolecular Colloquium

Realizado em Gramado/RS de 11 a 15 de novembro de 2.001.

Trabalho apresentado: Comportamento térmico e morfológico do poli(hidroxitirato)–PHB.

XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

Realizado em Natal/RN de 09 a 13 de novembro de 2.002.

Trabalhos apresentados:

Blendas de P(HB-co-HV) e PET Amorfo

Blendas de P(HB-co-HV) e EPDM-g-AM

XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise

Realizado em Caxambú/MG de 21 a 24 de setembro de 2.003

Trabalho apresentado: "PHB/PETG Blend Morphologies: Influence of Processing Parameters".

7º Congresso Brasileiro de Polímeros

Realizado em Belo Horizonte/MG de 09 a 13 de novembro de 2.003.

Trabalhos apresentados:

Blendas de PHB e PETG

Blendas de PHB e AES

Blendas de PHB e PP-g-AM

40º International Symposium on Macromolecules

Realizado em Paris - França de 04-09 de julho de 2.004.

Trabalho apresentado: Reactive Blending of PETG and PHB.

9º Simposio Latino Americano de Polímeros y 7º Congreso Iberoamericano de Polímeros

Realizado em Valência- Espanha de 11-16 de julho de 2.004.

Trabalho apresentado: Poly(hydroxybutyrate)/PETG blends – Transreactions in the molten state.

5º International Symposium on Natural Polymers and Composites - 8º Brazilian Symposium on the chemistry of Lignins and Other Wood Components

Realizado em São Pedro-SP de 12-15 de setembro de 2.004.

Trabalho apresentado: Reactive blends of PHB/PETG: formation of an aliphatic/aromatic copolyester

PPS 2004 Americas Regional Meeting - Polymer Processing Society – PPS

Realizado em Florianópolis de 7 a 10 de Novembro de 2.004.

Trabalho apresentado: Reactive Processing of PHB/PETG Blends

RESUMO

As blendas de poli(hidroxi-butilato)/poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PHB/PETG foram produzidas em um misturador interno Haake, e em extrusora dupla-rosca. Estas blendas mostraram-se imiscíveis para toda a faixa de composição analisada, como pode ser observado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM). Os ensaios mecânicos de flexão indicaram que houve um aumento significativo do módulo de flexão para as composições contendo 10 e 20% de PETG, mas houve queda na resistência à flexão. A introdução do PETG causou uma melhora no processamento do PHB, principalmente com relação à moldagem por injeção.

As misturas reativas tem como objetivo mudar em alguma extensão a miscibilidade e compatibilidade entre o PHB e o PETG. As misturas reativas foram obtidas em um misturador interno, nas composições PHB/PETG 80/20 e 50/50 em massa. As reações entre os dois poliésteres foram induzidas utilizando-se o dibutil óxido de estanho como catalisador, nas proporções em massa a 1%, 3%, 6% e 9%. A caracterização das blendas reativas por FESEM indicou a presença de um compatibilizante envolvendo os domínios de PETG.

Com o intuito de isolar os copolímeros formados durante a mistura reativa realizou-se uma extração via Soxhlet, utilizando o tetrahidrofurano (THF) como solvente. O THF é um bom solvente para o PETG, mas um não solvente para o PHB. Desta forma, as blendas foram divididas em duas frações: uma solúvel e uma insolúvel. As frações foram caracterizadas por DSC, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X e ressonância magnética nuclear (RMN¹³C e RMN¹H). Os dados de DSC das frações solúveis mostram uma redução na temperatura de transição vítrea do PETG quando aumenta-se a quantidade de catalisador. Os dados de TGA, RMN e difração de raios-X indicam que a quantidade de PHB na fração solúvel aumenta com o aumento na quantidade do catalisador. Estes resultados confirmam a formação de um compatibilizante durante o processamento no estado fundido. A extensão das reações é uma função da quantidade de catalisador adicionado, quando o tempo e a temperatura são mantidos constantes durante o processamento.

ABSTRACT

Blends of PHB and PETG produced in a batch mixer (Haake) and twin screw extruder are immiscible in the whole composition, as determined by differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and field emission scanning electron microscopy (FESEM).

Mechanical properties were evaluated by flexural and impact tests. The results revealed a increase in the flexural modulus in a 10 and 20% PETG blends, however the flexural strength shown a decrease. Blends processability were improved as PETG contents was increased mainly the injection molding .

The immiscibility and compatibility of PHB/PETG blends can be changed through reactive processing in the molten state. Reactive mixtures were obtained through mechanical mixing using a batch mixer at compositions PHB/PETG 80/20 and 50/50. Reactions between PHB and PETG were induced by organometalic dibutyl tin oxide catalyst at 1, 3, 6 and 9 wt% contents. FESEM shows that PETG domains are covered by a compatibililizer.

Reactive blends were submitted to a solvent extraction in a Soxhlet apparatus, THF was used as solvent which is a good solvent to PETG but a non solvent to PHB. Two fractions were obtained: soluble and insoluble fractions, which were analyzed by several techniques.

Soluble fractions were characterized by DSC, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance (NMR). DSC data shown a decrease in a PETG glass transition temperature (T_g) as catalyst contents increase. TGA data showed that PHB content on soluble fractions increases as catalyst content increases. These results allow to conclude a copolymer syntheses during the reactive processing in the molten state. As catalyst amount increases the extension of reactions also increases for a constant time and temperature.

Índice

INTRODUÇÃO À TESE	1
CAPÍTULO 1 - PHB E PETG - Estrutura e Propriedades	3
1. 1. INTRODUÇÃO	5
1.1.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	5
1.1. 2. POLI(HIDROXIBUTIRATO) – (PHB)	7
1.1. 3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PHB	8
1. 1. 3. 1. CUSTO DE PRODUÇÃO	8
1. 1. 3. 2. PROPRIEDADES	9
1. 1. 3. 3. PROCESSAMENTO	10
1. 1. 4. O PETG	11
1. 2. PARTE EXPERIMENTAL	13
1. 2. 1. MATERIAIS	13
1. 2. 2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C	13
1. 2. 3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	13
1. 2. 4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	13
1. 2. 5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	14
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
1. 3. 1. CARACTERIZAÇÃO DO PHB	15
1. 3. 1. 1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C	15
1. 3. 1. 2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	16
1. 3. 1. 3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	17
1. 3. 1. 4. DIFRAÇÃO DE RAIOS- X	18
1. 3. 2. CARACTERIZAÇÃO DO PETG	20
1. 3. 2. 1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C	20
1. 3. 2. 2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	23

1. 3. 2. 3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	24
1. 3. 2. 4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	25
1. 4. CONCLUSÕES	26
1. 5. REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 2 - Processamento do PHB e PETG	29
2.1. INTRODUÇÃO	31
2.1.1. DEGRADAÇÃO TERMO-MECÂNICA DO PHB	31
2. 2. PARTE EXPERIMENTAL	35
2. 2. 1. MATERIAIS UTILIZADOS	35
2. 2. 2. PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO	35
2. 2. 3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	36
2. 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
2. 3. 1. PROCESSAMENTO DO PHB EM MISTURADOR INTERNO	37
2. 3. 2. PROCESSAMENTO DO PETG EM MISTURADOR INTERNO	44
2. 4. CONCLUSÕES	47
2. 5. REFERÊNCIAS	48
CAPÍTULO 3 - Blendas de PHB e PETG	49
3. 1. INTRODUÇÃO	51
3. 1. 1. MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE	51
3. 1. 2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A AVALIAÇÃO DA MISCIBILIDADE	53
3. 1. 3. BLENDS DE PHB	56

3. 1. 4. BLENDA DE PHB COM POLÍMEROS NÃO BIODEGRADÁVEIS	56
3. 1. 4. 1. PHB/ POLI(EPICLORIDRINA) – PECH	56
3. 1. 4. 2. PHB/POLI(VINIL FENOL) PVPH	58
3. 1. 4. 3. P(HB-CO-HV)/POLI(CLORETO DE VINILA) – PVC	58
3. 1. 4. 4. PHB/POLI(ACETATO DE VINILA) - PVAC	59
3. 1. 4. 5. PHB/POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) - EVA	60
3. 1. 4. 6. PHB/POLI(METACRILATO DE METILA) ATÁTICO (APMMA)	61
3. 1. 4. 7. PHB/POLI(CIS-1,4-ISOPRENO) – PIP	62
3. 1. 4. 8. P(HB-CO-HV)/EPDM-G-AM	62
3. 1. 4. 9. PHB/EPR	63
3. 1. 4. 10. PHB/PP-G-AM	63
3. 1. 5. BLENDA DE PHB COM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	64
3. 1. 5. 1. PHB/ POLI(ÓXIDO DE ETILENO) – PEO	64
3. 1. 5. 2. PHB/POLI(ÁCIDO LÁTICO) – PLA	64
3. 1. 5. 3. PHB/POLI(CAPROLACTONA) – PCL	65
3. 1. 5. 4. PHB/POLI(DIOXANONA) - PDS	65
3. 1. 5. 5. BLENDA DE PHB E ÉSTERES DE CELULOSE	65
3. 1. 6. BLENDA COM PETG	66
3. 1. 6. 1. PETG/POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET	66
3. 1. 6. 2. PETG/POLICARBONATO - PC	66
3. 1. 6. 3. PETG/POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO) - PBT	67
3. 1. 6. 4. PETG/ POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) - EVA	67
3. 1. 6. 5. PETG/ POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO) - EVOH	67
3. 2. PARTE EXPERIMENTAL	69
3. 2. 1. MATERIAIS UTILIZADOS	69
3. 2. 2. PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO	69
3. 2. 3. PROCESSAMENTO NA EXTRUSORA DUPLA-ROSCA	69
3. 2. 4. INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	69
3. 2. 5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	70

3. 2. 5. 1. CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA	70
3. 2. 6. ANÁLISE DINÂMICO–MECÂNICA (DMA)	71
3. 2. 7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FE SEM)	71
3. 2. 8. ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO	72
3. 2. 9. ENSAIO DE FLEXÃO DE 3 PONTOS	72
3. 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
3. 3. 1. BLENDS OBTIDAS EM UM MISTURADOR INTERNO	73
3. 3. 1. 1. PROCESSAMENTO	73
3. 3. 1. 2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	74
3. 3. 1. 3. ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA)	77
3. 3. 1. 4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FE SEM)	79
3. 3. 2. BLENDS OBTIDAS EM UMA EXTRUSORA DUPLA-ROSCA	81
3. 3. 3. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS OBTIDAS POR INJEÇÃO	83
3. 3. 3. 1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	83
3. 3. 3. 2. ANÁLISE DINÂMICO – MECÂNICA (DMA)	85
3. 3. 3. 3. ENSAIOS MECÂNICOS DE FLEXÃO E DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO	86
3. 3. 3. 4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FE SEM)	88
3. 4. CONCLUSÕES	93
3.5. REFERÊNCIAS	94

CAPÍTULO 4 - Misturas reativas entre o PHB e o PETG	97
4. 1. INTRODUÇÃO	99
4. 1. 2. COMPATIBILIZANTES EM BLENDA POLIMÉRICAS	99
4. 1. 3. MÉTODOS E ESTRATÉGIAS PARA A COMPATIBILIZAÇÃO	100
4. 1. 4. COMPATIBILIZAÇÃO NÃO-REATIVA	100
4. 1. 5. COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA	101
4. 1. 6. ADIÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS REATIVOS	101
4. 1. 7. ADIÇÃO DE REAGENTES DE BAIXA MASSA MOLAR	101
4. 1. 8. TRANSREAÇÕES	102
4. 1. 9. TRANSREAÇÕES EM SISTEMAS POLIAMIDA-POLIAMIDA	102
4. 1. 10. TRANSREAÇÕES EM SISTEMAS POLIAMIDA-POLIÉSTER	103
4. 1. 11. TRANSREAÇÕES EM SISTEMAS POLIÉSTER-POLIÉSTER	103
4. 1. 12. EFEITO DO CATALISADOR SOBRE AS TRANSREAÇÕES.	106
4. 1. 13. OUTRAS REAÇÕES ENTRE POLIÉSTERES	107
4. 1. 14. POLIÉSTERES ALIFÁTICOS/AROMÁTICOS	108
4. 2. PARTE EXPERIMENTAL	110
4. 2. 1. MATERIAIS UTILIZADOS	110
4. 2. 2. PROCESSAMENTO EM MISTURADOR ÍTERNO	110
4. 2. 3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C	110
4. 2. 4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	111
4. 2. 5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	111
4. 2. 6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	111
4. 2. 7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FE SEM)	111
4. 2. 8. EXTRAÇÃO EM SOXHLET	111
4. 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	113
4. 3. 1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS REATIVAS	113
4. 3. 1. 1. PROCESSAMENTO EM MISTURADOR ÍTERNO	113

4. 3. 1. 1. PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO	113
4. 3. 1. 2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	115
4. 3. 1. 3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FE SEM)	117
4. 3. 1. 4. EXTRAÇÃO DAS MISTURAS REATIVAS VIA SOXHLET	120
4. 3. 2. REAÇÕES ENTRE O PHB E O PETG	122
4. 3. 3. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES SOLÚVEIS	124
4. 3. 3. 1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C	124
4. 3. 3. 2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	126
4. 3. 3. 3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	129
4. 3. 3. 4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	131
4. 3. 4. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES INSOLÚVEIS	134
4. 3. 4. 1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	134
4. 3. 4. 2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	135
4. 4. CONCLUSÕES	138
4. 5. REFERÊNCIAS	139
5. ANEXOS	141

INTRODUÇÃO À TESE

O poli(hidroxibutirato) ou PHB é um poliéster biodegradável produzido por uma enorme variedade de bactérias e com propriedades termoplásticas. Pode ser processado como outros materiais termoplásticos, como o polipropileno e o polietileno. No entanto, o PHB apresenta propriedades mecânicas ruins e possui baixa estabilidade térmica pois para temperaturas superiores a 180 °C, há uma redução em sua massa molar [1].

O poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PETG é um poliéster aromático como o poli(tereftalato de etileno) ou PET e obtido por policondensação do dimetanol ciclohexano, etileno glicol e ácido tereftálico. Ao contrário de outros poliésteres aromáticos semicristalinos, o PETG é totalmente amorfo e pode ser processado em condições bem mais amplas que o PET [2].

A maioria dos poliésteres alifáticos são biodegradáveis, porém suas propriedades físicas e mecânicas aliadas ao custo elevado tem restringido a aplicação destes materiais. Por outro lado, os poliésteres aromáticos possuem excelentes propriedades mecânicas, mas não são biodegradáveis.

Um dos métodos mais utilizado na compatibilização entre dois poliésteres tem sido a indução das transreações, que são um grupo de reações que podem vir ocorrer no estado fundido ou em solução, dependendo das condições utilizadas como tempo, temperatura e presença de um catalisador [3-5].

A reação entre dois poliésteres é considerada um tipo de mistura reativa, pois estas reações podem conduzir o sistema a miscibilidade ou a compatibilidade, dependendo da intensidade ou extensão das reações [3-5].

Desta forma, aliar as propriedades de um poliéster biodegradável com outro de boas propriedades mecânicas é um objetivo a ser alcançado através da mistura reativa entre o poli(hidroxibutirato) - PHB, e o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) - PETG.

Esta tese foi escrita em capítulos visando distribuir de maneira clara e ordenada os diferentes tópicos abordados. Cada capítulo possui uma introdução própria, assim como uma parte experimental, resultados e discussão, conclusões e referências. No

total são 4 capítulos que compreendem cada etapa de maneira distinta mas interligada.

O Capítulo 1 compreende a descrição dos materiais utilizados, como a produção, as propriedades e as caracterizações realizadas neste trabalho.

O Capítulo 2 apresenta as etapas de processamento a que os materiais foram submetidos, variando diversas condições de processamento como tempo, temperatura e rotação.

No Capítulo 3 tem-se os resultados obtidos para as blendas e seu comportamento de fases. As blendas foram preparadas em um misturador interno e em uma extrusora dupla-rosca.

O Capítulo 4, finalmente, apresenta uma possibilidade de combinar as propriedades dos materiais apresentados através da mistura ou processamento reativo.

Ao final da Tese encontram-se os Anexos, que compreendem gráficos e micrografias, visando complementar as informações apresentadas nos capítulos.

Referências

1. Avella M, Martuscelli E, Raimo M - J. Mater. Sci., 35 (2000) 523-545.
2. Kattan M, Dargent E, Ledru J, Grenet J - J. Appl. Polym. Sci., 81 (2001) 3405-3412.
3. Koning C, Van Duin M, Pagnoulle C, Jerome R – Prog. Polym. Sci., 23 (1998) 707-757.
4. Groeninckx G, Sarkissova M, Thomas S - “Chemical Reactions in Blends Based on Condensation Polymers: Transreactions and Molecular and Morphological Characterization” in : Polymer Blends, vol. 1, ed. Paul DR and Bucknall CB, John Wiley & Sons, New York, 2000.
5. Porter RS, Wang LH - Polymer, 33 (1992) 2019-2030.

PHB e PETG – Estrutura e Propriedades

O poli(hidróxibutirato) ou simplesmente PHB tem-se tornado objeto de intensivo estudo por ser o único polímero termoplástico produzido por bactérias em larga escala; todos os outros polímeros biodegradáveis são sintéticos. Desde que sua produção industrial começou em 1983 pela ICI, o PHB tem estado em evidência em diversos tipos de estudo que vão desde sua síntese (alterando os substratos e as bactérias, inclusive as modificadas geneticamente), passando por modificações em sua estrutura e terminando na sua mistura com outros polímeros, sempre visando a melhoria em suas propriedades e redução no custo de produção.

No Brasil, a utilização da infra-estrutura criada com o pró-álcool abaixou o custo de produção do PHB. A PHB Industrial é fruto de uma parceria de investimentos cujo objetivo é tornar a produção do PHB viável comercialmente.

Igualmente interessante é o PETG um poliéster aromático semelhante ao PET, que devido a mudanças em sua composição e, portanto, em sua estrutura, é totalmente amorfo.

Estudar e conhecer a estrutura destes dois polímeros é crucial antes de conduzir qualquer estudo que implique na modificação química e estrutural destes dois materiais. Portanto, este é o objetivo a ser alcançado neste Capítulo.

1. 1. Introdução

O sucesso de materiais poliméricos reside em suas propriedades mecânicas, baixo custo e resistência ao ataque químico e biológico. Estas propriedades criam uma grande vantagem na utilização de polímeros, mas geram um grande problema com relação ao seu descarte, pois a quantidade e o volume que os plásticos ocupam em aterros sanitários é muito grande, além de possuírem um tempo de vida muito longo. Estes problemas podem ser reduzidos através da incineração para geração de energia, da reciclagem e pelo uso de polímeros biodegradáveis. Cada uma destas opções tem pontos fortes e fracos, mas sem qualquer ponto positivo que se faça predominar [1].

A reciclagem tem sido focada principalmente no poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), poliolefinas e poli(tereftalato de etileno) (PET), uma vez que estes polímeros podem ser encontrados em grande quantidade nos lixos domésticos. Pesquisas em reciclagem incluem o efeito de múltiplos ciclos de processamento sobre as propriedades mecânicas, propriedades de blendas preparadas a partir destes polímeros ou de misturas de polímeros virgens com reciclados [1].

Polímeros biodegradáveis oferecem uma rota atrativa para o descarte de plásticos no meio ambiente, quando uma compostagem correta for realizada. Estes polímeros podem substituir alguns polímeros convencionais quando a reciclagem ou incineração tornam-se inviáveis técnica ou financeiramente. Algumas pesquisas estudam a viabilidade de se adicionar um componente biodegradável em termoplásticos comuns ou mesmo a combinação de polímeros biodegradáveis naturais com polímeros biodegradáveis sintéticos [1-4].

1.1.1. Polímeros Biodegradáveis

Biodegradação de um polímero é definida como a quebra da cadeia em unidades menores (diminuição da massa molar) pela ação de organismos vivos. Bactérias e fungos são os principais participantes no processo de biodegradação na natureza. A quebra de um material em unidades menores propicia a sua utilização como precursor de componentes das células ou como energia para o organismo [2-4].

Biodegradação é, portanto, nada mais que um catabolismo. Com exceção dos recifes de corais e outras estruturas semelhantes, o mundo biológico degrada aquilo que ele constrói. Assim materiais biodegradáveis são produtos utilizáveis no ciclo de vida dos organismos. Alguns polímeros sintéticos podem ser biodegradados, mas normalmente o processo é muito lento, pois possuem estruturas químicas resistentes ao ataque enzimático. Não é o caso dos poliésteres alifáticos que propiciam o ataque de enzimas e, portanto, a sua biodegradação [2-4]. Polímeros biodegradáveis são classificados em três grandes categorias: (1) os poliésteres produzidos por microorganismos; (2) os polissacarídeos e outros biopolímeros; (3) os polímeros sintéticos, particularmente os poliésteres alifáticos. Na Tabela 1.1 tem-se uma relação de polímeros biodegradáveis comerciais no mundo. Nesta tabela não estão relacionadas as poliamidas biodegradáveis e nem os termoplásticos misturados com amido que são parcialmente biodegradáveis.

Tabela 1.1 – Relação de polímeros biodegradáveis comerciais.

Nome Comercial	Empresa	Constituintes
Biopol ^(a)	Monsanto	Poli(hidroxibutirato), Poli(hidroxivalerato),
Bionolle	Showa Highpolymer Co.	Ácido adípico, ácido succínico, etilenoglicol, butanodiol
Dexon	Davis e Geck	Poli(ácido glicólico)
Tone	Dow Chemical	Poli(caprolactona)
Monocryl	Ethicon	Poli(caprolactona)/ Poli(ácido glicólico)
Ecoflex	Basf AG	Ácido tereftálico, 1,4-butanodiol, ácido adípico
Eastar Bio	Eastman Chemicals Company	Ácido tereftálico, 1,4-butanodiol, ácido adípico
Biomax	Dupont	Ácido tereftálico, 1,4-butanodiol, ácido adípico
PDS	Ethicon	Poli(dioxanona)
PLA	Cargill; Shimadzu	Poli(ácido láctico)
Vicryl	Ethicon	Poli(ácido láctico)/ Poli(ácido glicólico)
BAK 1095	Bayer	Ácido adípico, ε-caprolactama butanodiol,
BAK 2195 ^(b)	Bayer	Ácido adípico, etilenoglicol, butanodiol, hexametilenodiamina

(a) único produzido por microorganismos (planta desativada no momento)

(b) trata-se de uma poliéster-amida

1.1. 2. Poli(hidroxiacetato) – PHB

O PHB faz parte de uma grande família de polímeros biodegradáveis conhecidos como poli(hidroxiácido) – PHA, Figura 1.1. Alterando o radical R ou o número de grupos metilênicos (valor de x) pode-se obter uma grande variedade de materiais com diferentes graus de cristalinidade, de temperatura de fusão, de cristalização e de transição vítrea, além das propriedades mecânicas. O poli(hidroxiacetato) possui a estrutura mais simples entre os poli(hidroxiácido) como pode-se observar pela Figura 1.1. Como os poli(hidroxiácido) são um produto biosintético e com uma estereoquímica bem definida [5-7].

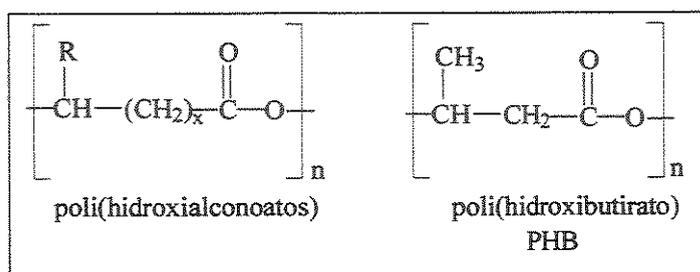


Figura 1.1 - Estrutura química dos poli(hidroxiácido) e do PHB.

A biodegradabilidade não é a única característica que torna o PHB um material fascinante, mas também a sua síntese por uma enorme quantidade de bactérias, a partir de fontes renováveis de energia. O PHB para as bactérias, tem a mesma função que o amido para as plantas e o glicogênio para os mamíferos, ou seja, ele atua como reserva de energia. Sob condições controladas de fermentação, as bactérias podem acumular até cerca de 90% em massa seca total. De acordo com as condições de síntese estes polímeros podem apresentar massa molar na faixa de 10.000 a 1.000.000 g/mol. Sua massa molar depende das estratégias de produção adotadas, como duração da fermentação, taxa de crescimento, concentração da fonte de carbono, etc. A massa molar também é afetada pelos métodos de extração e de purificação do PHB [5-7]. Nas figuras apresentadas no Anexo A.1.1, observam-se as inclusões dos PHA em células bacterianas, bem como o PHB após ter sofrido o processo de extração na indústria.

1.1. 3. Vantagens e Desvantagens do PHB

O fato do PHB e toda a família dos poli(hidroxicarboxilatos) serem produzidos por bactérias e serem biodegradáveis, não tornou estes materiais um sucesso de produção e de consumo, em parte por diversos fatores como o custo de produção, as propriedades mecânicas e as condições de processamento.

1. 1. 3. 1. Custo de produção

Um dos grandes obstáculos apontados na aplicação dos polímeros biodegradáveis em geral, incluindo o PHB, tem sido o custo de produção. Os insumos utilizados e o controle necessário em sua produção, tornam o custo do PHB elevado quando comparado a “commodities” como o polipropileno e polietileno. Neste aspecto, o Brasil tem tornado o custo de produção bem abaixo do de outros países. Esta diminuição se deve em parte pela produção integrada do PHB, do açúcar e do álcool. Por exemplo, a utilização do açúcar como nutriente na síntese do PHB, subprodutos do álcool como álcoois de cadeia longa na extração e purificação, além da queima do bagaço como fonte geradora de energia. Enquanto, a produção do açúcar e do etanol é sazonal, no caso do Brasil cerca de 180 dias ao ano, com a adequada utilização e divisão do açúcar e do bagaço produzidos a partir da cana-de-açúcar, o PHB pode ser produzido em média 330 dias do ano. O custo de produção do PHB é extremamente dependente do preço do açúcar, cerca de 29% do preço final do PHB é devido ao açúcar utilizado em sua síntese. Diversos autores tem estimado o custo de produção do PHB. Por exemplo, Lee e Choi [8] estimaram em 1998 o custo a US\$2,65/Kg para 100.000 toneladas ano de PHB utilizando o açúcar como substrato e combustíveis fósseis na geração de energia. Bertrand [9] em 1992 estimou para uma unidade autônoma, US\$5,85/Kg para 30.000 toneladas ano de PHB, utilizando a glicose como substrato e combustíveis fósseis na geração de energia. O PHB comercial mais conhecido no mundo o Biopol da Monsanto tem o preço variando entre US\$10,00/Kg a US\$20,00/Kg dependendo do tipo do PHA. No caso do Brasil o preço do PHB pode se situar abaixo do custo estimado por Lee, mas para 10.000 toneladas ano [9, 10].

1. 1. 3. 2. Propriedades

A biodegradabilidade não pode ser o único atrativo no PHB ou em qualquer polímero biodegradável. Para ser aceito em larga escala estes polímeros tem de possuir os atrativos dos termoplásticos convencionais como: (i) suprir a demanda do mercado, ou seja, ser produzido em grande quantidade; (ii) correta compostagem para a sua biodegradação; (iii) desempenho satisfatório nos requisitos: processamento e propriedades; (iv) preços competitivos [11,12].

O PHB por ser um material sintetizado por bactérias, possui uma estrutura altamente regular tornando-o altamente cristalino e quebradiço. Além disso, sua temperatura de cristalização é relativamente baixa, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente após o processamento. Neste caso, a produção de copolímeros visa diminuir o grau de cristalinidade através da introdução de defeitos ao longo da cadeia polimérica, por exemplo, substituindo o grupo metila, por uma etila. A alta cristalinidade do PHB também é um obstáculo à sua aplicação na área médica, devido ao longo tempo de absorção pelo organismo. No entanto, a utilização de agentes nucleantes, plastificantes e outros aditivos tem tornado o PHB cada mais competitivo [13-16].

Entre as várias tentativas de melhorar as propriedades do PHB, sem dúvida nenhuma a otimização de sua síntese (principalmente o controle da massa molar) tem sido o objetivo de inúmeras pesquisas nos últimos dez anos. Mudanças nos substratos e nos tipos de bactérias tem gerado uma ampla variedade de polímeros com diferentes propriedades. Por exemplo, mudando a fonte de carbono da bactéria na síntese do PHB pode-se obter copolímeros tais como os ilustrados na Figura 1.2. Quando utiliza-se o ácido 4-hidroxi-butírico junto a glicose como fonte de carbono o copolímero P(3HB-co-4HB) é acumulado na bactéria, Figura 1.2(a), ou quando utiliza-se o ácido propiônico com glicose obtém-se o P(HB-co-HV), conhecido como poli(hidroxivalerato), o copolímero mais utilizado, Figura 1.2(b) [5-7].

As propriedades físicas e mecânicas dos copolímeros P(HB-co-HV) são dependentes da quantidade de HV. Produtos comerciais exibem diminuição na temperatura de fusão, módulo e resistência à tração na ruptura com o aumento de HV (0 a 20% de HV). O P(HB-co-HV) cristaliza sob duas estruturas cristalinas diferentes

dependendo da quantidade de HV. Com quantidades menores que 30 mol% de HV o copolímero possui cristais tendo a estrutura do PHB e a altas quantidades de HV a estrutura do PHV [5-7,14].

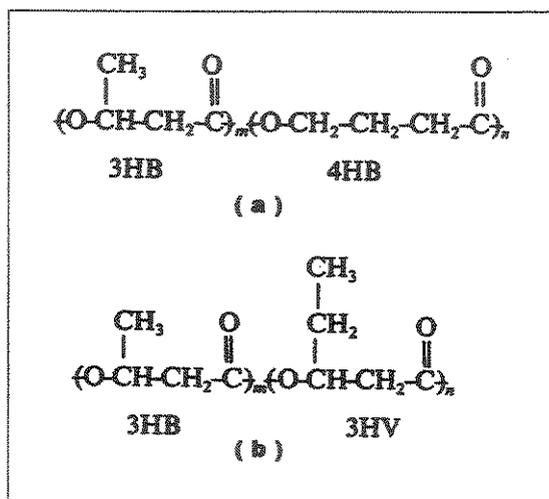


Figura 1.2 – Copolímeros do PHB. (a) P(3HB-co-4HB); (b) P(HB-co-HV) [5].

A temperatura de fusão (T_f) do P(HB-co-HV) varia conforme a quantidade de HV no copolímero. Aumentando a quantidade de HV a 28 mol% a temperatura de fusão atinge um mínimo a 84°C, após esta quantidade a T_f volta a subir permanecendo entre 105-108°C. Esta depressão na T_f torna possível a diminuição da temperatura de processamento, diminuindo a degradação térmica. A temperatura de transição vítrea também apresenta um decréscimo conforme aumenta-se a quantidade de HV no copolímero [5-7,13].

1. 1. 3. 3. Processamento

Para tornar o PHB um material competitivo é imprescindível otimizar seu processamento, que por sua vez é muito limitado devido à degradação térmica sofrida pelo PHB. A possibilidade de processá-lo e moldá-lo como um típico termoplástico tornaria sua aplicação extremamente ampla. Embora o processamento seja apontado por muitos como um grande obstáculo, com os parâmetros adequados é perfeitamente viável processar o PHB sem comprometer suas propriedades [17-20]. O processamento e a degradação térmica do PHB serão discutidos com mais detalhes no Capítulo 2.

Embora pouco comentada na literatura, a massa molar do PHB é uma das propriedades mais importantes no processamento, uma vez que a viscosidade do PHB no estado fundido é dependente da massa molar, ou seja, a viscosidade também pode vir a limitar a utilização do PHB na mistura com outros polímeros ou mesmo na moldagem por injeção.

1. 1. 4 O PETG

O poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PETG, é produzido por policondensação assim como o poli(tereftalato de etileno) ou PET. Durante a polimerização parte do dietileno glicol é substituída pelo 1,4-dimetanol-ciclohexano, junto ao ácido tereftálico. Na síntese do PETG as proporções são de 1 mol de 1,4-dimetanol-ciclohexano, 2 moles de dietileno glicol e três moles de ácido tereftálico. Na Figura 1.3 encontram-se os monômeros utilizados na produção do PETG bem como a sua estrutura. A introdução do monômero 1,4-dimetanol-ciclohexano na estrutura do PET faz com que este material seja impossibilitado de cristalizar, tornando-se totalmente amorfo. Uma vantagem do PETG em relação ao PET é que para o primeiro os parâmetros de processamento são muito mais flexíveis e amplos. O PETG possui uma aparência mais agradável que a do PET pois é mais transparente, por outro lado, não pode ser utilizado em embalagens de bebidas carbonatadas, pois devido à ausência de uma fase cristalina não possui qualquer barreira a gases [21, 22].

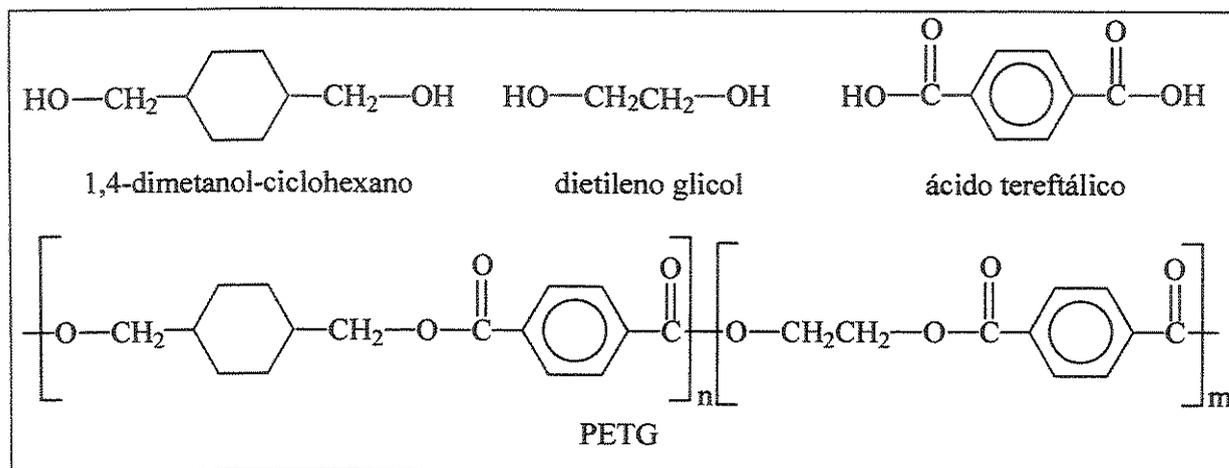


Figura 1.3 – Estrutura do PETG e monômeros utilizados na sua produção.

Uma das grandes vantagens do PETG sobre o PET é que o primeiro não tem suas propriedades alteradas após tratamento térmico como recozimento (*annealing*). Na Tabela 1.2 encontra-se uma comparação entre as propriedades do PETG e do PET quando ambos os materiais sofrem um resfriamento rápido até 0 °C e quando sofrem um recozimento (ou *annealing*) a 150 °C por 1 hora. Devido a um aumento no grau de cristalinidade do PET suas propriedades mecânicas apresentam uma variação considerável, enquanto as propriedades do PETG permanecem inalteradas [22].

Tabela 1.2 – Propriedades mecânicas do PETG e do PET após diferentes tratamentos térmicos. Ensaio mecânico de tração [22].

	Resfriamento rápido (<i>quenching</i>)			Recozimento (<i>annealing</i>)		
	Tensão ^(a) (MPa)	Deformação ^(a) (%)	Tenacidade ^(b) J/cm ³	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Tenacidade ^(b) J/cm ³
PETG	46 ± 3	390 ± 38	122	46 ± 3	390 ± 38	122
PET	49 ± 2	395 ± 40	102	66 ± 2	18 ± 7	7

(a) Tensão = Resistência à tração na ruptura; deformação = deformação na ruptura

(b) Tenacidade é a área sob a curva tensão x deformação

1. 2. Parte Experimental

1. 2. 1. Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram o poli(hidroxibutirato)–PHB com massa molar de 450.000 g/mol produzido pela PHB Industrial; o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PETG (EASTAR 6763), produzido pela Eastman Co. USA; e o poli(tereftalato de etileno) ou PET (RHOPET CS260), produzido pela Rhodia. Os materiais foram secos em estufa à vácuo a 80°C por 24 horas antes de qualquer análise.

1. 2. 2. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um equipamento Inova 500, operando a 500 MHz e 125 MHz, respectivamente, no modo de transformada de Fourier. Os polímeros foram dissolvidos em clorofórmio deuterado na concentração de 10 a 20 mg/ml para o espectro de RMN ^1H e de 40 a 50 mg/mL para o espectro de RMN ^{13}C . Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos a 25 °C, com pulsos a 45° e 2,0 s de tempo de espera (“delay time”) entre os pulsos, largura espectral de 25.000 e 64K com 10.000 acumulações. Os espectros de RMN ^1H foram obtidos a 25 °C, com pulsos a 45° e 2,0 s de tempo de espera (“delay time”) entre os pulsos, largura espectral de 5.000 e 32K com 100 acumulações.

1. 2. 3. Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica em um equipamento TGA 2950 - HR da TA Instruments em atmosfera inerte (argônio) e oxidante (ar sintético), na faixa de 30°C a 900°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

1. 2. 4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O PHB foi analisado em um MDSC 2910 da TA Instruments através de dois métodos de análise:

- Método Isotérmico: neste método a amostra foi aquecida e resfriada a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de argônio. Inicialmente o PHB foi aquecido até 200 °C, e mantido nesta temperatura por 2 minutos. Em seguida foi resfriado até 70 °C, e

mantido nesta temperatura por 15 minutos (isoterma) e, então, resfriado até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ onde permaneceu em isoterma por 10 minutos, e foi aquecido novamente até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Resfriamento rápido - neste método a amostra foi aquecida a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de argônio até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, e mantida nesta temperatura por 2 minutos. Em seguida foi resfriada a uma taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (isoterma de 10 minutos), seguido de aquecimento até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para a análise do PETG e do PET, as amostras foram aquecidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas em isoterma por 5 minutos, resfriadas até $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ seguida de um isoterma de 5 minutos, e então, foram aquecidas até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ à mesma taxa.

1. 2. 5. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos para as amostras na forma de filme obtido por termomoldagem a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 minutos para o PHB e a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 4 minutos para o PETG. Os filmes foram resfriados lentamente até $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 para ângulos de difração na faixa de $5^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$. A radiação empregada foi obtida através de um alvo de Cu ($K\alpha$), tendo um comprimento de onda de $1,54\text{ \AA}$.

1.3. Resultados e Discussões

1.3.1. Caracterização do PHB

1.3.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN¹³C)

A caracterização do PHB por RMN¹³C é de extrema importância para a determinação de sua estrutura, e descobrir se o material é o homopolímero- PHB ou um de seus copolímeros, como por exemplo o PHV [14, 23-26].

Na Figura 1.4 encontra-se o espectro de RMN¹³C do PHB em clorofórmio deuterado. Os números ao lado de cada sinal do espectro correspondem a cada carbono designado na estrutura do polímero, Figura 1.5. O homopolímero de PHB apresenta somente quatro sinais no espectro de RMN¹³C, com deslocamentos químicos a 169,15; 40,82; 67,63 e 19,79 ppm. Os deslocamentos químicos, obtidos experimentalmente, e referentes a cada carbono da estrutura do PHB, encontram-se na Tabela 1.3, estando bem próximos aos valores da literatura [25], confirmando que o PHB utilizado neste trabalho é o homopolímero.

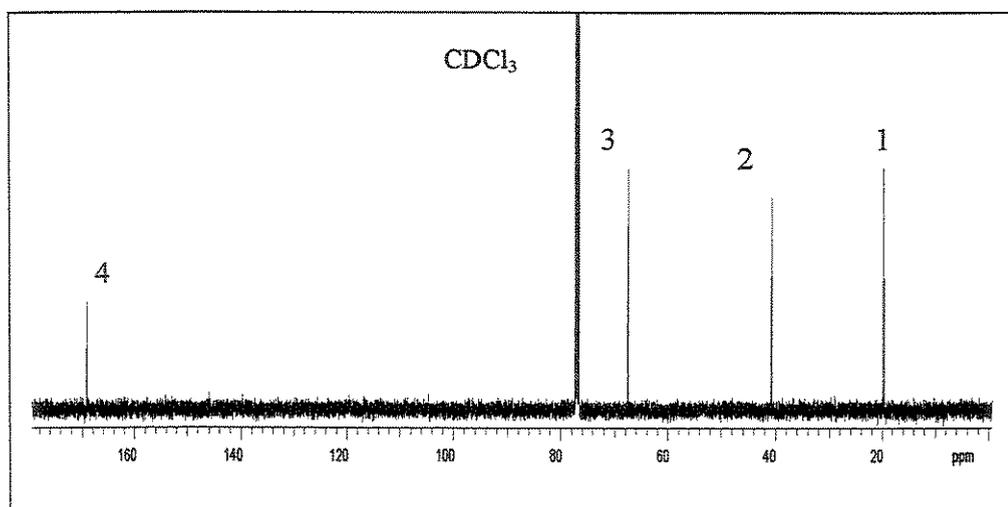


Figura 1.4 – Espectro de RMN¹³C para o PHB obtido em clorofórmio deuterado.

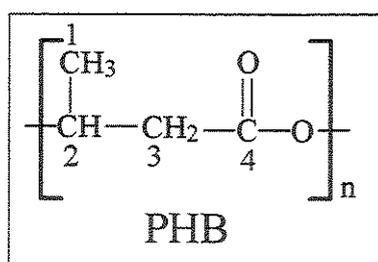


Figura 1.5 – Estrutura do PHB.

Tabela 1.3 - Deslocamentos químicos obtidos a partir do espectro de RMN¹³C mostrado na Figura 4.

Carbono	δ (ppm) ^(a)	δ (ppm) ^(b)
1	19,75	19,79
2	40,76	40,82
3	67,59	67,64
4	169,14	169,16

(a) Deslocamento químico obtido experimentalmente.

(b) Deslocamento químico obtido na literatura [25].

1. 3. 1. 2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 1.6 encontram-se os resultados obtidos através da análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TGA 2950 - HR, para o PHB utilizado neste projeto. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de argônio e ar sintético. Em ambas as atmosferas a degradação térmica do PHB ocorre em único processo de perda de massa. Esta tem início em 275 °C com a formação de produtos voláteis, e em 315 °C todo o material foi volatilizado sem deixar resíduos. Na Tabela 1.4 encontram-se as informações obtidas para o processo de perda de massa observado por TGA.

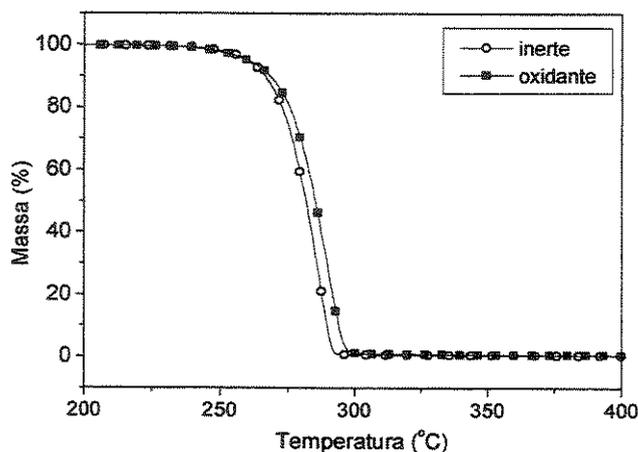


Figura 1.6 – Perda de massa em função da temperatura para o PHB em atmosfera inerte e oxidante. Taxa de aquecimento a 10 °C/min.

Estudos sobre a degradação térmica do PHB conduzidos em TGA acoplados a cromatógrafos a gás e espectroscopia de massa (CG/MS) e infravermelho indicam que os produtos da volatilização do PHB são principalmente dímeros, trimeros e tetrâmeros do PHB junto com uma grande quantidade de ácido crotonico [27-29].

A degradação do PHB será tratada mais profundamente no Capítulo 2 onde o processamento e a degradação térmica do PHB serão estudados.

Tabela 1. 4 - Temperaturas de perda de massa obtidas por análise termogravimétrica, para o PHB em atmosfera inerte e oxidante.

Amostra	T (°C) (início)	T (°C) (máximo)	Perda de massa (%)
PHB (oxidante)	275	290	99
PHB (inerte)	273	287	99

1. 3. 1. 3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 1.7(a) encontra-se a curva de DSC para o PHB, obtida no segundo aquecimento a 10 °C/min. O PHB apresenta um pico de fusão que pode se situar entre 170 °C e 180 °C dependendo de sua massa molar. A cristalização do PHB aparece em torno de 50 °C, e sua temperatura de transição vítrea situa-se na faixa de -5 °C a +5 °C. Se o aquecimento do PHB for conduzido até cerca de 300 °C um segundo pico endotérmico entre 250 °C e 300 °C irá aparecer devido a sua degradação térmica. Devido a cristalização do PHB ser muito lenta, e dependendo do tratamento térmico a que o PHB é submetido, o mesmo pode vir a cristalizar durante o aquecimento, fenômeno conhecido como cristalização a frio ("cold crystallization"). A cristalização a frio é dependente da taxa de resfriamento a que o PHB é submetido após o seu aquecimento até a fusão, e se durante este aquecimento os cristais foram realmente destruídos. Assim, quanto maior a taxa de resfriamento a que o PHB é submetido, menor será a quantidade de material que irá cristalizar durante o resfriamento; logo, parte do material que não cristalizou irá cristalizar durante o aquecimento. Pode-se observar na Figura 1.7(b) que o PHB pode apresentar um segundo pico endotérmico a cerca de 154 °C, dependendo das condições de cristalização. Este pico refere-se a cristais formados a partir de lamelas menos espessas e que fundem a temperaturas

menores. Aumentando a taxa de aquecimento observa-se que este pico tende a desaparecer, uma vez que não há tempo destes cristais fundirem e haver recristalização com a formação de cristais com lamelas mais espessas, que fundirão a temperaturas maiores [30].

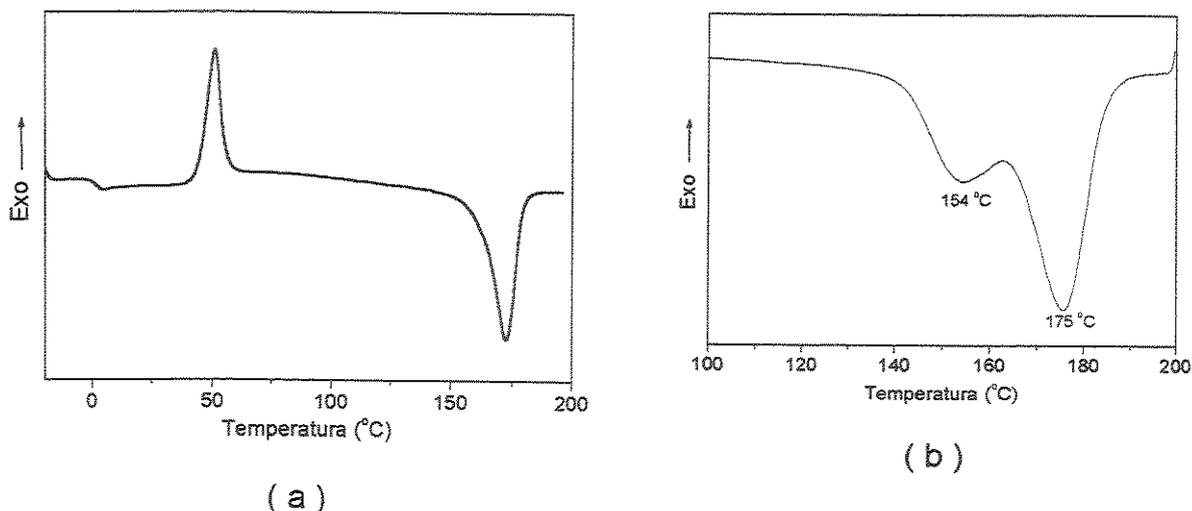


Figura 1.7 – Curvas de DSC para o PHB. (a) Amostra submetida a um resfriamento rápido (20 °C/min) mostrando a transição vítrea, a cristalização a frio e a fusão; (b) Amostra submetida a isoterma a 70 °C: fusão referente a lamelas de espessuras diferentes. Taxa de aquecimento a 10 °C/min.

1. 3. 1. 4. Difração de raios- X

Na Figura 1.8 encontra-se o difratograma de raios-X para o PHB, cuja estrutura cristalina possui uma célula unitária do tipo ortorrômbica. Os dois picos bem agudos com 2θ a $13,4^\circ$ e $16,8^\circ$ referem-se aos planos (020) e (110), respectivamente, e geram informações sobre a estrutura cristalina do PHB. O pico largo com 2θ variando entre 20° e 23° resulta da sobreposição destas reflexões [31].

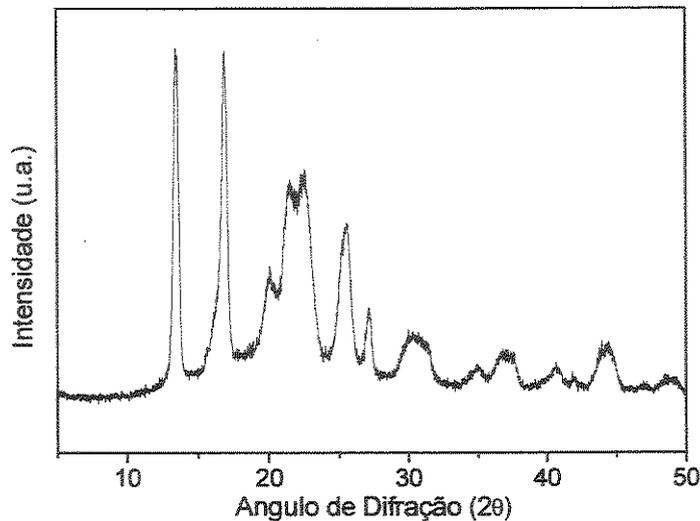


Figura 1.8 – Difratoograma de raios-X do PHB.

