



DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE
POLIHIDROXIBUTIRATO E RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIBRAS DE
CASCA DE COCO

Jeremias de Souza Macedo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Rossana Mara da Silva Moreira
Thiré
Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro
Outubro de 2010

DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE
POLIHIDROXIBUTIRATO E RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIBRAS DE
CASCA DE COCO

Jeremias de Souza Macedo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof.^a Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof.^a Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof.^a Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof.^a Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof. Antônio José Felix de Carvalho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2010

Macedo, Jeremias de Souza

Desenvolvimento de biocompósitos à base de polihidroxibutirato e resíduos do processamento de fibras de casca de coco/Jeremias de Souza Macedo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XXI, 138 p.: il; 29,7 cm.

Orientadoras: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Marysilvia Ferreira da Costa

Tese (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referência Bibliográficas: p. 119-135.

1. Polihidroxibutirato. 2. pó de coco. 3. compósitos biodegradáveis. I. Thiré, Rossana Mara da Silva Moreira et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedicatória

Tempos difíceis sempre nos fazem crescer e valorizar o aconchego do lar. É quando a saudade bate, o coração aperta e as lágrimas começam a rolar. Triste era saber que os dias iam demorar, mas com Deus a nos consolar a esperança brotava com o raiar....Agora que estamos perto temos um novo pensar e juntos temos novos sonhos a consolidar.

Dedico este trabalho a Deus, a toda a minha família e amigos,

Jerê

Agradecimentos

À Deus por me sustentar e permitir que mais uma etapa da minha vida fosse concluída.

À equipe técnica do PEMM.

Ao professor Luís Marcelo, pelo direcionamento da estratégia adotada para a confecção do planejamento fatorial usado neste trabalho.

À professora Verônica Calado, pela atenção e disposição em transmitir o seu valioso conhecimento.

Ao amigo Kioshy pela preciosa ajuda com as medidas de MEV.

Ao amigo João pela constante prontidão em ajudar, além do fornecimento do material didático para confecção desta tese.

Às minhas orientadoras, Rossana e Marysilvia pela paciência, presteza, confiança e amizade construída.

Aos meus amigos, Marília e Marcelo, Geovânio, Carol, Felipe, Tati, Roberta, Tafla e Diogo, por abrirem as portas para mim e para minha esposa, pelos inúmeros socorros prestados, pelos momentos de descontração, sem falar no carinho e torcida mesmo à distância (turma RRR). Sinto-me honrado por ter conseguido amizades tão raras, que com certeza sempre estarão em minhas lembranças.

À turma super-amiga da 5ª IPI pelo acolhimento e orações, principalmente ao Pastor Jorge, Giane, Ataídes, Dª Aluídes e Dª Queila, que se mostraram verdadeiros pais e irmãos para nós, nos confortando e fortalecendo em todas as situações.

À Laurie e Pedro pelas divertidas aulas de inglês, pelos inúmeros dias da “Cuca” e pela confiança depositada em mim e em minha esposa.

À minha Esposa Michelle pelo seu constante companheirismo e dedicação para não me deixar desanimar, além da alegria que tem me proporcionado, simplesmente, por sempre ter estado ao meu lado.

À mamãe Luci, papai Marquinho, meus irmãos Marcelo, Júnior, Márcio, Vovó Dete e Vovô Vivaldo, em fim a toda a minha família pelo carinho, paciência, incentivo e orações.

Ao meu sogro Willians, minha sogra Jucileide, meus cunhados Shyrlen e Márcio, Lane e Pedro, Willians Filho, por terem me recebido tão bem no seio da família e pela constante torcida, durante esta longa caminhada.

A todos, o meu muito obrigado. Amo muito vocês, Jerê.

Quero também agradecer:

Às agências financiadoras CNPq e FAPERJ

À PHB Industrial S/A pela doação da resina

À DILIMP, indústria de fibras do Estado de Sergipe, pela doação do pó de coco

À Clariant pela doação dos aditivos: agente nucleante, compatibilizante e pigmento.

Ao LNDC/PEMM/COPPE pelas medidas de MEV

Ao LADEQ/EQ/UFRJ pelas análises de DSC

Ao PAM/PEQ/COPPE pelas análises de TGA

Ao IMA/UFRJ pela disponibilização da câmara de mistura e extrusora

Ao Departamento de Engenharia Ambiental UNIVILLE pelos ensaios de degradação em solo.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE
POLIHIDROXIBUTIRATO E RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE FIBRAS DE
CASCA DE COCO

Jeremias de Souza Macedo

Outubro/2010

Orientadoras: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste estudo, um polímero biodegradável de origem bacteriana (polihidroxibutirato – PHB) foi utilizado como matriz para o desenvolvimento de um compósito biodegradável, empregando o pó residual do processamento de fibras de coco como carga. Outros aditivos comerciais como plastificante, agente nucleante e compatibilizante também foram usados para modular as propriedades do biocompósito. As misturas foram processadas em extrusora e depois por moldagem à compressão. A técnica de planejamento fatorial foi empregada para analisar o efeito da composição das misturas sobre as propriedades do produto. Verificou-se que o pó de coco pode ser usado como carga de enchimento, visto que se obteve um produto com maior módulo, sem perdas acentuadas na alongação, além de estabilidade térmica semelhante ao PHB plastificado. Além disso, observou-se que o material é suscetível à degradação em solo compostado, em tempos inferiores aos estipulados pela ABNT NBR 15448-2.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF BIOCOMPOSITES BASED ON POLYHYDROBUTYRATE
AND WASTE FROM COCONUT SHELL FIBER PROCESSING