Com relação aos copolímeros do PHB, é interessante notar que o P(HB-co-HV) pode apresentar isodimorfismo, ou seja, ele cristaliza com duas estruturas diferentes dependendo da quantidade de HV presente. Em quantidades menores que cerca de 30 mol% de HV o copolímero possui cristais com estruturas do PHB e a quantidades maiores a estrutura do HV [14].

Bloembergen e colaboradores [23] estudaram através de raios-X a cristalização do P(HB-co-HV) contendo até 20 mol% de HV. Estes polímeros foram fundidos a uma temperatura de 5 °C acima de suas temperaturas de fusão, e, imediatamente resfriados em água a 5 °C. Em seguida foram mantidos à temperatura de 25 °C para cristalizar. Após 15 minutos a amostra ainda permanecia totalmente amorfa, e após 3 horas os dois picos a $2\theta = 13,4^\circ$ e $16,8^\circ$ da estrutura cristalina começaram a aparecer, mas ainda com uma grande sobreposição do halo amorfo do polímero. Com um envelhecimento de uma semana os picos da estrutura cristalina ficaram bem definidos, demonstrando desta forma, que estes polímeros apresentam uma baixa taxa de cristalização, e que o grau de cristalinidade evolui por um longo tempo após o seu resfriamento a partir do estado fundido. Este aumento na cristalinidade restringe a mobilidade das cadeias da fase amorfa tornando o PHB e seus copolímeros quebradiços. Os autores também verificaram a estabilização da cristalinidade em

função do tempo para diversos copolímeros de HV (0 a 20 mol%). O grau de cristalinidade no equilíbrio para todos os copolímeros ficou na faixa de 62 a 69%, porém o tempo para atingir este equilíbrio variou com a quantidade de HV: quanto maior a quantidade de HV maior o tempo para que o copolímero atinja este equilíbrio [23].

1. 3. 2. Caracterização do PETG

1. 3. 2. 1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13 (RMN¹H e ¹³C)

O PETG é obtido através de reações de policondensação envolvendo o dietileno glicol, o 1,4-dimetanol-ciclohexano e o ácido tereftálico (Figura 1.3). A estrutura proposta para o PETG bem com a designação de cada pico no espectro de RMN¹³C, podem ser observadas na Figura 1.9. Nas Figuras 1.10(a) e 1.10(b) encontram-se os espectros de RMN¹³C e RMN¹H para o PETG, respectivamente. O PETG apresenta 10 picos no espectro de RMN¹³C, sendo que os picos referentes aos carbonos 8, 9 e 10 apresentam 4 picos relativos às diferentes vizinhanças destes carbonos.

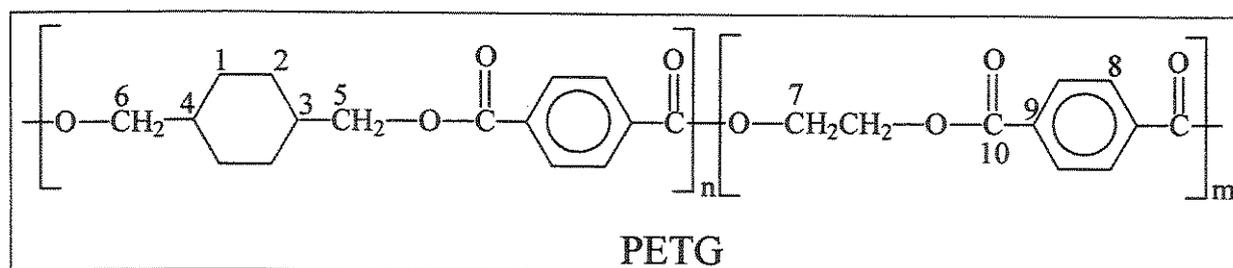
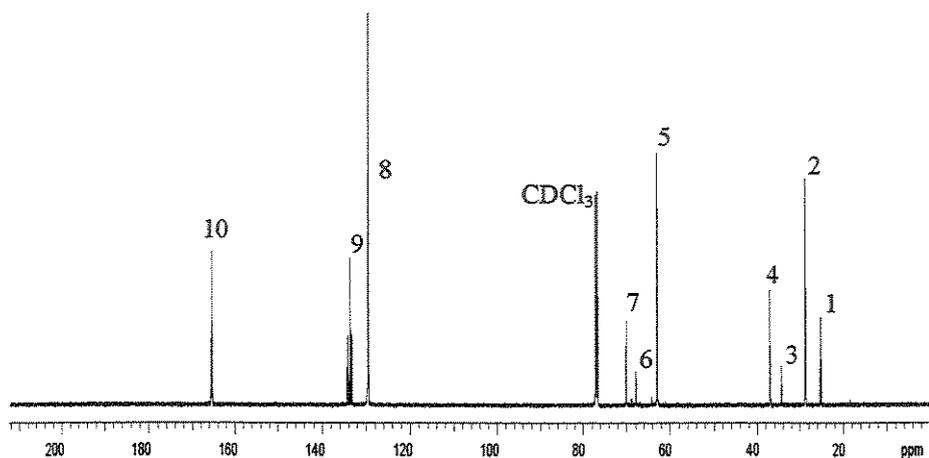


Figura 1.9 – Designação dos carbonos para a estrutura do PETG.

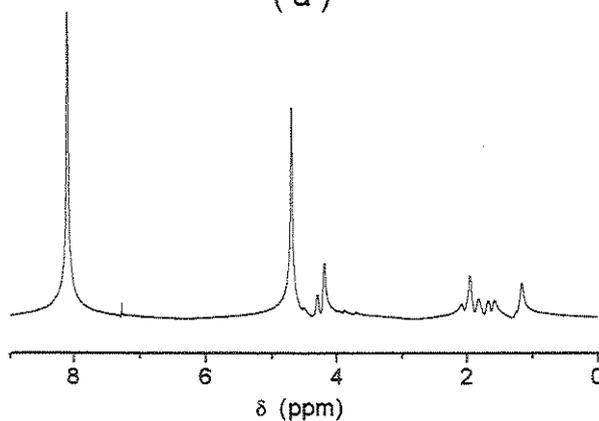
Na Tabela 1.5 encontram-se os valores dos deslocamentos químicos observados segundo a estrutura do PETG na Figura 1.9.

Tabela 1.5 – Deslocamento químico observado para o PETG através de RMN¹³C em clorofórmio deuterado a 25 °C.

Carbono	ppm	Carbono	ppm
1	25,4	6	68,0
2	28,9	7	70,2
3	34,6	8	129,62; 129,56; 129,47; 129,41
4	37,2	9	134,33; 134,0; 133,59; 133,29
5	63,0	10	165,62; 165,52; 165,36; 165,26



(a)



(b)

Figura 1.10 – Espectros de RMN para o PETG obtidos a 500MHz em clorofórmio deuterado a 25°C: (a) RMN¹³C; (b) RMN¹H.

Uma técnica extremamente útil em RMN^{13}C é a técnica chamada *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* ou simplesmente DEPT. Esta técnica se tornou uma das ferramentas mais úteis para verificar o número de átomos de hidrogênio ligados a um carbono, devido a uma complexa seqüência de pulsos com diferentes tempos de espera (*delay time*). O resultado desta seqüência de pulsos é que os átomos de carbono com um, dois e três hidrogênios apresentam diferentes fases no espectro obtido. Assim, no espectro DEPT carbonos do tipo metino e metil aparecem como picos positivos, os carbonos metilênicos aparecem invertidos e os carbonos quaternários por não possuírem hidrogênios ligados não aparecem [32]. Assim os picos 9 e 10 desaparecem, os picos 2, 4 e 8 permanecem inalterados e os picos 1, 2, 5, 6 e 7 aparecem invertidos.

Na Figura 1.11 tem-se o espectro DEPT para o PETG. Cruzando-se as informações obtidas entre os espectros da Figura 1.10 e Figura 1.11 obtêm-se com maior clareza a estrutura do PETG mostrada na Figura 1.9.

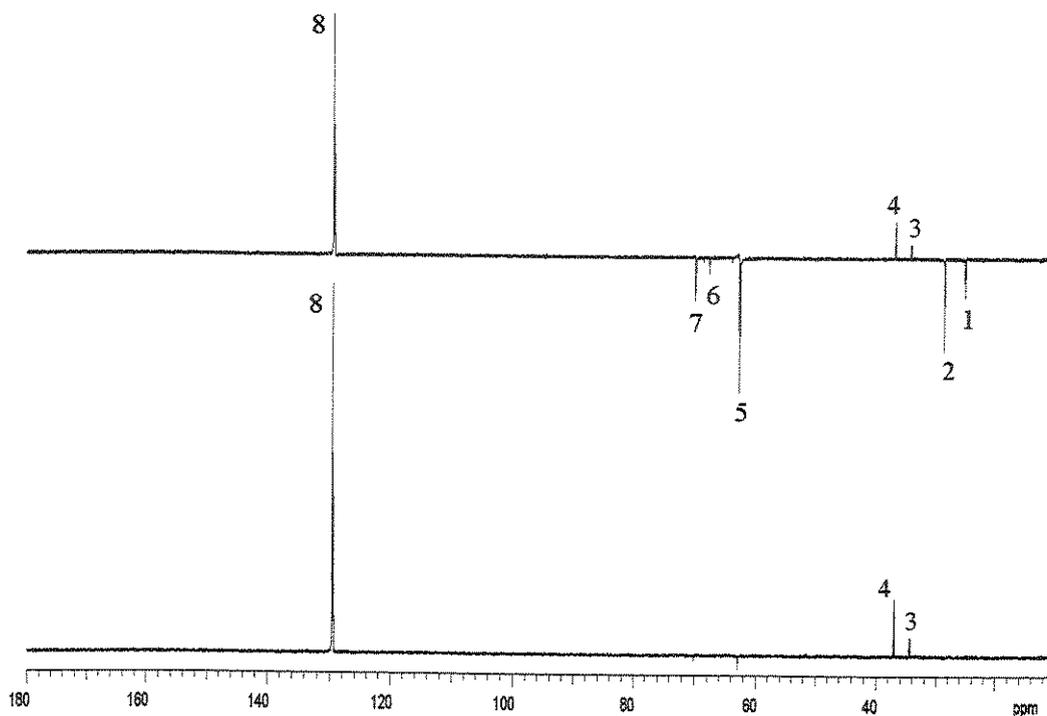


Figura 1.11 – Espectros de RMN^{13}C e RMN^1H a 500MHz para o PETG em clorofórmio deuterado a 25°C.

A análise por RMN¹³C e ¹H permitiu concluir que o PETG utilizado neste trabalho é de fato o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno), cuja razão molar entre os comonômeros 1,4-dimetanol-ciclohexano, dietileno glicol, e ácido tereftálico é 1/2/3.

1. 3. 2. 2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 1.12 encontra-se a curva de perda de massa pela temperatura para o PETG e, para comparação, a curva relativa ao PET. A análise foi realizada em atmosfera inerte a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Ambos PETG e PET possuem estabilidade térmica semelhante. Porém, o resíduo observado para o PET é maior que o observado para o PETG. Na Tabela 1.6 encontram-se a temperatura inicial de degradação e a perda máxima de massa a 600 °C para a degradação térmica por TGA para o PETG e para o PET.

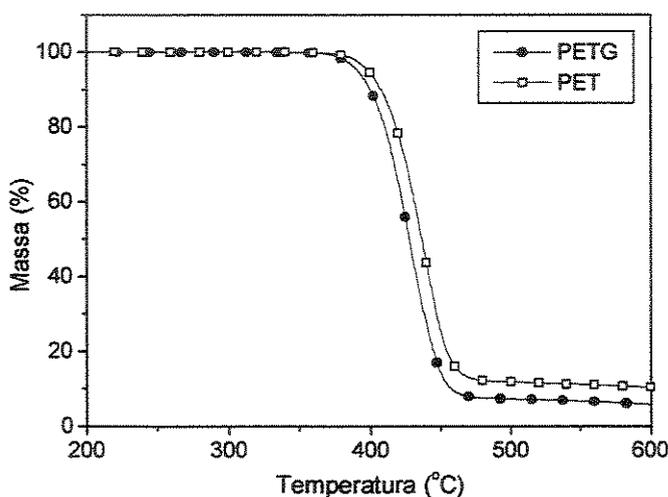


Figura 1.12 – Curvas termogravimétricas para o PET e para o PETG. Atmosfera inerte e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 1. 6 - Temperaturas de perda de massa obtidas por análise termogravimétrica, para o PETG e PET.

Amostra	T (°C)	Perda de massa (%)
PETG	428	92
PET	439	88

1. 3. 2. 3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 1.13 encontram-se as curvas de DSC normalizadas em relação à massa para o PET e para o PETG. Ambas as curvas foram obtidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e correspondem ao primeiro aquecimento. O PET conforme recebido da Rhodia apresenta uma transição vítrea de difícil visualização, devido a sua alta cristalinidade. Para melhorar a visualização da transição vítrea, o PET acondicionado em porta-amostra de alumínio foi submetido a um tratamento térmico que consistiu no seu aquecimento até 300°C com isoterma durante 5 minutos, para garantir o desaparecimento de qualquer cristal, seguido de rápido resfriamento em nitrogênio líquido, onde permaneceu por 5 minutos (*quenching*). Após este tratamento térmico o PET apresenta uma transição vítrea bastante nítida em torno de 75°C. Uma vez que o PET foi submetido a um resfriamento rápido, ele apresenta um grau de cristalinidade muito baixo, desta forma durante o aquecimento ocorre a cristalização à temperatura máxima de 153 °C, chamada de cristalização a frio, em seguida observa-se a fusão a temperatura de 245 °C. O PETG apresenta apenas a transição vítrea, cuja temperatura está em torno de 80 °C, indicando que não há qualquer estrutura cristalina, ou seja, o PETG é totalmente amorfo. A análise por difração de raios-X, também poderá confirmar estes dados observados por DSC.

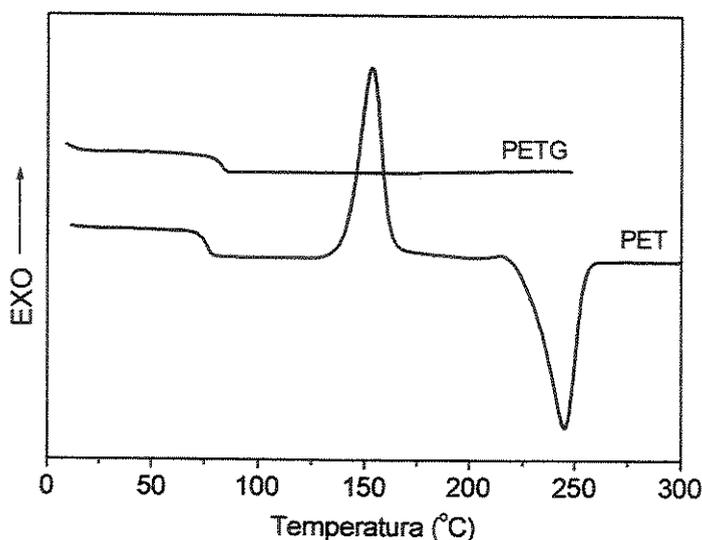


Figura 1.13 – Curvas de DSC para o PET e PETG, correspondentes ao primeiro aquecimento a 10 °C/min.

1. 3. 2. 4. Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X do PETG foi realizada em filme obtido por termomoldagem a 180 °C por 4 minutos, e resfriado lentamente até 25 °C. Observa-se no difratograma do PETG um halo amorfo indicando a ausência de estruturas organizadas, Figura 1.14. Desta forma, os dados de raios-X confirmam os obtidos por DSC. Se houvesse alguma estrutura organizada hábil a cristalizar está poderia vir a ser de estruturas como a do PET, que possui uma estrutura cristalina do tipo triclinica com ângulos de difração a 2θ iguais a 20°, 26° e 30° referentes aos planos (010), (110) e (100) respectivamente [21].

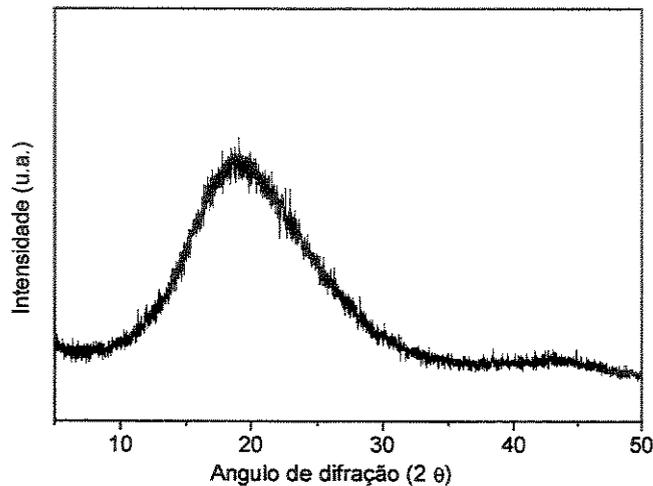


Figura 1.14 – Difratograma de raios-X para o PETG.

1.4. Conclusões

Esta etapa do trabalho foi essencial para relacionar a estrutura dos materiais com as suas propriedades físico-químicas. As estruturas do PHB e PETG foram estudadas via RMN¹H e RMN¹³C, sendo o PHB homopolímero e o PETG um copolímero com razões molares 1/2/3 para o dietileno glicol, 1,4-dimetanol-ciclohexano e ácido tereftálico, respectivamente.

A degradação térmica do PHB conduzida em TGA, mostra que este material possui uma estabilidade térmica muito baixa quando comparado com outros materiais termoplásticos. Além disso, independentemente da atmosfera utilizada na análise o padrão de degradação é o mesmo. Maiores informações sobre a sua degradação frente a um processamento faz-se necessário. Este estudo deverá ser conduzido no Capítulo 2. Os dados obtidos por DSC indicam que a temperatura de cristalização do PHB situa-se bem próxima a temperatura ambiente, o mesmo ocorrendo com a transição vítrea. Estes resultados explicam em parte as propriedades mecânicas insatisfatórias apresentadas pelo PHB.

O PETG é um poliéster aromático que devido a mudanças estruturais é totalmente amorfo. As análises de DSC e difração de raios-X indicam a ausência de estruturas cristalinas. O PETG possui estabilidade térmica, observada por TGA, muito semelhante ao PET, a não ser pela produção de uma quantidade menor de resíduos.

1.5. Referências

1. Verhoogt H, Ramsay BA, Favis BD - *Polymer*, 35 (1994) 5155-5169.
2. Chandra R, Rustgi R - *Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998)1273-1335.
3. Scott G - *Polym. Degrad. Stab.* 68 (2000) 1-7.
4. Heyde M - *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 3-6.
5. Braunegg G, Lefebvre G, Genser KF - *J. Biotechnol.*, 65 (1998) 127-161.
6. Sharma R, Ray AR - *Ver. Macromol. Chem. Phys.* C35(2) (1995) 327-359.
7. Sudesh K, Abe H, Doi Y - *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1503-1555.
8. Lee SY, Choi J - *J. Polym. Degrad. Stab.*, 59 (1998) 387-393.
9. Nonato RV, Mantelatto PE, Rossell CEV - *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 57 (2001) 1-5.
10. Ackermann J-U, Babel W - *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 183-186.
11. Schroeter J - *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 377-381.
12. Hänggi UJ - *FEMS Microbiology Reviews*, 16 (1995) 213-220.
13. El-Radi A, Schnabel R, Straube E, Müller G, Henning S - *Polym. Test.*, 21 (2002) 665-674.
14. Bluhm TL, Hamer GK, Marchessault RH, Fyfe CA, Veregin RP - *Macromolecules*, 19 (1986) 2871-2876.
15. De Koning GJM, Lemstra PJ - *Polymer*, 34 (1993), 4089-4094.
16. De Koning GJM, Scheeren AHC, Lemstra PJ, Peeters M, Reynaers H - *Polymer*, 35 (1994), 4598-4605.
17. Barham PJ, Keller A, Otun EL, Holmes PA - *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 2781-2794.
18. Renstad R, Karlsson S, Albertsson AC - *Polym. Degrad. Stab.* 57 (1997) 331-338.
19. Kunioka M, Doi Y - *Macromolecules* 23 (1990) 1933-1936.
20. Verhoogt H, Ramsay BA, Favis BD, Ramsay BA - *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 87-96.
21. Kattan M, Dargent E, Ledru J, Grenet J - *J. Appl. Polym. Sci.*, 81 (2001) 3405-3412.
22. Papadopoulou CP, Kalfoglou NK - *Polymer*, 38 (1997) 631-637.
23. Bloembergen S, Holden DA, Hamer GK, Bluhm TL, Marchessault RH - *Macromolecules*, 19 (1986) 2865-2870.

24. Doi Y, Kunioka M, Tamaki A, Nakamura Y, Soga K – *Makromol. Chem.*, 189 (1988) 1077-1086.
25. Doi Y, Kunioka M, Nakamura Y, Soga K – *Macromolecules*, 19 (1986) 2860-2864.
26. Kunioka M, Nakamura Y, Doi Y - *Polym. Commun.*, 29 (1988) 174-176.
27. Grassie N, Murray EJ, Holmes PA – *Polym. Degrad. Stab.*, 6 (1984) 47-61.
28. Kopinke F-D, Remmler M, Mackenzie K - *Polym. Degrad. Stab.*, 52 (1996) 25-38.
29. Li S-D, He J-D, Yu PH, Cheung MK – *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (2003) 1530-1536.
30. Antunes MC– *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP (2003).*
31. Renstad R, Karlsson S, Albertsson A-C, Werner PE, Westdahl M – *Polym. Int.*, 43 (1997) 201-209.
32. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, “ *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*” in: *Introduction to Spectroscopy*, 2 ed., Saunders College Publishing, Washington, 1996.

Processamento do PHB e PETG

A obtenção de um polímero biossintético, isto é, produzido por um ser vivo, como é o caso das bactérias, a partir de fontes renováveis de energia são qualidades consideráveis para um plástico. Estas qualidades aliadas à possibilidade de processamento no estado fundido, características de um termoplástico como é o caso das poliolefinas, tornam o PHB ainda mais interessante. Porém, a natureza não cede tudo de graça, pois o PHB apresenta grande instabilidade no processamento, e o estudo das corretas condições de processamento deve ser realizado, para o pleno conhecimento do comportamento do PHB no estado fundido. Neste capítulo descreve-se o estudo de diversas condições de processamento do PHB e as caracterizações a que os materiais processados foram submetidos.

Com relação ao PETG, o estudo de seu processamento também foi realizado a fim de avaliar a sua viscosidade e a possibilidade da sua mistura com o PHB. Sabe-se que industrialmente o PETG é processado a temperaturas semelhantes às do PET, mas nada se sabe sobre seu processamento a temperaturas abaixo de 200 °C. Por ser um material amorfo cuja Tg está em torno de 80 °C, o PETG pode ser processado em condições muito mais amplas que seus semelhantes semicristalinos cuja estrutura organizada deve ser destruída durante o processamento.

2.1. Introdução

A biodegradabilidade e a sua síntese por bactérias tornam o PHB um material único, mas além destas características o PHB pode ser processado como um material termoplástico, assim como o polietileno, o polipropileno e o poli(tereftalato de etileno). Porém, como mencionado no Capítulo 1, umas das principais desvantagens do PHB reside em sua estreita janela de processamento, ou seja, a faixa de tempo e temperatura em que se pode processar o PHB sem causar a sua degradação térmica é relativamente estreita, quando se compara com a maioria dos termoplásticos. Os fatores tempo/temperatura acabam por limitar também o número de polímeros que podem ser misturados com o PHB através do processamento mecânico no estado fundido. Por isso, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura envolve a mistura do PHB com outros polímeros em solução. Ajustar os parâmetros de processamento é extremamente importante para evitar a degradação do PHB, mas também para possibilitar a apropriada dispersão de qualquer polímero no PHB como é o caso de misturas poliméricas.

2.1.1. Degradação termo-mecânica do PHB

Durante o processamento mecânico no estado fundido, como os realizados em misturadores internos e em extrusoras mono e dupla-roscas, os polímeros são submetidos a temperaturas, cisalhamentos e pressões relativamente altas, possibilitando a ocorrência de reações de degradação termo-oxidativas que, dependendo da estrutura do polímero, pode decorrer na reticulação ou na diminuição de sua massa molar.

A grande desvantagem do PHB e de seus copolímeros reside na sua baixa estabilidade térmica a temperaturas acima de sua fusão, ou seja, há uma redução gradual de sua massa molar durante o processamento; esta diminuição é proporcional à temperatura e ao tempo de processamento [1-3].

A Figura 2.1 mostra a dependência da propriedade mecânica de um polímero, neste caso a resistência à tração, em função da massa molar (MM). Embora as propriedades mecânicas de um polímero sejam dependentes de outros fatores, sem dúvida nenhuma a massa molar é um dos fatores mais importante. Durante sua vida

útil, o polímero deve apresentar uma massa molar localizada na região A, acima da massa molar crítica (M_{cr}); na região B a massa molar é baixa o suficiente para que o entrelaçamento de cadeias seja irrelevante, tornando o polímero quebradiço. A Figura 2.1 é particularmente verdadeira para polímeros amorfos e para o PHB. A massa molar também pode alterar o grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas [1]. No caso do PHB, se a degradação for muito pronunciada, com drástica redução da massa molar, as propriedades mecânicas estarão ainda mais comprometidas.

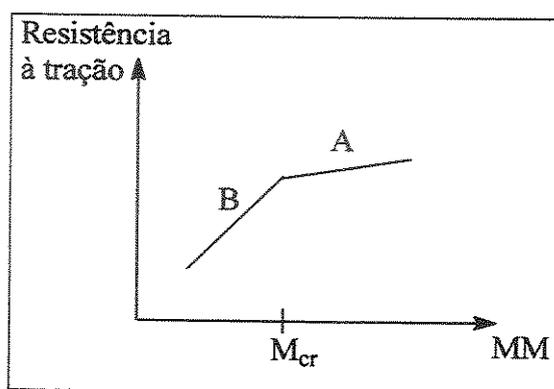


Figura 2.1 – Resistência à tração de um polímero em função da massa molar [1].

A estreita janela de processamento é apontada por muitos como uma das principais desvantagens do PHB e seus copolímeros. No entanto, se as condições de processamento forem ajustadas a sua degradação térmica pode ser minimizada consideravelmente. Por exemplo, durante o processamento em extrusoras mono e dupla-rosca o tempo de residência é tão importante quanto a temperatura de processamento. Assim, utilizar rotações razoavelmente altas (alta produção) e temperaturas adequadas minimiza consideravelmente a diminuição da massa molar do PHB e de seus copolímeros. Quanto às propriedades mecânicas, tem-se verificado que o módulo de elasticidade permanece inalterado; por outro lado, o alongamento na ruptura e no escoamento, além das tensões na ruptura e no escoamento do PHB são intensamente afetados pelas condições de processamento, e pela diminuição da massa molar. Renstad e colaboradores sugerem uma massa molar crítica (M_{cr}) em torno de 140-160.000 g/mol [1].

Com relação à estabilidade térmica do PHB e seus copolímeros, os estudos de degradação conduzidos em TGA tem mostrado maior estabilidade dos copolímeros com unidades valeratos ou PHV. Por outro lado, estudos que relacionam a massa molar e as propriedades mecânicas em função do processamento indicam estabilidades praticamente iguais independentemente da quantidade de HV no copolímero [2, 4-6].

Há um consenso que a degradação térmica e, conseqüentemente a diminuição da massa molar do PHB ocorre inicialmente em temperaturas entre 180 °C e 200 °C. Nos estágios iniciais há um aumento da massa molar do PHB devido a reações de policondensação entre os grupos hidroxilas terminais e os grupos carboxilas terminais, ambos presentes na estrutura original do PHB. Estas ligações ésteres “novas” não podem ser diferenciadas das outras ligações e, portanto, também apresentam baixa estabilidade térmica. Assim, passado o estágio inicial de processamento, a diminuição da massa molar começa a ocorrer. Outro fator extremamente importante e decorrente da diminuição da massa molar é a diminuição na viscosidade que pode dificultar seriamente a mistura do PHB com outros polímeros [1-3, 7].

Kunioka e Doi estudaram os copolímeros P(HB-co-HV) e P(3HB-co-4HB) diante da degradação térmica realizada em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) em diversas temperaturas e tempos de isoterma. Todos os copoliésteres foram termicamente instáveis a temperaturas acima de 170 °C e as massas molares das amostras diminuíram drasticamente para um tempo de 20 min. Os autores propuseram um modelo de cisão aleatória dos grupos ésteres (Figura 2.2), sem a participação de oxigênio ou radicais. A cisão dos grupos ésteres leva a formação de grupos carboxilas terminais e de duplas ligações ligadas ao grupo éster. Esta cisão ocorre até a formação de produtos voláteis. A composição dos copolímeros não influencia a cisão das cadeias, mas esta é fortemente influenciada pela temperatura [2].

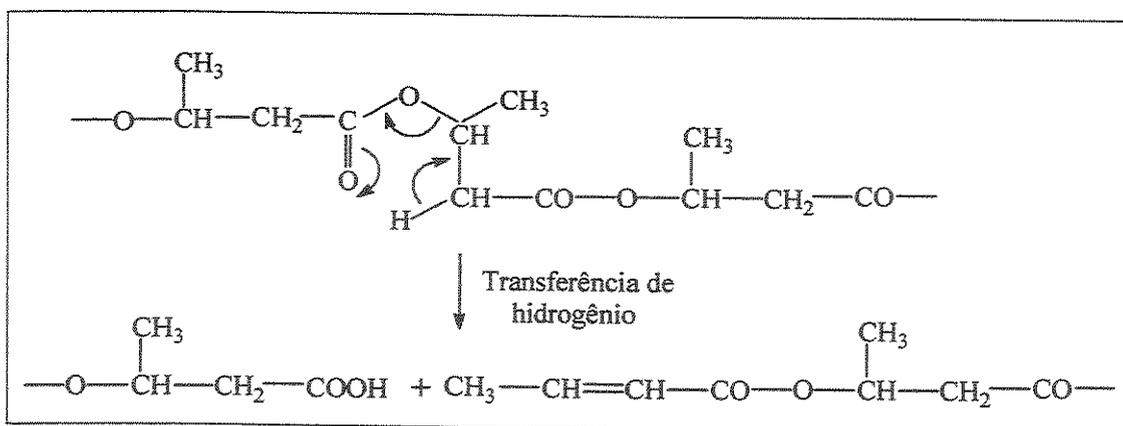


Figura 2.2 – Reação de cisão de cadeias do grupo éster na degradação térmica do PHB [2].

O aparecimento de produtos voláteis durante o aquecimento do PHB se inicia a 250 °C e termina a 315 °C, restando uma quantidade extremamente pequena de resíduos. Os principais produtos voláteis formados são dímeros, trímeros e tetrâmeros, o ácido butenóico-2, o propenil-butanoato-2, o butanoato-2-butírico e nos estágios finais CO₂ [5-9].

Com relação à estabilização do PHB, vários trabalhos encontrados na literatura demonstram que os estabilizantes de processo convencionais utilizados junto as poliolefinas não apresentam qualquer efeito na estabilização do PHB, e tão pouco a introdução de radicais peróxidos ou compostos azo geram instabilidade no PHB indicando que a degradação térmica do PHB ocorre por um mecanismo não radicalar e sem qualquer participação do oxigênio atmosférico. Os aditivos mais utilizados são os plastificantes para tornar o PHB mais flexível e os agentes nucleantes que induzem a formação de uma quantidade grande de pequenos esferulitos diminuindo a cristalinidade do PHB [8-11].

2. 2. Parte Experimental

2. 2. 1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste estudo foram o poli(hidróxibutirato)–PHB com massa molar de 450.000 g/mol produzido pela PHB Industrial; o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PETG (EASTAR 6763), produzido pela Eastman Co. USA; e o poli(tereftalato de etileno) ou PET (RHOPET CS260), produzido pela Rhodia. As características destes polímeros foram descritas no Capítulo 1. Os materiais foram secos em estufa à vácuo a 80°C por 24 horas antes de qualquer análise e processamento.

2. 2. 2. Processamento em Misturador Interno

O misturador interno utilizado foi o Haake Rheocord 90 acoplado a câmara de mistura Rheomix 600. Este misturador permite o processamento de pequenas quantidades de material. O volume da câmara é de 69 cm³, sendo que durante o processamento recomenda-se que apenas 70% deste valor seja ocupado, ou que o volume ocupado permita a mistura e homogeneização dos materiais, sendo extremamente importante manter o volume constante em todos os processamentos.

As Figuras do Anexo A. 2. 1 mostram a foto e representação do misturador utilizado neste projeto. O PHB puro foi processado em diversas condições, variando-se o tempo, a temperatura e a rotação. Inicialmente fixou-se a rotação em 80 rpm e o tempo em 4 minutos variando-se a temperatura: 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C e 230 °C. Em seguida fixou-se a temperatura em 180 °C e o tempo em 4 minutos e variou-se a rotação a 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm. Por fim fixou-se a temperatura em 180 °C e a rotação em 80 rpm e variou-se o tempo: 4 minutos, 7 minutos e 10 minutos.

O PETG puro também foi processado em diversas condições. Inicialmente fixou-se a rotação em 80 rpm por 5 minutos e variou-se a temperatura: 180 °C e 260 °C, em seguida fixou-se a temperatura em 180 °C por 5 minutos e variou-se a rotação : 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm. O poli(tereftalato de etileno)-PET também foi processado a 260 °C e 80 rpm por 7 minutos. As curvas de torque e temperatura pelo tempo de processamento foram obtidas e analisadas.

2. 2. 3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As amostras de PHB foram analisadas em um MDSC 2910 da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min sob fluxo de argônio. As amostras foram aquecidas até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 2 minutos, e em seguida foram resfriadas até -20 °C seguida de um isoterma de 15 minutos, e então foram aquecidas até 200 °C, obtendo-se assim as temperaturas de fusão, de cristalização e de transição vítrea, bem como a entalpia de fusão.

2. 3. Resultados e Discussões

2. 3. 1. Processamento do PHB em Misturador Interno

O misturador interno utilizado para processar o PHB e o PETG no estado fundido, permite o monitoramento do torque (reometria de torque) e da temperatura real no interior da câmara em função do tempo de processamento, obtendo-se informações valiosas a respeito de como um polímero se comporta ao longo do tempo de processamento. Estas informações podem ser obtidas das curvas de torque e temperatura pelo tempo de processamento. Uma vez que o torque é proporcional à viscosidade, tem-se indiretamente a variação da viscosidade do PHB diante do processamento. Para se obter informações de como a viscosidade do PHB varia em função da temperatura, do tempo e da rotação, o PHB foi processado em um misturador interno Haake em diversas condições de processamento.

O PHB degrada a temperaturas acima de 180 °C, ou mesmo a esta temperatura se o tempo for longo. As Figuras 2.3(a) e 2.3(b) mostram as curvas de torque e temperatura, respectivamente, para o PHB processado por 4 minutos, a 80 rpm às temperaturas de 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C e 230 °C.

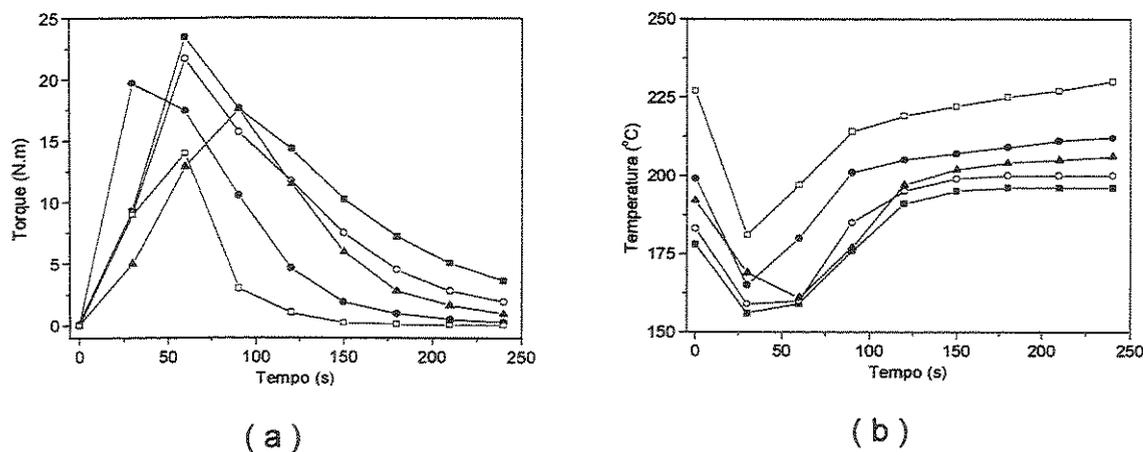


Figura 2.3 – (a) Torque e (b) Temperatura em função do tempo de processamento do PHB a 80 rpm e nas temperaturas: (■) 180 °C; (○) 190 °C; (▲) 200 °C; (●) 210 °C; (□) 230 °C.

Os pontos nas curvas são relativos a cada 30 segundos de processamento, e foram obtidos a partir das curvas que o reômetro de torque Haake gera durante o

processamento. Para 180 segundos de processamento, por exemplo, quanto maior a temperatura menor o torque observado.

A Tabela 2.1 mostra o torque e a temperatura durante o processamento do PHB, obtidos das Figuras 2.3(a) e 2.3(b), respectivamente. Inicialmente, a temperatura apresenta uma queda brusca, enquanto o torque um aumento brusco; isto se deve à introdução do material frio e sólido na câmara de mistura. Desta forma, em todos os casos somente para tempos superiores a 60s o PHB é submetido a temperaturas iguais ou superiores a 180°C. A partir de 90s o torque começa a diminuir e a temperatura a estabilizar, com exceção do processamento a 230 °C que por ser muito drástico foge ao padrão das outras temperaturas de processamento.

Tabela 2.1- Torque (Tq) e temperatura real de processamento (T). Processamento realizado a 80 rpm, 4 minutos em diversas temperaturas.

t (s)	Temperaturas programadas									
	180°C		190°C		200°C		210°C		230°C	
	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)
0	178	0	183	0	192	0	199	0	227	0
30	156	9	159	9	169	5	165	20	181	9
60	159	24	160	22	161	13	180	18	197	14
90	176	18	185	16	177	18	201	11	214	3
120	191	14	195	12	197	12	205	5	219	1
150	195	10	199	8	202	6	207	2	222	0,2
180	196	7	200	5	204	3	209	1	225	0,1
210	196	5	200	3	205	2	211	0,5	227	0,05
240	196	4	200	2	206	1	212	0,3	230	0,05

A degradação térmica do PHB causa uma diminuição da massa molar, e quando esta redução é significativa observa-se uma diminuição nas temperaturas de fusão (T_f) e de transição vítrea (T_g). E é justamente o que se observa para o PHB processado na faixa de temperatura de 180 °C a 210 °C. O deslocamento da T_g e da temperatura de fusão para valores menores, com o aumento da temperatura de processamento, pode ser visto nas curvas de DSC mostradas nas Figuras 2.4(a) e 2.4(b), respectivamente. A temperatura e rotação constantes observa-se um

decréscimo contínuo do torque com o tempo sugerindo uma possível degradação do PHB.

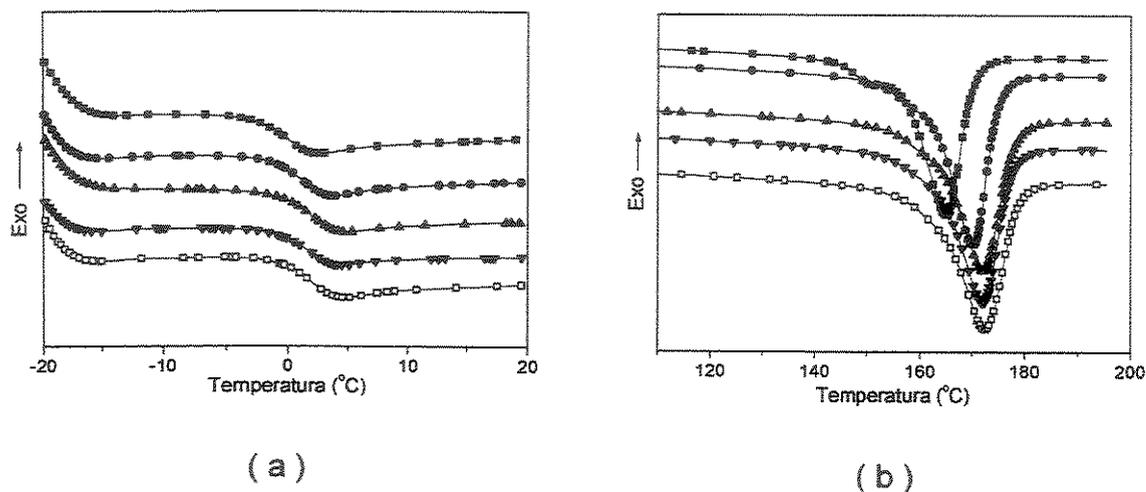


Figura 2.4 – Curvas de DSC para o PHB processado em diversas temperaturas a 80 rpm e 4 minutos mostrando: (a) a transição vítrea; (b) a fusão. (□) 180 °C; (▼) 190 °C; (▲) 200 °C; (●) 210 °C; (■) 230 °C.

Na Tabela 2.2 encontram-se os valores obtidos por DSC para as temperaturas de cristalização, de fusão e de transição vítrea para o PHB processado a diversas temperaturas.

Tabela 2.2 – Valores obtidos por DSC para as temperaturas de cristalização, fusão e de transição vítrea para o PHB processado no misturador interno a diversas temperaturas.

Temperatura de Processamento (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	T_g (°C) ^(a)
180	50	173	3
190	50	172	1
200	52	172	1
210	52	170	0
230	50	165	-1

(a) Temperatura correspondente à meia largura da transição

A diminuição da massa molar implica na formação de lamelas menos espessas que irão fundir em temperaturas menores. Além disso, a diminuição da massa molar gera uma mobilidade maior das macromoléculas deslocando a transição vítrea para temperaturas menores. A temperatura de cristalização permanece inalterada.

A fase cristalina em um polímero semicristalino é formada por cadeias dobradas que constituem as lamelas. As lamelas são placas finas e planas com cerca de 100 a 200 Å de espessura e cerca de muitos micrômetros em sua dimensão lateral. A espessura destas lamelas depende da temperatura de cristalização e de qualquer tratamento térmico posterior a que o polímero é submetido. As cadeias do polímero são orientadas na direção próxima à normal ao plano da lamela. Sabendo que as cadeias de um polímero possuem no mínimo 1000 Å de comprimento, e a espessura da lamela somente cerca de 100 a 200 Å, uma explicação aceita é de que as cadeias do polímero são dobradas para formar a lamela. Neste caso as dimensões da lamela também são influenciadas pela estrutura do polímero e por sua massa molar.^[8-10] Na Figura 2.5 tem-se uma representação de uma lamela cristalina, formada através da dobra de cadeia. A diminuição da massa molar implica na diminuição da espessura da lamela e, portanto, da temperatura de fusão. A diminuição da temperatura de fusão com a massa molar pode ser descrita através da equação de Gibbs-Thompson [12]:

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H L_c}\right)$$

onde T_m é a temperatura de fusão, T_m^o é a temperatura de fusão no equilíbrio, σ_e é a energia livre de superfície do cristal, ΔH é entalpia de fusão e L_c é a espessura da lamela cristalina.

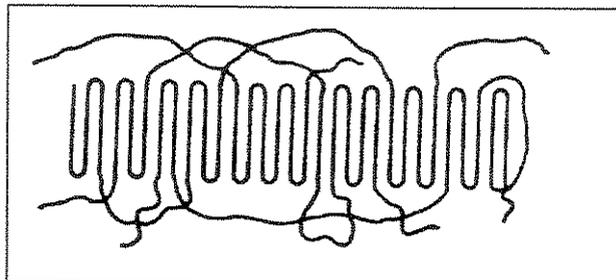


Figura 2.5 - Representação de uma lamela cristalina.

Assim, a ocorrência da diminuição da temperatura de fusão em função do aumento da temperatura de processamento, pode ser uma prova da degradação térmica sofrida pelo PHB e, da redução da massa molar.

Nas Figuras 2.6(a) e 2.6(b) encontram-se as curvas de torque e temperatura, respectivamente, para o PHB processado por 4 minutos, a 180 °C e rotações a 60, 80 e 100 rpm. Os pontos nas curvas são relativos a cada 30 segundos de processamento, e foram obtidos a partir das curvas geradas pelo reômetro de torque ou misturador interno Haake. Observa-se pelas curvas que quanto maior a rotação, maior a temperatura da câmara devido ao cisalhamento gerado, e por conseqüência, menor o torque observado.

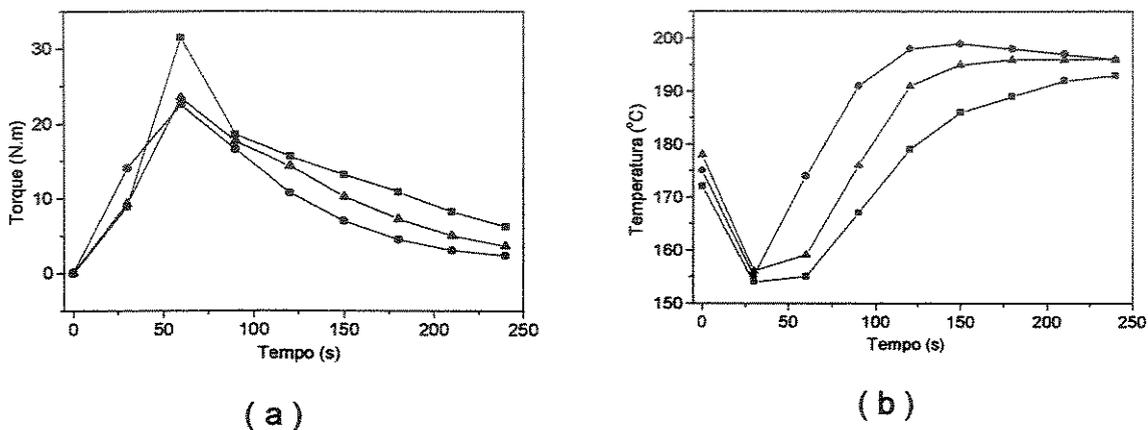


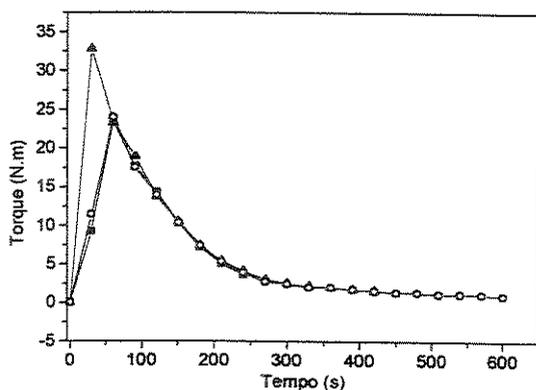
Figura 2.6 – (a) Torque e (b) Temperatura em função do tempo de processamento do PHB a 180 °C e nas rotações: (■) 60 rpm; (▲) 80 rpm; (●) 100 rpm

Na Tabela 2.3 encontram-se os valores do torque e da temperatura durante o processamento do PHB, obtidos a partir das Figuras 2.6(a) e 2.6(b). Quanto maior a rotação, menor é o tempo para se atingir temperaturas superiores a 180 °C. Desta forma, quanto maior a rotação, maior será a degradação do PHB devido a um maior cisalhamento, e a um maior tempo de permanência a uma maior temperatura, sendo que está última é uma função do cisalhamento.

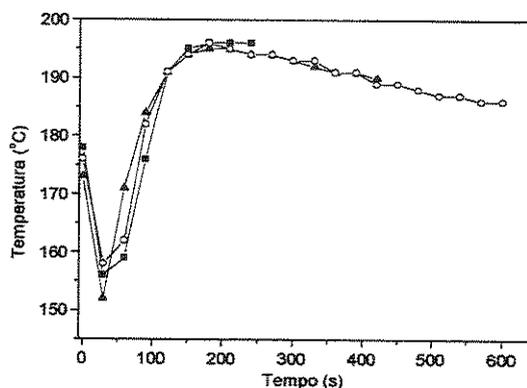
Tabela 2.3- Torque (T_q) e temperatura real de processamento (T). Processamento realizado a $180\text{ }^\circ\text{C}$, 4 minutos em diversas rotações.

t (s)	Rotações					
	60 rpm		80 rpm		100 rpm	
	T($^\circ\text{C}$)	Tq (N.m)	T($^\circ\text{C}$)	Tq (N.m)	T($^\circ\text{C}$)	Tq (N.m)
0	172	0	178	0	175	0
30	154	9	156	9	155	14
60	155	32	159	24	174	23
90	167	19	176	18	191	17
120	179	16	191	14	198	11
150	186	13	195	10	199	7
180	189	11	196	7	198	5
210	192	8	196	5	197	3
240	193	6	196	4	196	2

As Figuras 2.7(a) e 2.7(b) mostram as curvas de torque e temperatura, respectivamente, para o PHB processado a $180\text{ }^\circ\text{C}$ e 80 rpm para tempos de processamento de 4, 7 e 10 minutos. Os pontos nas curvas são relativos a cada 30 segundos de processamento, e foram obtidos a partir das curvas do reômetro de torque ou misturador interno Haake. Observa-se que as curvas são semelhantes com respeito às variações do torque e da temperatura, e que o torque e a temperatura começam a decair para tempos superiores a 4 minutos.



(a)



(b)

Figura 2.7 – (a) Torque e (b) Temperatura em função do tempo de processamento do PHB a $180\text{ }^\circ\text{C}$ e 80 rpm para os tempos: (■) 4 minutos; (▲) 7 minutos; (○) 10 minutos.

A Tabela 2.4 mostra o torque e a temperatura de processamento obtidos a partir das Figuras 2.7(a) e 2.7(b). Quanto maior o tempo de processamento menor é o torque observado, e mesmo após 10 minutos de processamento o torque poderia diminuir ainda mais, uma vez que para os processamentos realizados às temperaturas de 210 °C e 230 °C, o torque observado foi praticamente igual a zero. Para os tempos entre 330 a 420 segundos o torque se estabiliza em 2 N.m e a temperatura em torno de 191 °C. Para os tempos entre 450 a 600 segundos o torque se estabiliza em torno de 1 N.m e a temperatura apresenta uma queda para 187 °C.

Tabela 2.4 - Torque (Tq) e temperatura real de processamento (T). Processamento realizado a 180 °C, 80 rpm em diversos tempos.

t (s)	Tempo de Processamento					
	4 minutos		7 minutos		10 minutos	
	T(°C)	Tq (N.m)	T(°C)	Tq (N.m)	T(°C)	Tq (N.m)
0	178	0	173	0	176	0
30	156	9	152	33	158	12
60	159	24	171	23	162	24
90	176	18	184	19	182	18
120	191	14	191	14	191	14
150	195	10	194	11	194	10
180	196	7	195	8	196	8
210	196	5	195	6	195	5
240	196	4	194	4	194	4
270	—	—	194	3	194	3
300	—	—	193	3	193	3
330-420	—	—	192 -190	2	193 -189	2
450-600	—	—	—	—	189 -186	1

Através da análise de todas as condições de processamento, variando-se a temperatura, a rotação e o tempo de processamento conclui-se que a degradação do PHB será minimizada se o processamento for realizado: em tempos inferiores a 5 minutos, rotação igual ou inferior a 80rpm e temperaturas inferiores a 190 °C. Por outro lado, quando pretende-se obter blendas de PHB através da mistura mecânica no estado fundido, o correto é processá-lo nas condições na qual a viscosidade permita a mistura do PHB com o outro componente da blenda. Neste trabalho foi escolhida a

temperatura de 180 °C, 80 rpm e tempo de processamento de 5 minutos para a obtenção das blendas de PHB/PETG uma vez que estas condições são as mais apropriadas com relação ao equilíbrio que deve ser alcançado entre a eficiência da mistura e a degradação do PHB.

2.3.2. Processamento do PETG em Misturador Interno

O PETG por ser um polímero totalmente amorfo pode ser processado a temperaturas bem inferiores às temperaturas do PET, que por ser semicristalino e possuir uma temperatura de fusão de cerca de 245 °C, deve ser processado à temperatura igual ou superior a 260 °C. Na Figura 2.8 (a) e 2.8(b) encontram-se as curvas de torque e temperatura, respectivamente, em função do tempo de processamento, para o PETG e PET processados à temperatura de 260 °C, 80 rpm por 7 minutos. Há também as curvas relativas ao processamento do PETG à rotação a 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm e temperatura de 180 °C por 7 minutos. Observa-se pelas curvas de torque que há uma grande diferença no torque e na temperatura do PETG processado a 180 °C e a 260 °C.

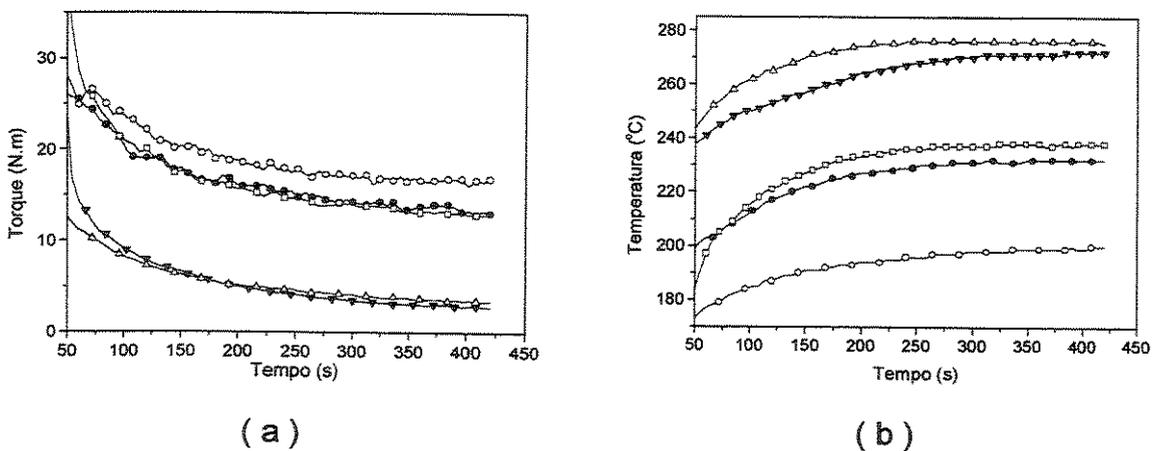


Figura 2.8 – (a) Torque e (b) Temperatura em função do tempo de processamento a diversas temperaturas de processamento, e diversas rotações durante 7 minutos. (▼) PET a 260 °C, 80 rpm; (Δ) PETG a 260 °C, 80 rpm; (○) PETG a 180 °C, 60 rpm; (●) PETG a 180 °C, 80 rpm; (□) PETG a 180 °C, 100 rpm.

Na Tabela 2.5 encontram-se os valores de temperatura e torque obtidos nas curvas das Figuras 2.8(a) e 2.8(b), para os dois últimos minutos de processamento a 260 °C, 80 rpm por 7 minutos. Comparando os valores da Tabela 2.5 observa-se que o comportamento dos dois polímeros frente a estas condições de processamento é muito semelhante. Segundo as sugestões do fabricante através das especificações de processamento e injeção, o PETG deve ser processado em condições semelhantes às do PET, ou seja, temperaturas iguais ou superiores a 260 °C.

Tabela 2.5 – Torque (Tq) e temperatura real de processamento (T). Processamento realizado a 260 °C, 80 rpm por 7 minutos.

t (min)	PETG 260 °C		PET 260 °C	
	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)
5	275	4	270	3
6	276	4	271	3
7	276	3	272	3

Na Tabela 2.6 encontram-se os valores de temperatura e torque obtidos nas curvas das Figuras 2.8(a) e 2.8(b), para os dois últimos minutos de processamento a 180 °C, 7 minutos e rotações a 60, 80 e 100 rpm.

Tabela 2.6 – Torque (Tq) e temperatura real de processamento (T). Processamento realizado a 180 °C, 7 minutos em diversas rotações.

t (min)	60 rpm		80 rpm		100 rpm	
	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)
5	198	18	231	14	237	14
6	199	17	231	14	238	13
7	200	17	232	13	238	13

O PETG apresenta um torque alto a 180 °C, pois está sendo processado a uma temperatura na qual suas cadeias não possuem mobilidade, pois a energia rotacional é baixa e, conseqüentemente, apresenta alta viscosidade. Nesta condição de processamento a alta viscosidade e torque implica em alto cisalhamento, elevando a temperatura da câmara de mistura. Comparando os valores de torque e temperatura para o processamento do PETG em diversas rotações, observa-se que quanto maior a rotação e, portanto, o cisalhamento, maior é a temperatura interna medida e menor o

torque registrado. A 100 rpm a temperatura é cerca de 60 °C maior que a temperatura programada, mas mesmo assim o torque é bem superior que o observado à temperatura de 260 °C.

2. 4. Conclusões

O PET por ser um material cristalino só pode ser processado a temperaturas superiores à de sua fusão, diferentemente do PETG um material amorfo cujas condições de processamento são muito mais amplas, abrindo a possibilidade de mistura com o PHB.

Além do fator degradação, igualmente importante é a viscosidade do PHB, que logo acima de sua temperatura de fusão apresenta uma queda brusca em sua viscosidade. Esta queda na viscosidade também deve ser levada em consideração, uma vez que é um fator extremamente importante na eficiência de uma mistura entre dois polímeros.

Programando a temperatura máxima de processamento a 180 °C, com o objetivo de minimizar a degradação do PHB, o torque observado a 80 rpm e 5 minutos é de 2 N.m e 14 N.m para o PHB e PETG respectivamente. Por outro lado, a temperatura lida na câmara foi de 193 °C e 231 °C para o PHB e PETG, respectivamente, indicando que embora o PETG possa ser processado a 180 °C, sua viscosidade é muito maior que a observada quando o processamento realiza-se a 260 °C onde o torque observado foi de 4 N.m. A mistura PHB/PETG e sua influência sobre a reometria de torque será estudada no Capítulo 3.

2. 5. Referências

1. Renstad R, Karlsson S, Albertsson A-C – *Polym. Degrad. Stab.*, 57 (1997) 331-338.
2. Kunioka M, Doi Y – *Macromolecules*, 23 (1990) 1933-1936.
3. Verhoogt H, Ramsay BA, Favis BD, Ramsay JA – *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996) 87-96.
4. Li S-D, Yu PH, Cheung MK – *J. Appl. Polym. Sci.*, 80 (2001) 2237-2244.
5. Hoffmann A, Kreuzberger S, Hinrichsen G – *Polym. Bull.*, 33 (1994) 355-359.
6. Li S-D, He J-D, Yu PH, Cheung MK – *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (2003) 1530-1536.
7. Grassie N, Murray EJ, Holmes PA – *Polym. Degrad. Stab.*, 6 (1984) 95-103.
8. Grassie N, Murray EJ, Holmes PA – *Polym. Degrad. Stab.*, 6 (1984) 127-134.
9. Grassie N, Murray EJ, Holmes PA – *Polym. Degrad. Stab.*, 6 (1984) 47-61.
10. Kopinke F-D, Remmler M, Mackenzie K - *Polym. Degrad. Stab.*, 52 (1996) 25-38.
11. El-Radi A, Schnabel R, Straube E, Müller G, Henning S – *Polym. Testing*, 21 (2002) 665-674.
12. Organ SJ – *Polymer*, 34 (1993) 2175-2179.

Blendas de PHB e PETG Obtenção e Propriedades

Em relação à pesquisa em polímeros duas áreas tem-se mostrado extremamente dinâmicas: a síntese de novos polímeros, aliado ao aparecimento de novos catalisadores e a produção de blendas poliméricas. As blendas poliméricas tem sido uma alternativa na produção de novos materiais, uma vez que o custo envolvido é bem menor que o da produção de novos polímeros. Com o PHB não é diferente, as tentativas de melhorar as propriedades do PHB tem trilhado o caminho de sua biossíntese e o da produção de blendas.

Na escolha do segundo polímero que irá formar a blenda com o PHB deve-se levar em conta se a biodegradabilidade é totalmente desejada. Também deve-se levar em conta vários fatores como: as condições de processamento, a miscibilidade, a melhora nas propriedades mecânicas e, por fim, a aplicação final da blenda.

3. 1. Introdução

3. 1. 1. Miscibilidade e Compatibilidade

As blendas poliméricas são obtidas visando um material com uma determinada propriedade desejada, e que não é encontrada em um único polímero. A mistura entre dois ou mais polímeros é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, se comparada à síntese de novos polímeros, cujo custo é elevado. Quando selecionam-se polímeros para a produção de uma blenda, dois fatores importantes devem ser considerados: a miscibilidade e a compatibilidade. No caso de blendas, fatores como a miscibilidade e a compatibilidade norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos [1-4].

Assim, é conveniente definir estes dois termos para uma melhor compreensão do que buscamos em uma blenda. Polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se a nível molecular. O processo de mistura deve resultar em uma energia livre de mistura negativa, conforme verificado na equação:

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

onde T é a temperatura absoluta, p a pressão e ΔG_m , ΔH_m , ΔS_m são as variações na energia livre, entropia e entalpia de mistura.

Satisfazer a equação (1) é uma condição necessária, mas não suficiente para a miscibilidade. Na verdade, a estabilidade termodinâmica de misturas monofásicas só existe quando a seguinte condição também é obedecida:

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2)_{T, p} > 0 \quad (2)$$

onde ϕ é a composição.

Se a condição da equação (2) é satisfeita para toda a faixa de composição, então a blenda é miscível, se não imiscível. Quando esta condição é satisfeita somente para algumas composições diz-se que a blenda é parcialmente miscível.

Portanto, uma blenda miscível apresenta uma única fase, ou seja, trata-se de uma mistura homogênea com características dependentes da composição e fatores externos, tais como a temperatura, a pressão, etc. Poucas blendas poliméricas são miscíveis, e a maioria dos polímeros formam misturas heterogêneas, salvo em casos onde ocorrem interações específicas e fortes entre os diferentes componentes, como

interações do tipo ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, interações iônicas, que reduzem a entalpia de mistura (ΔH_m) e, por conseqüência, a energia livre de mistura, uma vez que a variação na entropia de mistura de macromoléculas é praticamente nula. Em blendas miscíveis, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e geralmente as propriedades finais são uma média da de ambos os componentes da blenda.

Em blendas imiscíveis, tem-se um sistema heterogêneo, cujas propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes. Algumas propriedades de um dos componentes, em certa extensão, podem ser camufladas pelas propriedades do outro componente. Quando dois polímeros são misturados, seja qual for o método de mistura, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema imiscível. No entanto, a imiscibilidade é um fator esperado e muitas vezes desejado [1-4].

O termo compatibilidade recebe várias interpretações na literatura. Alguns autores definem polímeros compatíveis como aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando em uma blenda. Outros, que compatibilidade ocorre quando, a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. Assim, a mistura ou blenda é compatível desde que se atinja uma propriedade útil na prática, caso contrário tem-se a incompatibilidade [1-4].

Em alguns casos, que são poucos e excepcionais, algumas propriedades de uma blenda, miscível ou imiscível, podem ser melhores que aquelas dos polímeros puros. Este sinergismo é infelizmente difícil de prever e ocorrer, sendo necessário a atuação de um terceiro componente conhecido como compatibilizante, que atuará na interface melhorando as propriedades da blenda [1-4].

As blendas poliméricas quando imiscíveis, apresentam morfologia complexa, principalmente quando há a introdução de componentes que visam a compatibilização da blenda. O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, com propriedades melhores que as propriedades dos materiais individuais que constituem a blenda. A forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz são resultados de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Desta forma, pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases, podem introduzir grandes variações nas

características físicas de uma blenda. As mudanças na morfologia que ocorrem durante o processamento devem ser muito bem caracterizadas, a fim de relacioná-las com as propriedades finais de uma blenda [5].

3. 1. 2. Técnicas Experimentais para a Avaliação da Miscibilidade

Um dos critérios mais aceitos e utilizados para a avaliação da miscibilidade em uma blenda é a detecção de uma única transição vítrea, cujo valor deve se situar entre as transições vítreas dos componentes que constituem a blenda. A temperatura em que ocorre a transição vítrea, denominada temperatura de transição vítrea ou T_g , é uma característica fundamental dos polímeros, pois ela representa uma temperatura na qual abaixo dela a energia térmica é baixa o suficiente para impossibilitar a superação das barreiras rotacionais em torno das ligações, e portanto, as mudanças conformacionais do polímero são inibidas. De acordo com a temperatura, a porção amorfa do polímero pode estar no estado vítreo ou borrachoso [1, 2, 6].

A maior parte das blends miscíveis exibem T_g dependente da composição de acordo com a equação de Fox [7]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

onde os índices 1 e 2 indicam os dois componentes, w_1 , w_2 , T_{g1} , T_{g2} suas respectivas frações em massa e temperaturas de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea de um polímero pode ser detectada através de diversas técnicas, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise dinâmico-mecânica (DMA), a dilatometria, entre outras. Entre estas, o DSC é a mais empregada devido à sua versatilidade e rapidez. Entretanto, a existência de uma única transição vítrea pode ser um critério equivocado para a avaliação da miscibilidade, e algumas discrepâncias podem acontecer por inúmeras razões. Dependendo do método de preparação da blenda, esta pode ser obtida em estados metaestáveis. Este é o caso frequentemente observado para blends obtidas a partir de uma solução, na qual a evaporação muito rápida do solvente pode conduzir a um sistema homogêneo, por não haver tempo

separação de fases por solvatar preferencialmente um dos polímeros. É o caso das blendas de poliestireno e poli(vinilmetiléter), reconhecidamente miscíveis, que preparadas a partir de solução em CHCl_3 resultam em misturas heterogêneas [8, 9].

No caso de uma blenda imiscível, contendo baixos teores de um componente, ou apresentando uma fase com tamanho muito pequeno, a detecção da transição vítrea pode ser comprometida pela sensibilidade inadequada da técnica experimental utilizada. Geralmente quando dois componentes estão finamente dispersos, a análise dinâmico mecânica consegue discriminar duas transições vítreas melhor do que a técnica de DSC [10].

Há outras complicações no uso da transição vítrea como critério na avaliação da miscibilidade. Por exemplo, ela é inadequada quando os dois polímeros apresentam T_g muito próximas, pois somente uma única T_g será detectada, sendo os polímeros miscíveis ou imiscíveis. Outro problema no uso da transição vítrea como critério para avaliação da miscibilidade ocorre quando os polímeros são altamente cristalinos e, neste caso, torna-se importante a sensibilidade da técnica.

Uma blenda miscível, na qual um dos polímeros é semi cristalino, possui duas importantes características em adição a uma única transição vítrea relacionada à miscibilidade da fase amorfa. Uma delas é que há uma mudança no comportamento de cristalização do polímero semicristalino. Esta mudança pode ser observada na taxa de crescimento dos esferulitos quando um polímero miscível é adicionado. A taxa de cristalização será diminuída se a T_g da fase amorfa da blenda miscível for maior que a T_g do polímero semi cristalino. Por outro lado, uma alta taxa de cristalização é esperada se a T_g da fase amorfa da blenda miscível for menor que a T_g do polímero semicristalino. A adição de um polímero amorfo a um semicristalino resultará na redução da cristalinidade total da blenda miscível. Quando a blenda é constituída de dois polímeros semi cristalinos, uma mudança na cristalinidade total pode não ser observada. Uma outra característica que pode demonstrar a miscibilidade de blendas contendo um polímero semicristalino, é a depressão da temperatura de fusão quando um polímero amorfo está presente. De acordo com a teoria de Flory-Huggins uma análise apropriada da depressão da temperatura de fusão pode dar informações sobre o parâmetro de interação χ para o par solvente-soluto. A equação de Nishi-Wang [11] é uma extensão da equação de Flory-Huggins para misturas poliméricas:

o parâmetro de interação χ para o par solvente-soluto. A equação de Nishi-Wang [11] é uma extensão da equação de Flory-Huggins para misturas poliméricas:

$$\frac{1}{T_{mb}^{\circ}} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = \frac{RV_2}{\Delta H^{\circ}V_1} \chi_{12} \phi_1^2 \quad (4)$$

onde T_{mb}° e T_m° são temperaturas de fusão no equilíbrio do polímero semicristalino na blenda e no estado puro respectivamente, V_1 e V_2 são os volumes molares das unidades repetitivas dos polímeros amorfo e semicristalino, respectivamente, ϕ_1 é a fração volumétrica do polímero amorfo e R é a constante universal dos gases. Através desta equação o parâmetro de interação χ pode ser determinado para blendas poliméricas miscíveis quando as temperaturas de fusão no equilíbrio são conhecidas. As temperaturas de fusão no equilíbrio para a fase cristalina nas blendas, T_{mb}° , e para os polímeros semicristalinos no estado puro, T_m° , são usualmente obtidas através do método de Hoffman-Weeks. Como qualquer outro método utilizado para caracterizar a miscibilidade entre polímeros, o da depressão da temperatura de fusão precisa ser correlacionado e complementado com outras evidências de miscibilidade, uma vez que para algumas blendas imiscíveis tal depressão da temperatura de fusão também pode refletir mudanças ou efeitos morfológicos, efeitos estes que não precisam ser necessariamente indícios de miscibilidade, mas de uma compatibilização, por exemplo.

As blendas poliméricas quando imiscíveis, apresentam morfologia complexa, principalmente quando há a introdução de componentes que visam a compatibilização da blenda. Assim, pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases, podem introduzir grandes variações nas características físicas de uma blenda. As mudanças na morfologia ocorrem durante o processamento, e tais mudanças devem ser muito bem caracterizadas a fim de relacioná-las com as propriedades finais de uma blenda. Assim como as blendas miscíveis, as imiscíveis são caracterizadas por métodos térmicos como DSC e DMA e, com bastante frequência, por métodos microscópicos como microscopia óptica, e pelas microscopias eletrônicas, como varredura (SEM) e transmissão (TEM). Por sua vez, os dados de microscopia devem ser relacionados

3. 1. 3. Blendas de PHB

Como já mencionado no Capítulo 1, duas áreas tem gerado grande interesse na área de polímeros e não poderia ser diferente com o PHB: a síntese e a produção de blendas poliméricas. Dentre estas blendas algumas são biodegradáveis e outras são parcialmente biodegradáveis, dependendo se o polímero utilizado é ou não biodegradável [13-16].

As blendas de PHB e de seus copolímeros vem sendo extensivamente estudadas, principalmente na tentativa de se obter um material com boas propriedades e de baixo custo. No entanto, na escolha do parceiro adequado para o PHB deve-se levar em conta se a biodegradabilidade é totalmente desejada. Uma blenda verdadeiramente biodegradável é constituída de dois componentes que possam fazer parte do metabolismo de organismos como fungos e bactérias. Assim, na escolha do segundo componente que irá constituir a blenda junto com o PHB, deve-se levar em conta vários fatores como: temperaturas de processamento (no caso de mistura no estado fundido), melhora nas propriedades mecânicas, ou seja, obtenção de uma blenda compatível e se a mistura final é total ou parcialmente biodegradável, e por fim a aplicação final da blenda [13-16].

Vários materiais vem sendo utilizados na produção de blendas com PHB, tendo diferentes propriedades físicas, químicas e de biodegradabilidade, podendo ser amorfos ou semicristalinos com diferentes temperaturas de fusão e temperaturas de transição vítrea [13-16].

3. 1. 4. Blendas de PHB com polímeros não biodegradáveis

3. 1. 4. 1. PHB/ Poli(epicloridrina) – PECH

As blendas de PHB/PECH em diversas composições foram preparadas em solução utilizando o diclorometano como solvente. As análises por DSC indicaram a existência de uma única T_g que varia com a composição segundo a equação de Fox, além disso, a temperatura de fusão do PHB diminui com o aumento de PECH nas blendas. Através da equação de Flory-Huggins foi obtido um χ_{12} de $-0,068$, sendo este dependente da composição das blendas. Estes dados sugerem a miscibilidade para

este sistema em todas as composições. Estudos de taxa de cristalização e morfologia dos cristais indicam que o raio dos esferulitos de PHB diminui com o aumento na quantidade de PECH nas blendas. Na verdade após a cristalização do PHB não observou-se a segregação da PECH nas regiões interesferulíticas, sugerindo que a PECH está incorporada nas regiões interlamelares ou interfibrilares dos esferulitos de PHB. Para blendas compostas por um polímero amorfo e outro cristalino, mas que são miscíveis no estado fundido, a cristalização deve envolver a segregação do diluente amorfo. Dependendo da extensão da segregação, tem-se vários tipos de morfologia: (1) segregação interlamelar, na qual a segregação do diluente ocorre a nível lamelar, de maneira que o diluente amorfo está localizado nas regiões interlamelares; (2) segregação interfibrilar, na qual o diluente é segregado para regiões entre os conjuntos lamelares ou fibrilas nos esferulitos; (3) segregação interesferulítica na qual o diluente é segregado para regiões localizadas entre os esferulitos [17-18].

Através da técnica de SAXS pode-se obter os valores do período longo (L_p), que é a distância entre os centros de duas lamelas adjacentes. Através destes valores pode-se propor o tipo de segregação que ocorre no sistema. Quando a tendência do L_p é a de aumentar com o aumento na quantidade do diluente amorfo, tem-se que a segregação é interlamelar, uma vez que tem-se uma fase amorfa homogênea constituída principalmente das cadeias do componente amorfo e cadeias do PHB não cristalizado, situadas entre as lamelas do PHB. Quando ocorre uma diminuição no L_p tem-se que a segregação é interfibrilar, pois a fase amorfa segrega entre as fibrilas do esferulito. Esta tendência em L_p pode ser observada na Tabela 3.1 para diversos sistemas formados pelo PHB e por um diluente amorfo. Assim os estudos por SAXS, revelaram que as moléculas de PECH estão dispersas a nível molecular nas zonas interfibrilares, onde elas podem assumir uma conformação aleatória em espiral [18-19].

Tabela 3.1 – Período longo (L_p) para as blendas miscíveis de PHB/PECH [18], PHB/PVPh [21], PHB/PVAc [26] e PHB/CAB [54].

% PHB	PECH $L_p(\text{Å})$	PVPh $L_p(\text{Å})$	PVAc $L_p(\text{Å})$	CAB $L_p(\text{Å})$
100	74	81	51	49
90	—	92	56	—
80	66	105	—	60
70	—	123	66	83
60	58	—	—	—
50	—	—	—	95

3. 1. 4. 2. PHB/Poli(vinil fenol) PVPh

Blendas de PHB/PVPh preparadas a partir de solução de epícloridrina, mostraram-se miscíveis em todas as composições. Foi observada uma única T_g que varia de acordo com a composição das blendas. Observou-se também a depressão na temperatura de fusão no equilíbrio, e no grau de cristalinidade do PHB nas blendas com o aumento na quantidade de PVPh. O espectro de infravermelho das blendas na região de estiramento das carbonilas de $1800-1650\text{cm}^{-1}$, mostra a existência de um ombro, cuja intensidade aumenta quando a quantidade de PVPh aumenta, sugerindo a existência de ligações de hidrogênio intermoleculares entre a carbonila do PHB e o grupo hidroxila do PVPh, gerando uma entalpia de mistura negativa e tornando o sistema miscível. Estudos conduzidos por SAXS indicam que o período longo, Tabela 3.1, e a espessura interlamelar amorfa aumentam quando a quantidade de PVPh aumenta, indicando que a segregação para este sistema é do tipo interlamelar [19-21].

3. 1. 4. 3. P(HB-co-HV)/Poli(cloreto de vinila) – PVC

Blendas de PVC/P(HB-co-HV) foram produzidas em solução utilizando a dimetilformamida (DMF) como solvente. As blendas foram caracterizadas por DSC, DMTA e por Espectroscopia no Infravermelho (I.V.). O comportamento das blendas quanto à miscibilidade foi governado pela quantidade de HV no P(HB-co-HV). Nos sistemas estudados por Choe e colaboradores, dois copolímeros foram utilizados, um contendo 8% de HV, P(HB-co-8HV), e outro contendo 18% de HV, P(HB-co-18HV).

Para o sistema PVC/P(HB-co-8HV) foram observadas as transições vítreas dos respectivos polímeros, tanto por DSC, como por DMTA. No entanto, para o sistema PVC/P(HB-co-18HV) observou-se o deslocamento da transição vítrea de acordo com a composição. A miscibilidade desta blenda também foi estudada pelo método da depressão do ponto de fusão. Assim, para o sistema PVC/P(HB-co-18HV) observou-se um deslocamento da temperatura de fusão para temperaturas menores, e aplicando-se a equação de Nishi-Wang chegou-se a um parâmetro de interação (χ) com valor de $-0,068$. Por DMTA também observou-se através da análise do módulo de perda em função da temperatura uma única relaxação, indicando a miscibilidade deste sistema. A análise das blendas utilizando a espectroscopia na região do infravermelho como técnica, permitiu complementar a avaliação da miscibilidade destas blendas. Os autores observaram que a vibração referente ao estiramento da ligação C-O-C a 1164 cm^{-1} do P(HB-co-18HV) foi deslocada, o mesmo acontecendo com a vibração referente a deformação da ligação C-Cl a 1254 cm^{-1} do PVC. O deslocamento foi mais pronunciado conforme aumentou-se a quantidade de PVC na blenda. A banda relativa à carbonila (C=O) do P(HB-co-18HV) permaneceu inalterada para todas as composições. Desta forma, a miscibilidade do sistema é devido às interações entre o grupo C-O-C do P(HB-co-18HV) e o grupo C-Cl do PVC. Os autores sugerem que há uma quantidade crítica de HV no copolímero que conduz o sistema à miscibilidade [22].

3. 1. 4. 4. PHB/Poli(acetato de vinila) - PVAc

As blendas de PHB e PVAc obtidas em solução de clorofórmio foram estudadas por diversos pesquisadores. Este sistema é miscível em todas as composições, e observou-se uma única Tg intermediária às Tg dos componentes puros e dependente da composição das blendas, sendo que os valores das Tg das blendas concordam muito bem com os valores encontrados através da equação de Fox. Os dados de cristalização não-isotérmica obtidos por DSC indicam que a Tc é dependente da composição e para as blendas contendo quantidades de PVAc superiores a 50% não foram encontradas evidências de cristalização. Estas blendas apresentaram uma depressão na temperatura de fusão no equilíbrio do PHB. Aplicando a equação de Flory-Huggins obteve-se χ_{12} de $-0,073$. A análise na taxa de crescimento dos

esferulitos (G) indicou que para uma dada T_c , G diminui com o aumento na quantidade de PVAc. Os autores sugeriram a presença de uma fase homogênea amorfa situada na região interlamelar dos cristais de PHB. Também foram realizados estudos utilizando as técnicas de SAXS e WAXS afim de entender a morfologia e a cristalização do PHB nas blendas contendo o PVAc. Os dados de WAXS indicaram que o padrão de difração do PHB não muda com a composição das blendas, mas somente a intensidade dos picos diminui com o aumento na quantidade de PVAc, implicando que a adição de PVAc não altera a estrutura cristalina do PHB. Por outro lado, os dados de SAXS indicam que há um aumento nos períodos longos (L_p) do PHB com a adição de PVAc (Tabela 3.1), confirmando que há uma segregação interlamelar das cadeias de PVAc durante a cristalização do PHB [23-26].

3. 1. 4. 5. PHB/ Poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA

Uma vez que o PHB é miscível com o poli(acetato de vinila) PVAc, Yoon e cols. [43] utilizaram este fato no estudo de blendas de PHB e poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA. Tais blendas foram obtidas em solução de clorofórmio. Dois tipos de EVA com diferentes quantidades de PVAc foram utilizados, um contendo 70% (EVA70) e outro 85% (EVA85). De acordo com o EVA utilizado observou-se comportamentos distintos. Para a blenda com o EVA70 observou-se que o sistema é totalmente imiscível com o PHB. No entanto, quando utilizou-se o EVA85, ocorreu a depressão na temperatura de fusão do PHB em função do aumento na quantidade de EVA85 na blenda. A mesma depressão foi observada nas temperaturas de fusão no equilíbrio, determinadas segundo o método de Hoffmann-Weeks. Aplicando a equação de Flory-Huggins para a depressão na temperatura de fusão no equilíbrio, os autores encontraram um parâmetro de interação χ_{12} entre o PHB e o EVA85 de $-0,071$, indicando a miscibilidade do sistema, e que há uma quantidade mínima de PVAc no EVA para que ocorra a miscibilidade com o PHB. Estudos da morfologia da fase cristalina do PHB por microscopia óptica indicaram que a taxa de crescimento dos esferulitos (G) para a blenda PHB/EVA70, não varia com a quantidade de PHB nas blendas, e para todas as composições observou-se uma diminuição linear em G com o aumento da T_c , ou seja, G é independente da composição. Por outro lado, para a

blenda contendo o EVA85, G diminui com a diminuição da quantidade de PHB e com o aumento da T_c , sendo dependente da composição [27].

3. 1. 4. 6. PHB/Poli(metacrilato de metila) atático (aPMMA)

Lotti e colaboradores [28] estudaram blendas de PHB/PMMA produzidas através da mistura mecânica no estado fundido, seguida de um rápido resfriamento em água com gelo. Para uma quantidade de até 20% de PHB observou-se uma única transição vítrea a temperaturas dependentes da composição, segundo o previsto pela equação de Fox. Para quantidades maiores que 20% de PHB, coexiste o PHB e o PMMA com a blenda de composição constante PHB/PMMA 20/80. Os autores concluíram que 20% de PHB representa o limite de solubilidade deste polímero no PMMA.

Cimmino e colaboradores [29] produziram blendas de PHB/PMMA em solução de clorofórmio a fim de estudar a miscibilidade do sistema observado por Lotti e colaboradores. Através de diversos tratamentos térmicos realizados nas blendas em um DSC, os autores verificaram que as blendas apresentaram um comportamento de separação de fases do tipo UCST (*Upper Critical Solution Temperature*). Para as blendas contendo entre 30 a 90% de PHB, a separação de fases ocorre entre as temperaturas de 170 °C e 185 °C, por outro lado, para as blendas contendo entre 10 a 20% de PHB a separação de fases ocorre entre 155 °C a 170 °C. Para temperaturas superiores a 185 °C, por exemplo as blendas são miscíveis em todas as composições.

Estudos posteriores conduzidos por Cimmino e colaboradores [30], com respeito à cristalização e morfologia dos cristais, indicaram que o comportamento de fases destas blendas depende da composição, da temperatura e das condições de preparação. Assim, acima de 185 °C estas blendas são miscíveis em todas as composições, e esta miscibilidade é preservada se as amostras forem resfriadas rapidamente abaixo de 0 °C, por exemplo. Resfriamentos conduzidos via DSC não foram capazes de preservar a miscibilidade. A partir de um estado fundido homogêneo, há uma competição entre a separação líquido/líquido e a cristalização. Se a separação líquido/líquido ocorrer antes da cristalização, haverá três fases: PHB cristalino e amorfo e PMMA amorfo. Para as blendas cuja miscibilidade foi preservada

devido a um rápido resfriamento, a cristalização do PHB durante o aquecimento (cristalização a frio) a partir do estado amorfo irá preservar a miscibilidade.

A partir desta idéia de separação de fases, Siciliano e colaboradores [31] produziram blendas de PHB/PMMA através de mistura mecânica no estado fundido, a 190 °C em um misturador interno Haake. Após o processamento as blendas sofreram um rápido resfriamento, tornando o sistema totalmente amorfo. As blendas para todas as composições foram miscíveis à temperatura ambiente, como pode ser observado por DSC e DMTA. Por DSC observou-se que as blendas não apresentaram qualquer pico de cristalização indicando que o PHB está completamente amorfo. Dados obtidos por espalhamento de raios-X a alto ângulo confirmam que não existe nenhuma estrutura cristalina nas blendas. Os dados de DMTA e DSC indicaram a presença de uma única transição vítrea para as blendas em todas as composições.

3. 1. 4. 7. PHB/Poli(cis-1,4-isopreno) – PIP

Partindo da idéia que o PVAc é miscível com o PHB, enxertou-se cerca de 18% de PVAc no poli(cis-1,4-isopreno)-PIP, uma borracha natural. Blendas de PHB/PIP e PHB/PIP-g-PVAc foram obtidas em solução de clorofórmio. As blendas de PHB/PIP mostraram-se totalmente imiscíveis, com uma clara separação de fases, e as propriedades mecânicas indicaram que tais blendas são totalmente incompatíveis. As blendas de PHB/PIP-g-PVAc indicaram que há interação entre o PHB e o grupo acetato de vinila, causando uma pequena diminuição na temperatura de fusão do PHB. A análise morfológica de tais blendas indicaram que a mistura com o PIP-g-PVAc causa uma significativa redução nos tamanhos dos domínios quando comparado ao PIP. As propriedades mecânicas mostraram que houve um aumento na resistência ao impacto, na tenacidade e na deformação na ruptura com a adição do PIP-g-PVAc [32].

3. 1. 4. 8. P(HB-co-HV)/EPDM-g-AM

Blendas de P(HB-co-HV) e poli(eteno-co-propeno-co-dieno) enxertado com anidrido maleico ou EPDM-g-AM, foram obtidas através de mistura mecânica no estado fundido. Os dados de DSC indicaram que a presença do EPDM-g-MA retarda significativamente a cristalização do P(HB-co-HV) sugerindo a reação entre os grupos

hidroxilas terminais do P(HB-co-HV) e o grupo anidrido do EPDM-g-MA. Nos ensaios de solubilidade seletiva, realizados em cloreto de metileno, foi possível verificar a presença de três fases distintas em todas as blendas de P(HB-co-HV)/EPDM-g-MA: uma fase inferior composta pelo P(HB-co-HV) dissolvido em cloreto de metileno, uma fase intermediária turva parcialmente solúvel que seria o P(HB-co-HV)-g-EPDM, e uma fase superior totalmente insolúvel composta pelo EPDM-g-MA intumescido. Por outro lado, foram observadas somente duas fases na blenda de P(HB-co-HV)/EPDM, reforçando a hipótese de reação entre o EPDM-g-MA e o P(HB-co-HV) [33].

3. 1. 4. 9. PHB/EPR

Abbate e colaboradores [34] estudaram blendas de PHB e borracha de eteno-co-propeno funcionalizada com anidrido maleico (EPR-g-MA) e com maleato de dibutila (EPR-g-DBM). Observou-se uma melhora nas propriedades mecânicas destas blendas principalmente para as blendas contendo o (EPR-g-MA). Os autores sugeriram a reação do grupo anidrido com o grupo éster do PHB formando um copolímero de PHB e EPR. Tal copolímero age com um compatibilizante melhorando a adesão entre as fases como observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) [35].

3. 1. 4. 10. PHB/PP-g-AM

O PHB e o polipropileno possuem algumas propriedades muito semelhantes, diferenciando-se principalmente no alongamento na ruptura, cuja propriedade para o polipropileno é cerca de 100 vezes maior. Blendas de PHB/PP são imiscíveis e incompatíveis. Um método de obter a adesão entre as fases e boas propriedades mecânicas é através da adição de um compatibilizante ou através de uma reação *in-situ*. As blendas de PHB/PP-g-AM foram produzidas em um misturador interno nas composições PHB/PP-g-AM, 90/10, 80/20 e 50/50. As blendas foram analisadas por DSC, DMTA e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas por MEV sugeriram uma melhor dispersão e adesão entre o PHB e o PP-g-AM, uma vez que foram observados vários domínios de PP partidos devido à fratura [36, 37].

3. 1. 5. Blendas de PHB com polímeros biodegradáveis

3. 1. 5. 1. PHB/ Poli(óxido de etileno) – PEO

Talvez os primeiros estudos envolvendo o PHB com um polímero biodegradável sejam os conduzidos no sistema PHB/PEO. Estas blendas são miscíveis no estado fundido e amorfo. Por DSC observa-se uma única transição vítrea para todas as composições, indicando a miscibilidade completa na fase amorfa. Também verificou-se que há uma dependência da T_g com a composição conforme a equação de Fox. Quanto à fusão observa-se dois picos: um a 175°C referente ao PHB e outro a 60°C referente ao PEO. O processo de cristalização destes dois polímeros a partir de uma mistura homogênea é de grande complexidade, principalmente quando a cristalização isotérmica do PHB é conduzida acima da temperatura de fusão do PEO. Há uma pronunciada depressão da temperatura de fusão do PHB na presença do PEO. Por exemplo, a T_f da blenda com 20% de PEO foi de cerca de 163°C. Os dados de cristalização isotérmica mostram que o PEO age como um diluente reduzindo o crescimento linear dos esferulitos. Um parâmetro de interação negativo, igual a $-0,075$ foi obtido pela equação de Nishi-Wang. Segundo os autores, este valor está próximo de zero, e não representa prova suficiente de que o processo de mistura foi necessariamente exotérmico, porém há grandes evidências de miscibilidade. Testes de biodegradabilidade para as blendas de PHB/PEO indicaram que elas são totalmente biodegradáveis [38-42].

3. 1. 5. 2. PHB/Poli(ácido láctico) – PLA

As blendas de PHB/PLA produzidas em solução utilizando o clorofórmio como solvente, mostraram-se imiscíveis em toda a faixa de composição estudada, apresentando duas transições vítreas. A cristalização e a fusão do PHB são independentes da composição das blendas. Estudos conduzidos para as blendas de PHB/PLA obtidas no estado fundido, indicam que para um PLA de baixa massa molar o sistema PHB/PLA é miscível. Neste caso, há uma interpenetração dos esferulitos de PHB junto aos esferulitos do PLA durante a cristalização [43, 44].

3. 1. 5. 3. PHB/Poli(caprolactona) – PCL

As blendas de PHB/PCL são de grande interesse devido a sua inerente biocompatibilidade e biodegradabilidade. Tais blendas foram investigadas e concluiu-se que são imiscíveis na fase amorfa e cristalina. Embora as blendas de PHB/PCL sejam compatíveis, não houve sinergismo, uma vez que as blendas não apresentaram propriedades melhores que os materiais puros. Há vários trabalhos com respeito à produção de copolímero contendo unidades PHB e PCL (PHB-co-PCL) a partir de reações de transesterificação utilizando-se um catalisador. Tais copolímeros mostraram-se eficientes na compatibilização das blendas de PHB/PCL. Kim e Woo concluíram que copolímeros de PHB-co-PCL promovem a miscibilidade das blendas de PHB/PCL [45-47].

3. 1. 5. 4. PHB/Poli(dioxanona) - PDS

A poli(dioxanona)-PDS assim como o PHB é um polímero biodegradável e biocompatível, de grande utilização em suturas que podem ser absorvidas pelo organismo. Antunes e Felisberti produziram blendas de PHB/PDS contendo 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de PDS, através da mistura mecânica no estado fundido em um misturador interno. As blendas foram estudadas através de DSC e DMTA, e observou-se que este sistema é imiscível para toda a composição estudada. No entanto, foi observado uma considerável interação entre os dois polímeros, devido a diminuição na temperatura de fusão do PDS e um retardamento na temperatura de cristalização. A análise morfológica conduzida por microscopia eletrônica de varredura indica que para até 40% de PDS o PHB é a matriz e o PDS a fase dispersa, a 50% de PDS há indicativos do início da inversão de fases [48].

3. 1. 5. 5. Blendas de PHB e ésteres de celulose

Há vários trabalhos na literatura sobre blendas de PHB e derivados de celulose como o propionato de celulose (CAP) e o butirato de celulose (CAB). Estudos conduzidos em tais blendas através de DMTA e DSC indicam que tanto o PHB como seus copolímeros (PHB-co-HV) formam blendas miscíveis com os derivados de celulose. Quando a quantidade de PHB é superior a 50% em massa este pode cristalizar a partir do fundido, e observa-se uma depressão da temperatura de fusão do

mesmo com o aumento na quantidade dos acetatos de celulose. Por outro lado, quando a quantidade de PHB é inferior a 50% em massa sua cristalização é impedida e blendas totalmente amorfas são obtidas. Os derivados de celulose causam uma diminuição significativa na taxa de cristalização do PHB, o que é totalmente consistente com a adição de um segundo componente miscível e que age como um diluente. Para as blendas de PHB e CAB nas composições contendo entre 25% e 40% de PHB, a T_g resultante devido a miscibilidade é relativamente menor que a T_g do CAB. Esta redução na T_g possibilitou a cristalização a frio do CAB, uma vez que a diferença entre a T_g e a T_c do mesmo aumentou significativamente. Desta forma, nestas composições observa-se a cristalização a frio seguida da fusão do CAB. Estudos de SAXS conduzidos para o sistema PHB/CAB indicam que o período longo e a espessura interlamelar amorfa aumentam quando a quantidade de CAB aumenta, indicando que há uma fase homogênea formada pelo CAB e pelo PHB na região interlamelar da fase cristalina do PHB. Na Tabela 3.1 tem-se os valores do período longo para o sistema formado pelo PHB e CAB [49-54].

3. 1. 6. Blendas com PETG

3. 1. 6. 1. PETG/Poli(tereftalato de etileno) - PET

As blendas de PETG/PET em diversas composições foram preparadas através de mistura mecânica no estado fundido. Através da caracterização destas blendas por DSC e DMA conclui-se que este sistema é miscível na fase amorfa, e que esta miscibilidade aumenta com o aumento na quantidade de PETG. Foi observado a depressão na temperatura de fusão no equilíbrio para o PET quando aumenta-se a quantidade de PETG nas blendas. A transição vítrea não pode ser usada como critério devido a proximidade da T_g de ambos os componentes. Embora estas blendas não tenham mostrado sinergismo elas são compatíveis [55].

3. 1. 6. 2. PETG/Policarbonato - PC

As blendas de PETG/PC obtidas através da mistura mecânica no estado fundido, mostraram-se parcialmente miscíveis uma vez que foi observado o

deslocamento da transição vítrea de ambos os polímeros, conforme observado por DSC e DMA. Os ensaios mecânicos indicam a formação de blendas compatíveis mas sem qualquer evidência de sinergismo [56].

3. 1. 6. 3. PETG/Poli(tereftalato de butileno) - PBT

Blendas de PETG/PBT foram preparadas no estado fundido e foram moldadas por compressão a 255 °C, em seguida foram submetidas a dois tipos de tratamento térmico, um rápido resfriamento a 0 °C e um recozimento (*annealing*) a 150 °C por 1 hora. As blendas amorfas mostraram-se miscíveis, apresentando uma única Tg dependente da composição, conforme observado por DSC e DMA. Estas blendas mostraram boas propriedades mecânicas em todas as composições. Para as blendas que sofreram um processo de recozimento as propriedades diminuíram significativamente devido ao aumento na cristalinidade do PBT [57].

3. 1. 6. 4. PETG/ Poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA

Michel e colaboradores, estudaram o efeito da transesterificação de grupos ésteres pendentos em blendas EVA e PETG. As reações de transesterificação foram realizadas em um misturador interno a temperaturas de 180 e 210 °C utilizando o catalisador dibutil óxido de estanho, em concentrações variando de 1,2 a 4% em massa. Foi observada uma significativa melhora nas propriedades mecânicas para concentrações do catalisador em até 2,4%, quantidades superiores a esta implicou na reticulação entre o PETG e o grupo éster pendente do EVA [58, 59].

3. 1. 6. 5. PETG/ Poli(etileno-co-álcool vinílico) - EVOH

Blendas de PETG e EVOH foram produzidas no estado fundido em diversas composições e compatibilizadas utilizando-se dois tipos de ionômeros do ácido metacrílico um com o contra-íon Na⁺ e outro com o Zn²⁺. Observou-se uma redução no tamanho da fase dispersa composta pelo EVOH quando utilizou-se os ionômeros como compatibilizantes. Também foi observado uma melhora nas propriedades

mecânicas na presença do compatibilizante, sendo que o ionômero contendo o contra-íon Na^+ foi mais eficiente [60].

3. 2. Parte Experimental

3. 2. 1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste estudo foram o poli(hidroxibutirato)–PHB com massa molar de 450.000 g/mol produzido pela PHB Industrial; o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PETG (EASTAR 6763), produzido pela Eastman Co. USA. As características destes polímeros foram descritas no Capítulo 1. Os materiais foram secos em estufa à vácuo a 80°C por 24 horas antes de qualquer análise e processamento.

3. 2. 2. Processamento em Misturador Interno

As blendas foram obtidas em um misturador interno Haake Rheomix 600. Foram obtidas as blendas de PHB/PETG nas proporções em massa de 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 e 20/80. O processamento foi realizado a 180 °C e 80 rpm por 5 minutos. O torque e a temperatura da câmara foram monitorados em função do tempo de processamento.

3. 2. 3. Processamento na Extrusora Dupla-Rosca

As blendas de PHB/PETG foram obtidas em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, interpenetrante APV-2000, com quatro zonas de aquecimento, cujas temperaturas foram de 165 °C, 175 °C, 175 °C e 185 °C, a uma velocidade de rotação da rosca de 100 rpm. Foram obtidas as blendas de PHB/PETG 90/10, 80/20, 70/30, 60/40. No Anexo A. 3.1 encontra-se uma representação da extrusora dupla-rosca e fotos das roscas utilizadas neste trabalho.

3. 2. 4. Injeção dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de flexão e de resistência ao impacto, segundo as normas ASTM D790 e ASTM D256, respectivamente, foram obtidos através de moldagem por injeção. Os corpos de prova foram injetados em uma injetora Arburg Allrounder 221M 250-55. As condições de injeção variaram conforme a composição das blendas. Os perfis de temperatura utilizados na injetora são mostrados na Tabela 3.2.

Temperatura do molde: 25°C

Tempo de resfriamento: 20 s

Pressão de injeção: 1º Estágio: 1.450 bar
2º Estágio: 1.500 bar

Pressão de recalque: 1º Estágio: 900 bar por 10 segundos
2º Estágio: 1.100 bar por 10 segundos

Velocidade de injeção: 2cm/s

Tabela 3.2 – Perfis de temperatura da injetora em função da composição das blendas.

% PETG	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
0	165	170	175	175	170
10	165	170	175	175	170
20	165	170	175	175	170
30	165	170	180	180	175
40	165	170	180	180	175

3. 2. 5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments 2910. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min de 0 °C até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 2 minutos. Em seguida resfriou-se a uma taxa de 10 °C/min até -20 °C mantendo-se nesta temperatura por 15 minutos e, então, um novo aquecimento a 10 °C/min até 200 °C foi realizado, obtendo assim, as temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, bem como a entalpia de fusão dos polímeros.