Jeremias de Souza Macedo

October/2010

Advisors: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this study, a bacterial biodegradable polymer, polyhydroxybutyrate (PHB), was used as matrix for the development of a biocomposite using the waste dust generated by the processing of coconut fibers as filler. Other commercial additives such as plasticizer, nucleating and compatibilizing agents were also used to modulate the properties of the biocomposite. The mixtures were processed by extruder and then by compression molding. The technique of factorial design was used to analyze the effect of mixture composition on the properties of the product. It was found that the coir dust can be used as filler, since it was a product with higher modulus, without losses in elongation and thermal stability similar to plasticized. Furthermore, it was observed that the material is susceptible to degradation in soil burial, in a shorter time span than those established by ABNT NBR 15448-2.

Sumário

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabela.....	xv
Lista de abreviações, símbolos e nomenclatura.....	xviii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Envolvimento dos Resíduos Sólidos no Desenvolvimento Sustentável.....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Polihidroxibutirato (PHB): Fontes de Origem, Propriedades e Aplicações.....	6
2.1.1. Aditivação.....	10
2.1.2. Custos de Produção.....	12
2.1.3. Cristalinidade.....	13
2.1.4. Janela de Operação.....	15
2.1.5. Processamento.....	16
2.2. Fibras Vegetais.....	19
2.2.1. Aplicação das Fibras Vegetais como Reforço em Matrizes Poliméricas e suas Implicações.....	25
2.3. Planejamento Fatorial.....	32
Capítulo 3 - Objetivos.....	35
3.1. Objetivo Geral.....	35
3.2. Objetivos Específicos.....	35
Capítulo 4 - Metodologia.....	36
4.1. Materiais.....	36
4.2. Preparação das Misturas e Processamento.....	36
4.2.1. Biocompósitos à base de PHB plastificado/pó de coco.....	36
4.2.2. Biocompósitos à base de PHB plastificado/pó de coco aditivados com agente nucleante, agente compatibilizante e pigmento.....	37
4.3. Planejamento Fatorial (PF).....	39
4.4. Caracterização.....	45
4.4.1. Distribuição de Tamanho de Partícula.....	45
4.4.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	45
4.4.3. Difração de Raios-X.....	45
4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46

4.4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	46
4.4.6. Análise Termogravimétrica.....	46
4.4.7. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	47
4.4.8. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	47
4.4.9. Ensaio de Tração.....	48
4.4.10. Ensaio de Fluência.....	48
4.4.11. Ensaio de Flexão.....	48
4.4.12. Testes de degradação em solo de compostagem.....	48
Capítulo 5 - Resultados e Discussão.....	50
5.1. Estudo Preliminar.....	50
5.2. Avaliação da Cristalização Secundária no PHB.....	51
5.3. Avaliação da Influência Combinada dos Aditivos sobre as Propriedades dos Biocompósitos.....	52
5.3.1. Ensaio de Tração e Análise Estatística.....	52
5.4. Influência Individual dos Aditivos sobre as Propriedades dos Biocompósitos.....	67
5.4.1. Estudo da Funcionalidade Química por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	68
5.4.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	70
5.4.3. Difração de Raios-X (DRX).....	72
5.4.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	75
5.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
5.4.6. Propriedades Mecânicas e a Morfologia das Superfícies de Fratura dos Biocompósitos Ensaados sob Tração, Flexão e Fluência.....	91
5.4.7. Degradação em Solo de Compostagem.....	110
Capítulo 6 - Conclusões.....	116
Capítulo 7 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	118
Capítulo 8 - Referências Bibliográficas.....	119
ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar para os Estudos sobre a Influência Individual dos Aditivos.....	136
ANEXO 2 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear.....	137

Lista de Figuras

Figura 1.1. Ilustrações de novos materiais plásticos, retirado da revista Plástico Moderno On Line (http://www.plastico.com.br/plastico.htm): (a) cadeiras em policarbonato (PC); (b) peça médica com proteção antimicrobiana; (c) Sistema de poliuretano para os carros europeus de 2009; (d) poliamida (PA) para artigos esportivos (e) Lentes de colimação de LEDs em PC; f) Embalagens (www.jarmando.com.br).....	3
Figura 2.1. Micrografia obtida por MET mostrando seções de células microbianas contendo grânulos discretos de PHB (Adaptado de JIANG <i>et al</i> , 2008).....	6
Figura 2.2. Ilustração da fórmula estrutural do PHA.....	7
Figura 2.3. Ilustração das fórmulas estruturais das unidades lignocelulósicas: (a) celulose; (b