3. 2. 5. 1. Cristalização Isotérmica

As amostras após serem aquecidas até 200°C, foram resfriadas a 20°C/min até 70°C, e foram mantidas nesta temperatura por 15 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas a 10°C/min até 0°C e, então, realizou-se um novo aquecimento até 200°C.

3. 2. 6. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As medidas dinâmico mecânicas foram realizadas em um equipamento da Rheometric Scientific DMTA V. As medidas foram realizadas no modo de tração à frequência fixa de 1Hz, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, em uma faixa de temperatura de -50 °C até 150 °C, com uma deformação de 0,05%.

3. 2. 7. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

A análise morfológica das blendas injetadas foi realizadas a partir do corte dos corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto, no sentido paralelo e perpendicular ao fluxo de injeção, segundo a Figura 3.1(a). A análise morfológica das blendas extrudadas foi realizada a partir do corte dos corpos cilíndricos, no sentido paralelo e perpendicular ao fluxo de extrusão segundo a Figura 3.1(b). As blendas obtidas no misturador Haake, foram termomoldadas na forma de placas com cerca de 1mm de espessura a 180 °C por 2 minutos, em uma prensa hidráulica com controle de temperatura.

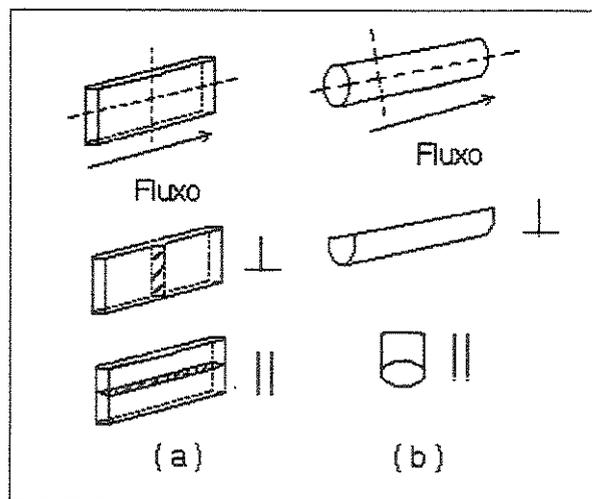


Figura 3.1 – Esquema exemplificando as amostras bem como a superfície de análise em relação ao fluxo do material, neste caso perpendicular (\perp) e paralelo (\parallel) ao fluxo. (a) amostras injetadas; (b) amostras extrudadas.

As micrografias foram obtidas em um equipamento FE SEM JEOL JSM-6340F com voltagem de aceleração de 3kV. Antes de serem levadas ao microscópio as

amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, e metalizadas com uma camada de carbono e uma camada de ouro.

3. 2. 8. Ensaio de Resistência ao Impacto

Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto no modo Izod, foram realizados em um equipamento EMIC AIC-1. Os ensaios foram realizados em corpos de prova com entalhe segundo a norma ASTM D256, utilizando um martelo para impacto com energia de 2,7J.

3. 2. 9. Ensaio de Flexão de 3 pontos

Os ensaios mecânicos de resistência à flexão foram realizados em uma máquina de ensaios EMIC DL2000 com célula de carga de 5000 N e velocidade de ensaio de 5,3 mm/min, segundo as especificações da norma ASTM D790.

3. 3. Resultados e Discussões

3. 3. 1. Blendas obtidas em um misturador interno

3. 3. 1. 1. Processamento

No Capítulo 2 foi realizado um estudo sobre o processamento do PHB e do PETG variando-se a temperatura, o tempo e a rotação. Ficou evidenciado que as melhores condições de mistura entre o PHB e o PETG deverão ser à temperatura de 180 °C, tempo de 5 minutos e rotação de 80 rpm. Na Figura 3.2(a) e 3.2(b) tem-se as curvas do torque e temperatura em função do tempo de processamento, respectivamente, obtidas durante o processamento no misturador interno para o PHB e PETG puro e para as blendas de PHB/PETG nas proporções em massa 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 e 20/80. O PETG apresenta um torque bem superior ao PHB, e conforme aumenta-se a quantidade de PETG na blenda maior é o torque observado. Por outro lado, quando aumenta-se a quantidade de PETG nas blendas também aumenta-se a temperatura de processamento na câmara de mistura, ou seja, quanto maior o torque, maior é o cisalhamento, e por conseqüência maior a temperatura.

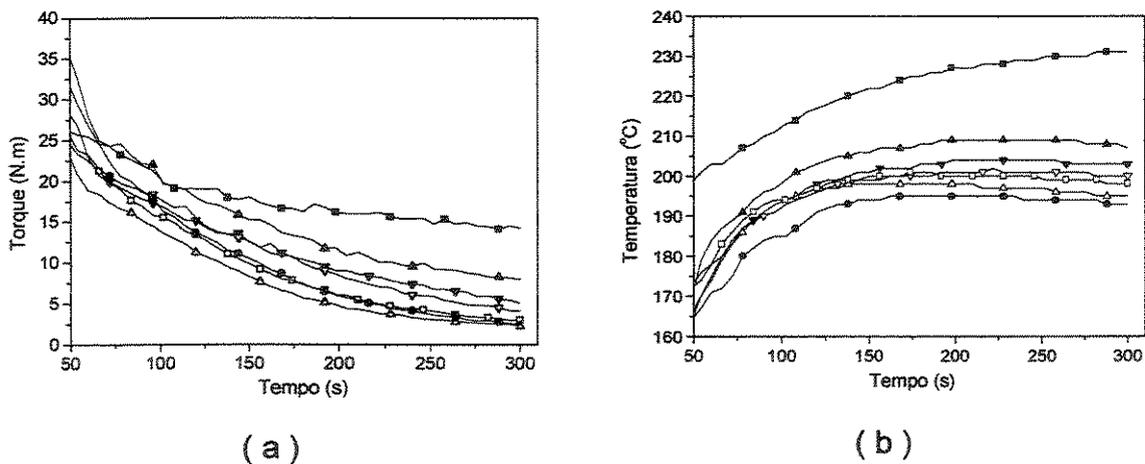


Figura 3.2 – (a) Torque e (b) Temperatura em função do tempo de processamento para as blendas de PHB/PETG processadas a 180 °C, a 80 rpm e 5 minutos. (●) PHB; (Δ) 80/20; (□) 60/40; (∇) 50/50; (▼) 40/60; (▲) 20/80; (■)PETG.

Na Tabela 3.3 encontram-se os valores do torque e da temperatura para os tempos de processamento de 120s, 180s, 240s e 300s para o PHB e PETG puro e

para as blendas. Para todos os intervalos de tempo há um aumento do torque e da temperatura com o aumento na quantidade de PETG. Este aumento na temperatura pode causar a degradação térmica do PHB. Por exemplo, para quantidades iguais ou superiores a 50% em massa de PETG a temperatura no misturador interno manteve-se igual ou superior a 200 °C. Outro fator importante é a mudança na reologia do sistema com a introdução do PETG. Esta mudança resulta na modificação dos perfis de temperatura e de pressão no momento da moldagem por injeção. A introdução do PETG melhora as condições de injeção e a qualidade dos corpos de prova injetados quando comparado com o PHB puro.

Tabela 3.3 – Torque e temperatura obtidos no misturador interno para o PHB e PETG puro e para as blendas em diversas composições.

%	120 (s)		180 (s)		240 (s)		300 (s)	
	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)	T (°C)	Tq (N.m)
0	191	14	195	7	194	4	193	3
20	197	11	198	6	197	3	195	2
40	197	13	201	7	200	4	198	3
50	196	16	200	10	201	6	200	4
60	198	15	203	10	204	7	203	5
80	203	18	208	13	209	10	207	8
100	217	19	225	16	229	15	231	14

3. 3. 1. 2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 3.3 pode-se observar as curvas de DSC normalizadas em relação à massa, para o PHB puro e para as blendas. A Figura 3.3(a) apresenta as curvas referentes à cristalização do PHB durante o aquecimento (cristalização a frio) e a Figura 3.3(b) as curvas de fusão das amostras submetidas à cristalização isotérmica. O PETG praticamente não altera os comportamentos de cristalização e fusão do PHB nas blendas.

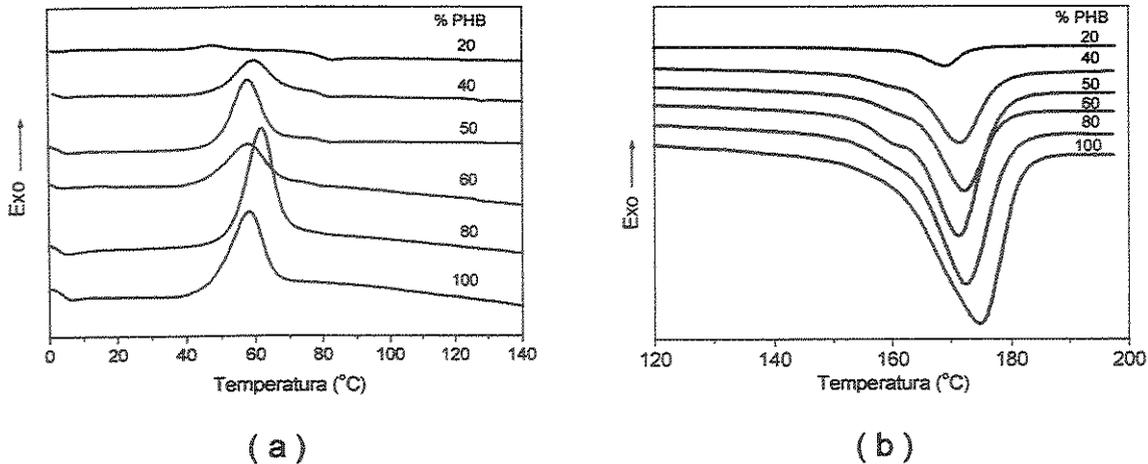


Figura 3.3 – Curvas de DSC para o PHB puro e para as blendas contendo 20, 40, 50, 60 e 80% de PETG mostrando: (a) cristalização; (b) fusão para as amostras submetidas à cristalização isotérmica a 70°C por 20 minutos. Taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

A taxa de cristalização do PHB é muito lenta e, por isso, não se observa a cristalização do mesmo durante o resfriamento a partir do estado fundido; ou quando a mesma é observada, sua intensidade é muito baixa. A faixa de temperatura de cristalização do PHB vai de 35 °C até cerca de 70 °C, e sua transição vítrea situa-se aproximadamente a 0 °C. Portanto, as cadeias do polímero possuem mobilidade suficiente à temperatura ambiente para continuar cristalizando durante dias após seu resfriamento inicial, aumentando o grau de cristalinidade com o tempo e reduzindo drasticamente as propriedades mecânicas deste material. A faixa de temperatura de cristalização do PHB, observada por DSC, coincide com a da transição vítrea do PETG. Para a observação da transição vítrea do PETG nas blendas, foi necessário realizar uma cristalização isotérmica a 70 °C por 20 minutos. Desta forma, o PHB não cristalizará durante o aquecimento no DSC possibilitando, assim, a observação da transição vítrea do PETG. O comportamento de fusão do PHB foi analisado a partir de amostras submetidas à cristalização isotérmica, e a partir das curvas de DSC destas amostras (Figura 3.3(b)) obteve-se a entalpia de fusão, cujos valores corrigidos com respeito ao teor de PHB nas blendas, não varia com a composição das blendas (Tabela 3.4). A fusão do PHB na blenda contendo 20% deste polímero só é observada quando é realizada a cristalização isotérmica; caso contrário não observa-se a fusão

do PHB. Na Figura 3.4(a) pode-se observar a transição vítrea do PHB puro e nas blendas. Na Figura 3.4(b) observa-se a transição vítrea do PETG puro e das blendas.

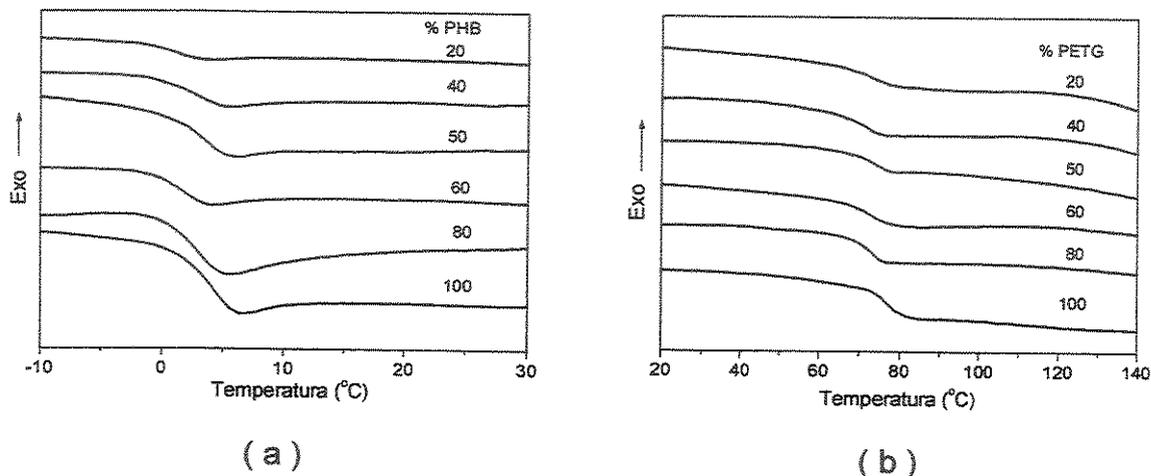


Figura 3.4 – Curvas de DSC para o PHB e PETG puros e para as blendas contendo 20, 40, 50, 60 e 80% de PETG mostrando: (a) transição vítrea do PHB; (b) transição vítrea do PETG obtidas a partir de amostras submetidas à cristalização isotérmica. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

As transições vítreas do PHB e do PETG não sofrem qualquer deslocamento significativo indicando que o sistema é imiscível na fase amorfa. A Tabela 3.4 mostra os valores das temperaturas de cristalização e fusão e entalpias de fusão para o PHB, além das transições vítreas do PHB e do PETG, obtidos a partir das Figuras 3.3 e 3.4.

Tabela 3.4 – Temperaturas de cristalização, fusão, transição vítrea e entalpia de fusão para o PHB e transição vítrea do PETG, obtidos por DSC à uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

% PETG	PHB				PETG
	T_c (°C)	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)	T_g (°C)
0	58	175	4	82	—
20	62	173	3	81	74
40	58	171	2	83	73
50	58	172	3	81	74
60	60	171	3	84	73
80	47	169	1	83	73
100	—	—	—	—	77

3. 3. 1. 3. Análise Dinâmico – Mecânica (DMA)

Nas Figuras 3.5(a) e 3.5(b) encontram-se as curvas dos módulos de armazenamento e de perda, respectivamente, em função da temperatura para o PHB e PETG puros e para as blendas. Como pode-se observar pelas curvas de módulo de armazenamento (Figura 3.5(a)), o PHB puro e as blendas apresentam uma queda no módulo de uma ordem de grandeza, na faixa de temperatura de 10 °C a 50 °C que é atribuída à transição vítrea do PHB. O PETG apresenta um módulo constante até cerca de 70 °C, seguido de uma queda abrupta de pelo menos 3 ordens de grandeza que é atribuída à sua transição vítrea. Para temperaturas acima de 80 °C a queda do módulo é menos abrupta devido à presença da fase cristalina do PHB, sugerindo que este constitui a fase contínua. À temperatura em torno de 180 °C há uma queda de pelo menos 4 ordens de grandeza, e é atribuída a fusão do PHB, que ocorre em torno de 175 °C.

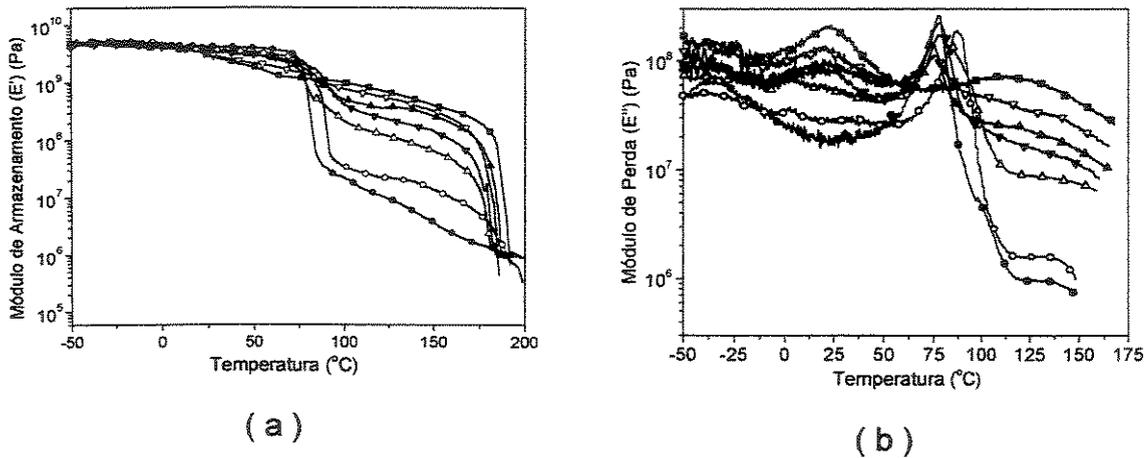


Figura 3.5 – Curvas dinâmico-mecânicas para o PHB(■) e PETG(●) puros e para as blendas de PHB/PETG, contendo 20 (∇), 40 (▲), 50 (▼), 60 (Δ), 80% (○) em massa de PETG. (a) Módulo de Armazenamento (E'); (b) Módulo de Perda (E'').

Nas curvas de módulo de perda (Figura 3.5(b)) as transições se manifestam na forma de pico, sendo a temperatura correspondente ao máximo atribuída a uma determinada transição, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea. Para as blendas de PHB/PETG observa-se duas transições vítreas uma na faixa de temperatura de -10 °C a 50 °C correspondente à transição vítrea do PHB, e outra

transição que situa-se na faixa de temperatura de 60 °C a 90 °C correspondente à transição vítrea do PETG. Desta forma, conclui-se que o sistema é imiscível nas composições e condições estudadas.

A Tabela 3.5 mostra a variação do módulo de armazenamento para as temperaturas de 50 °C e 130 °C. A 50 °C a mistura é constituída de uma fase líquida (PHB), cristalina (PHB) e vítrea (PETG), ou seja, a temperatura é intermediária à T_g do PHB e a T_g do PETG. Observa-se que os valores do módulo para as blendas nesta temperatura é alto. A 130 °C, a temperatura é superior à T_g dos dois polímeros, no entanto, inferior à fusão do PHB. Os valores do módulo (em ordem de grandeza) variam pouco até a composição contendo 40% de PETG e se mantêm na ordem de 10^8 Pa, indicando que as propriedades mecânicas das blendas são mantidas pela única fase rígida, a fase cristalina do PHB. Portanto, conclui-se que a fase PHB é a matriz para a faixa de composição que vai até 40% de PETG. A partir desta composição observa-se uma acentuada diminuição no valor do módulo, indicando que a partir de 50% de PETG há uma inversão de fases na qual o PETG passa a ser a matriz e o PHB a fase dispersa.

Tabela 3.5 – Módulo de armazenamento para as blendas de PHB/PETG para as temperaturas de 50 °C e 130 °C.

Módulo de Armazenamento (E') (MPa)		
(%) PETG	T = 50 °C	T = 130 °C
0	1260	355
20	1260	234
40	1260	182
50	1260	85
60	1300	42
80	1350	8,5
100	1580	3,5

3. 3. 1. 4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

A análise das morfologias das blendas obtidas em um misturador interno foram conduzidas através de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FE SEM). Foram analisadas as morfologias das blendas de PHB/PETG 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 e 20/80. As micrografias podem ser observadas na Figura 3.6. As composições contendo 20% (Figura 3.6(a)), 40% (Figura 3.6(b)) e 80% (Figura 3.6.(e)) de PETG apresentam uma morfologia de fase dispersa, sendo o PHB a matriz quando este está em maior quantidade; e o PETG é a matriz quando este está em maior quantidade. Para as composições contendo 50% (Figura 3.6 (c)) e 60% (Figura 3.6 (d)) de PETG a morfologia não é bem definida provavelmente por estar próxima da inversão de fases e ao tipo de mistura encontrada no misturador interno. Nos Anexos A.3.2 e A.3.3 encontram-se mais exemplares das morfologias das blendas de PHB/PETG, em diversas composições obtidas no misturador interno.

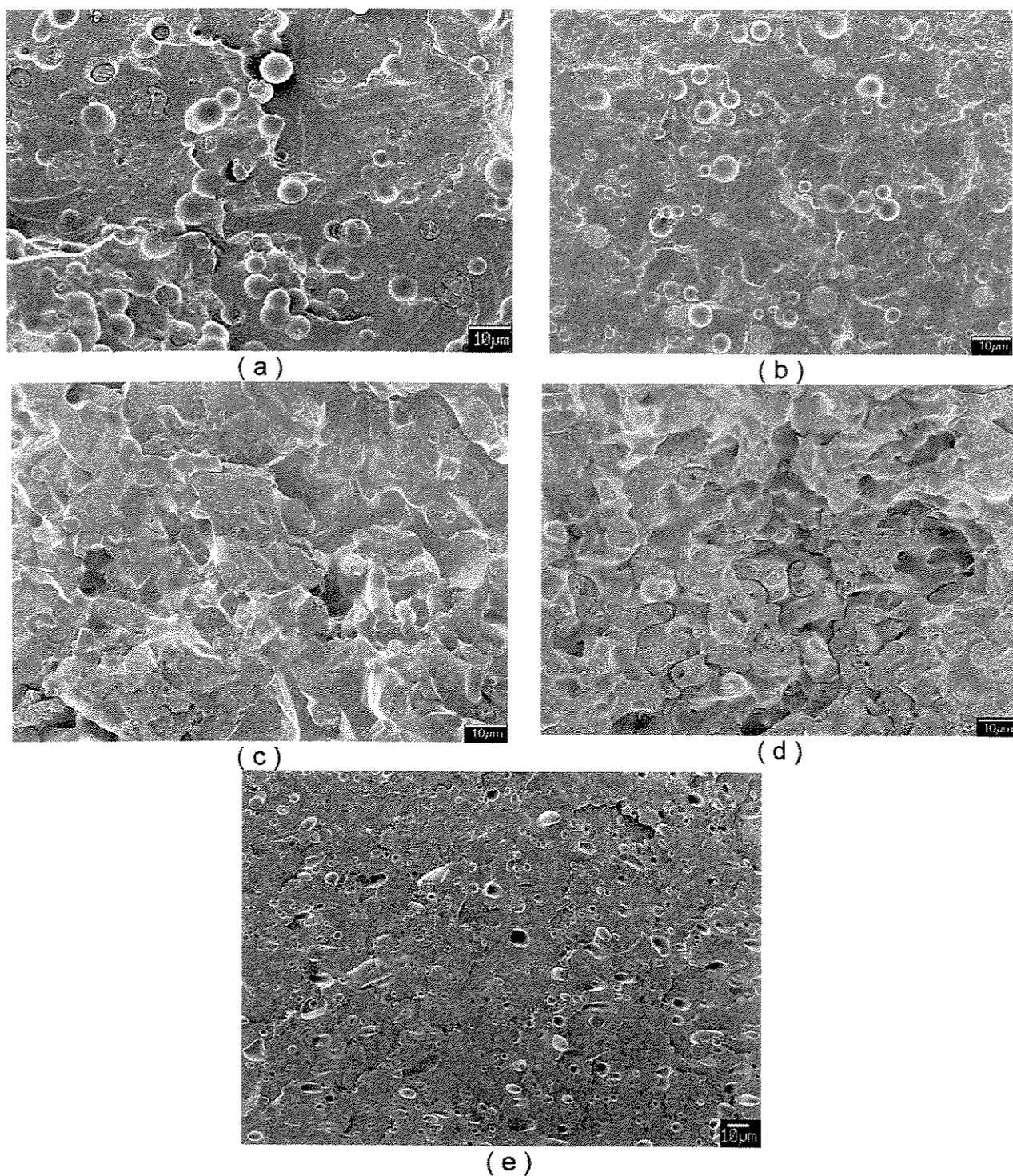


Figura 3.6 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de PHB/PETG obtidas no misturador interno nas composições: (a) 80/20; (b) 60/40; (c) 50/50; (d) 40/60; (e) 20/80. Voltagem de aceleração de 3kV.

3. 3. 2. Blendas obtidas em uma Extrusora Dupla-Rosca

A extrusora utilizada é uma extrusora dupla rosca co-rotacional totalmente interpenetrante, que possui quatro zonas de aquecimento: Z_1 a alimentação, Z_2 e Z_3 as zonas de mistura e Z_5 a matriz.

Esta extrusora possui elementos de rosca intercambiáveis, ou seja, ela é segmentada, o que permite a elaboração de inúmeros perfis de rosca, específicos para cada necessidade. A configuração da rosca utilizada possui praticamente dois tipos de elementos:

- os elementos de transporte ou condução que se localizam no início e no final da rosca, mudando apenas a profundidade de seus canais. Estes elementos possuem essencialmente a função de conduzir o material adiante, e por isso o passo deste tipo de elemento é relativamente grande.
- os elementos de mistura (*kneading blocks*) são vários discos com ângulos de defasagem entre si, produzindo fluxo na direção transversal ao canal da rosca além de um alto grau de cisalhamento e de mistura distributiva e dispersiva. O aumento do ângulo entre discos provoca um aumento no desempenho da mistura longitudinal em detrimento da eficiência de transporte do material. Discos largos promovem uma boa mistura longitudinal e transporte de material, enquanto discos estreitos promovem um intenso cisalhamento [61-67].

Existem, ainda, os elementos de condução com passo esquerdo que restringem a passagem do material forçando o mesmo na direção contrária ao fluxo, gerando uma contrapressão e aumentando o nível de preenchimento dos elementos imediatamente anteriores, fazendo o material recircular. Neste caso, o cisalhamento é intenso, aumentando o tempo de residência e promovendo uma mistura bem mais severa. Na rosca utilizada neste trabalho existe um elemento chamado de “estrangulador”, que se localiza logo após os elementos de mistura, e possui a mesma função dos elementos de condução de passo esquerdo. Este elemento, é um disco com canais que causa uma certa obstrução ao escoamento do material, obrigando-o a passar por estes canais, onde em seguida é submetido a três elementos de mistura com angulação de 90° .

Um estudo prévio da influência da configuração da rosca sobre a morfologia das blendas de PHB/PETG foi realizado para a composição 80/20. Neste caso, dois tipos de angulação dos elementos de mistura foram utilizados: um a 90° e outro a 45° . Em ambas as configurações utilizou-se o estrangulador após os elementos de mistura. As micrografias da Figura 3.7 mostram a influência da configuração das roscas sobre a morfologia das blendas de PHB/PETG 80/20.

Diversos estudos tem mostrado que os ângulos entre os elementos de mistura interfere fortemente na habilidade de transportar o material, e portanto, na eficiência de mistura e no tempo de residência do material dentro da extrusora. A capacidade de condução do material diminui na seguinte ordem de angulação: $30^\circ > 45^\circ > 60^\circ > 90^\circ$. Por exemplo, um ângulo de 90° , faz com que o material permaneça por mais tempo dentro da extrusora e, por isso, apresente baixa dispersão axial; porém a mistura é bem mais agressiva, com um grau maior de cisalhamento do material fundido; logo a degradação do material é mais intensa. Na mistura de polímeros há uma significativa diminuição no diâmetro médio da fase dispersa, além de um significativo estreitamento na distribuição média dos tamanhos da fase dispersa. As roscas com elementos de mistura a 45° , apresentam uma capacidade de transporte maior e, por isso, apresentam maior dispersão axial e também um cisalhamento menor e baixa capacidade distributiva da mistura [61-67].

A Figura 3.7(a) mostra a morfologia da blenda de PHB/PETG com 20% em massa de PETG obtida utilizando rosca com configuração com elementos de mistura com angulação a 90° . A Figura 3.7(b) mostra a morfologia da blenda de mesma composição obtida utilizando rosca com elementos de mistura com angulação a 45° . Observa-se que para a rosca com elementos a 90° resulta em domínios de PETG menores.

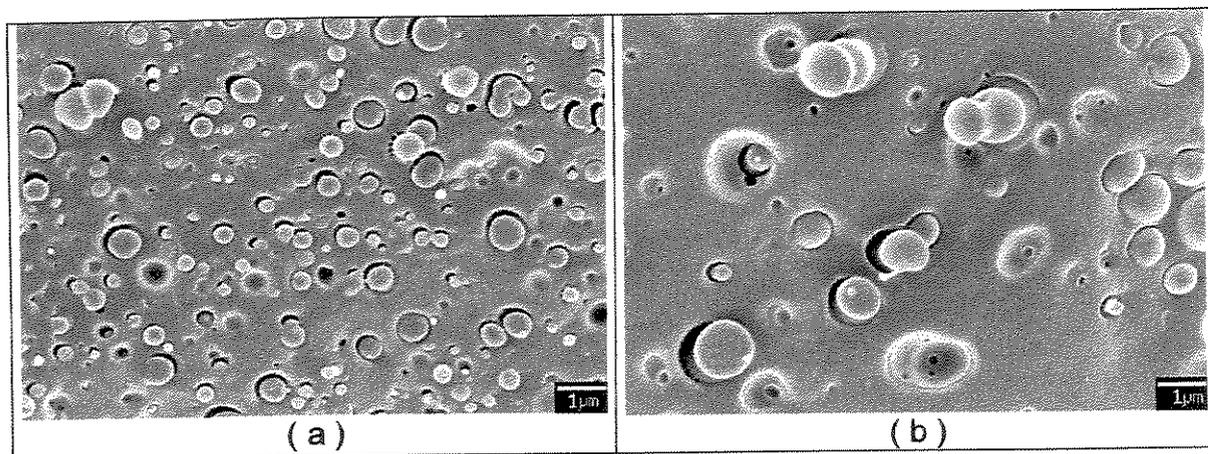


Figura 3.7 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de PHB/PETG contendo 20% de PETG. Voltagem de aceleração de 3kV. (a) configuração da rosca a 90°; (b) configuração da rosca a 45°. Amostras analisadas no sentido perpendicular ao fluxo.

Comparando as Figuras 3.6(a) e 3.7 (blendas de PHB/PETG 80/20), observa-se que a extrusora dupla-rosca possui uma eficiência muito maior na mistura do PHB com o PETG em relação ao misturador interno, uma vez que há uma distribuição uniforme do PETG no PHB. Além disso, as blendas obtidas no misturador interno mostram aglomerados de PETG. No misturador interno há um aumento no número de colisões, acarretando a coalescência do PETG. Mesmo com um tempo de mistura menor, na extrusora dupla-rosca a diferença de viscosidade entre os dois polímeros não se mostrou uma questão intransponível, sendo possível realizar a mistura dos dois polímeros em um único passo. No Anexo A. 3. 4 encontram-se mais exemplares das morfologias obtidas na extrusora dupla-rosca.

3. 3. 3. Caracterização das Blendas obtidas por Injeção

3. 3. 3. 1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 3.8 pode-se observar as curvas de DSC normalizadas em relação a massa para o PHB puro e para as blendas, preparadas na extrusora dupla-rosca e injetadas. A Figura 3.8(a) apresenta as curvas referentes a cristalização do PHB no aquecimento (cristalização a frio) e a Figura 3.8(b) às curvas de fusão. A introdução do PETG nas blendas causa um ligeiro deslocamento nas temperaturas de cristalização

do PHB para temperaturas mais altas. As temperaturas de fusão permanecem inalteradas. A Tabela 3.6 mostra os valores das temperaturas de cristalização e fusão para o PHB, além de sua entalpia de fusão corrigida com relação à composição das blendas, obtidos a partir das Figuras 3.8(a) e 3.8(b). A cristalização do PHB coincide com a transição vítrea do PETG, neste caso somente a temperatura de cristalização foi obtida. A transição vítrea do PETG pode ser melhor observada através da análise dinâmico-mecânica como veremos adiante.

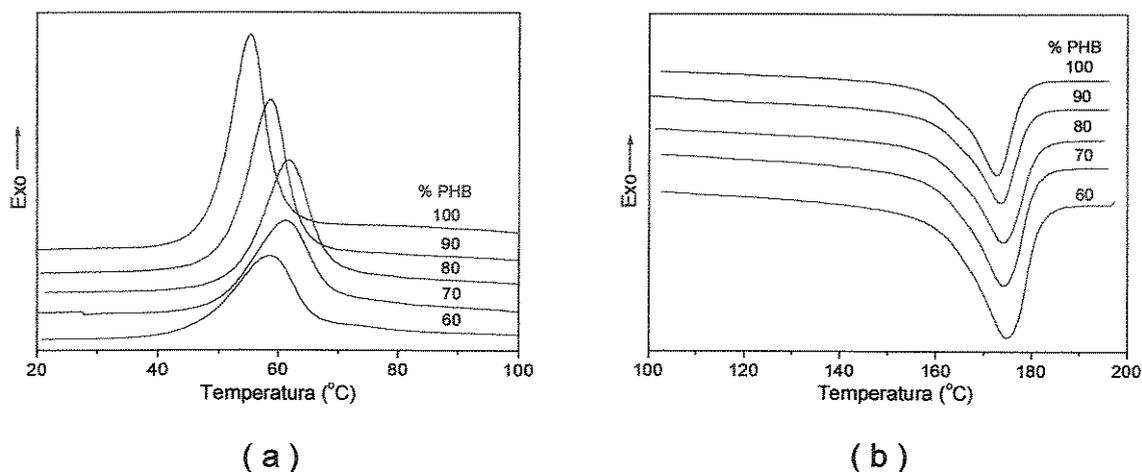


Figura 3.8 – Curvas de DSC para o PHB puro e para as blendas contendo 10, 20, 30 e 40% de PETG mostrando: (a) cristalização; (b) fusão. Taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

Tabela 3.6 – Temperaturas de cristalização, fusão e entalpia de fusão para o PHB obtidos por DSC. Taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

% PETG	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	55	175	82
10	59	174	76
20	62	174	73
30	61	174	72
40	59	173	80

3.3.3.2. Análise Dinâmico – Mecânica (DMA)

Nas Figuras 3.9(a) e 3.9(b) observa-se as curvas dos módulos de armazenamento e de perda, respectivamente, em função da temperatura para as amostras injetadas. As amostras foram obtidas através do corte dos corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto no sentido paralelo ao fluxo de injeção, desta forma tem-se o comportamento dinâmico-mecânico das amostras com a mesma história térmica e de processamento dos materiais que foram submetidos aos ensaios mecânicos.

Os resultados obtidos para a análise dinâmico-mecânica das amostras injetadas indicam um comportamento semelhante aos das blendas obtidas no misturador interno, ou seja, observa-se as transições dos polímeros puros indicando que o sistema é imiscível.

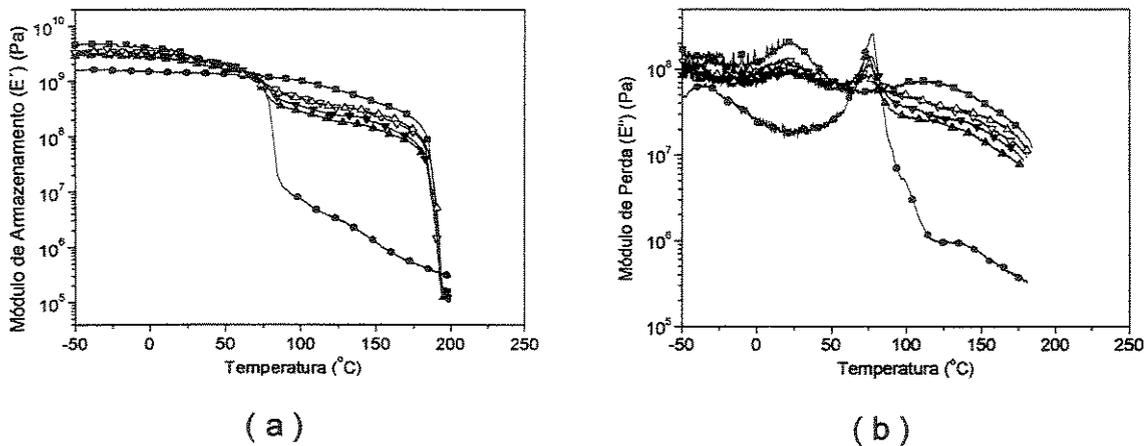


Figura 3.9 – Curvas dinâmico-mecânicas para o PHB puro (■), PETG puro (●) e para as blendas de PHB/PETG, contendo 10 (Δ), 20 (∇), 30 (▼) e 40% (▲) em massa de PETG.

A Tabela 3.7 mostra a variação do módulo de armazenamento para as temperaturas de 50 °C e 130 °C. Novamente observa-se um comportamento semelhante ao das amostras obtidas no misturador interno. Para as amostras injetadas contendo até 40% em massa de PETG observa-se que o PHB é a matriz em todas as composições estudadas.

Tabela 3.7 – Módulo de armazenamento para as blendas de PHB/PETG para as temperaturas de 50 °C e 130 °C.

Módulo de Armazenamento (E') (MPa)		
(%) PETG	T = 50 °C	T = 130 °C
0	1790	617
10	1720	330
20	1960	330
30	2020	237
40	1630	178
100	1310	2,6

3.3.3.3. Ensaio Mecânicos de Flexão e de Resistência ao Impacto

A Figura 3.10 apresenta as curvas de força por deformação obtidas por ensaio de flexão para o PHB puro e para as blendas de PHB/PETG contendo 10, 20, 30 e 40% de PETG. Neste tipo de ensaio a amostra, que está apoiada sobre dois pontos, é submetida a uma taxa de deformação constante em sua parte central relativa aos dois pontos de apoio. A partir destas curvas é possível obter o módulo de flexão, que está relacionado com a rigidez do material testado, além da resistência à flexão, que é a tensão medida no instante em que o corpo de prova se rompe devido ao esforço a que foi submetido.

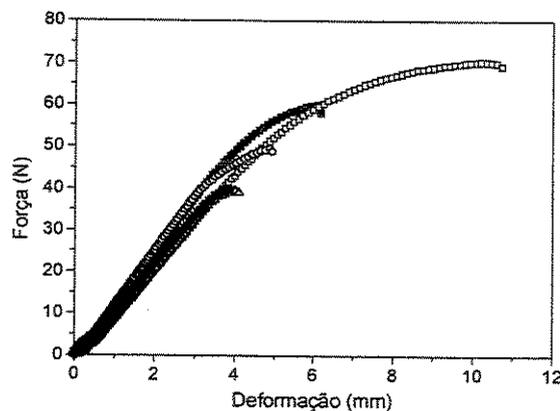


Figura 3.10 – Curvas de força pela deformação relativas aos ensaios de flexão para as blendas de PHB/PETG contendo: 0% (\square), 10% (\blacksquare), 20% (\circ), 30% (\triangle) e 40% (\blacktriangledown) de PETG.

Nas Figuras 3.11(a) e 3.11(b) observa-se o comportamento da resistência à flexão e do módulo de flexão, respectivamente, em função da composição das blendas. Há uma queda na resistência à flexão das blendas, quando comparadas ao PHB puro, conforme aumenta-se a quantidade de PETG nas blendas. Há um aumento nos valores do módulo para as composições contendo 10% e 20% de PETG, seguido de uma queda para as composições contendo 30% e 40% de PETG.

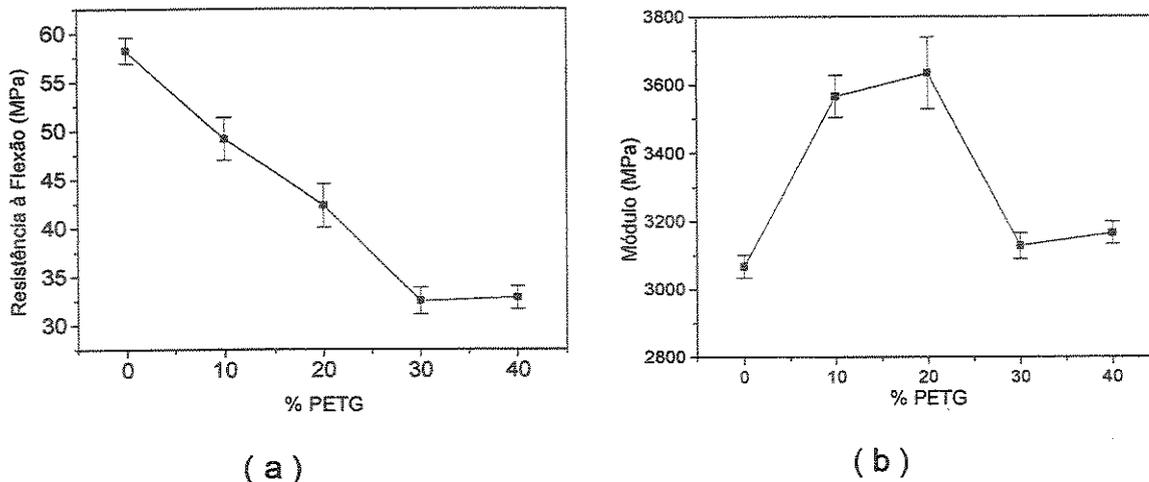


Figura 3.11 – Curvas de ensaios mecânicos de flexão: (a) Resistência à flexão; (b) Módulo de flexão.

Na Figura 3.12 observa-se os resultados obtidos para o ensaio de resistência ao impacto, para o PHB puro e para as blendas. Novamente a introdução do PETG causa uma diminuição nas propriedades mecânicas do PHB. Tanto o PHB quanto as blendas apresentam uma resistência ao impacto relativamente baixa, confirmando os dados da literatura, os quais indicam que devido a alta cristalinidade do PHB o mesmo apresenta-se extremamente frágil.

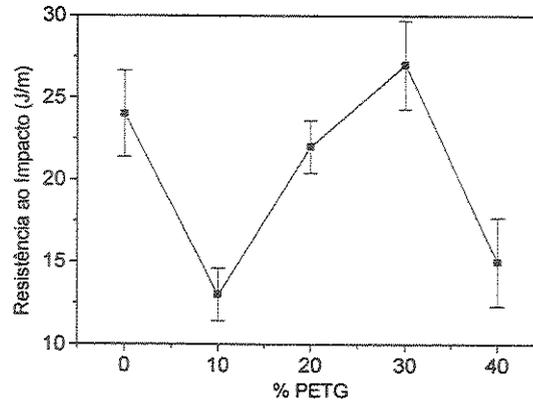


Figura 3.12 – Resistência ao impacto em função da composição das blendas.

A Tabela 3.8 apresenta os valores médios obtidos para o módulo de flexão, resistência à flexão e resistência ao impacto para as blendas de PHB/PETG nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40.

Tabela 3.8 – Tensão na ruptura, módulo de flexão e resistência ao impacto para as blendas de PHB/PETG.

PETG (%)	Tensão (MPa)	Módulo (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
0	58 ± 1	3067 ± 34	24 ± 3
10	49 ± 2	3566 ± 62	13 ± 2
20	42 ± 2	3634 ± 105	22 ± 2
30	33 ± 1	3127 ± 38	27 ± 3
40	33 ± 1	3164 ± 33	15 ± 3

3. 3. 3. 4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FE SEM)

A análise das morfologias das blendas extrudadas e injetadas foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo. As amostras foram cortadas segundo a Figura 3.1, Parte Experimental. A Figura 3.13 mostra a morfologia das amostras extrudadas e injetadas para as blendas nas composições

PHB/PETG 90/10 e 80/20 e a Figura 3.14 para as blendas nas composições 70/30 e 60/40.

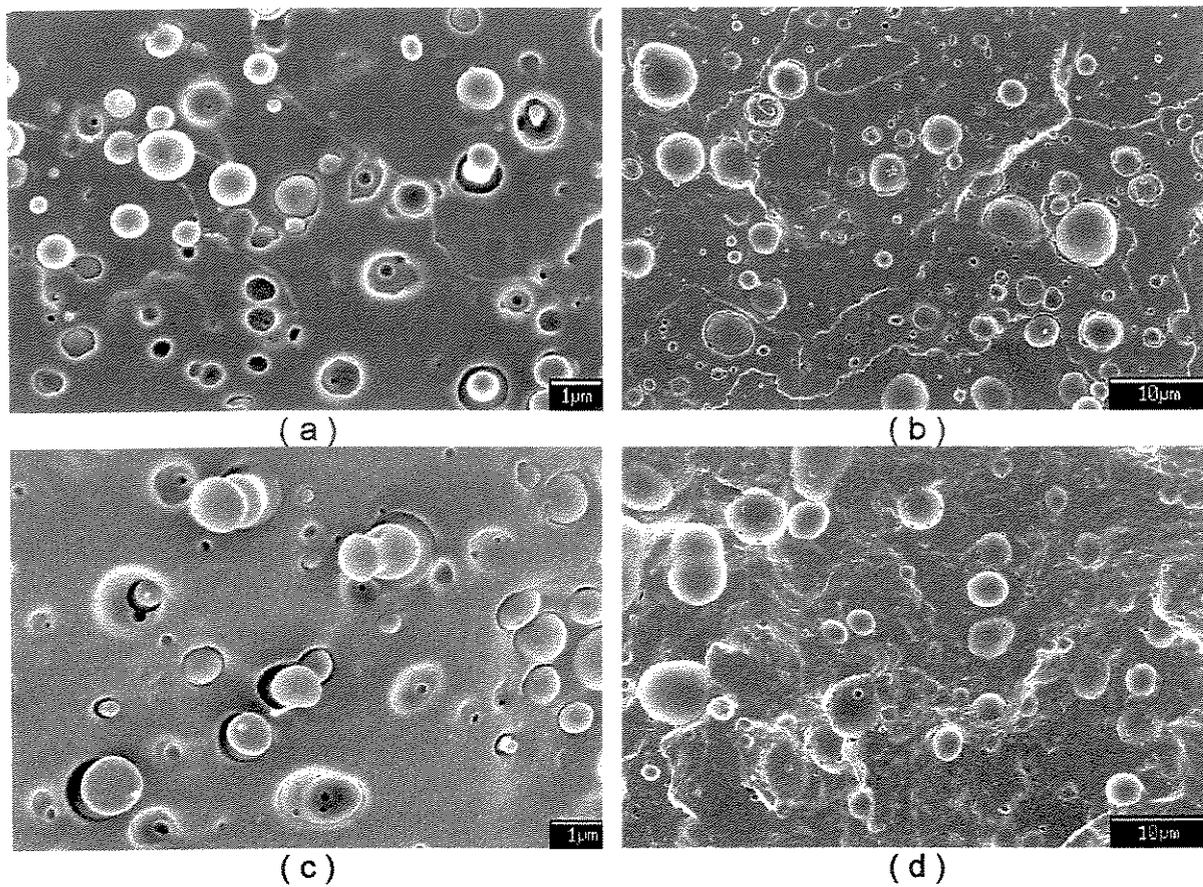


Figura 3.13 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de PHB/PETG nas composições 90/10 (a e b), 80/20 (c e d). Amostras extrudadas (a e c) e injetadas (b e d). Amostras analisadas no sentido paralelo ao fluxo.

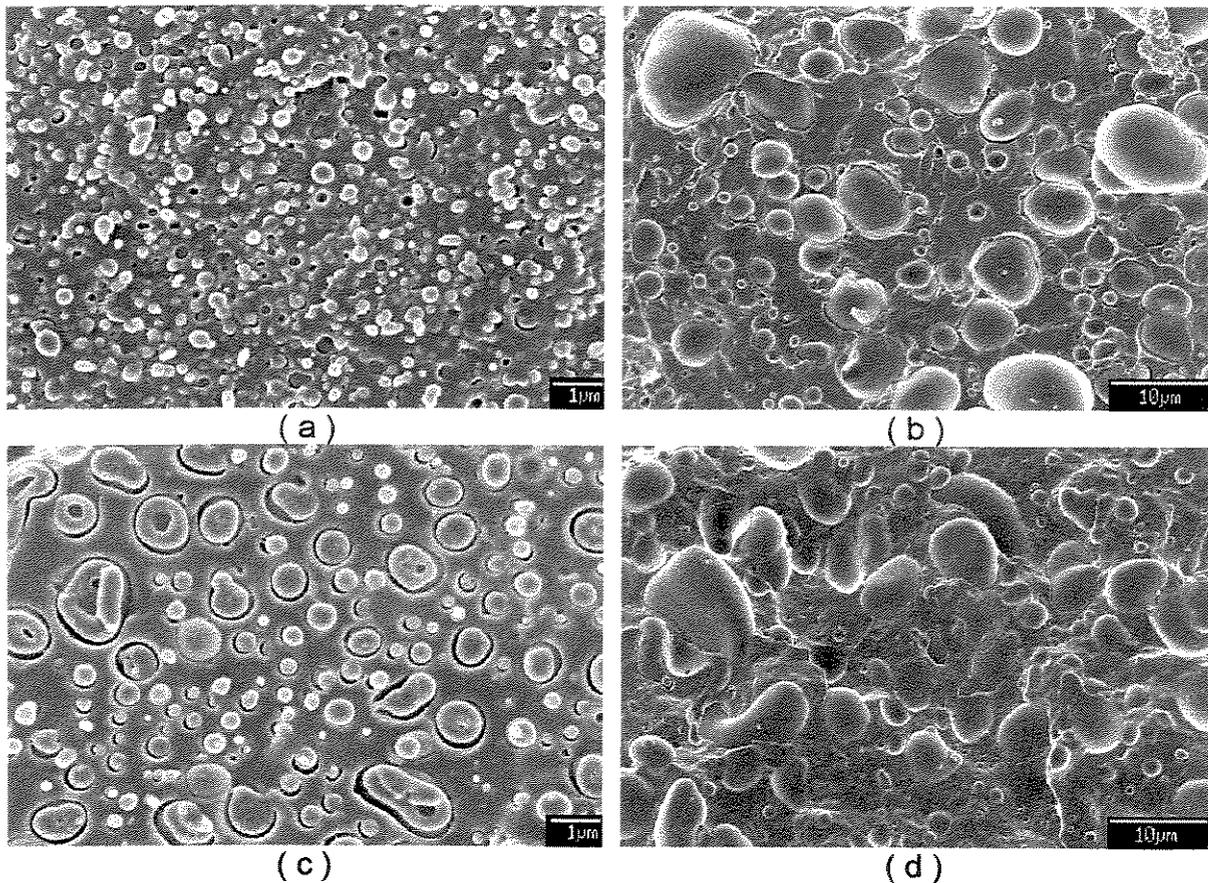


Figura 3.14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de PHB/PETG nas composições 70/30 (a e b) e 60/40 (c e d). Amostras extrudadas (a e c) e injetadas (b e d). Amostras analisadas no sentido paralelo ao fluxo.

Através das morfologias analisadas observa-se que a mistura na extrusora dupla rosca foi eficiente e que a realização de um processamento posterior como é o caso da moldagem por injeção causa uma coalescência dos domínios de PETG, os quais tem um aumento da diâmetro de pelo menos uma ordem de grandeza.

Embora a extrusora dupla-rosca seja eficiente na mistura entre o PHB e o PETG, mesmo levando-se em conta a diferença de viscosidade, a coalescência das fases como observado nas microscopias relativas à moldagem por injeção, é inevitável por se tratar de um sistema não compatibilizado. Além disso, por ser o PHB a matriz, a sua baixa viscosidade facilita a coalescência da fase dispersa, composta pelo PETG. No processo de injeção, devido ao cisalhamento e pressões a que os materiais são

submetidos a coalescência é favorecida. No processo de injeção os perfis de temperatura tiveram de ser modificados de acordo com a composição das blendas (item 3.2.4), uma vez que a introdução do PETG causa mudanças na reologia, como observado pelas curvas de torque pelo tempo. À medida que aumentou-se o teor de PETG fez-se necessário o aumento da temperatura de injeção em algumas zonas. Embora os perfis de temperatura mudem na ordem de 5 °C, esta diferença é significativa principalmente ao longo do processo de injeção, visto que a viscosidade do PHB é afetada de forma significativa pela temperatura. Na Tabela 3.9 encontram-se os diâmetros das fases dispersas constituída pelo PETG, onde verifica-se um aumento significativo no tamanho da fase dispersa com o aumento na quantidade de PETG, devido ao aumento da probabilidade de colisão dos domínios e, portanto, da ocorrência de coalescência. No Anexo A. 3. 5 encontram-se mais exemplares das morfologias obtidas na injetora.

Tabela 3.9 – Tamanho dos domínios encontrados para as blendas de PHB/PETG.

(%) PETG	Fase dispersa	Diâmetro dos domínios (μm)	
		Extrusão	Injeção
10	PETG	0,3 – 1,0	2 – 10,0
20	PETG	0,3 – 1,0	2 – 10,0
30	PETG	0,2 – 1,0	2 – 16,0
40	PETG	0,2 – 2,0	1 – 11,0

A Figura 3.15 esquematiza os processos que ocorrem em misturas de polímeros em sistemas como a extrusora dupla-rosca, misturadores internos e injetoras. O processo de quebra e dispersão compete com a colisão das fases e subsequente coalescência [68]. No entanto, o processo de mistura prevalece no caso da extrusora. Por outro lado, na moldagem por injeção há colisão das fases fazendo com que a coalescência prevaleça. De fato para sistemas compostos por dois poliésteres onde ocorre a transesterificação, há uma diminuição da tensão interfacial com a conseqüente melhora na dispersão, adesão e estabilização da morfologia contra a coalescência, como conseqüência tem-se uma melhora nas propriedades mecânicas das blendas. Como neste caso, o sistema PHB/PETG não está

compatibilizado, a coalescência é observada e inevitável com a conseqüente diminuição nas propriedades mecânicas das blendas como observado.

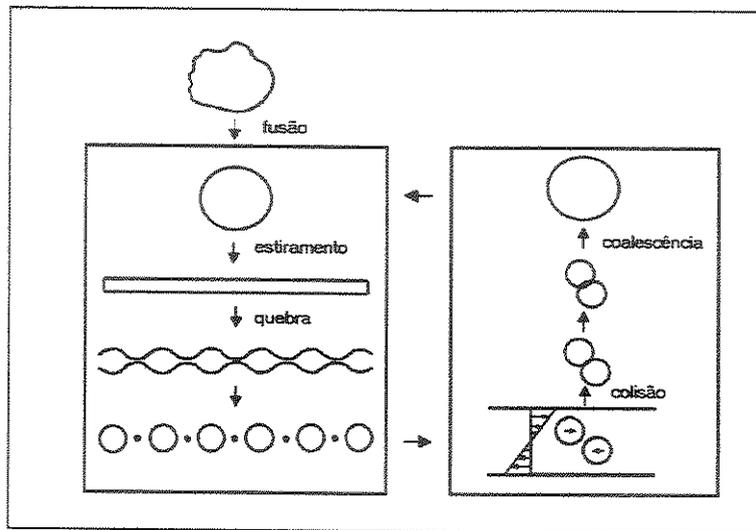


Figura 3.15 – Esquema exemplificando os processos de mistura e coalescência [68].

3. 4. Conclusões

O fato do PETG ser amorfo faz com que os parâmetros de processamento sejam mais amplos quando comparados aos poliésteres aromáticos semi cristalinos, tornando possível sua mistura com o PHB.

Devido a alta viscosidade do PETG, o aumento na quantidade do mesmo nas blendas, causa aumento do torque e da temperatura conforme observado através das curvas de torque e temperatura em função do tempo. O inverso também é verdadeiro, a introdução do PHB causa a diminuição do torque e da temperatura de processamento para as blendas cuja composição o PETG predomina. A introdução do PETG causou uma melhora na processabilidade do PHB, principalmente com relação à injeção.

As blendas obtidas no misturador interno e extrusora dupla-rosca mostraram-se imiscíveis como verificado por DSC e DMTA.

As micrografias obtidas por SEM indicam o processo de mistura na extrusora foi superior ao do misturador interno, e que o processo de injeção causa a coalescência dos domínios de PETG.

Os ensaios mecânicos de flexão e de resistência ao impacto indicam que houve um aumento no módulo para as composições contendo 10 e 20% de PETG, mas houve redução nos valores de resistência à flexão. Esta redução pode ser explicada em parte pela ausência de compatibilização e, por conseqüência, pela coalescência das fases em condições de pós processamento.

3. 5. Referências

1. Paul DR, Barlow JW, Keskkula H - "Polymer Blends" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI (eds.); 2ª ed.; J. Wiley & Sons; New York, vol.12 (1988).
2. Utracki LA - "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology" Hanser Publishers, Inc., New York, (1990).
3. Krause S - "Polymer-Polymer Compatibility", in Polymer Blends, vol.I, Paul DR, Newman S (eds), vol. I, Academic Press, Inc., London, (1978).
4. Barlow JW, Paul DR – Polym. Eng. Sci., 24, (1984) 525-534.
5. Favis BD - "Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing" in : Polymer Blends, vol. 1, ed. Paul DR and Bucknall CB, John Wiley & Sons, New York (2000).
6. Gedde, UW – "Polymer Physics", Chapman & Hall, Londres (1995).
7. Fox TG - Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123.
8. Bank M, Leffingwell J, Thies C - Macromolecules, 4 (1971) 43.
9. Bank M, Leffingwell J, Thies C - J. Polym. Sci. Part A-2, 10 (1972) 1097.
10. Olabisi O, Robeson LM & Shaw MT – "Polymer/Polymer Miscibility, Academic Press, New York (1979).
11. Nishi T, Wang TT - Macromolecules 8 (1975) 909.
12. Hoffman JD, Weeks JJ – J. Res. Natl. Bur. Stand. (A), 66 (1962) 13.
13. Ha CS, Cho WJ – Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 759-809.
14. Avella M, Martuscelli E, Raimo M - J. Mater. Sci., 35 (2000) 523-545.
15. Sharma R, Ray AR - Ver. Macromol. Chem. Phys., C35(2) (1995) 327-359.
16. Verhoogt H, Ramsay BA, Favis BD, Polymer, 35 (1994) 5155-5169.
17. Paglia ED, Beltrame PL, Canetti M, Seves A, Mercandalli B, Martuscelli E – Polymer, 34 (1993) 996-1001.
18. Sadocco P, Canetti M, Seves A, Martuscelli E – Polymer, 34 (1993) 3368-3375.
19. Iriondo P, Iruin JJ, Fernandez-Berridi MJ – Polymer, 36 (1995) 3235-3237.
20. Iriondo P, Iruin JJ, Fernandez-Berridi MJ – Macromolecules, 29 (1996) 5605-5610.
21. Xing P, Dong L, An Y, Feng Z, Avella M, Martuscelli E – Macromolecules, 30 (1997) 2726-2733.

22. Choe S, Cha YJ, Lee HS, Yoon JS, Choi HJ – *Polymer*, 36 (1995) 4977-4982.
23. Shafee EEI – *Eur. Polym. J.*, 37 (2001) 451-458.
24. Hay JN, Sharma L – *Polymer*, 41, (2000) 5749-5757.
25. Greco P, Martuscelli E – *Polymer*, 30 (1989) 1445-1483.
26. An Y, Dong L, Xing P, Zhuang Y, Zhishen M, Feng Z - *Eur. Polym. J.*, 33 (1997) 1449-1452.
27. Yoon JS, Oh SH, Kim MN – *Polymer*, 39 (1998) 2479-2487.
28. Lotti N, Pizzoli M, Ceccorulli G, Scandola M – *Polymer*, 34 (1993) 4935-4940.
29. Cimmino S, Iodice P, Martuscelli E, Silvestre C - *Thermochim. Acta*, 321, (1998) 89-98.
30. Cimmino S, Iodice P, Silvestre C, Karasz FE - *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, (2000) 746-753.
31. Siciliano A, Seves A, De Marco T, Cimmino S, Martuscelli E, Silvestre C - *Macromolecules*, 28 (1995) 8065-8072.
32. Yoon JS, Lee WS, Jin HJ, Chin IJ, Kim MN, Go JH – *Eur. Polym. J.*, 35 (1999) 781-788.
33. Carvalho FP, Quental AC, Felisberti MI - *anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, em CD-ROM, Natal-RN, (2002).
34. Abbate M, Martuscelli E, Ragosta G, scarinzi G – *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 1119-1125.
35. Greco P, Martuscelli E – *Polymer*, 30 (1989) 1475-1483.
36. Graebling D, Bataille P - *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 33 (1994) 341-356.
37. Quental AC, Carvalho FP, Oliveira AR, Gonçalves MC, Felisberti MI - *anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, em CD-ROM, Belo Horizonte-MG, (2001).
38. Kumagai Y, Doi Y - *Polym. Degrad. and Stab.*, 35 (1992) 87-93.
39. Avella M, Martuscelli E – *Polymer*, 29 (1988) 1731-1737.
40. Avella M, Martuscelli E, Raimo M – *Polymer*, 34 (1993) 3234-3240.
41. Avella M, Martuscelli E, Greco P – *Polymer*, 32 (1991) 1647-1653.
42. Park SH, Lim ST, Shin TK, Choi HJ, Jhon MS – *Polymer*, 42 (2001) 5737-5742.
43. Zhang L, Xiong C, Deng X – *Polymer*, 37 (1996) 235-241.
44. Blümm E, Owen AJ – *Polymer*, 36 (1995) 4077-4081.
45. Grassner F, Owen AJ – *Polymer*, 35 (1994) 2233-2236.

46. Kim BO, Woo SI – Polym. Bull., 41 (1998) 707-712.
47. Antunes MC, Felisberti MI – anais do 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites- ISNAPOL, São Pedro, Brasil (2004) – CD-ROM.
48. Antunes MC, Felisberti MI – anais do 40th International Symposium on Macromolecules- MACRO, Paris, França (2004) – CD-ROM.
49. Ceccorulli G, Pizzoli M, Scandola M – Macromolecules, 26 (1993) 6722-6726.
50. Scandola M, Ceccorulli G, Pizzoli M – Macromolecules, 25 (1992) 6441-6446.
51. Pizzoli M, Scandola M, Ceccorulli G – Macromolecules, 27 (1994) 4755-4761.
52. Buchanan CM, Gedon SC, White AW, Wood MD – Macromolecules, 25 (1992) 7373-7381.
53. Maekawa M, Pearce R, Marchessault RH, Manley RSJ – Polymer, 40 (1999) 1501-1505.
54. El-Shafee E, Saad GR, Fahmy SM – Eur. Polym. J., 37 (2001) 2091-2104.
55. Papadopoulou CP, Kalfoglou NK – Polymer, 38 (1997) 631-637.
56. Samios CK, Kalfoglou NK – Polymer, 41 (2000) 5759-5767.
57. Papadopoulou CP, Kalfoglou NK – Eur. Polym. J., 33 (1997) 191-197.
58. Legros A, Carreau PJ, Favis BD, Michel A – Polymer, 35 (1994) 758-764.
59. Lacroix C, Bousmina M, Carreau PJ, Favis BD, Michel A – Polymer, 37 (1996) 2939-2947.
60. Samios CK, Kalfoglou NK – Polymer, 42 (2001) 3687-3696.
61. Vainio TP, Harlin A, Seppälä JV - Polym. Eng. Sci., 35 (1995) 225-232.
62. Potente H, Bastian M, Bergemann K, Senge M, Scheel G, Winkelmann T - Polym. Eng. Sci., 41 (2001) 222-231.
63. Yichong G, Fuhua Z - Polym. Eng. Sci., 43 (2003) 306-316.
64. Carneiro OS, Caldeira G, Covas JA – Mat. Proc. Tech., 92 (1999) 309-315.
65. Santos DM, Canevarolo SV - Anais 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 1999. CD-ROM.
66. Horiuchi LN, Canevarolo SV - Anais do 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 1999. CD-ROM.
67. Babetto AC, Canevarolo SV - Anais do 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 1999. CD-ROM.
68. Koning C, Van Duin M, Pagnoulle C, Jerome R – Prog. Polym. Sci., 23(1998) 707-757.

Misturas reativas entre o PHB e o PETG

Misturar polímeros no estado fundido tem sido o método preferido na preparação de blendas poliméricas. As misturas no estado fundido na maioria das vezes implica na utilização de altas temperaturas nas quais algumas reações podem ocorrer, dependendo da estrutura química dos componentes da blenda, ou ainda, se estas reações são induzidas por qualquer outro componente.

A mistura reativa tem a função de modificar a interface do sistema. Esta modificação implica na produção de um compatibilizante que nada mais é do que uma espécie de surfatante, porém com alta massa molar. A grande vantagem das misturas reativas reside no fato de que as reações acontecem ao mesmo tempo da mistura e homogeneização dos componentes.

A reação entre dois poliésteres é considerada um tipo de mistura reativa, pois dependendo do grau em que as reações acontecem o sistema pode ser conduzido à miscibilidade, ou se for o caso, à compatibilidade.

Entre as reações de dois poliésteres a que tem recebido muita atenção nos últimos anos é a reação entre um poliéster alifático e um aromático, visando reunir a biodegradabilidade de um com as boas propriedades mecânicas de outro. Até agora não se tem relatos da mistura do PHB com um poliéster aromático no estado fundido. Este é o objetivo deste trabalho.

4. 1. Introdução

A partir da idéia de que blendas imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial, derivam-se então dois problemas: a coalescência e a baixa adesão entre as fases. A alta viscosidade dos polímeros dificulta a mistura e, por conseqüência, a boa dispersão entre os mesmos e o estabelecimento de uma morfologia de equilíbrio. Assim, a coalescência do sistema é inevitável, e a morfologia evolui durante algum processo posterior, como a moldagem por injeção ou compressão. Por outro lado, a baixa adesão entre as fases torna as blendas quebradiças. Assim, quando o material é submetido a um esforço mecânico, a transferência de tensão de uma fase para outra ocorre na interface. Como estas blendas apresentam baixa interação na região interfacial, a transferência de tensão não é eficiente, induzindo à fratura [1-5].

Mesmo com estas características negativas, as blendas imiscíveis podem adquirir boas propriedades se a interface for modificada pela ação de agentes que sejam capazes de reduzir a tensão interfacial, promover a dispersão, aumentar a adesão interfacial e estabilizar a fase dispersa contra a coalescência. Tais agentes são conhecidos como compatibilizantes [5].

4. 1. 2. Compatibilizantes em blendas poliméricas

Os compatibilizantes são espécies macromoleculares que atuam na interface dos componentes que constituem uma blenda imiscível. Esta atuação implica na redução da tensão interfacial, melhorando a dispersão dos componentes e estabilizando a morfologia diante da coalescência mesmo em um posterior reprocessamento. Um compatibilizante pode ser adicionado em uma blenda ou gerado *in-situ* durante o processamento denominado reativo [6-10].

No processamento reativo, a síntese ou modificação de um polímero ou uma blenda ocorre simultaneamente com o processamento dos materiais (fusão, homogeneização e mistura) obtendo-se, ao final do processo, um material pronto para a utilização. A extrusão reativa tem sido realizada principalmente em extrusoras duplas-rosca e tem sido empregada em larga escala pela indústria de materiais poliméricos [11-13].

4. 1. 3. Métodos e Estratégias para a Compatibilização

Os métodos e estratégias de compatibilização podem ser divididos em dois grandes grupos, a compatibilização reativa e a não-reativa.

- Compatibilização não-reativa – é aquela na qual a compatibilização é alcançada sem qualquer tipo de reação química durante a preparação da blenda.
- Compatibilização reativa – é aquela na qual um dos componentes da blenda possui grupos reativos, ou adiciona-se um terceiro polímero contendo grupos reativos que venham a reagir com os componentes da blenda ou, ainda, na adição de reagentes (inclusive de baixa massa molar) que induzam a reação entre os componentes da blenda.

4. 1. 4. Compatibilização não-reativa

Pode-se encontrar diversas variações nos métodos de compatibilização não-reativa, mas o princípio destas variações permanece o mesmo, que é o de provocar interações, e não reações, entre os componentes da blenda. Seja qual for o método de compatibilização não-reativa, ele se baseia em princípios termodinâmicos da miscibilidade que levem à miscibilidade dos componentes justamente na região interfacial, ou seja, pelo menos na interface deve haver uma mistura íntima dos componentes, e quanto mais eficiente for esta mistura, maior será a diminuição da tensão interfacial [6-10].

As variações mais comuns na compatibilização não-reativa são:

- Adição de um copolímero em bloco ou de enxertia, com segmentos idênticos ou similares aos componentes da blenda.
- Adição de um terceiro componente, parcialmente miscível, aos componentes da blenda.
- Adição de um componente que possua interações específicas com os componentes da blenda, como interações iônicas, dipolo-dipolo, iônica-dipolo e ligações de hidrogênio.

4. 1. 5. Compatibilização reativa

4. 1. 6. Adição de polímeros contendo grupos reativos

Neste método, adiciona-se um polímero quimicamente idêntico a um dos componentes da blenda, porém, este polímero está modificado com grupos funcionais que venham a reagir com o outro componente da blenda. Pode-se, ainda, introduzir um copolímero que contenha unidades capazes de reagir com um ou ambos os constituintes da blenda. Os compatibilizantes reativos mais comuns são os que contêm grupos anidrido, sendo disponíveis comercialmente elastômeros e poliolefinas que podem ser utilizados em misturas com as poliamidas, por exemplo. A reação de compatibilização envolve o grupo anidrido com os grupos terminais amina da poliamida. Outros grupos reativos que podem ser encontrados são o epóxido, a oxazolina, a carbodiimida e o isocianato entre outros [6, 10-13].

4. 1. 7. Adição de reagentes de baixa massa molar

Uma das variações na compatibilização reativa é a adição de reagentes que gerem *in-situ* um copolímero em bloco, ramificado ou de enxertia, sendo este o verdadeiro agente compatibilizante. Os métodos de compatibilização são bastante simples e de baixo custo, mas apresentam uma baixa seletividade química. Muitas vezes há uma competição entre a compatibilização, a reticulação e a degradação, tornando o controle das propriedades de uma blenda muito difíceis. Os reagentes de baixa massa molar podem ser [6,10-13]:

- Peróxidos, que irão induzir a formação de macrorradicais nos componentes da blenda, levando à criação de copolímeros ramificados, de enxertia ou até mesmo à reticulação.
- Grupos bifuncionais, que podem levar à formação de uma ligação química entre os componentes de uma blenda levando à formação de um compatibilizante do tipo copolímero em bloco. Duas categorias de reagentes bifuncionais podem ser encontrados: aqueles contendo grupos reativos idênticos e aqueles contendo grupos reativos diferentes.
- Misturas de peróxidos e grupos bifuncionais levando à formação de copolímeros de enxertia ou ramificados, podendo englobar as vantagens destes dois grupos de

reagentes. O peróxido é utilizado para ativar a reação entre um polímero e os grupos bifuncionais.

- Catalisadores, que induzam a reação entre os polímeros de uma blenda, como é o caso das transreações que ocorrem em policondensados como os poliésteres e as poliamidas.

4. 1. 8. Transreações

Um grupo importante de reações químicas que ocorre durante o processamento de polímeros no estado fundido, é o das transreações, também chamadas de re-reações, e que ocorrem entre policondensados como os poliésteres e as poliamidas. O tipo e extensão destas reações afetam as propriedades físicas, ópticas e mecânicas do sistema resultante. No caso de misturas poliméricas onde um ou ambos os polímeros possam cristalizar, o processo de nucleação, cristalização e fusão, tal como a cristalinidade e a morfologia podem ser afetados pelas reações entre os componentes da blenda. As transreações são de importância industrial e científica, uma vez que tais reações podem ser úteis na produção de copolímeros a partir de blends com diferentes graus de aleatoriedade e composição. Estes copolímeros em bloco ou aleatórios formados *in situ* no estado fundido como resultado das transreações podem agir como compatibilizante ou conduzir o sistema à miscibilidade [14-16].

4. 1. 9. Transreações em Sistemas Poliamida-Poliamida

As transreações podem ocorrer em misturas no estado fundido compostas de duas poliamidas, geralmente chamadas de reações de transamidação, e que não está muito bem documentada na literatura [14-16]. Há três tipos de reações que podem ocorrer entre cadeias de poliamidas: a aminólise, a acidólise e a transamidação. Estas reações estão representadas na Figura 4.1.

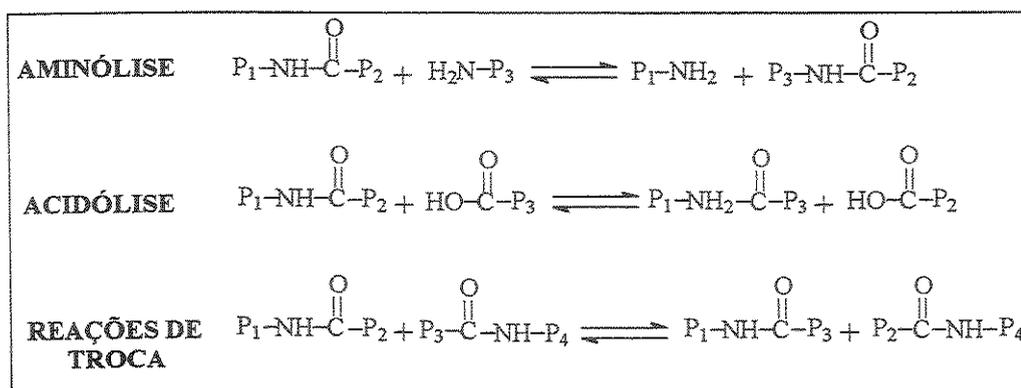


Figura 4.1 – Reações decorrentes da mistura de duas poliamidas [6].

4. 1. 10. Transreações em Sistemas Poliamida-Poliéster

As transreações também podem ocorrer entre um poliéster e uma poliamida [14-16]. As possíveis reações de troca entre uma poliamida e um poliéster incluem acidólise, alcóólise e aminólise, além de transreações entre o poliéster e a poliamida como podem ser vistas na Figura 4.2.

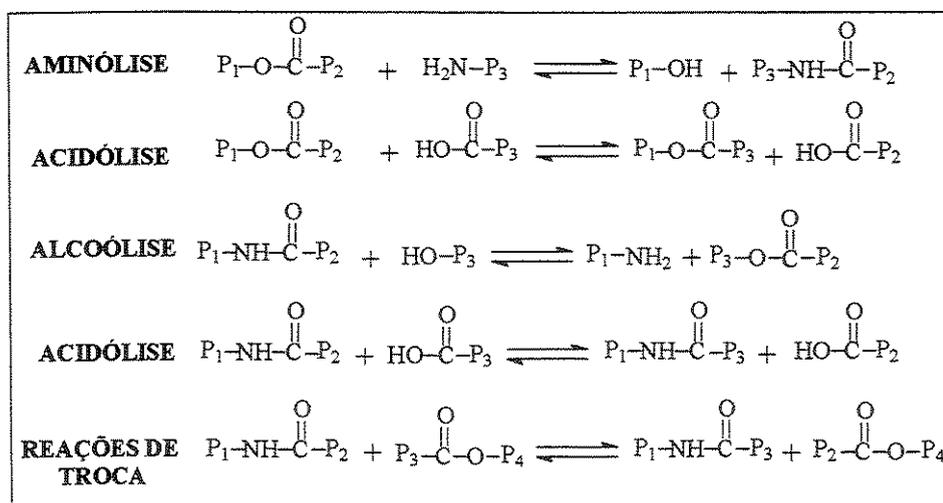


Figura 4.2 – Reações decorrentes da mistura de um poliéster e uma poliamida [6].

4. 1. 11. Transreações em Sistemas Poliéster-Poliéster

As transreações entre poliésteres talvez sejam as reações mais estudadas entre os policondensados. As principais reações que ocorrem em misturas de dois poliésteres são a acidólise, a alcóólise ou transesterificação e as reações de troca entre os grupos ésteres, como podem ser vistas na Figura 4.3. A acidólise é a reação

entre o grupo terminal carboxila com o grupo éster de um poliéster. É comum encontrar na literatura o termo transesterificação como sendo sinônimo para todas as reações que venham decorrer da mistura entre dois poliésteres. No entanto, transesterificação ou alcoólise são sinônimos, pois decorrem da reação entre uma hidroxila terminal e um éster, levando a formação de uma nova ligação éster. Assim, ao longo deste trabalho o termo transreação será utilizado como sinônimo para todas as reações que possam ocorrer entre dois poliésteres indistintamente. Independentemente do tipo de reação entre dois poliésteres, o objetivo principal destas reações, quando forem desejáveis, é a formação de uma nova ligação éster entre os dois poliésteres da mistura, com a formação de um copolímero ou copoliéster que poderá atuar como um compatibilizante em uma blenda polimérica [14-16].

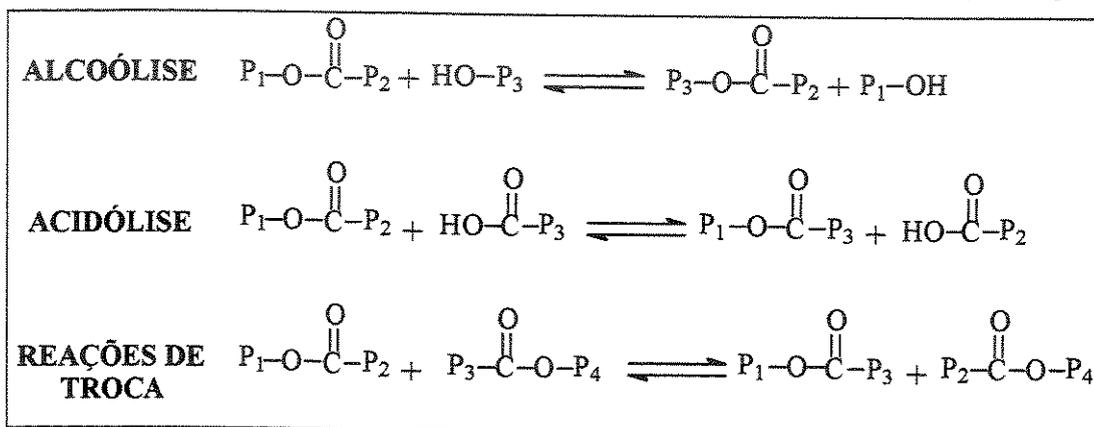


Figura 4.3 – Reações decorrentes da mistura de dois poliésteres [6].

As transreações primeiramente levam à formação de copolímeros em bloco e finalmente à formação de copolímeros aleatórios, independentemente da reação ocorrer no fim ou no meio das cadeias, Figura 4.4.

O processo é complexo e competitivo e envolve uma variedade de condições, podendo resultar em diferentes extensões de reações e diferentes microestruturas nos polímeros. Quanto aos copolímeros resultantes, são esperados apresentarem miscibilidade entre os componentes originais da blenda. Além disso, as cadeias que sofrem a transesterificação facilitam a compatibilidade das cadeias que não reagiram.

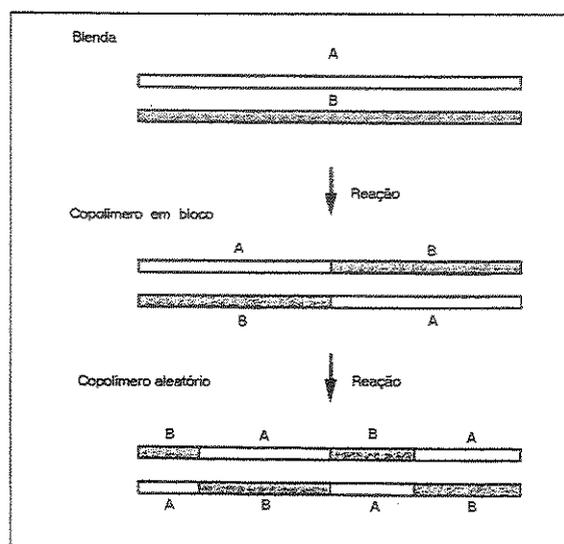


Figura 4.4 – Mudanças microestruturais decorrentes do processo de transesterificação (ou transreações) em blendas baseadas em poliésteres [14].

A respeito das blendas de poliésteres, a transesterificação depende fortemente da miscibilidade e das condições de mistura. A transesterificação pode ocorrer em blendas miscíveis e imiscíveis. As transreações podem ser muito mais extensas em blendas miscíveis, devido à mistura a nível molecular dos componentes. Para as blendas imiscíveis, a reação ocorre presumidamente na interface ou nas regiões interfaciais entre os componentes. Ainda não há confirmação que a reação ocorra exclusivamente na fase amorfa ou que a presença de cristais tenha qualquer efeito nas reações. As condições de mistura incluem a temperatura, o tempo de mistura, o método de preparação, a viscosidade e a presença de catalisadores ou inibidores. Por isso, muitas vezes aparecem diferentes conclusões na literatura quanto às propriedades das blendas resultantes, justamente porque foram preparadas de maneiras diferentes [14-16].

As transreações entre dois poliésteres podem ser vistas sob dois aspectos: o da degradação e o da compatibilização. Um exemplo clássico de degradação pode ser observado inicialmente em blendas de policarbonato/poli(butileno tereftalato) PC/PBT, produzidas pela GE Plastics. As reações de troca que ocorrem entre estes dois componentes levam a diminuição da fase cristalina do PBT diminuindo a resistência ao ataque químico desta blenda, por outro lado, as reações de troca diminuem a tenacidade do PC diminuindo as propriedades mecânicas destas blendas. Por isso, é

comum a introdução de inibidores nestas blendas, pois caso contrário irá ocorrer uma perda nas propriedades destas blendas [6].

4. 1. 12. Efeito do catalisador sobre as transreações

A ocorrência de transesterificação em misturas de poliésteres também depende da presença de catalisadores e da concentração destes na mistura. Por exemplo, resíduos de tetrabutóxido de titanato, utilizado na síntese de PET, tem se mostrado um excelente catalisador na promoção da transesterificação em blendas de PET/PC, porém sem um controle estereoquímico dos produtos [17].

A concentração do catalisador a ser usado nas transreações depende fortemente da temperatura e do tempo de mistura. Quando a mistura é entre dois poliésteres aromáticos, cuja estabilidade térmica é alta e propicia a mistura a temperaturas próximas a 300 °C, a concentração do catalisador está em torno de 0,1 % em massa. No entanto, quando a mistura ocorre a temperaturas próximas ou inferiores a 200 °C a concentração do catalisador pode passar de 5 % em massa. Com relação ao tipo de catalisador, geralmente aqueles utilizados na síntese dos poliésteres são os mais efetivos nas transreações. [17-21].

Ignatov e colaboradores [16-17] realizaram estudos de transesterificação catalisada do PET com PC. Como catalisador foi utilizado o acetilacetonato (acac) de diferentes metais, tais como o lantânio, o samário, o chumbo, o cálcio e o zinco. A quantidade de catalisador em relação ao sistema PET/PC foi de cerca de 0,015 a 0,09% em massa com temperatura de processamento variando de 240 °C a 275 °C. Os catalisadores de lantânio e de samário apresentaram a mesma atividade catalítica e o catalisador contendo chumbo foi o mais ativo. Por outro lado, os catalisadores contendo Ca e Zn não possuíram atividade catalítica suficiente (nas concentrações utilizadas) para induzir a transesterificação; no entanto, estes catalisadores possuem atividade catalítica em altas concentrações ou em tempos de processamento maiores.

Em outro trabalho, Ignatov e colaboradores [21] fixaram o tipo de catalisador, neste caso o acetilacetonato de samário $S_m(acac)_3$, e variaram sua concentração em 0,015; 0,03; 0,045 e 0,09% em massa para as blendas de poli(tereftalato de etileno) e policarbonato PET/PC 50/50. Os autores observaram que a baixas concentrações de catalisador as T_g do PET e PC permanecem inalteradas. Porém, o aumento na

quantidade de catalisador resultou na formação *in-situ* de copolímeros PET-co-PC. Com 0,045% em massa de catalisador obteve-se um sistema totalmente miscível, com apenas uma T_g . A partir desta concentração de catalisador não há mudanças na T_g das blendas. Além de mudanças na temperatura de transição vítrea, a concentração do catalisador também causa mudanças nas temperaturas de cristalização e fusão dessas blendas. A temperatura de fusão apresenta uma queda de cerca de 18 °C e a temperatura de cristalização apresenta um aumento de cerca de 50 °C para uma concentração de 0,045% de $S_m(acac)_3$.

O PHB e seus copolímeros são muito sensíveis à degradação térmica, sendo assim, temperaturas acima de 180 °C devem ser evitadas e tempos de processamento acima de 5 minutos também. Pode-se prever então, que se um catalisador for utilizado na transesterificação do PHB a concentração do catalisador deverá ser aumentada significativamente. De fato, na literatura tem-se encontrado que na transesterificação do PHB conduzida em solução é muito comum encontrar concentrações acima de 1%, o que para um catalisador já é elevada. Por exemplo, na transesterificação do PHB com a policaprolactona em solução, foi utilizado o dioctanoato de estanho como catalisador em concentrações na faixa de 1 a 10%. A extensão da transesterificação mostrou-se dependente do tempo e da temperatura de reação, além da concentração do catalisador. Aumentando a temperatura, pode-se ou diminuir a quantidade de catalisador ou aumentar o tempo de reação; desta forma, diferentes combinações podem ser usadas para uma melhor otimização das reações [22, 23].

4. 1. 13. Outras reações entre poliésteres

A maioria dos trabalhos envolvendo a transesterificação, reside em reações de troca que possam ocorrer entre os grupos ésteres presentes ao longo da cadeia do poliéster. Legros e colaboradores, estudaram o efeito da transesterificação de grupos ésteres pendentos em blendas de poli(etileno-co-acetato de vinila)-EVA e poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno)-PETG. As reações de transesterificação foram realizadas um misturador interno com temperaturas de 180 °C e 210 °C, utilizando o catalisador dibutil óxido de estanho, em concentrações variando de 1,2 a 4% em massa. Foi observada uma significativa melhora nas propriedades mecânicas para concentrações do catalisador em até 2,4%.

Quantidades superiores a esta implicaram na reticulação entre o PETG e o grupo éster pendente do EVA, ou seja, a maioria das reações entre poliésteres ocorre ao longo da cadeia linear; porém, grupos ésteres pendentes podem levar à reticulação [24, 25].

4. 1. 14. Poliésteres alifáticos/aromáticos

Recentemente, através das reações entre poliésteres, muitos trabalhos tem demonstrado especial interesse na produção de um poliéster formado por cadeias alifáticas e aromáticas [26-28].

Os polímeros biodegradáveis desenvolvidos até agora ou possuem um custo elevado ou propriedades físicas e mecânicas inferiores aos dos termoplásticos convencionais, norteando a produção e a aplicação destes materiais em escala industrial. Este é o caso de materiais como o poli(hidroxibutirato), cujo custo tem diminuído, mas suas propriedades continuam a desejar. A policaprolactona possui boas propriedades mecânicas quando comparada a outros polímeros biodegradáveis, mas possui um custo muito elevado. Por outro lado, os poliésteres aromáticos, como o poli(tereftalato de etileno) possuem excelentes propriedades mecânicas, mas são resistentes ao ataque de microorganismos, e portanto, não são biodegradáveis. Desta forma, combinar ambas as características de biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas tem sido o objetivo de muitos grupos de pesquisa. Na verdade já existem no mercado produtos comerciais compostos por cadeias alifáticas e aromáticas, e que prometem manter um bom compromisso entre a biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas. É o caso de polímeros aleatórios obtidos a partir do 1,4-butanodiol, do ácido adípico e do ácido tereftálico. Neste grupo temos a família do Biomax da Dupont, a família do Ecoflex da Basf AG e a família do Eastar Bio da Eastman Chemicals Company [26-28].

Vários métodos tem sido propostos para a síntese de copoliésteres com cadeias alifáticas e aromáticas, mas seja qual for o método ele possui dois objetivos principais:

1-) A compatibilização de blendas poliméricas formadas por um poliéster alifático e um poliéster aromático via mistura reativa.

2-) A produção de um copolímero que em parte é alifático e em parte aromático, obtendo-se assim um novo material. Neste caso, este copoliéster também poderá atuar como um compatibilizante.

Quanto aos métodos de obtenção destas blendas tem-se observado quatro tipos principais, sendo dois no estado fundido e dois em solução:

a-) A produção de blendas de dois poliésteres por mistura mecânica no estado fundido, em misturadores descontínuos do tipo Brabender, ou em extrusoras mono e dupla-rosca. Na mistura reativa os poliésteres e o catalisador são introduzidos de uma só vez, e a reação ocorre em um único passo.

b-) Mistura no estado fundido conduzida em um balão de reação onde se aquece o mesmo até a fusão dos poliésteres em questão, e então adiciona-se o catalisador aos polímeros fundidos para promover a reação. Ao final da reação extraí-se os poliésteres e copolímeros formados com um solvente apropriado.

c-) Mistura reativa conduzida em solução onde solubiliza-se os dois componentes em um solvente comum a uma determinada temperatura e tempo e, então, adiciona-se o catalisador para promover a reação.

d-) Através da policondensação, onde adiciona-se os monômeros desejados e o catalisador, obtendo um copolímero formado por cadeias alifáticas e aromáticas. Por exemplo, pode-se obter uma grande variedade de copolímeros a partir do ácido tereftálico e vários diácidos alifáticos e diferentes dióis como o ácido adípico e o 1,4-butanediol, entre outros, obtendo-se assim copolímeros do PET com blocos alifáticos com grande potencial biodegradável [26-28].

As misturas reativas, a partir dos poliésteres já existentes, tem provado serem um método de sucesso e de baixo custo na obtenção de novos copoliésteres alifáticos/aromáticos com propriedades intermediárias aos seus precursores. Blendas de polímeros alifáticos biodegradáveis com o poli(tereftalato de etileno) tem sido relativamente raras na literatura. Alguns exemplos são: poli(anidrido succinico-co-óxido de etileno)/PET [29], poli(succinato de 1,4-butileno)/PET [30] policaprolactona/PET [31-33].

4. 2. Parte Experimental

4. 2. 1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados nesta parte do trabalho foram o poli(hidroxibutirato) – PHB com massa molar de 450.000 g/mol produzido pela PHB Industrial e o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexadimetil-ciclohexileno) ou PETG (EASTAR 6763), um poliéster aromático amorfo produzido pela Eastman USA. As características destes polímeros foram descritas no Capítulo 1. Os materiais foram secos em estufa à vácuo a 80°C por 24 horas antes de qualquer processamento. O catalisador dibutil óxido de estanho foi adquirido junto a Aldrich e foi utilizado sem qualquer modificação.

4. 2. 2. Processamento em Misturador Interno

As blendas foram obtidas em um misturador interno Haake Rheomix 600. O processamento foi realizado a 180°C e 80 rpm por 5 minutos. O PHB, o PETG e o catalisador foram pré-misturados antes de serem introduzidos na câmara de processamento. Foram obtidas as blendas nas composições PHB/PETG na proporção em massa 80/20 contendo 1, 3, 6 e 9% em massa de catalisador, e para a blenda PHB/PETG na proporção em massa 50/50 contendo 3% de catalisador.

4. 2. 3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em um equipamento Inova 500, operando a 500 MHz e 125 MHz, respectivamente, no modo de transformada de Fourier. Os polímeros foram dissolvidos em clorofórmio deuterado na concentração de 10-20 mg/mL para ^1H e de 40-50 mg/mL para ^{13}C . Os espectros de ^{13}C foram obtidos a 25°C, com pulsos a 45° e 2,0s de tempo de espera (*delay time*) entre os pulsos, largura espectral de 25.000 e 64K com 10.000 acumulações. Os espectros de ^1H foram obtidos a 25°C, com pulsos a 45° e 2,0s de tempo de espera (*delay time*) entre os pulsos, largura espectral de 5.000 e 32K com 100 acumulações.

4. 2. 4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments 2910. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min de 0 °C até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida resfriou-se a uma taxa de 10 °C/min até 0 °C mantendo-se nesta temperatura por 2 minutos e, então, um novo aquecimento a 10 °C/min até 200 °C foi realizado, obtendo-se as temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, bem como a entalpia de fusão.

4. 2. 5. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos para as amostras na forma de pó, em um difratômetro Shimadzu XRD-6000. Os difratogramas foram obtidos para ângulos de difração na faixa de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$. A radiação empregada foi obtida através de um alvo de Cu ($K\alpha$), tendo um comprimento de onda de 1,54 Å.

4. 2. 6. Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas termogravimétricas foram realizadas em um TGA 2950 - HR da TA Instruments em atmosfera inerte (argônio), na faixa de 30 °C a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4. 2. 7. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

As micrografias foram obtidas em um equipamento FE SEM JEOL JSM-6340F com voltagem de aceleração de 3kV. Antes de serem levadas ao microscópio as amostras obtidas no misturador interno Haake, foram fraturadas em nitrogênio líquido, e metalizadas com uma camada de carbono e uma camada de ouro.

4. 2. 8. Extração em Soxhlet

As blendas na composição PHB/PETG 80/20 e 50/50, obtidas no misturador interno, e contendo diversas concentrações dos catalisadores dibutil óxido de estanho foram trituradas em um moinho de facas e submetidas a um processo de extração via

Soxlet por 72 horas sob refluxo. Para isto utilizou-se cerca de 350 mL de tetrahidrofurano-THF como solvente em um balão de 500 mL. Neste processo de extração, o PETG e os copolímeros ricos em PETG são extraídos junto ao THF para o balão contendo o THF. O PHB por ser insolúvel permanece no estado sólido. Após o tempo de extração ser alcançado, reduziu-se o volume do balão contendo o THF e a fração solúvel para cerca de 50 mL e, sob forte agitação, introduziu-se ao balão éter de petróleo. Imediatamente observou-se a formação de um precipitado, contendo o PETG e os copolímeros. A solução com o precipitado permaneceu em repouso por cerca de 2 horas e então foi filtrada a vácuo em funil de porcelana com papel de filtro. O precipitado foi seco em estufa a vácuo a 50 °C por 24 horas. O material insolúvel, contendo o PHB e algum resquício de PETG também foi seco em estufa a vácuo a 50 °C por 24 horas. As frações solúveis, na forma de pó, foram pesadas e submetidas à análise de DSC, RMN-¹³C, TGA e difração de raios-X. As frações insolúveis foram pesadas e caracterizadas por DSC e TGA.

4. 3. Resultados e Discussões

4. 3. 1. Obtenção e Caracterização das Misturas Reativas

4. 3. 1. 1. Processamento em Misturador Interno

Nas reações envolvendo o PHB durante o processamento no estado fundido, o balanço entre a temperatura, o tempo e a concentração do catalisador deve ser encontrado. Até o momento, não há qualquer trabalho na literatura sobre reações envolvendo o PHB ou seus copolímeros em um processamento no estado fundido.

A Figura 4.5(a) mostra as curvas de torque pelo tempo de processamento para as blendas de PHB/PETG 80/20, e a Figura 4.5(b) as curvas de torque pelo tempo de processamento para a blenda PHB/PETG 50/50.

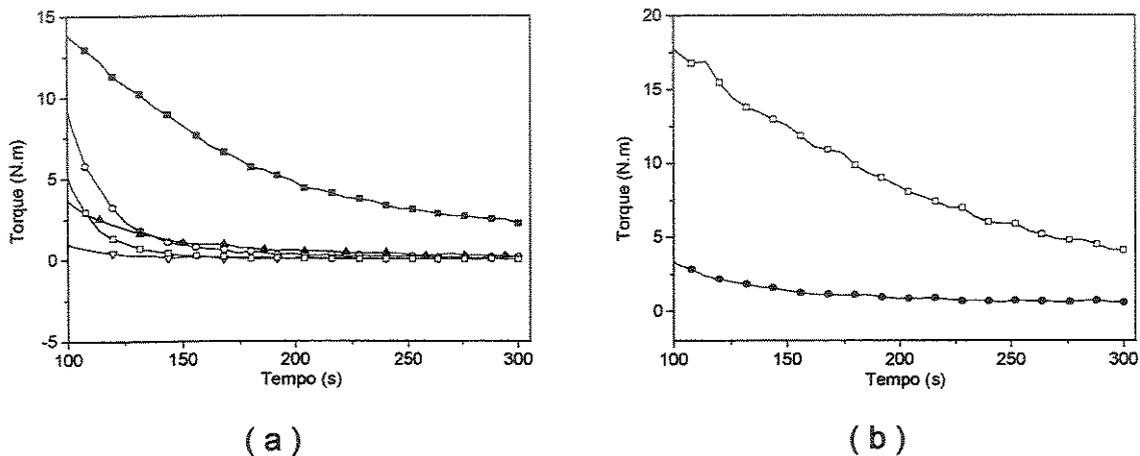


Figura 4.5 – Torque em função do tempo de processamento: (a) Blendas de PHB/PETG 80/20 preparadas em presença de: 0% (■); 1% (▲); 3% (○); 6% (▽) e 9% (□) de catalisador. (b) Blendas de PHB/PETG 50/50: 0% (□); 3% (●) de catalisador.

A introdução do catalisador causa uma diminuição mais acentuada do torque para as blendas reativas em relação às blendas processadas sem catalisador; este efeito pode ser observado tanto para a blenda PHB/PETG 80/20 como para a blenda PHB/PETG 50/50. Para as blendas PHB/PETG 80/20, independentemente da quantidade de catalisador, os valores de torque são semelhantes a partir de 150 segundos de tempo de processamento.

As Figuras 4.6(a) e 4.6(b) mostram as curvas de temperatura pelo tempo de processamento para as blendas de PHB/PETG 80/20 e PHB/PETG 50/50, respectivamente. Observa-se que, na ausência de catalisador, a temperatura de processamento das blendas é cerca de 10 °C maior que para as blendas processadas em presença do catalisador, indicando que a mistura sem catalisador apresenta uma viscosidade maior, gerando um atrito maior com a câmara aumentando a temperatura da mesma, o que é perfeitamente consistente com os dados de torque.

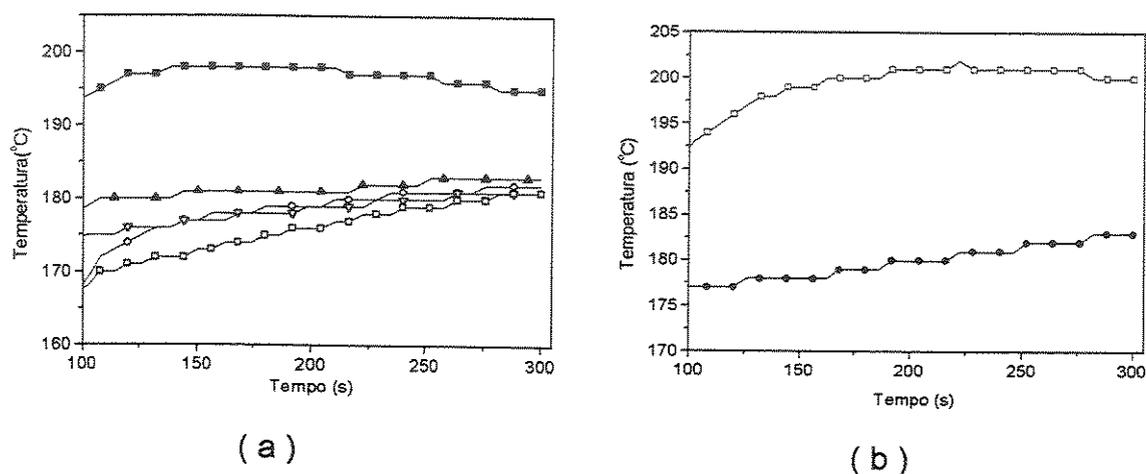


Figura 4.6 – Temperatura em função do tempo de processamento. (a) Blendas de PHB/PETG 80/20 preparadas em presença de: 0% (■); 1% (▲); 3% (○); 6% (▽) e 9% (□) de catalisador. (b) Blendas de PHB/PETG 50/50: 0% (□); 3% (●) de catalisador.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de torque e temperatura observados para o tempo de 300 segundos de processamento. A queda tanto do torque como da temperatura de processamento com a introdução do catalisador, pode ser um indício de que o mesmo pode estar causando uma diminuição na massa molar, via cisão de cadeias do grupo éster, local onde as reações irão ocorrer ou, ainda, um simples efeito de plastificação.

Tabela 4.1- Torque e temperatura após 300s de processamento para as blendas preparadas em presença de diferentes concentrações de catalisador.

% de catalisador	Temperatura (°C)	Torque (N.m)
PHB/PETG 80/20		
0	195	2,2
1	183	0,3
3	182	0,3
6	181	0,3
9	180	0,3
PHB/PETG 50/50		
0	200	4,0
3	183	0,6

4. 3. 1. 2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Nas Figuras 4.7(a) e 4.7(b), encontram-se as curvas de DSC normalizadas em relação a massa, mostrando a fusão do PHB nas misturas reativas nas composições PHB/PETG 80/20 e 50/50, respectivamente. Para comparação tem-se a fusão do PHB nas blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50 sem catalisador. A introdução de dibutil óxido de estanho causa um decréscimo na temperatura de fusão do PHB, efeito este também observado quando utilizou-se outros tipos de catalisadores, como o acetato de zinco e o 2-etilhexanoato de estanho II, conforme os resultados obtidos pelos autores deste trabalho. Na Tabela 4.2 encontram-se as temperaturas de fusão, cristalização e as entalpias de fusão para as blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50 com diversas concentrações de catalisador. As temperaturas de cristalização e entalpias de fusão não variam; entretanto a temperatura de fusão do PHB é afetada pelo catalisador.

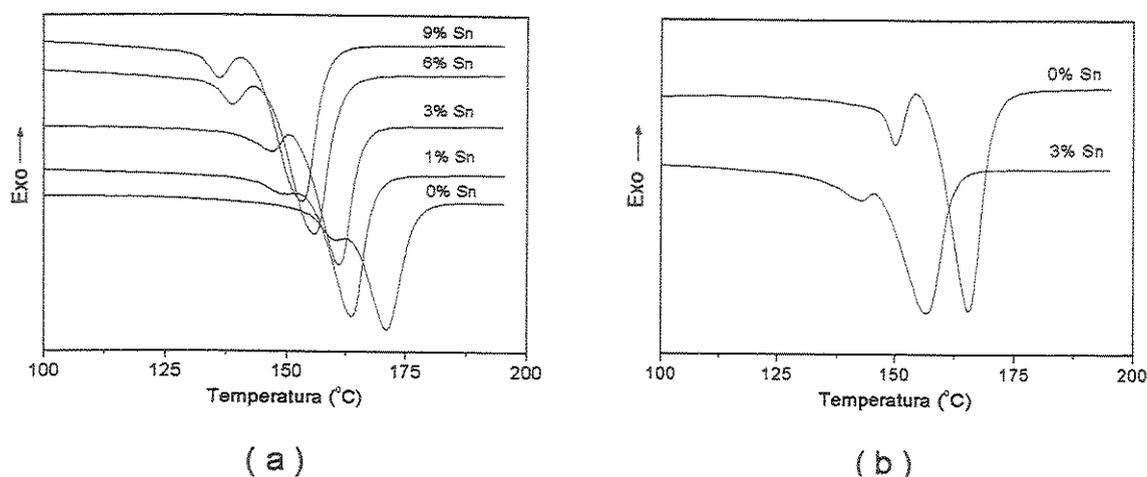


Figura 4.7 – Curvas de DSC obtidas no segundo aquecimento: (a) Blendas PHB/PETG 80/20 preparadas com diversas concentrações de catalisador. (b) Blendas PHB/PETG 50/50 sem catalisador (0% Sn) e contendo 3% de catalisador. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 4.2 – Temperaturas de cristalização, fusão e entalpia de fusão, obtidos por DSC, para as blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50 com diversas concentrações de catalisador.

% de catalisador	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PHB/PETG 80/20			
0	55	175	82
1	57	164	85
3	57	161	80
6	58	156	84
9	55	153	82
PHB/PETG 50/50			
0	58	172	81
3	67	157	79

Os trabalhos encontrados na literatura indicam que quando utiliza-se um catalisador para promover reações entre dois poliésteres, a tendência é ocorrer uma diminuição da temperatura de fusão e um deslocamento da transição vítrea de ambos os polímeros, devido à formação de um copolímero formado *in-situ* que conduz o sistema à miscibilidade. Por outro lado, a diminuição da massa molar também pode

diminuir a temperatura de fusão, devido a formação de lamelas menos espessas, que irão fundir a temperaturas menores. Este efeito, é semelhante ao encontrado durante o processamento no estado fundido, devido a degradação térmica do PHB (Capítulo 2). Uma vez que, as reações entre dois poliésteres ocorrem justamente no grupo éster (item 4.3.2) e, provavelmente, é neste grupo que o catalisador irá atuar. É correto, então, imaginar que a diminuição da massa molar de ambos os poliésteres irá ocorrer, sendo consistente com a diminuição no torque observado no item 4.3.1.1.

4. 3. 1. 3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (FE SEM)

Na Figura 4.8 encontram-se as morfologias das blendas obtidas no misturador interno na ausência e na presença de diversas concentrações de catalisador. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, cobertas com uma camada de carbono e ouro e submetidas à análise. Na Figura 4.8(a) tem-se a morfologia obtida para a blenda PHB/PETG 80/20 processada na ausência de catalisador. Nas Figuras 4.8(b), 4.8(c), 4.8(d) e 4.8(e) observa-se a morfologia da blenda contendo 1%, 3%, 6% e 9% de Sn, respectivamente. Nota-se a presença domínios esféricos de PETG e fibras ou camadas ligando o domínio de PETG à matriz de PHB, sugerindo a atuação de um copolímero ou compatibilizante formado *in-situ* durante o processamento. Este copolímero atua na interface aderindo o domínio à matriz. A presença e formação deste copolímero, será melhor estudado aplicando diversas técnicas analíticas às frações solúveis e insolúveis. Estas frações foram obtidas através da extração via Soxhlet utilizando-se um solvente adequado (item 4.3.1.4).

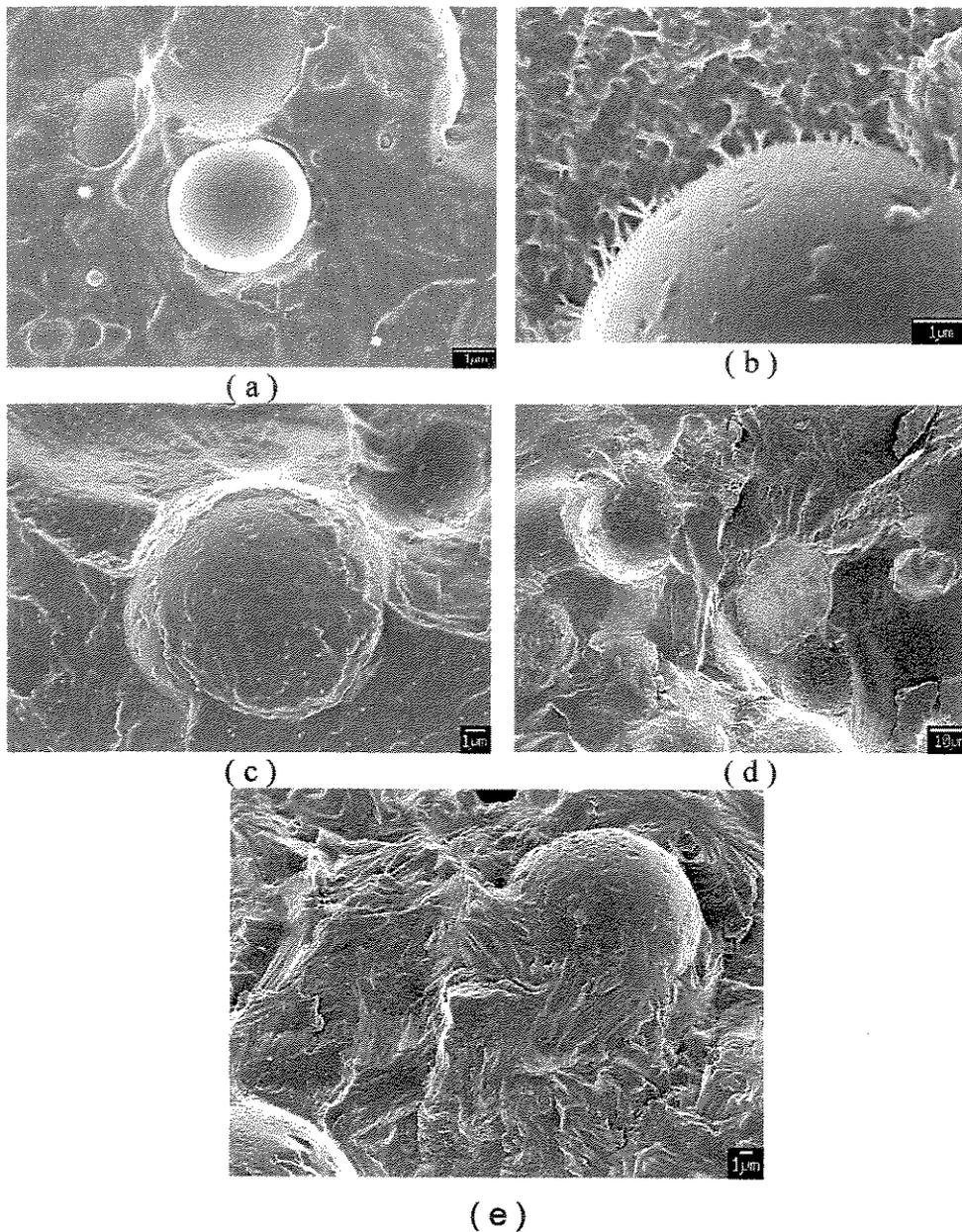


Figura 4.8 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de PHB/PETG 80/20. (a) sem catalisador; (b) 1% de Sn; (c) 3% de Sn; (d) 6% de Sn; (e) 9% de Sn.

Ainda com relação a morfologia das blendas que sofreram transreações, nota-se uma diminuição na quantidade da fase dispersa. Por exemplo, na Figura 4.9(a) e 4.9(b) tem-se a morfologia da blenda de PHB/PETG 50/50 contendo 3% de Sn, observa-se áreas com a ausência total ou com uma quantidade pequena de domínios de PETG ao longo da matriz de PHB, sendo que para esta composição a quantidade

de PETG é relativamente alta. Nas Figuras 4.9(c) e 4.9(d) encontram-se as micrografias obtidas a partir da blenda PHB/PETG 80/20 com 9% de catalisador. Observa-se regiões com a ausência de domínios de PETG sugerindo que as reações podem ter sido muito extensas, alterando e consumindo significativamente o PETG. Nos Anexos A.4.1 ao A. 4.3 encontram-se mais exemplares das morfologias das blendas reativas de PHB/PETG, obtidas no misturador interno. Nota-se também em algumas micrografias da Figura 4.8 e 4.9 a presença do catalisador na forma de pontos brancos, facilmente observados nas Figuras 4.8(a) e 4.8(c)

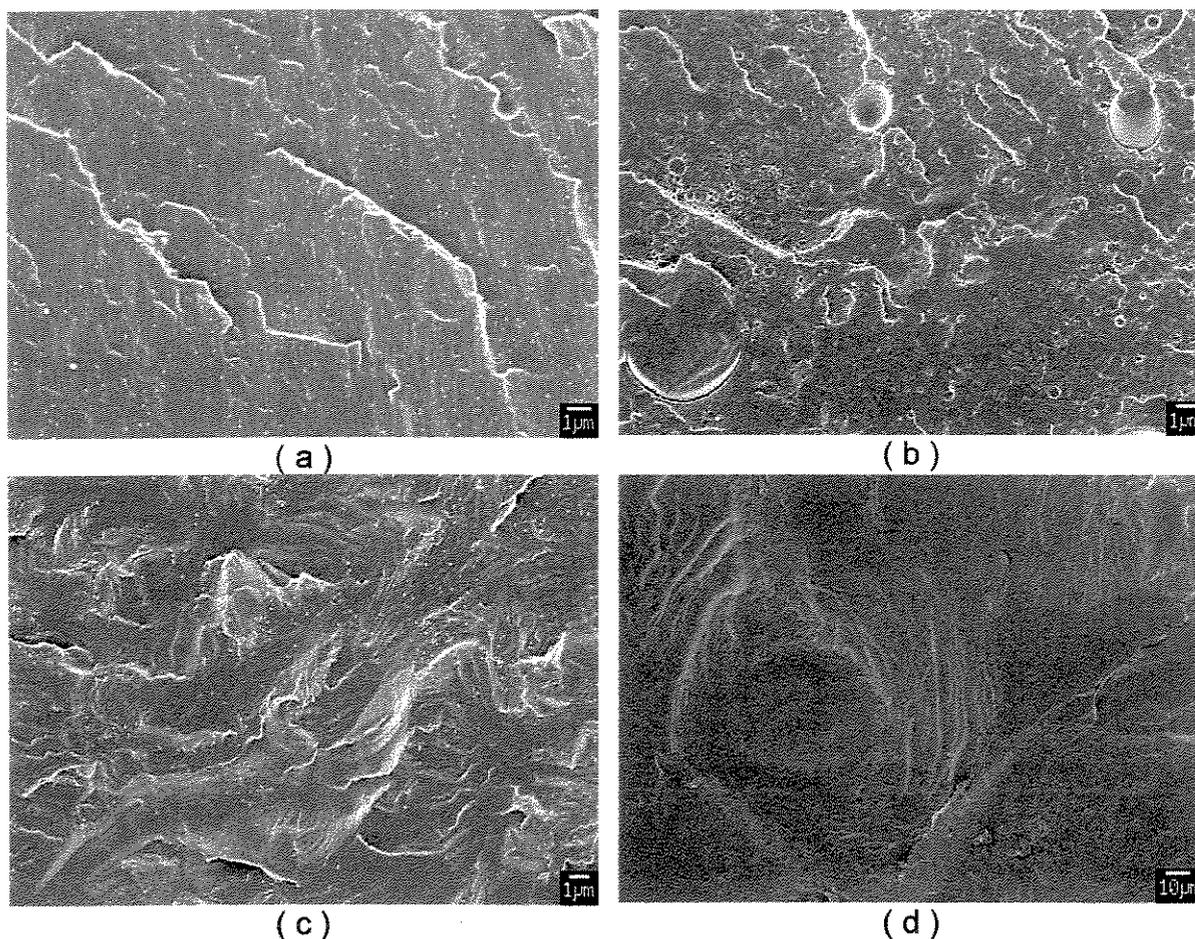


Figura 4.9 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE SEM) para as blendas de PHB/PETG contendo catalisador. (a) e (b) PHB/PETG 50/50 com 3% de Sn; (c) e (d) PHB/PETG 80/20 com 9% de Sn.

4.3.1.4. Extração das Misturas Reativas via Soxhlet

Como pode-se verificar por DSC e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FE SEM), algumas mudanças ocorreram no sistema PHB/PETG devido à presença do catalisador. Uma forma de averiguar a formação de copolímeros em misturas reativas é através de seu isolamento e caracterização estrutural. Assim, blendas preparadas por mistura mecânica no estado fundido foram submetidas à extração via Soxhlet. No Anexo A.4.4 encontra-se a foto de um Soxhlet em uma montagem típica para a extração de polímeros. Este tipo de extração baseia-se na seletividade de um solvente por apenas um dos polímeros. Para o caso do sistema PHB/PETG o único solvente adequado encontrado foi o tetrahidrofurano – THF, por tratar-se de um não solvente para o PHB e um solvente para o PETG. A maioria dos solventes testados solubilizavam ambos os polímeros (por exemplo, clorofórmio e diclorometano) e/ou ainda possuíam uma temperatura de ebulição muito alta (dimetilformamida 153°C e dimetilsulfóxido 189°C), o que poderia causar a degradação do PHB devido ao alto tempo de extração (72 horas). Uma representação esquemática do procedimento de extração conduzida via Soxhlet pode ser vista na Figura 4.10.

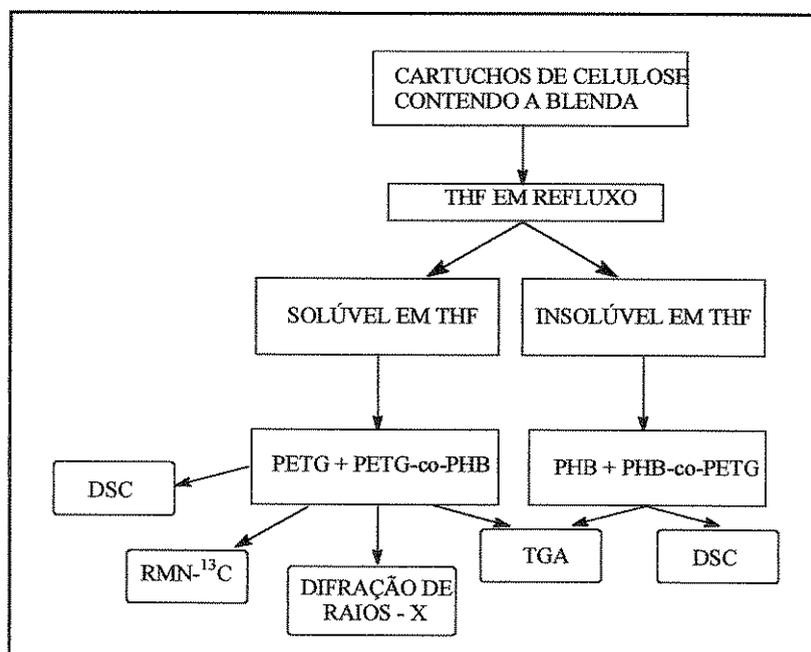


Figura 4.10 – Representação esquemática da extração via Soxhlet.

Uma vez que o PHB é insolúvel em THF, ele deverá permanecer sólido dentro do cartucho de celulose. Por outro lado, o PETG é solúvel em THF e será extraído pelo solvente. O dibutil óxido de estanho é insolúvel em THF e, portanto, deverá permanecer dentro do cartucho de celulose durante o processo de extração. Se houver a formação de um copolímero do tipo PETG-co-PHB uma solubilidade parcial poderá ser observada e este copolímero também poderá ser extraído. Segue-se, então, a necessidade de utilizar técnicas analíticas para caracterizar a fração solúvel e a insolúvel em THF e, assim, confirmar se houve a formação *in-situ* durante o processamento no estado fundido, de um copolímero formado pelo PHB e pelo PETG. Na Tabela 4.3 encontram-se as frações de solúveis extraídas após 72 horas de refluxo em THF. Realizou-se a extração das blendas PHB/PETG 80/20 contendo 1, 3, 6 e 9% de dibutil óxido de estanho e na ausência de catalisador. A extração da blenda PHB/PETG 50/50 também foi realizada.

Tabela 4.3 – Porcentagem de solúveis extraídos da blenda PHB/PETG 80/20 e 50/50 em função da concentração de catalisador.

Sn (%)	Massa Extraída (%)
0	9
1	18
3	29
	45 ^(a)
6	30
9	43

(a) blenda PHB/PETG 50/50 contendo 3% de Sn

Quando aumenta-se a quantidade de catalisador aumenta-se a quantidade de material extraído via Soxhlet. Para as blendas processadas na ausência de catalisador a extração não foi quantitativa, ou seja, não foi possível extrair todo o PETG utilizado, devido à dificuldade do THF em penetrar a matriz insolúvel de PHB que protege o PETG, a fase dispersa. Para blendas processadas em presença de catalisador a fração solúvel em THF é maior do que o teor de PETG contido nelas (20%), indicando que parte do PHB foi extraído. Porém não há garantia que todo o PETG foi extraído. A fração de PHB extraída pode encontrar-se na forma de copolímero com o PETG,

formado através de transreações, ou parte desta fração pode ser constituída de cadeias de baixa massa molar formadas durante o processamento, a ponto do PHB tornar-se solúvel em THF. Para averiguar a validade desta segunda hipótese, uma amostra de PHB submetida a processamento a 230 °C por 5 minutos a 80 rpm no misturador Haake, foi submetida à extração em THF. Esta condição de processamento causa uma diminuição acentuada da massa molar do PHB. Entretanto, somente 4% deste PHB foi solúvel em THF, mostrando que a redução da massa molar do PHB, não é totalmente responsável pelo aparecimento deste nas frações solúveis, ou seja, os copolímeros do tipo PETG-co-PHB (ricos em PETG), os quais também são solúveis em THF, devem ser os maiores responsáveis pelo aumento na quantidade de PHB nas frações solúveis.

4. 3. 2. Reações entre o PHB e o PETG

Antes das análises e caracterizações das frações solúveis e insolúveis extraídas via Soxhlet serem discutidas, é imprescindível discutir as prováveis reações entre o PHB e o PETG.

As reações entre poliésteres tem sido extensivamente estudadas nos últimos 20 anos. Estes estudos foram conduzidos em solução ou no estado fundido. No estado fundido têm-se mostrado um método menos agressivo ao ambiente, pois dispensa-se o uso de solventes. Além disso, trata-se de um método industrial que pode ser utilizado em larga escala e de forma contínua, como na extrusão reativa, a qual é amplamente descrita na literatura.

As reações que podem ocorrer entre dois poliésteres são a acidólise, a alcóólise (ou transesterificação) e as reações de troca envolvendo os grupos ésteres [14-15]. Ambos, PHB e PETG possuem grupos hidroxilas e carboxilas terminais provenientes de suas sínteses, que irão atuar como grupos reativos. Não foram encontrados estudos na literatura relatando o exato papel de um catalisador organometálico nestas reações.

No caso das reações entre o PHB e o PETG, a acidólise envolve a reação dos grupos terminais ácidos do PHB ou do PETG (provenientes do ácido tereftálico utilizado na síntese do PETG) com os grupos ésteres do PHB ou do PETG, gerando

um copolímero formado pelo PHB e pelo PETG ligados pela função éster, além de gerar um PHB com um grupo ácido terminal, conforme a representação das reações na Figura 4.11.

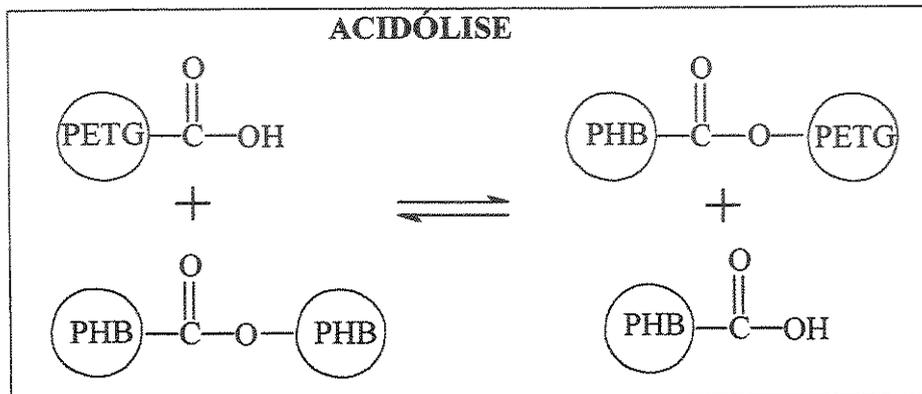


Figura 4.11 – Representação esquemática da reação de acidólise entre o PHB e o PETG.

O termo transesterificação tem sido usado de forma errônea na literatura e em muitos artigos há uma certa confusão de nomenclatura. A transesterificação ou alcoólise é uma reação entre os grupos -OH terminais e a carbonila da função éster [34]. No caso do PETG, os grupos -OH terminais são provenientes do etilenoglicol e do 1,4-ciclohexadimetanol-ciclohexileno. A reação de transesterificação ou alcoólise entre o PHB e o PETG está esquematizada na Figura 4.12.

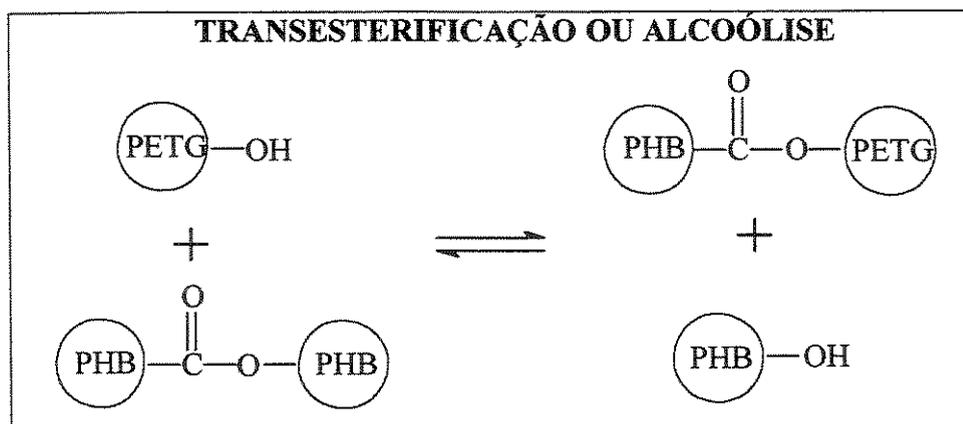


Figura 4.12 – Representação esquemática da reação de transesterificação ou alcoólise entre o PHB e o PETG.

O terceiro tipo de reação, que muitos autores chamam de transesterificação, e que chamaremos de reações de troca entre poliésteres, pode ser visto na Figura 4.13. Neste tipo de reação tem-se a troca entre os grupos ligados ao éster de ambos os

polímeros gerando um copolímero formado pelo PHB e pelo PETG ligados por um grupo éster que pode ter origem em ambos os polímeros.

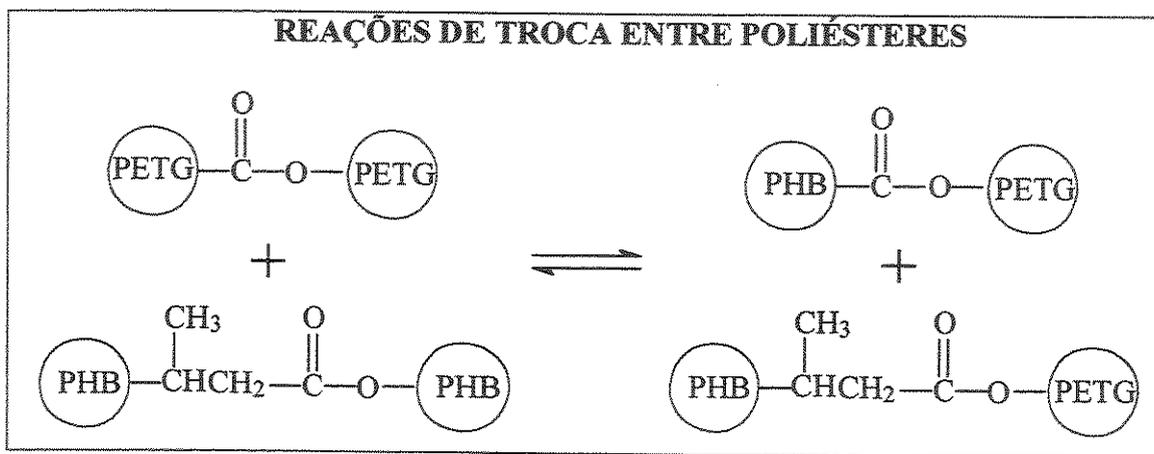


Figura 4.13 – Representação esquemática da reação de troca entre o PHB e o PETG.

Como durante o processamento no estado fundido (ou mesmo para reações conduzidas em solução de dois poliésteres) não tem-se um controle estereoquímico das reações, chamaremos de transreações o conjunto de reações discriminadas anteriormente e que certamente ocorrem ao mesmo tempo, embora com probabilidades diferentes.

4. 3. 3. Caracterização das Frações Solúveis

4. 3. 3. 1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Na Figura 4.14(a) encontram-se os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C na região da carbonila para o PETG e PHB puros, e para as frações solúveis extraídas das blendas processadas com diversas concentrações de catalisador. A Figura 4.14(b) mostra a região referente aos carbonos saturados (sp^3). No espectro de RMN ^{13}C o PHB apresenta um único pico referente a carbonila a 169,1 ppm. Por outro lado, o PETG apresenta quatro picos, a 165,7; 165,6; 165,5 e 165,4 ppm referentes às quatro diferentes carbonilas encontradas na estrutura do mesmo [35]. Conforme aumenta-se a quantidade de catalisador nas blendas, a fim de se promover as reações de troca entre o PHB e o PETG, observa-se um aumento na intensidade dos picos relativos ao PHB nas frações extraídas. Ao mesmo tempo, observa-se uma diminuição

dos picos relativos às carbonilas do PETG. Com 6 e 9% de catalisador o pico relativo ao PHB é mais intenso do que o do PETG. Este comportamento também é observado para os picos a 40,8 e 19,7 ppm na Figura 4.14(b). Esses dados sugerem fortemente a possibilidade de que o PHB foi inserido ao longo das cadeias de PETG. Nos Anexos A.4.5 ao A.4.9, encontram-se mais exemplares de espectros de RMN¹³C para o PETG puro e para as frações obtidas a partir das blendas reativas de PHB/PETG.

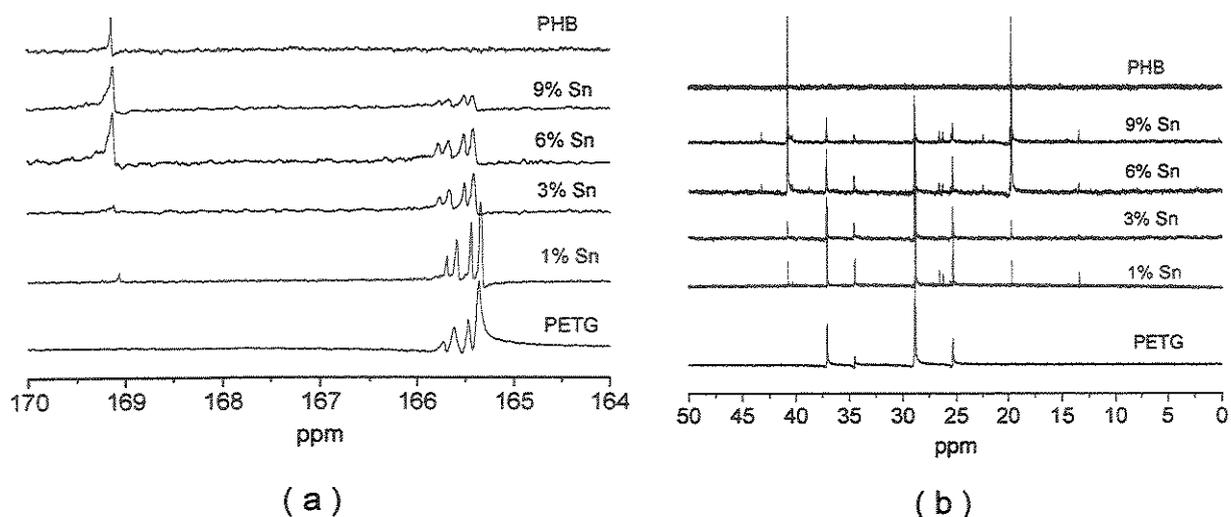


Figura 4.14 – Espectros de ressonância magnética de ¹³C para o PETG e PHB puros e para as frações extraídas das blendas processadas com o catalisador dibutil óxido de estanho nas concentrações de 1%, 3%, 6% e 9% em massa. (a) região da carbonila; (b) região de carbonos saturados (sp³)

Na Figura 4.15 observa-se os espectros de RMN¹H para o PHB e PETG puros e para as frações extraídas a partir das blendas com diversas concentrações de catalisador. As Figuras 4.15(a) e 4.15(b) mostram regiões diferentes do espectro. Assim como o espectro de RMN¹³C o espectro de RMN¹H também apresenta os picos relativos ao PHB nas frações extraídas.

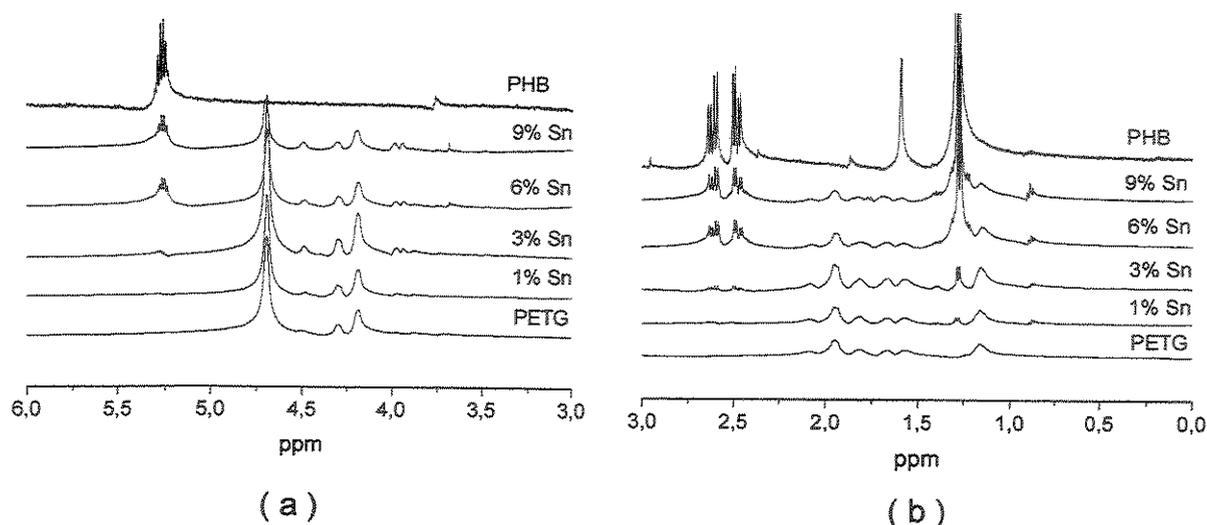


Figura 4.15 – Espectro de ressonância magnética de ^1H para o PETG e PHB puros e para as frações extraídas das blendas processadas com o catalisador dibutil óxido de estanho nas concentrações de 1%, 3%, 6% e 9% em massa: (a) região entre 3,0 e 6,0 ppm; (b) região entre 3,0 e 0,0 ppm.

4. 3. 3. 2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 4.16 encontram-se as curvas termogravimétricas para o PHB e PETG puro e para as frações solúveis extraídas das blendas. Na Figura 4.16(a) observa-se as curvas termogravimétricas para as frações extraídas das blendas de PHB/PETG 80/20 com diversas concentrações de dibutil óxido de estanho.

Na Figura 4.16(b) tem-se uma comparação entre as curvas termogravimétricas para as frações extraídas das blendas PHB/PETG 80/20 e 50/50 contendo 3% em massa de catalisador. Pode-se observar que há uma mudança no padrão de degradação quando compara-se o PETG puro com as frações solúveis extraídas. O PHB e PETG apresentam uma única queda na curva de massa pela temperatura, correspondente à degradação em uma única etapa. O PETG apresenta taxa máxima de degradação em torno de 428°C , e o PHB em torno de 287°C . No caso das frações solúveis em THF, a temperatura inicial de degradação apresenta um deslocamento para temperaturas menores, aproximando-se do início da degradação do PHB. Além disso, duas etapas de perda de massa são observadas, podendo cada uma ser atribuída à degradação dos componentes da blenda, o PHB e o PETG. Quando compara-se as frações extraídas de blendas com diferentes composições, Figura

4.16(b), observa-se que a quantidade dos poliésteres na blenda não afeta a extensão da reação, pois as curvas das frações extraídas das blends PHB/PETG 80/20 e 50/50, contendo 3% de catalisador são muito semelhantes. Indicando que a quantidade do catalisador é decisiva na transreacção. A Tabela 4.4 mostra as temperaturas de início de perda de massa em cada estágio. Nos Anexos A.4.10 ao A.4.11 encontram-se as curvas da derivada da perda de massa e temperatura em função da temperatura para as frações solúveis extraídas a partir das blends reativas de PHB/PETG.

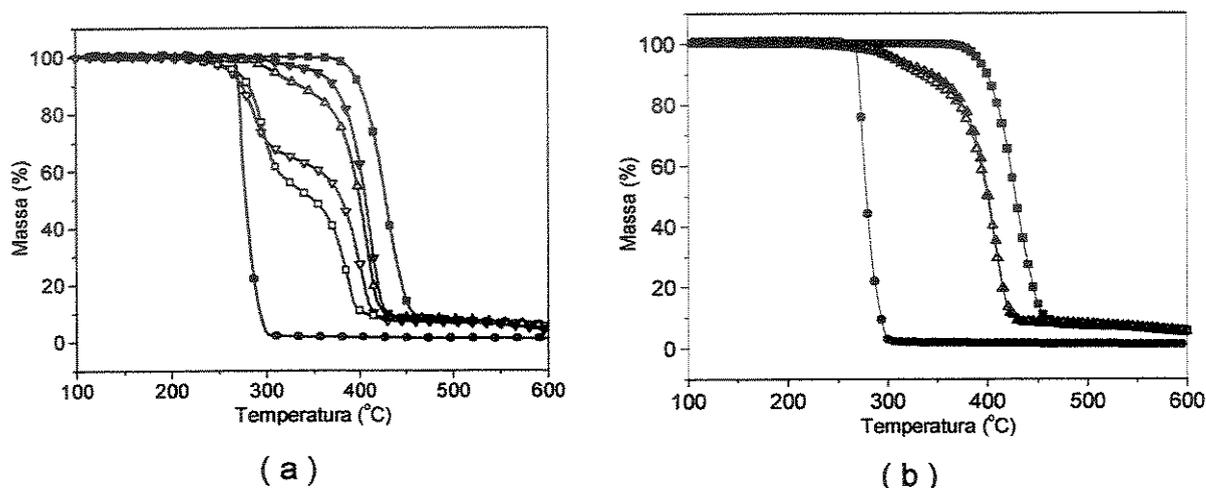


Figura 4.16 – Curvas termogravimétricas. (■) PETG puro; (●) PHB puro. (a) Frações extraídas das blends de PHB/PETG 80/20 contendo catalisador nas concentrações: (▼) 1%; (Δ) 3%; (∇) 6%; (□) 9%. (b) Frações extraídas das blends de PHB/PETG 80/20 (Δ) e 50/50 (▲) contendo 3% de catalisador. Taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte.

Tabela 4.4 – Temperatura e perda de massa obtidas por análise termogravimétrica, para o PHB e PETG puros, e para as frações extraídas das blendas PHB/PETG 80/20 e 50/50 via Soxhlet.

Amostra	T (°C)	Perda (%)	T (°C)	Perda (%)
PHB puro	275	99	—	—
PETG puro	—	—	428	92
1% Sn	310	4	412	88
3% Sn	311	10	408	81
6% Sn	287	36	401	56
9% Sn	296	48	386	45
3% Sn (50/50) ^(a)	311	11	408	81

(a) blenda PHB/PETG 50/50 contendo 3% de Sn

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.4 releva :

- a) A primeira etapa de perda de massa das frações solúveis, inicia-se a temperaturas mais altas que para o PHB puro.
- b) A segunda etapa de perda de massa inicia a temperaturas menores que às do PETG puro. Aumentando a concentração do catalisador o deslocamento desta temperatura é mais pronunciado.

Por exemplo, com a adição de 9% de dibutil óxido de estanho à blenda, a temperatura de degradação do PETG diminui para 386 °C, enquanto a do PHB aumenta para 296 °C. Ambas as temperaturas apresentam alterações em seus valores quando aumenta-se a quantidade de catalisador. Outro fato observado é o aumento na porcentagem de perda de massa em função da quantidade de catalisador. Por exemplo, para o PETG extraído da blenda PHB/PETG 80/20 obtida em presença de 6% de catalisador, a perda de massa à temperatura de 287 °C é de cerca de 36%. Aumentando-se a concentração do catalisador para 9%, a perda de massa para a temperatura de 296 °C é de 48%. Estes fatores somados podem ser um indício da inserção das cadeias de PHB nas cadeias do PETG e vice-versa, devido às transreações promovidas no estado fundido via catalisador.

4. 3. 3. 3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 4.17 encontram-se as curvas de DSC para o primeiro aquecimento para as frações extraídas com THF. Para todas as frações há uma transição endotérmica, cuja temperatura e entalpia variam com a concentração do catalisador.

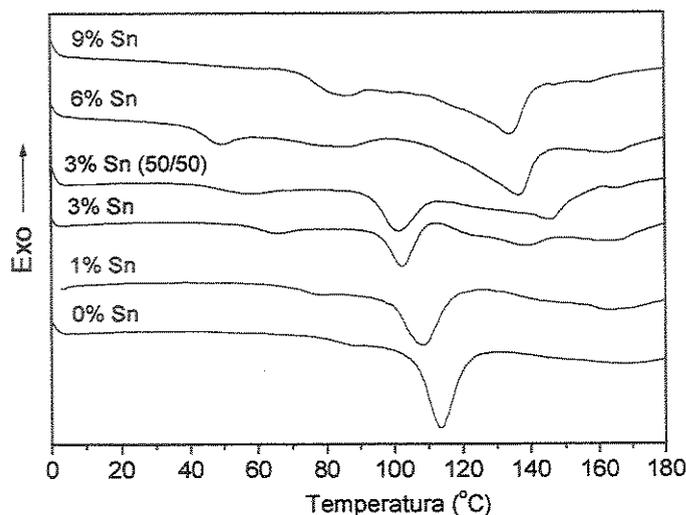


Figura 4.17 – Curvas de DSC, primeiro aquecimento, para o PETG extraído com THF das blendas preparadas com diversas concentrações de catalisador. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

As frações extraídas com THF passam por um processo de secagem a 50 °C por 24 horas, ou seja, um recozimento (*annealing*). Embora a introdução do 1,4 dimetanol-ciclohexano cause uma drástica diminuição na taxa de cristalização, uma vez dada as condições necessárias para a cristalização está poderá ocorrer. Kattan e colaboradores [36] observaram o aparecimento de picos de fusão para o PETG, após este ter sido submetido a recozimento a 120 °C por tempo superiores a 48 horas, quando o polímero começou a ficar opaco. Após seis dias de recozimento dois picos de fusão apareceram um a 144 °C, e outro a 163 °C. Os autores colocam algumas questões sobre os fenômenos observados, por exemplo, eles questionam a possibilidade de um polímero aleatório cristalizar, e da temperatura de fusão ser bem abaixo daquela do PET.

Com relação à formação de cristais, a diminuição na temperatura de fusão pode ser devido à formação de um novo retículo cristalino diferente do retículo do PET ou de cristais imperfeitos e de tamanhos reduzidos [36].

Na Tabela 4.5 encontram-se as temperaturas correspondentes ao ponto de mínimo (T_f) e a entalpia de fusão. No entanto, estas transições parecem ter origens diferentes, uma vez que:

- entre 0% a 3% de catalisador esta transição aparece na faixa de 100 a 115 °C e desaparece no segundo aquecimento (Figura 4.18). Provavelmente, esta transição é devido à cristalização do PETG durante a secagem em estufa à vácuo após a sua extração via Soxhlet.
- para concentrações do catalisador entre 6% e 9% esta transição aparece na faixa de 130 °C a 140 °C, e no segundo aquecimento esta transição permanece somente para a fração extraída da blenda preparada com 6% de catalisador, cuja transição continua em torno de 132 °C. Esta transição situa-se a temperaturas próximas às do PHB nas blends processadas com catalisador (item 4.3.1.2), sugerindo ser blocos de PHB inseridos nas cadeias do PETG, ou PHB de baixa massa molar.
- estas transições não ocorrem para o PETG puro processado, ou mesmo para o PETG recebido da indústria.

Tabela 4.5 – Temperaturas e entalpias de fusão, obtidas por DSC, para o PETG extraído das blends de PHB/PETG 80/20 e 50/50 preparadas na presença do catalisador dibutil óxido de estanho.

% de Sn	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	113	18
1	108	13
3	102	8
3 (50/50) ^(a)	101	9
6	137	21
9	134	21

(a) blenda PHB/PETG 50/50 contendo 3% de Sn

Na Figura 4.18 encontram-se as curvas de DSC normalizadas com relação à massa para o segundo aquecimento. O pico endotérmico que aparece no primeiro aquecimento desaparece no segundo, e somente para o PETG extraído da blenda contendo 6% de dibutil óxido de estanho observa-se um pico endotérmico a 132 °C. A transição vítrea do PETG sofre um deslocamento para temperaturas menores conforme aumenta-se a quantidade de catalisador. Para o PETG extraído de blendas contendo 9% de catalisador, observa-se uma única transição vítrea em torno de 0 °C.

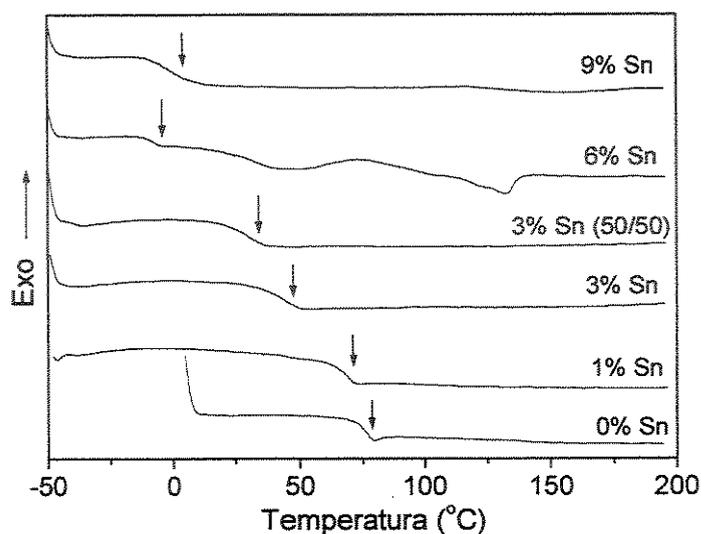


Figura 4.18 - Curvas de DSC, segundo aquecimento, para o PETG extraído com THF das blendas preparadas com diversas concentrações de catalisador. Taxa de aquecimento a 10°C/min.

4. 3. 3. 4. Difração de Raios-X

Na Figura 4.19 encontram-se os difratogramas de raios-X para o PETG extraído das blendas com THF. Na Figura 4.19(a) observam-se os difratogramas das frações extraídas a partir das blendas de PHB/PETG 80/20 processadas com diversas quantidades de catalisador. Na Figura 4.19(b) observam-se os difratogramas das frações extraídas a partir das blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50 contendo 3% de catalisador. O difratograma de raios-X do PETG puro foi obtido a partir de um filme termomoldado a 180 °C por 4 minutos e resfriado lentamente até 25 °C. Nele observa-se somente um halo amorfo. No difratograma referente ao PHB puro, observa-se dois

picos agudos cujos valores de 2θ variam entre $13,4^\circ$ e $16,8^\circ$ referentes aos planos de difração (020) e (110) [37]. A estrutura cristalina do PHB possui célula unitária do tipo ortorrômbica. O pico largo cujos valores de 2θ variam entre 20° e 23° consiste da sobreposição destas reflexões. À medida que aumenta-se a quantidade de catalisador nas blendas observa-se o aparecimento e o aumento na intensidade dos picos de difração do PHB no PETG extraído, sendo consistente com os dados de RMN, TGA e DSC, indicando uma possível enxertia do PHB ao PETG durante o processamento ou seja, a ocorrência de transreações entre o PHB e o PETG. Além disso, estes picos de difração explicam o aparecimento dos picos endotérmicos observados por DSC, principalmente para as frações extraídas a partir das blendas contendo 6 e 9% de catalisador (item 4.3.7).

Para a fração extraída da blenda PHB/PETG 50/50 preparada em presença de 3% de catalisador observam-se dois picos pouco intensos cujos valores de 2θ variam entre $13,4^\circ$ e $16,8^\circ$, referentes ao aparecimento da fase cristalina do PHB, resultado semelhante ao observado para o PETG extraído da blenda PHB/PETG 80/20 com 1% e 3% de catalisador.

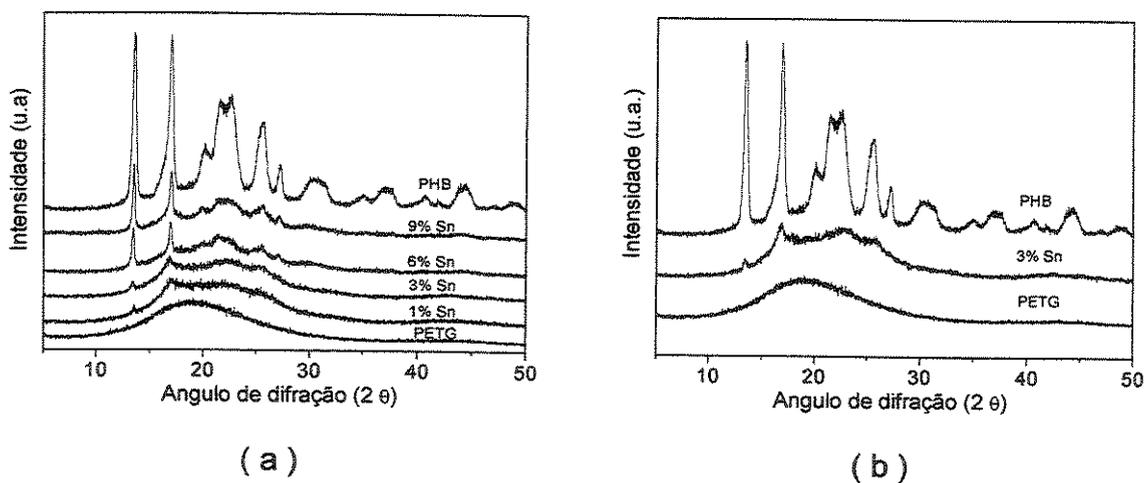


Figura 4.19 – Difratoogramas de raios-X para o PHB e PETG puros; (a) frações solúveis extraídas das blendas PHB/PETG 80/20 contendo o catalisador dibutil óxido de estanho nas concentrações 1%, 3%, 6% e 9% em massa. (b) fração solúvel extraída da blenda PHB/PETG 50/50 contendo 3% em massa do catalisador dibutil óxido de estanho.

A fim de investigar o aparecimento dos picos endotérmicos observados por DSC para o primeiro aquecimento, realizou-se a análise de difração de raios-x para as frações extraídas. Na Figura 4.20 observam-se os difratogramas obtidos para o PETG extraído da blenda PHB/PETG 80/20 na ausência de catalisador, e para o PETG puro obtido a partir de um filme prensado a 180°C por 4 minutos e resfriado lentamente até 0 °C. Observa-se o aparecimento de picos pouco intensos com 2θ a 17°, 22°, 25°. O aparecimento destes picos está consistente com os dados de DSC, que indicam a presença de uma fase cristalina, com fusão a 113 °C. No entanto, estes picos de difração não aparecem na mesma região do PHB, e nem poderiam uma vez que, no espectro de RMN¹³C não foi observado o aparecimento de sinais referentes ao PHB na fração extraída da blenda PHB/PETG 80/20 na ausência de catalisador. Por outro lado, estes picos de difração também não aparecem na região referente aos planos cristalinos do PET. Este possui uma estrutura cristalina do tipo triclinica com 2θ a 20, 26 e 30° referentes aos planos (010), (110) e (100) respectivamente [36]. Estes dados confirmam a hipótese apresentada por Kattan e colaboradores a respeito da formação de um novo retículo cristalino diferente do retículo do PET ou de cristais imperfeitos de tamanho muito reduzido [36].

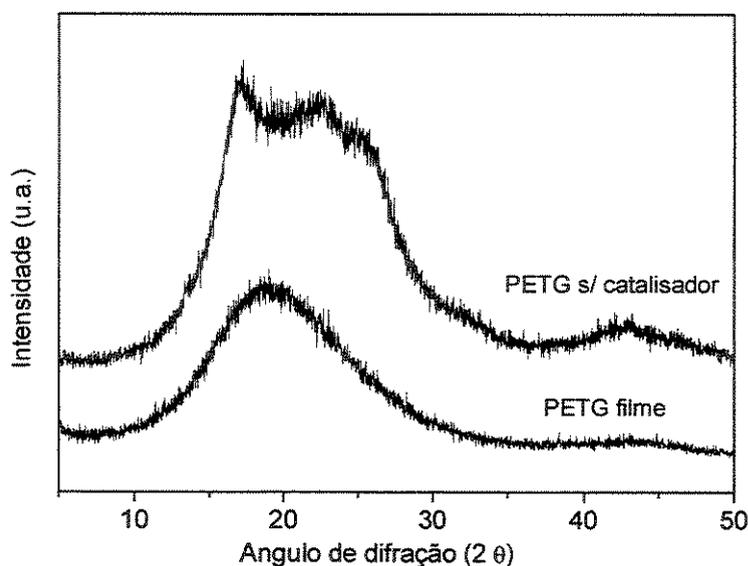


Figura 4.20 – Difratogramas de raios-X para o PETG puro (filme) e para o PETG extraído da blenda PHB/PETG 80/20 sem catalisador.

4.3.4. Caracterização das Frações Insolúveis

4.3.4.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Nas Figuras 4.21(a) e 4.21(b) encontram-se as curvas de DSC, normalizadas em relação à massa, para as frações insolúveis extraídas a partir das blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50, respectivamente. As curvas foram deslocadas para uma melhor visualização das transições. Na Tabela 4.6, encontram-se as temperaturas de fusão, cristalização e de transição vítrea para as frações insolúveis extraídas das blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50. As temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea do PHB apresentam uma redução com o aumento na concentração do catalisador. Com relação à fusão, este mesmo comportamento foi observado nas curvas de DSC obtidas da análise direta das blendas reativas. A diminuição da temperatura de fusão deve-se à redução da massa molar que causa um decréscimo na espessura da lamela, ou ao efeito das transreações que diminuem o tamanho dos segmentos de cadeia do PHB passíveis de cristalização. A redução da massa molar ou as transreações também explicam a redução das temperaturas de transição vítrea e cristalização.

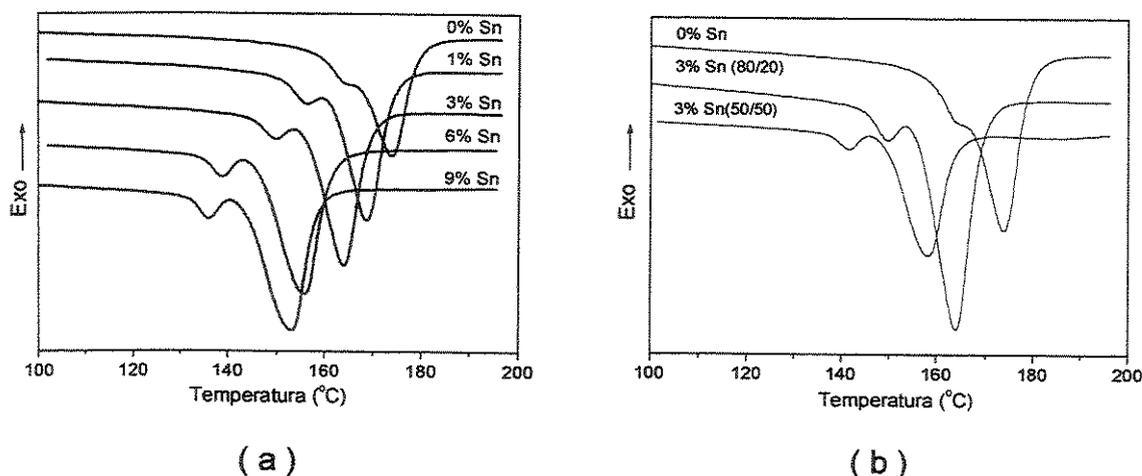


Figura 4.21 – Curvas de DSC para as frações insolúveis, segundo aquecimento: (a) Frações obtidas a partir da blenda PHB/PETG 80/20 preparadas com diversas concentrações de catalisador. (b) Frações obtidas a partir da blenda PHB/PETG 80/20 sem catalisador e com 3% de catalisador e da blenda 50/50 contendo 3% de catalisador. Taxa de aquecimento a 10°C/min.

Tabela 4.6 – Temperaturas de cristalização (T_c) e fusão (T_f) do PHB e de transição vítrea (T_g) do PETG, obtidas por DSC, para as blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50 com diversas concentrações de catalisador.

% de catalisador	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
PHB/PETG 80/20			
0	3	66	174
1	3	59	171
3	2	62	167
6	-1	58	156
9	-3	55	153
PHB/PETG 50/50			
0 ^(a)	2	58	173
3	0	64	158

(a) refere-se a blenda sem catalisador.

4.3.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas Figuras 4.22(a) e 4.22(b) encontram-se as curvas de perda de massa em função da temperatura, para as frações insolúveis extraídas a partir das blendas de PHB/PETG 80/20 e 50/50 na presença e ausência de catalisador. Em todas as curvas pode-se observar as etapas relativas à perda de massa do PHB e do PETG. Para comparação tem-se a curva relativa à perda de massa do PETG puro. A perda de massa relativa ao PHB não apresenta variação, independentemente da quantidade utilizada de catalisador. A fração insolúvel refere-se à parte da blenda que permaneceu no estado sólido dentro dos cartuchos de celulose. Esta fração deve ser composta por PHB, PETG e pelo copolímero rico em cadeias de PHB. Com relação à etapa relativa à perda de massa do PETG, observa-se que a mesma diminui com o aumento da quantidade de catalisador.

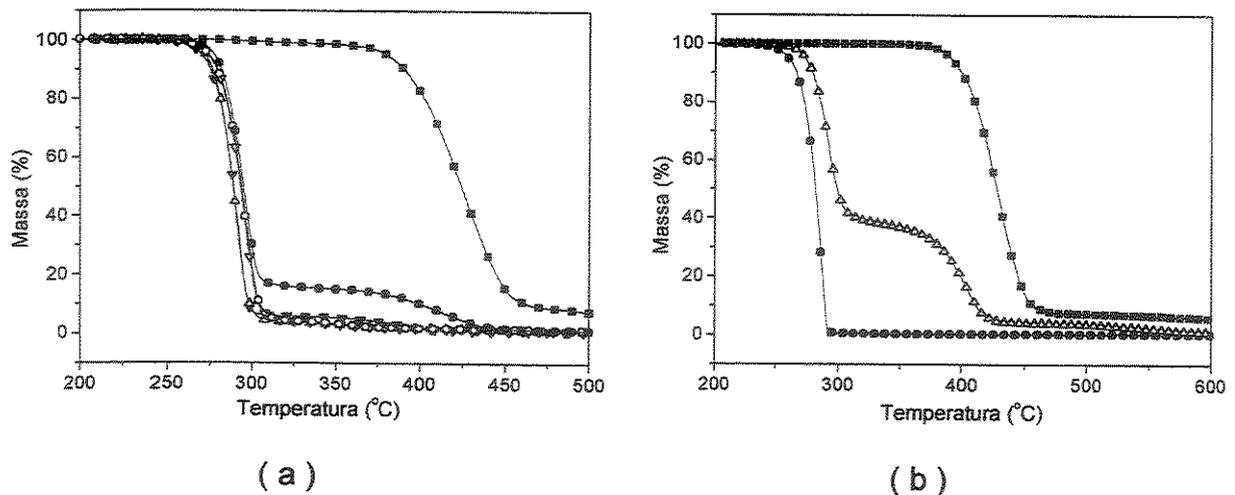


Figura 4.22 – Curvas termogravimétricas. (■) PETG puro; (a) frações insolúveis relativas às blends de PHB/PETG 80/20 contendo catalisador nas concentrações: (●) 0%, (▼) 1%, (Δ) 3%, (▽) 6%, (O) 9%; (b) fração insolúvel extraída da blenda de PHB/PETG 50/50, contendo (Δ) 3% de catalisador e (●) PHB puro. Taxa de aquecimento a 10 °C/min, atmosfera inerte.

Na Tabela 4.7 encontram-se as temperaturas e a porcentagem de massa perdida para as frações insolúveis. Estes dados foram obtidos a partir da Figura 4.22(a).

Tabela 4.7 – Temperaturas e perdas de massa obtidas por análise termogravimétrica, para o PHB e PETG puros, e para as frações extraídas das blends via Soxhlet.

Amostra	T (°C)	Perda (%)	T (°C)	Perda (%)
PETG	—	—	425	90
0% Sn	296	84	411	16
1% Sn	292	94	389	5
3% Sn	291	96	344	4
6% Sn	296	96	352	3
9% Sn	296	96	354	3
3% Sn (50/50) ^(a)	293	62	383	34

(a) blenda PHB/PETG 50/50 contendo 3% de Sn

No Anexo A.4.12 tem-se uma comparação entre o processo de perda de massa entre o PHB puro e a fração insolúvel extraída a partir da blenda de PHB/PETG 80/20

sem catalisador. Observa-se a etapa de perda de massa relativa ao PETG indicando que o mesmo não foi totalmente extraído, uma vez que o PETG está protegido pela matriz insolúvel formada pelo PHB.

Nos Anexos A.4.13 ao A.4.15 encontram-se as curvas da derivada da perda de massa e temperatura em função da temperatura para as frações insolúveis extraídas a partir das blendas reativas de PHB/PETG. No Anexo A.4.14 tem-se especificamente a etapa de perda de massa relativa ao PETG, indicando que parte do PETG não foi extraído.

A análise dos dados apresentados na Tabela 4.7 e na Figura 4.22 releva:

- A etapa de perda de massa do PETG, observada nas frações insolúveis, se deve ao fato de que nem todo o PETG é extraído, uma vez que o mesmo está protegido pela fração insolúvel formada pelo PHB.
- Combinando os dados das Tabelas 4.3 e 4.7, nota-se que os mesmos se complementam; na Tabela 4.3 observa-se um aumento da quantidade da fração solúvel, quando aumenta-se a quantidade de catalisador nas blendas. Portanto, maior é a quantidade de PETG extraído. Na Tabela 4.7 observa-se que a quantidade de PETG observada nas frações insolúveis diminui com o aumento na quantidade do catalisador.
- A temperatura de perda de massa do PHB permanece constante, e a temperatura de perda de massa do PETG diminui com o aumento na quantidade do catalisador.

4. 4. Conclusões

Os resultados obtidos levam à conclusão de que ocorre reações entre o PHB e o PETG, e que a extensão da mesma, para tempos e temperaturas de reação semelhantes, é uma função da concentração do catalisador.

As blendas PHB/PETG 80/20 e 50/50 contendo 3% de catalisador apresentaram o mesmo comportamento embora a razão entre os poliésteres seja diferente.

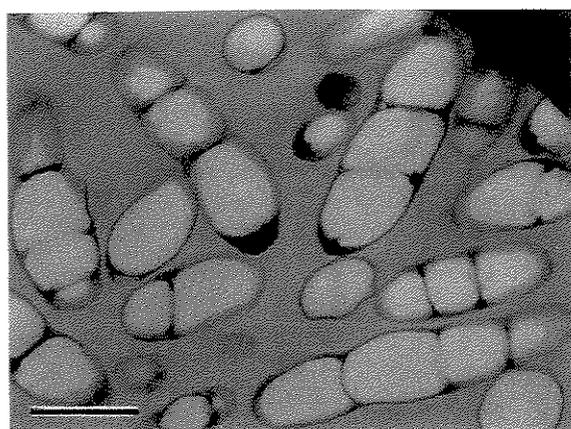
O dibutil óxido de estanho mostrou-se eficiente na promoção das reações de troca entre o PHB e o PETG, e através do processamento no estado fundido foi possível induzir, em um único passo, a reação de um poliéster aromático não biodegradável com um poliéster alifático biodegradável.

4. 5. Referências

1. Paul DR, Barlow JW, Keskkula H - "Polymer Blends" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI (eds.); 2^a ed.; J. Wiley & Sons; New York, vol.12 (1988).
2. Utracki LA - "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology" Hanser Publishers, Inc., New York, (1990).
3. Krause S - "Polymer-Polymer Compatibility", in Polymer Blends, vol.I, Paul DR, Newman S (eds), vol. I, Academic Press, Inc., London, (1978).
4. Barlow JW, Paul DR – Polym. Eng. Sci., 24, 525 (1984).
5. Favis BD - "Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing" in : Polymer Blends, vol. 1, ed. Paul DR and Bucknall CB, John Wiley & Sons, New York (2000).
6. Koning C, Van Duin M, Pagnouille C, Jerome R – Prog. Polym. Sci., 23 (1998) 707-757.
7. Liu NC, Baker WE – Polym. Eng. Sci., 32 (1992) 1695-1702.
8. Aiji A, Utracki LA – Polym. Eng. Sci., 36 (1996) 1574-1585.
9. Xanthos M - Polym. Eng. Sci., 28 (1988) 1392-1400.
10. Di Lorenzo ML, Frigione MJ – Polym. Eng., 17 (1997) 429-459.
11. Liu NC, Baker WE – Polym. Eng. Sci., 11 (1992) 249-262.
12. Tzoganakis C - Adv. Polym. Tech., 9 (1989) 321-330.
13. Xanthos M, Dagli SS - Polym. Eng. Sci., 31(1991) 929-935.
14. Groeninckx G, Sarkissova M, Thomas S - "Chemical Reactions in Blends Based on Condensation Polymers: Transreactions and Molecular and Morphological Characterization" in : Polymer Blends, vol. 1, ed. Paul DR and Bucknall CB, John Wiley & Sons, New York, 2000.
15. Porter RS, Wang LH - Polymer, 33 (1992) 2019-2030.
16. Kotliar AM - J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 16 (1981) 367-395.
17. Kong Y, Hay JN – Polymer, 43 (2002) 1805-1811.
18. Fiorini M, Berti C, Ignatov VN, Toselli M, Pilati F - J. Appl. Polym. Sci., 55 (1995) 1157-1163.

19. Ignatov VN, Carraro C, Tartari V, Pippa R, Scapin M, Pilati F, Berti C, Toselli M, Fiorini M - *Polymer*, 37 (1996) 5883-5887.
20. Ignatov VN, Carraro C, Tartari V, Pippa R, Scapin M, Pilati F, Berti C, Toselli M, Fiorini M - *Polymer*, 38 (1997) 185-200.
21. Ignatov VN, Carraro C, Tartari V, Pippa R, Scapin M, Pilati F, Berti C, Toselli M, Fiorini M - *Polymer*, 38 (1997) 201-205.
22. Kim BO, Woo SI - *Polym. Bull.*, 41 (1998) 707-712.
23. Chen C, Fei B, Peng S, Wu H, Zhuang Y, Chen X, Dong L, Feng Z – *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 40 (2002) 1893-1903.
24. Legros A, Carreau PJ, Favis BD, Michel A – *Polymer*, 35 (1994) 758-764.
25. Lacroix C, Bousmina M, Carreau PJ, Favis BD, Michel A – *Polymer*, 37 (1996) 2939-2947.
26. Müller RJ, Kleeberg I, Deckwer WD - *J. Biotech.*, 86 (2001) 87-95.
27. Müller RJ, Witt U, Rantze E, deckwer WD – *Polym. Degrad. Stab.*, 59 (1998) 203-208.
28. Ki HC, Park OO - *Polymer*, 42 (2001) 1849-1861.
29. Yasukatsu M, Takuya M, Yamaguchi K, Kubota S, Nakayama A, Kawasaki N, Yamamoto N, Aiba S - *J. Polym. Sci.*, 38 (2000) 4478-4489.
30. Kint DPR, Alla A, Deloret E, Campos JL, Munoz-Guerra S - *Polymer*, 44 (2003) 1321-1330.
31. Lim KY, Kim BC, Yoon KJ - *J. Appl. Polym. Sci.*, 88 (2003) 131-138.
32. Tang WM, Murthy NS, Mares F, McDonnell ME, Curran AS - *J. Appl. Polym. Sci.*, 74 (1999) 1858-1867.
33. Saint-Loup R, Jeanmaire T, Robin JJ, Boutevin B – *Polymer*, 44 (2003) 3437-3449.
34. Morrison RT, Boyd RN - “ Derivados Funcionais dos Ácidos Carboxílicos” em: *Química Orgânica*, 6 ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1972.
35. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS - “ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy” in: *Introduction to Spectroscopy*, 2 ed., Saunders College Publishing, Washington, 1996.
36. Kattan M, Dargent E, Ledru J, Grenet J - *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 3405 (2001).
37. Renstad R, Karlsson S, Albertsson A-C, Werner PE, Westdahl M – *Polym. Int.*, 43 (1997) 201-209.

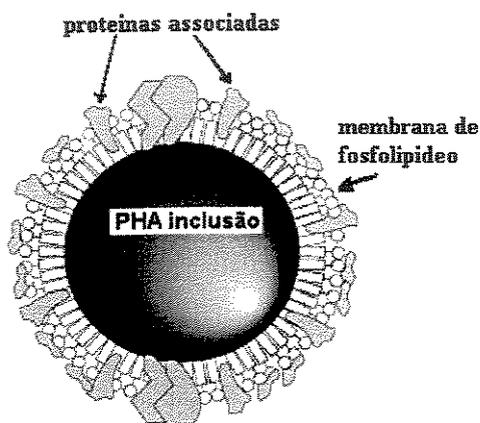
Anexos



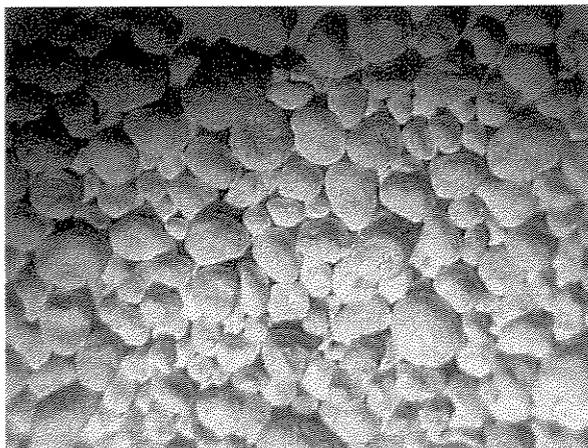
(a)



(b)

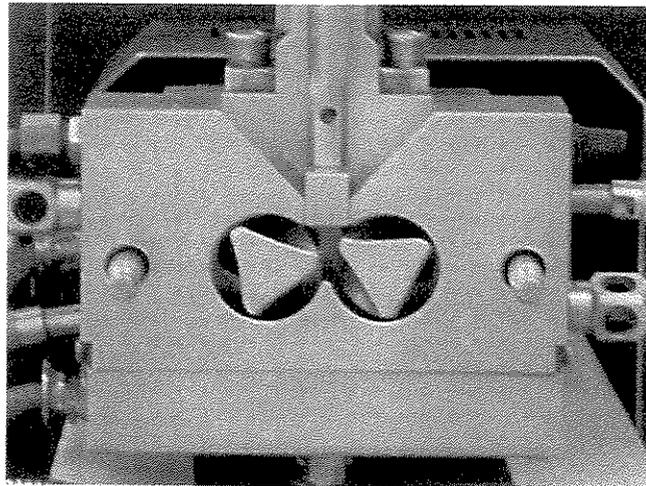


(c)

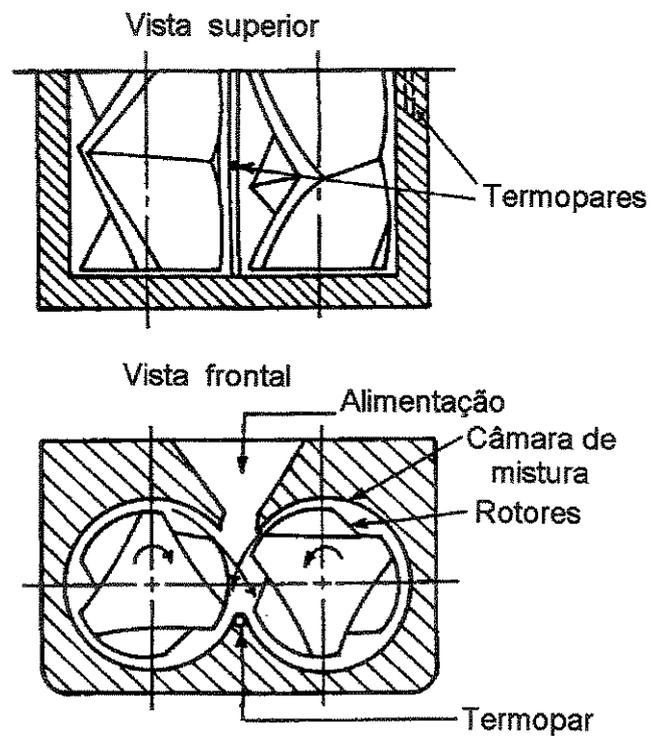


(d)

Anexo A.1.1 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão de células bacterianas (*Ralstonia eutropha*) contendo cerca de 90% em massa seca do copolímero P(HB-co-HV) contendo 5% de HV. A barra corresponde a 0,5 μm . (b) Microscopia eletrônica de varredura contendo cerca de 50% em massa de PHB em células bacterianas (*Ralstonia eutropha*), fratura realizada a $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$. A barra corresponde a 0,5 μm . (c) Modelo para descrever a estrutura *in vivo* de inclusões dos PHA em uma bactéria e sua associação com o citoplasma. (d) Grânulos de PHB extraídos, purificados e aglutinados, como recebido da indústria.

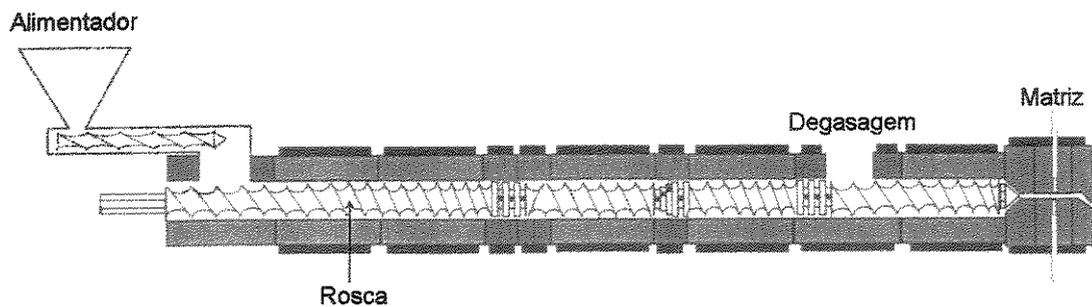


(a)

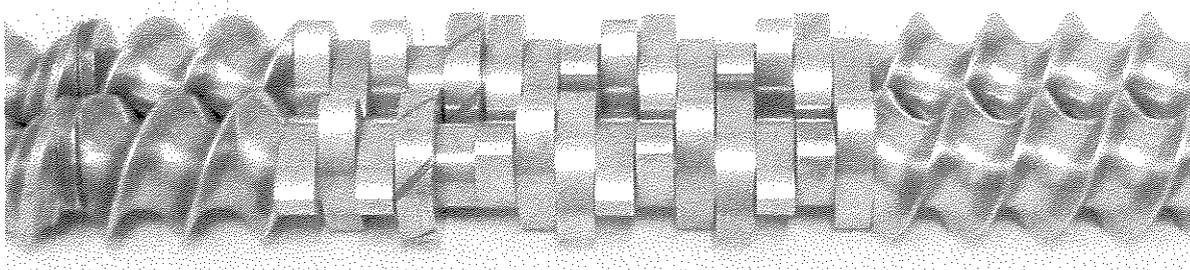


(b)

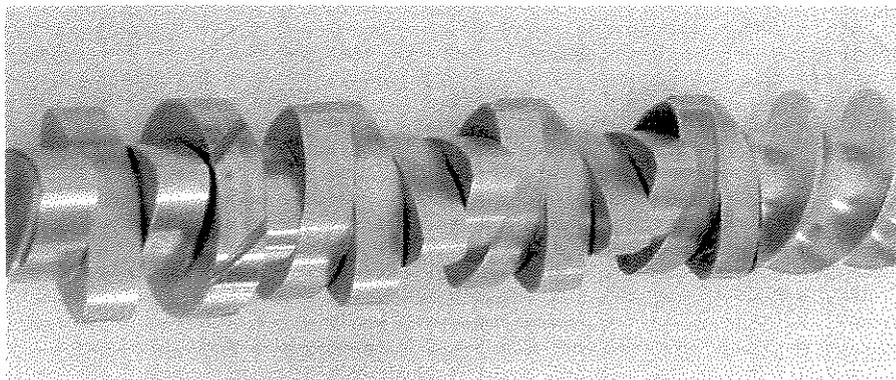
Anexo A. 2. 1 – (a) Foto do equipamento Haake Rheocord 90 com a câmara de mistura Rheomix 600; (b) representação esquemática do Haake.



(a)

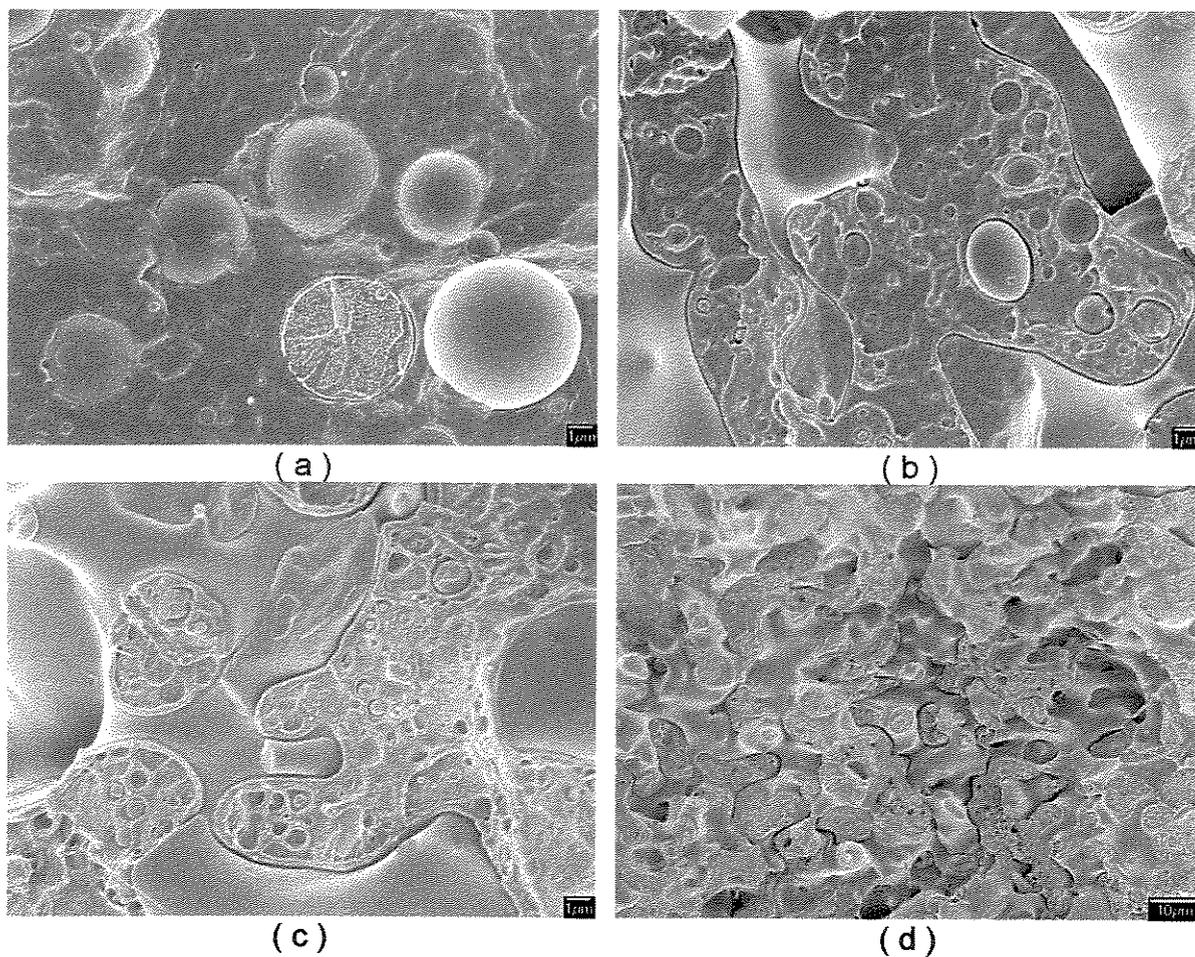


(b)

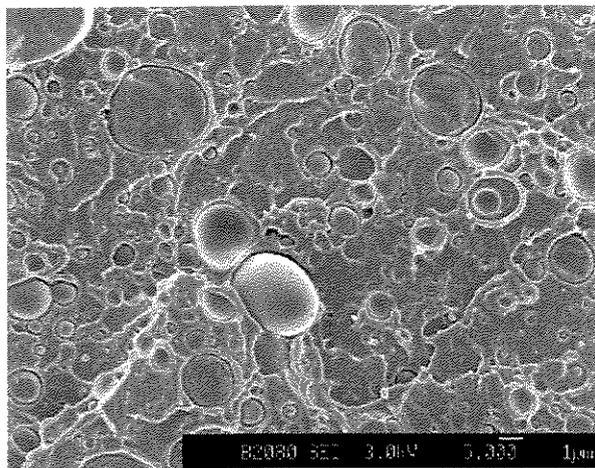


(c)

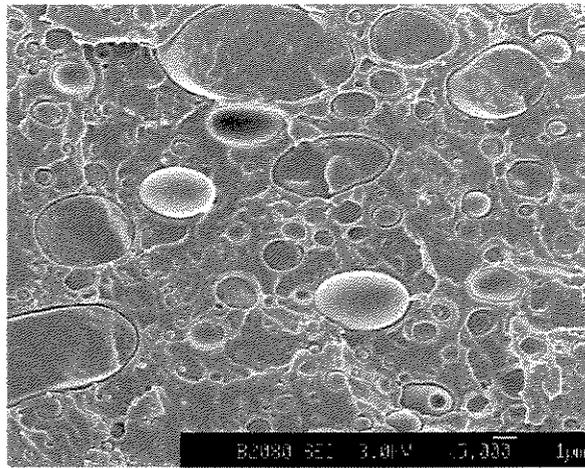
Anexo A. 3. 1 - (a) Representação esquemática de uma extrusora dupla-rosca com vista lateral. (b) Foto das roscas utilizadas na obtenção das blendas de PHB/PETG. (c) Foto de uma das roscas, mostrando a zona de mistura e seus elementos de mistura.



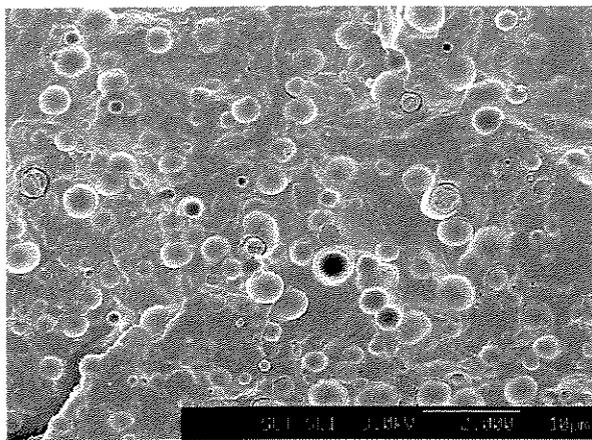
Anexo A.3. 2 - Micrografias das blendas de PHB/PETG obtidas no misturador interno nas composições: (a) 60/40; (b) 50/50; (c) 40/60; (d) 40/60.



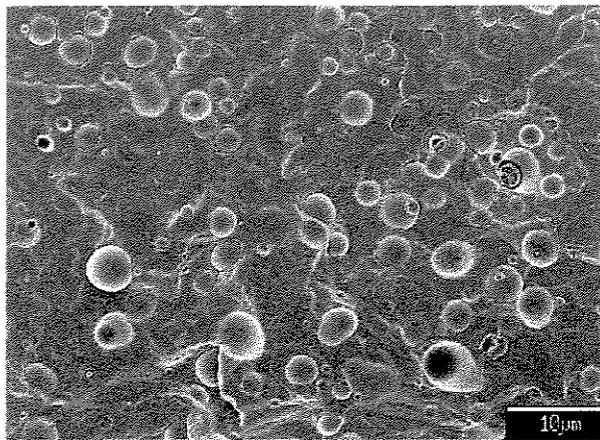
(a)



(b)

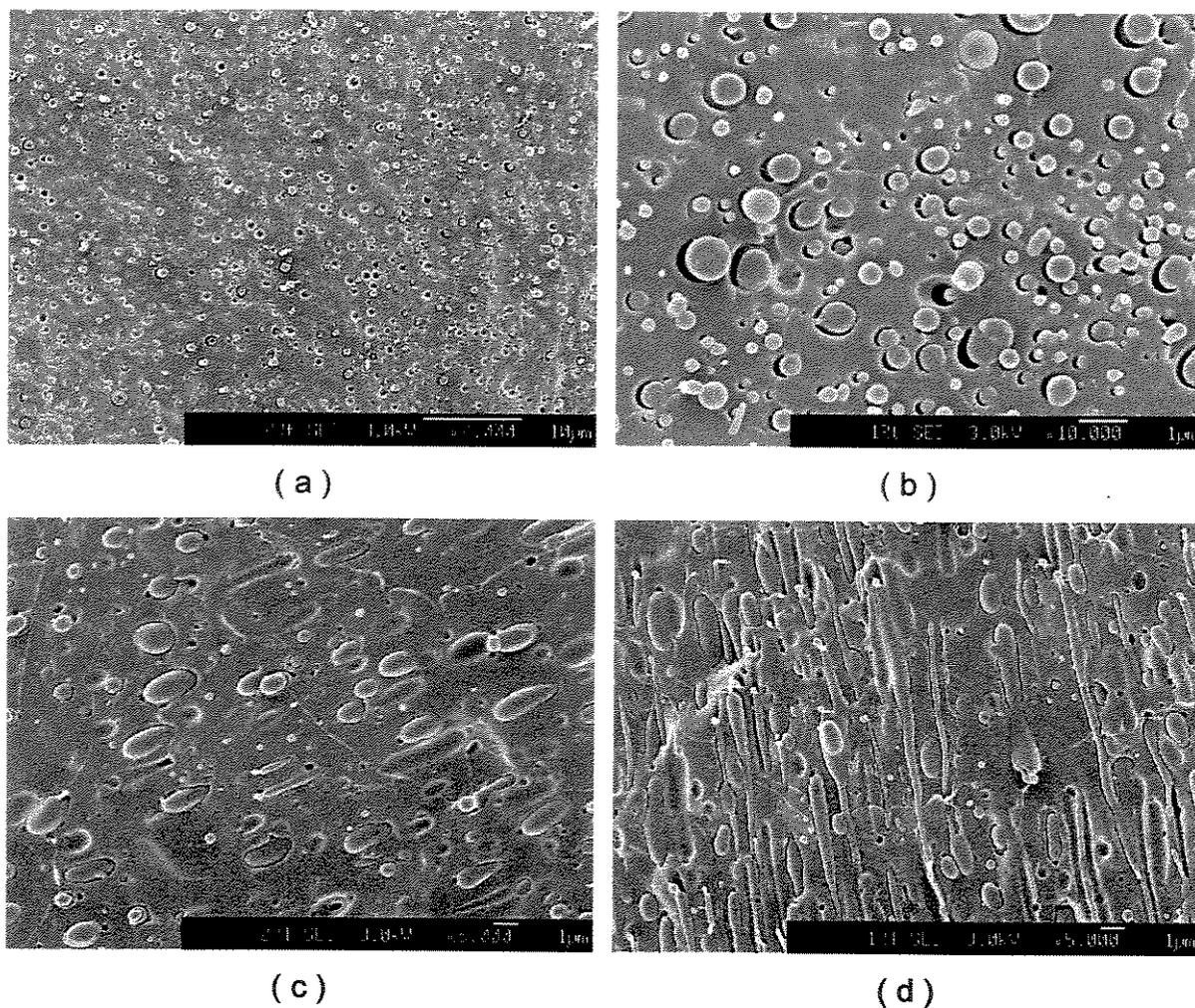


(c)

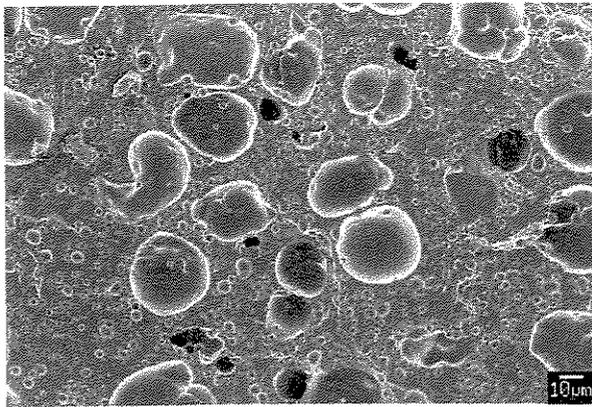


(d)

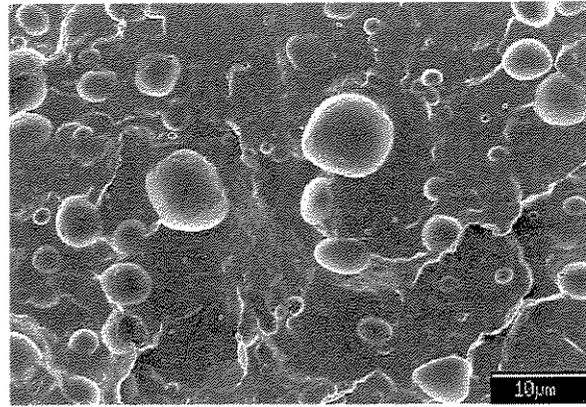
Anexo A.3. 3 - Micrografias das blendas de PHB/PETG obtidas no misturador interno nas composições: (a) 60/40; (b) 50/50; (c, d) 40/60.



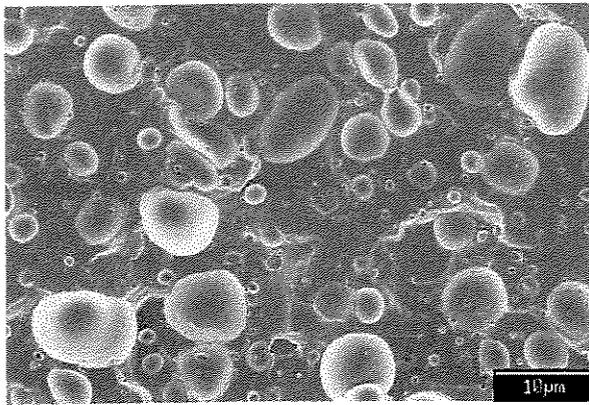
Anexo A. 3. 4 - Micrografias das blendas de PHB/PETG 80/20 obtidas em uma extrusora dupla-rosca: (a, b) corte transversal; (c, d) corte longitudinal. Ver Figura 3.1.



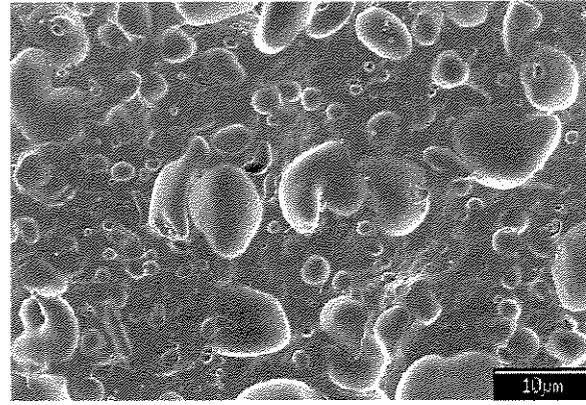
(a)



(b)

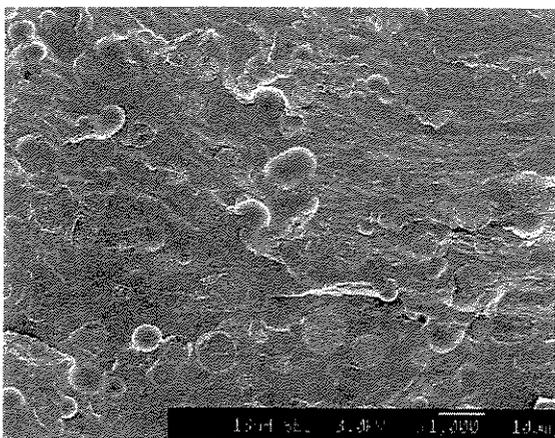


(c)

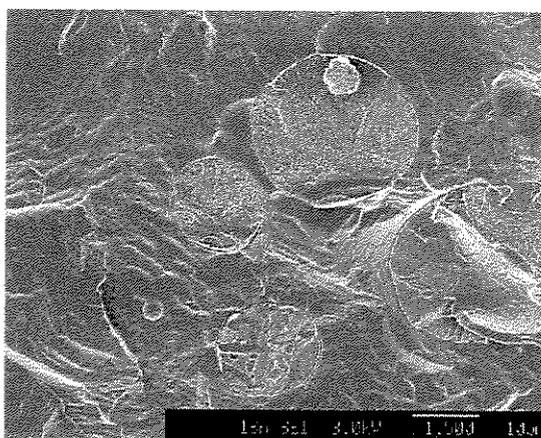


(d)

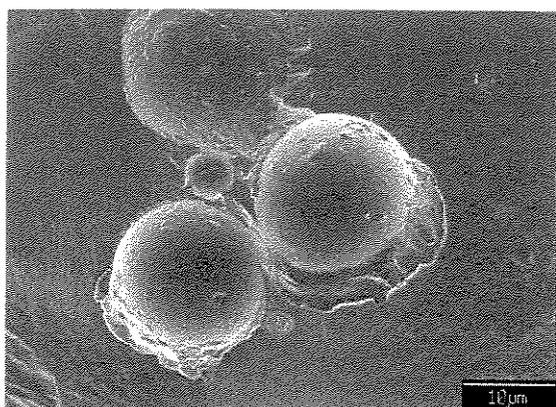
Anexo A. 3. 5 - Micrografias das blendas de PHB/PETG injetadas nas composições: (a) 90/10; (b) 80/20; (c) 70/30; (d) 60/40.



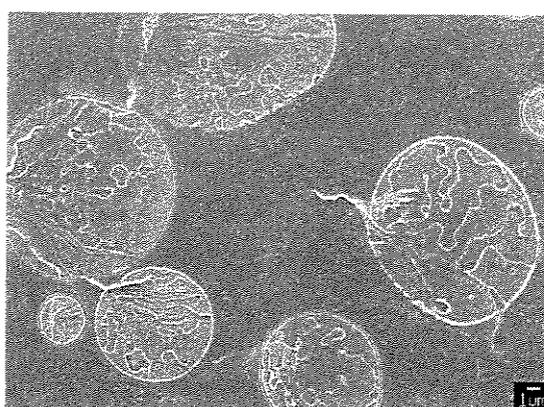
(a)



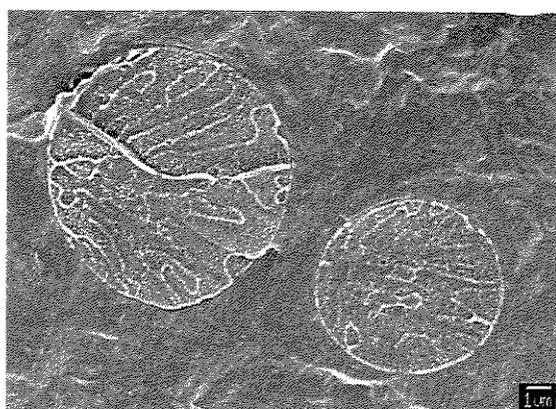
(b)



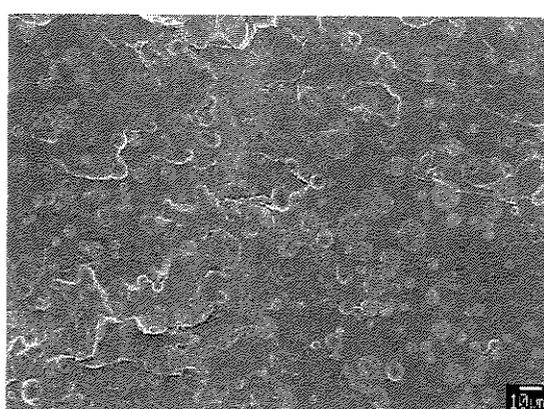
(c)



(d)

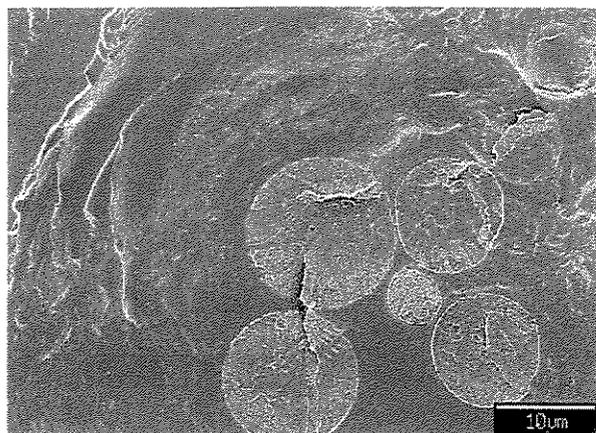


(d)

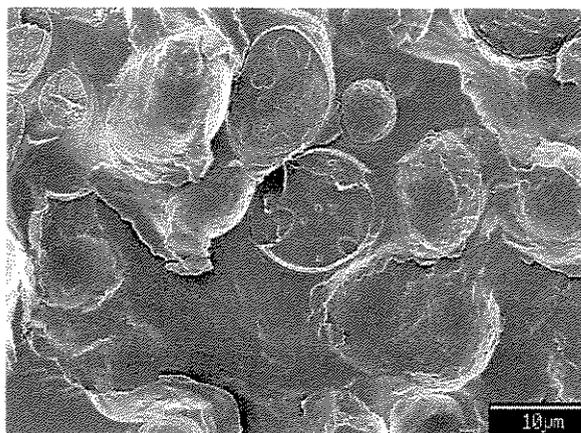


(e)

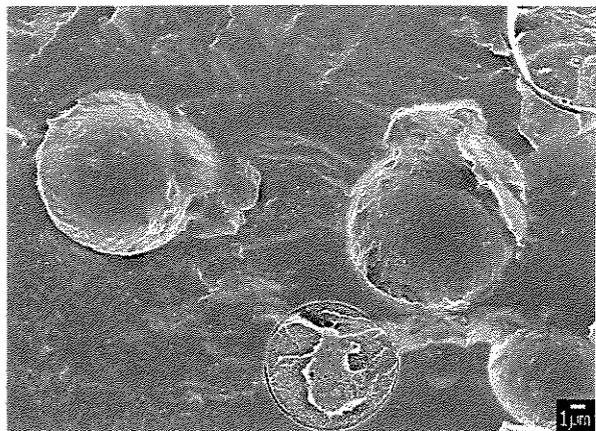
Anexo A. 4. 1 - Micrografias das blendas de PHB/PETG 80/20 obtidas no misturador Haake contendo 1% de dibutil óxido de estanho.



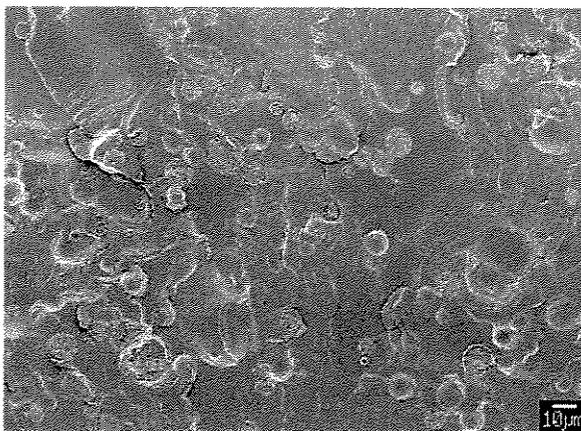
(a)



(b)

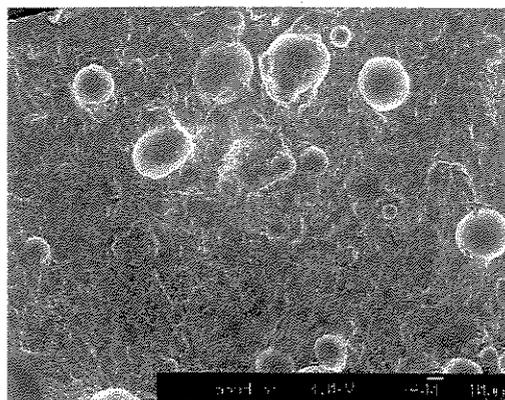


(c)

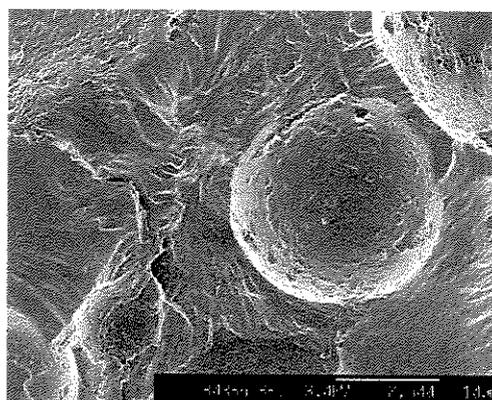


(d)

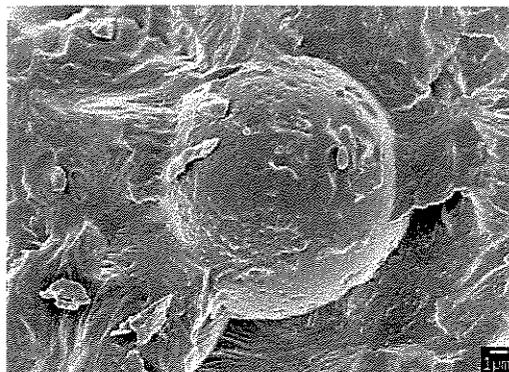
Anexo A. 4. 2 - Micrografias das blendas de PHB/PETG 80/20 obtidas no misturador Haake contendo 3% de dibutil óxido de estanho.



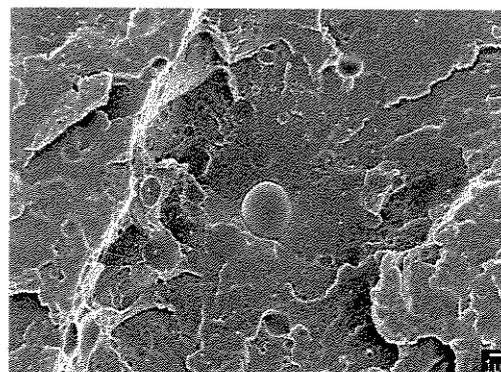
(a)



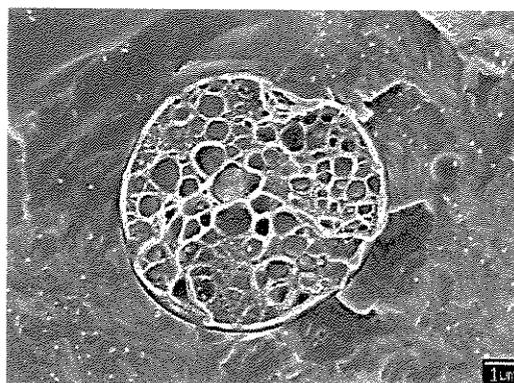
(b)



(c)

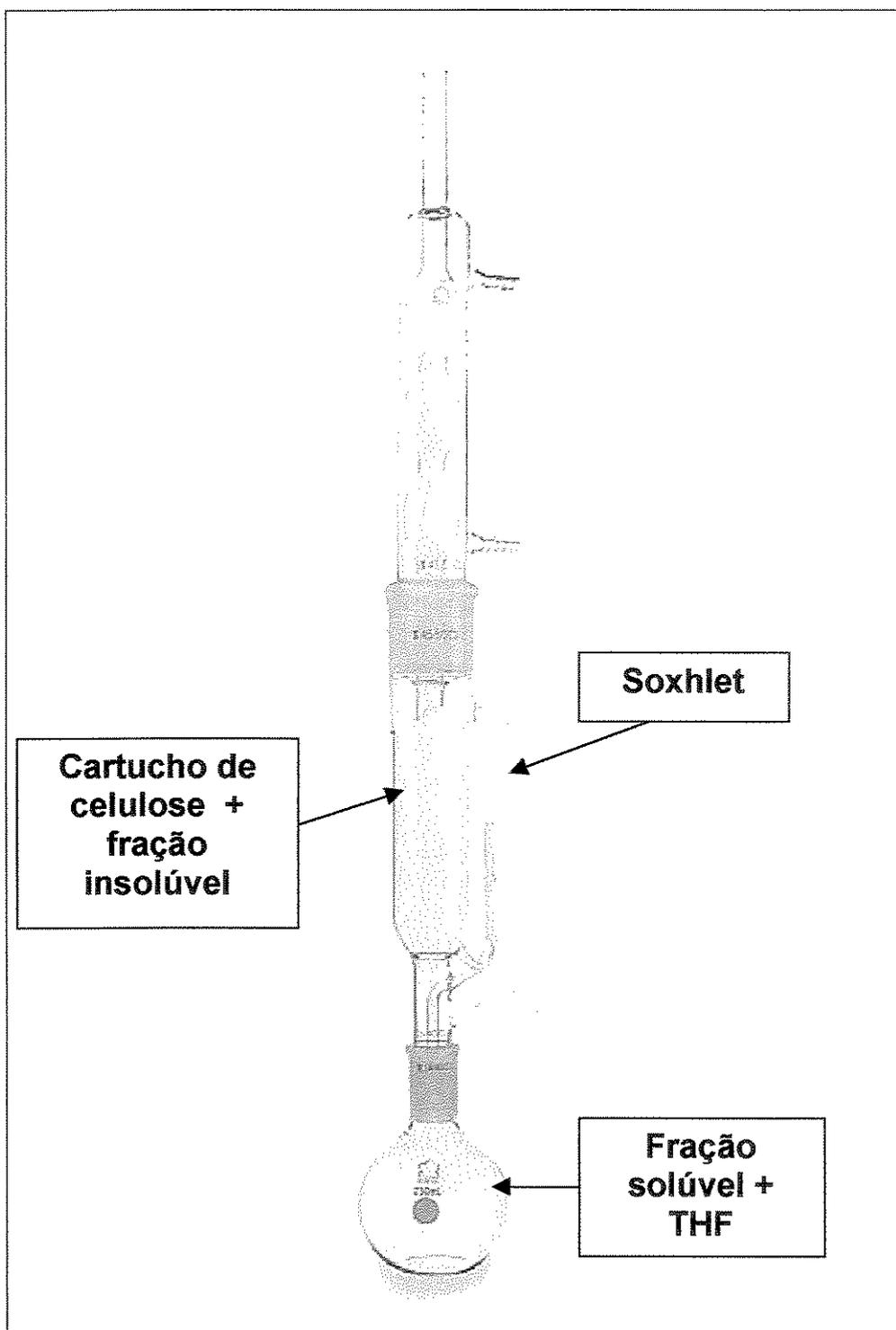


(d)

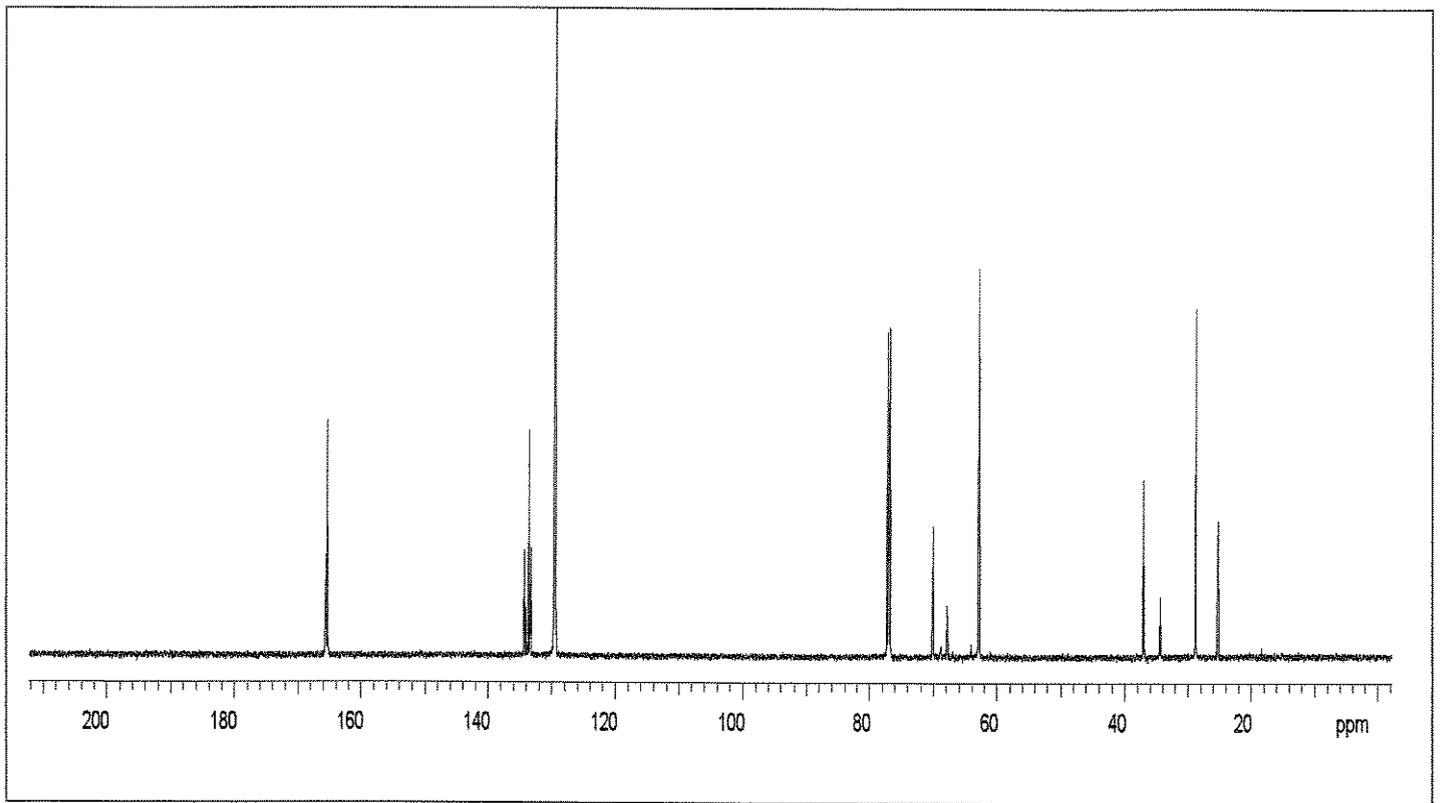


(e)

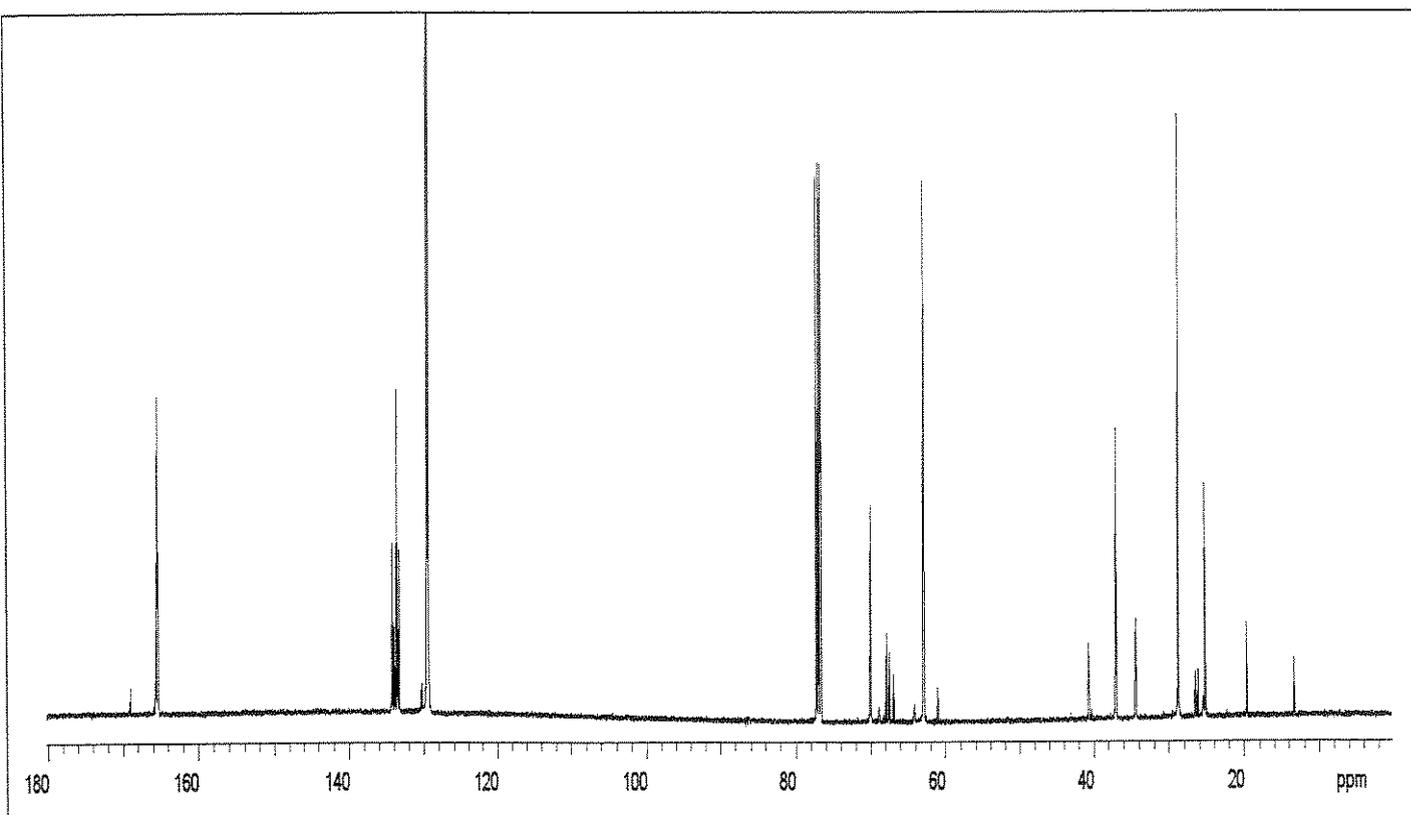
Anexo A. 4. 3 - Micrografias das blendas de PHB/PETG 80/20 obtidas no misturador Haake contendo dibutil óxido de estanho nas concentrações: (a) 6%; (b, c) 9%; (d, e) blendas de PHB/PETG 50/50 contendo 3% de dibutil óxido de estanho.



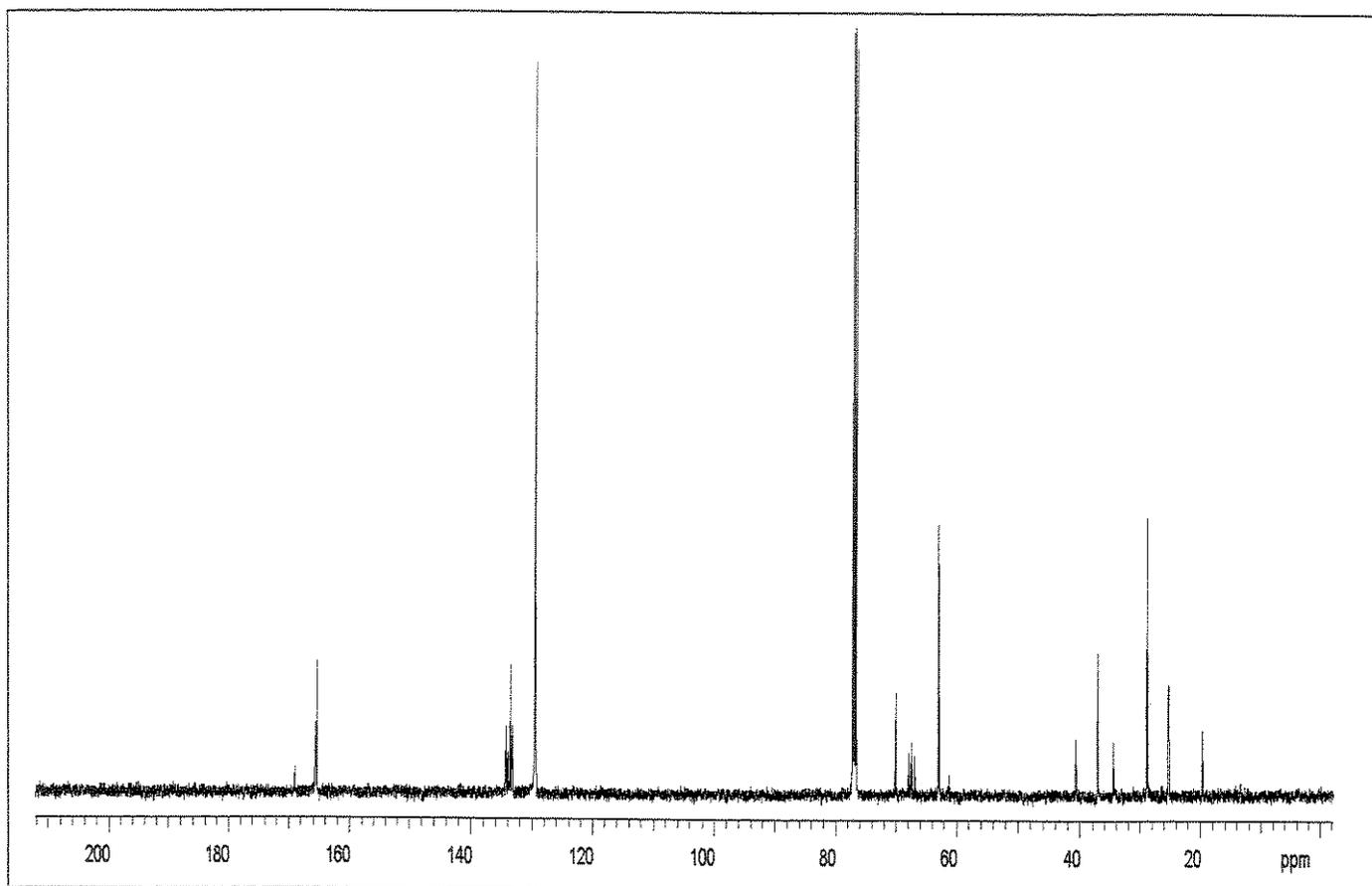
Anexo A. 4. 4 – Soxhlet utilizado na extração das blendas de PHB/PETG contendo catalisador. No balão recolhe-se a fração solúvel. No interior do Soxhlet junto ao cartucho de celulose obtêm-se a fração insolúvel.



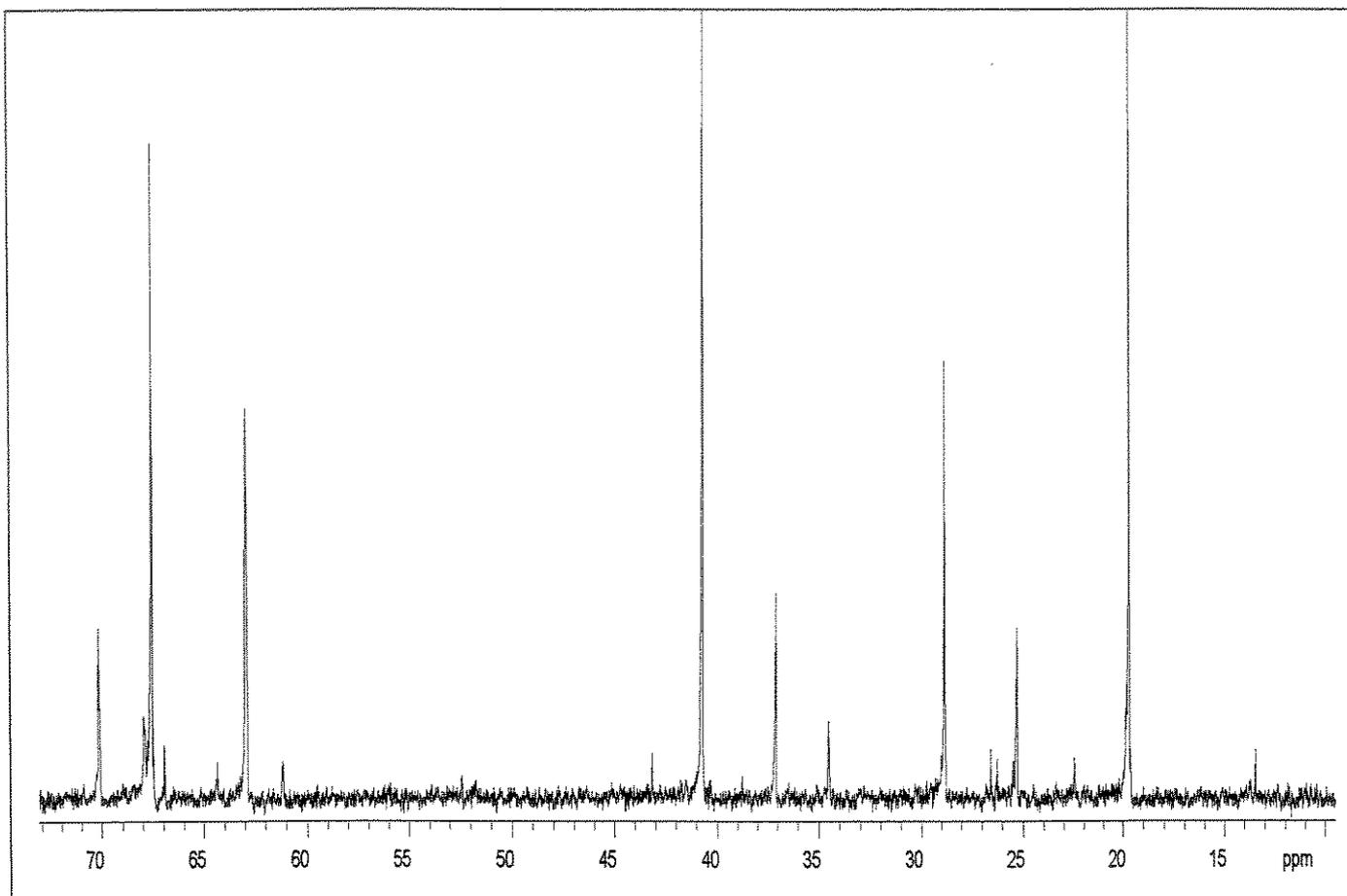
Anexo A. 4. 5 – Espectro de RMN ^{13}C do PETG puro.



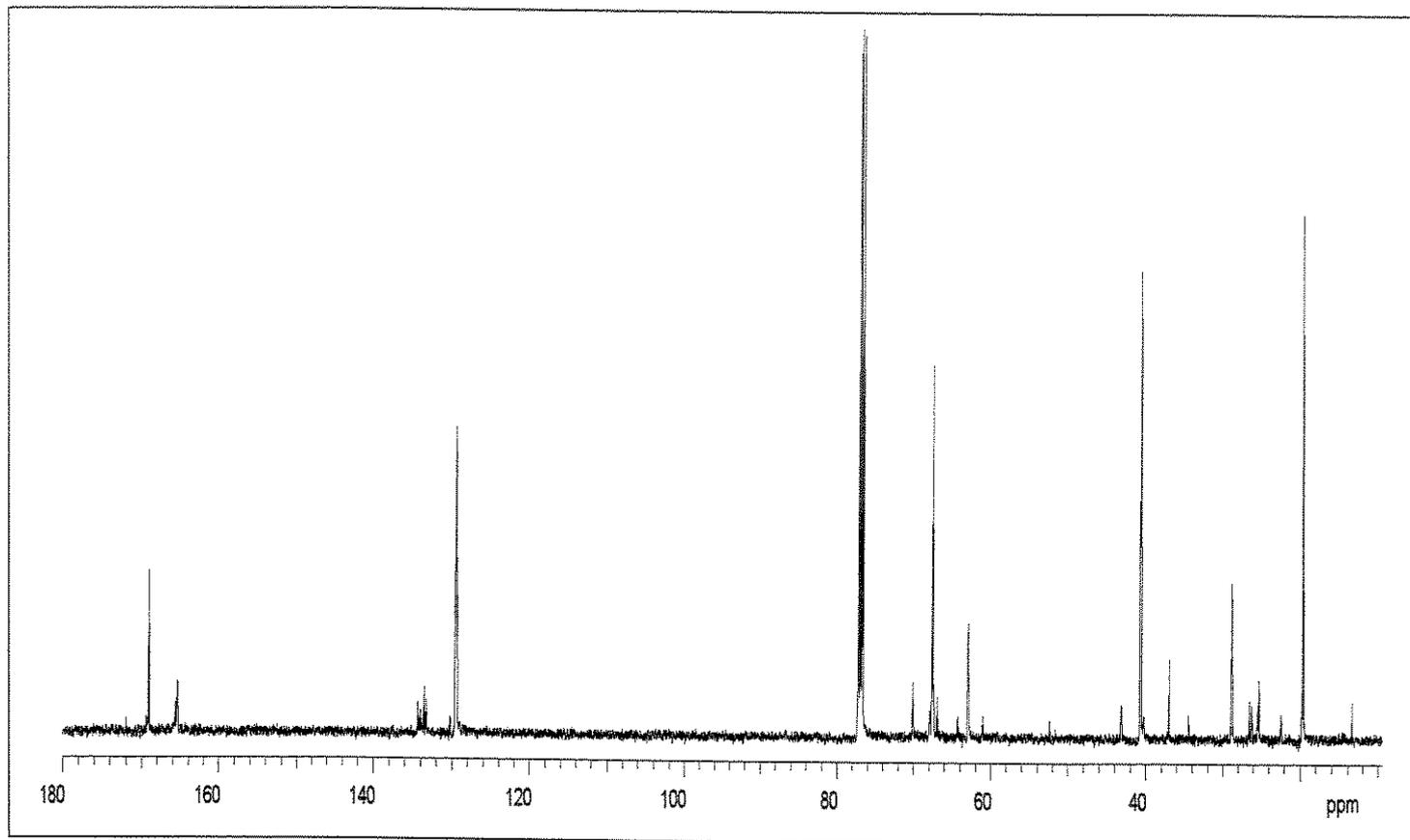
Anexo A. 4. 6 – Espectro de RMN^{13}C da fração solúvel extraída a partir da blenda PHB/PETG 80/20 contendo 1% de catalisador.



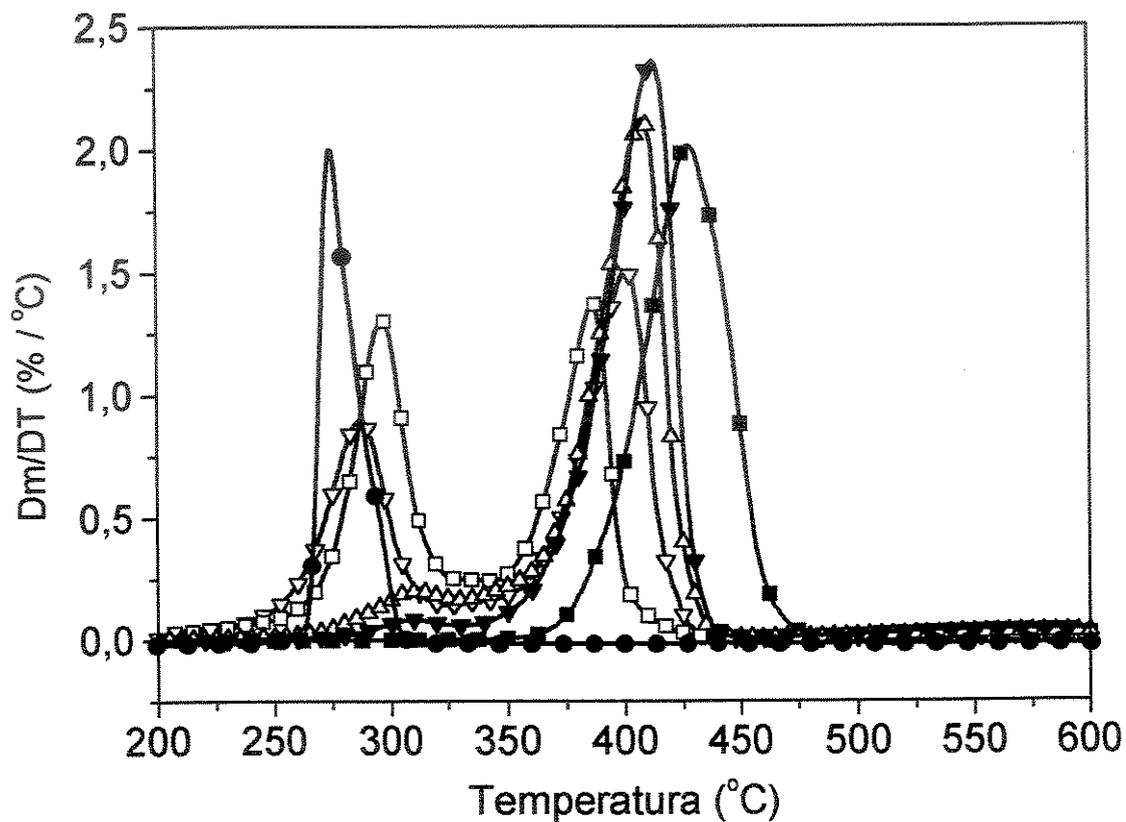
Anexo A. 4. 7 – Espectro de RMN ^{13}C da fração solúvel extraída a partir da blenda PHB/PETG 80/20 contendo 3% de catalisador.



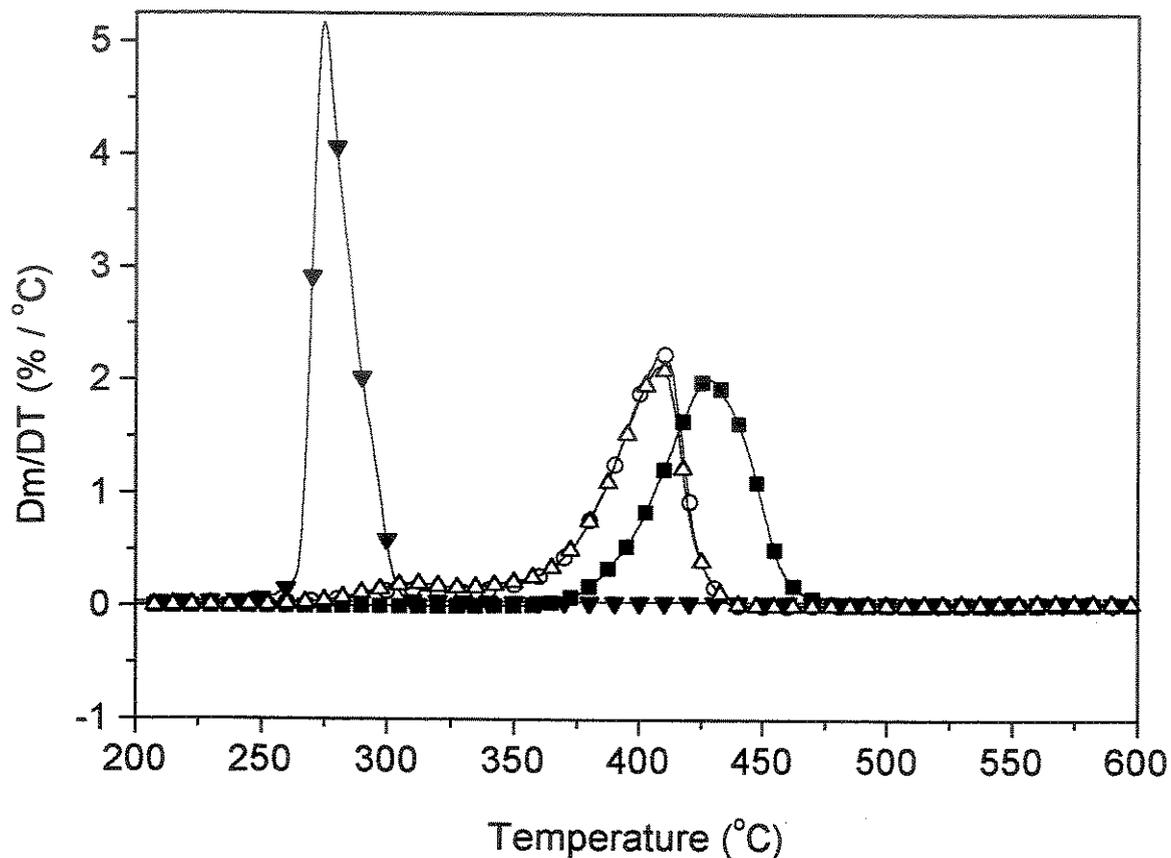
Anexo A. 4. 8 – Espectro de RMN^{13}C da fração solúvel extraída a partir da blenda PHB/PETG 80/20 contendo 6% de catalisador.



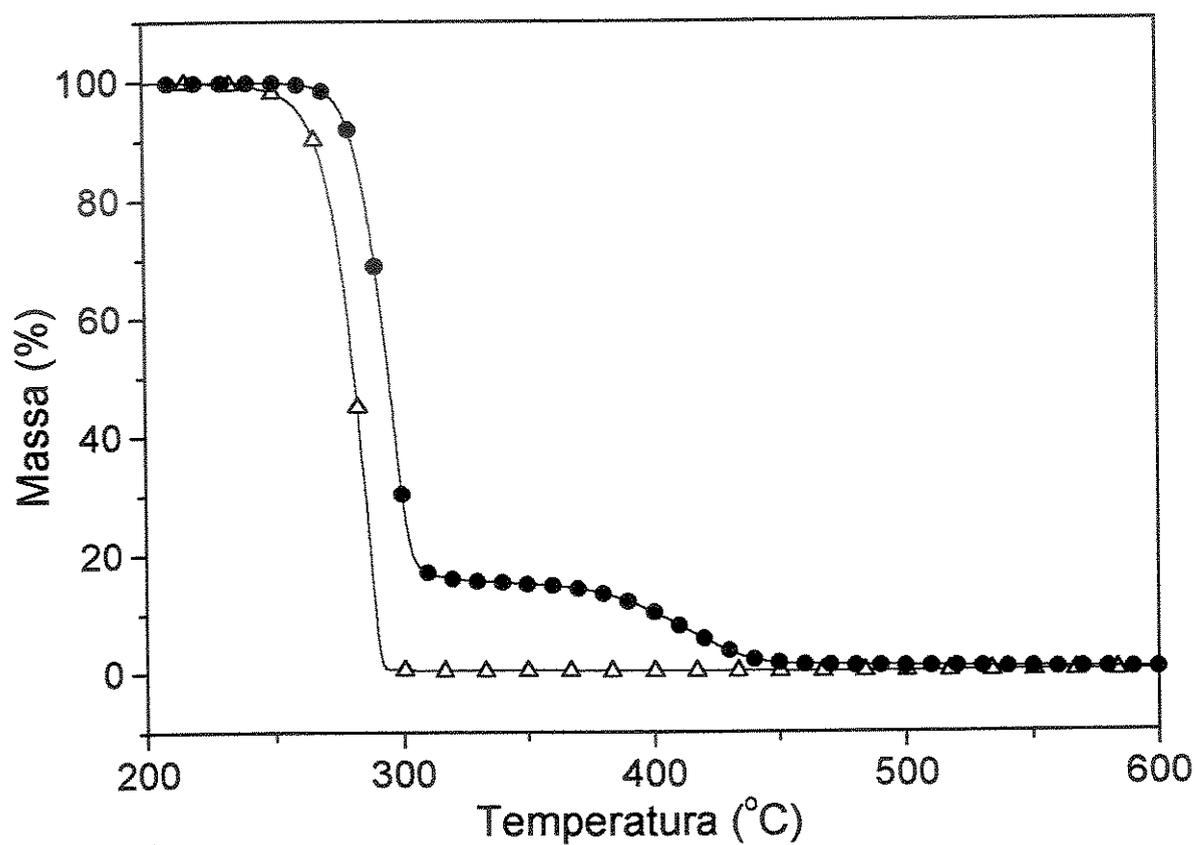
Anexo A. 4. 9 – Espectro de RMN^{13}C da fração solúvel extraída a partir da blenda PHB/PETG 80/20 contendo 9% de catalisador.



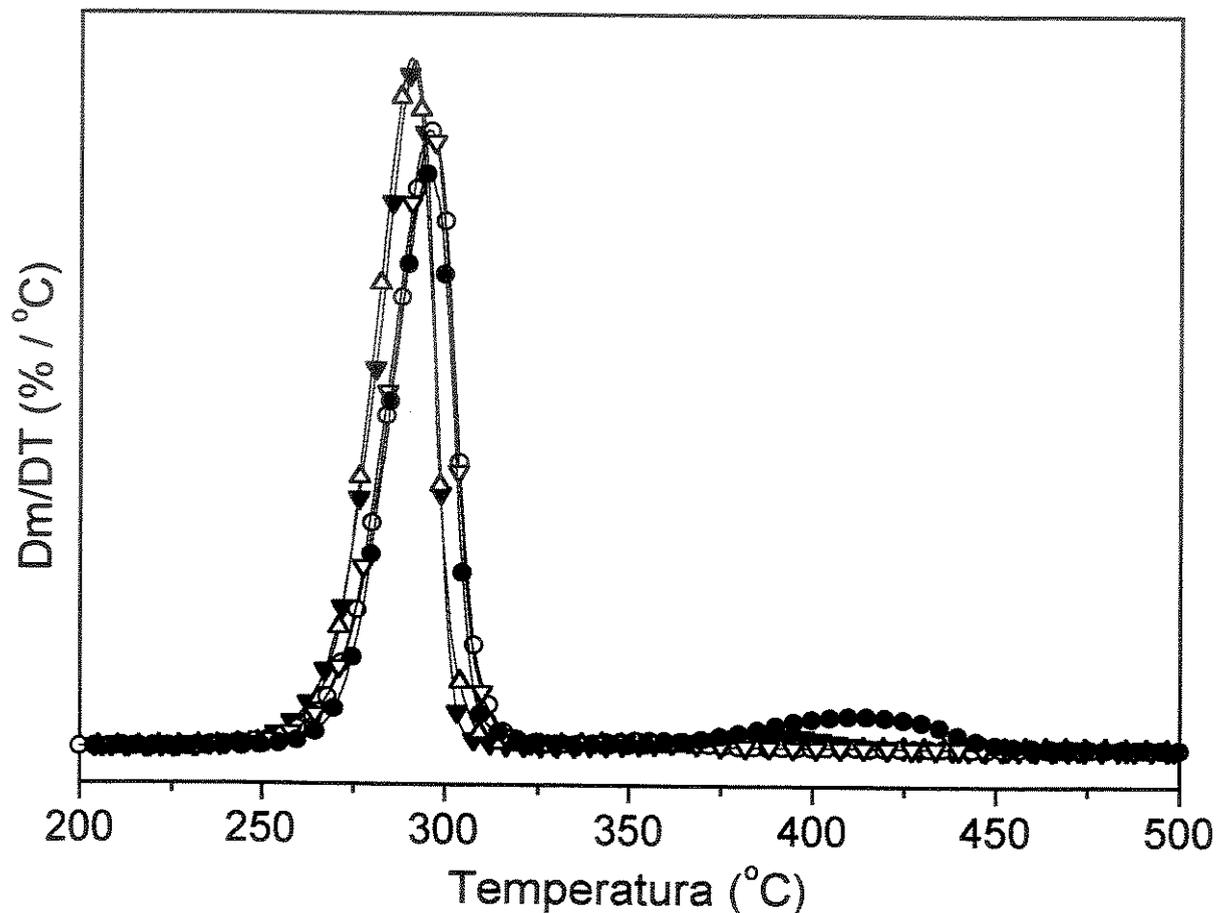
Anexo A. 4. 10 – Curvas termogravimétricas para a derivada da massa pela temperatura em função da temperatura: (■) PETG puro; (●) PHB puro. Frações solúveis extraídas das blendas de PHB/PETG 80/20 contendo catalisador nas concentrações: (▼)1%; (Δ) 3%; (▽) 6%; (○) 9%. Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte.



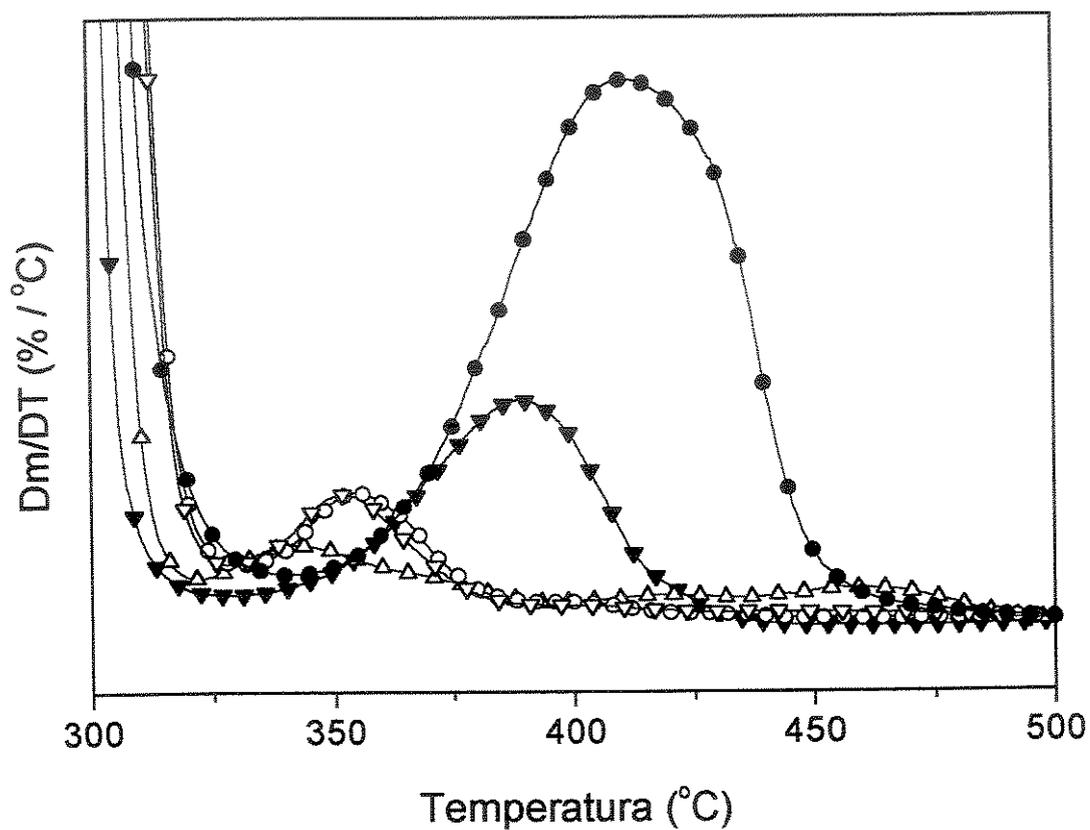
Anexo A. 4. 11 – Curvas termogravimétricas para a derivada da massa pela temperatura em função da temperatura: (■) PETG puro; (▼) PHB puro; Frações solúveis extraídas das blendas de PHB/PETG (Δ) 80/20 e (○) 50/50 contendo 3% de catalisador. Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte.



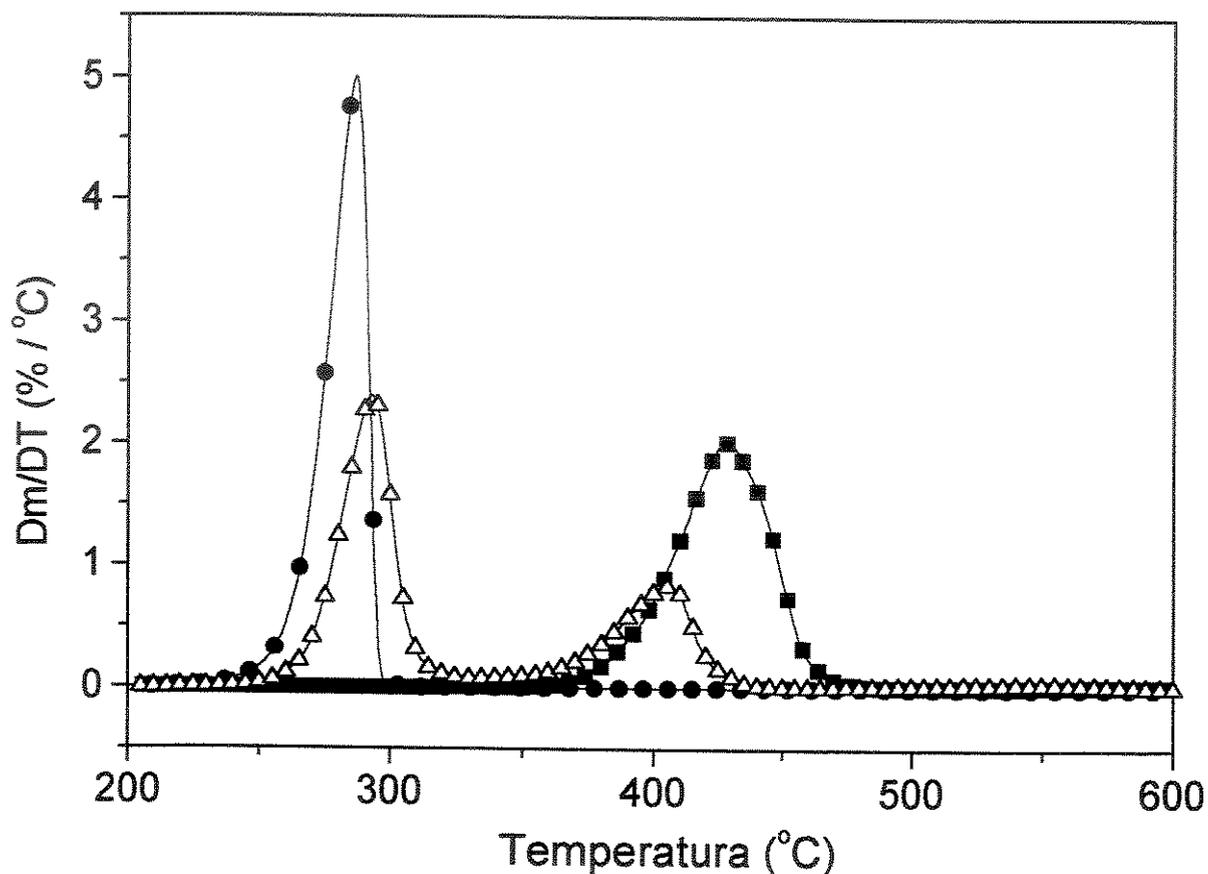
Anexo A. 4. 12 – Curvas termogravimétricas. Comparação entre o PHB puro (Δ) e a fração insolúvel extraída da blenda de PHB/PETG 80/20 (●) sem catalisador. Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte.



Anexo A. 4. 13 – Curvas termogravimétricas para a derivada da massa pela temperatura em função da temperatura. Frações insolúveis extraídas das blendas de PHB/PETG 80/20 contendo catalisador nas concentrações: (●) 0% (▼) 1%; (Δ) 3%; (▽) 6%; (○) 9%. Região relativa a etapa de perda de massa do PETG. Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte.



Anexo A. 4. 14 – Curvas termogravimétricas para a derivada da massa pela temperatura em função da temperatura. Frações insolúveis extraídas das blends de PHB/PETG 80/20 contendo catalisador nas concentrações: (●) 0% (▼) 1%; (Δ) 3%; (▽) 6%; (○) 9%. Região relativa a etapa de perda de massa do PETG. Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte.



Anexo A. 4. 15 – Curvas termogravimétricas para a derivada da massa pela temperatura em função da temperatura. Frações insolúveis extraídas das blendas de PHB/PETG 50/50 contendo (Δ) 3% de catalisador; PHB puro (●) e PETG puro (■). Taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte.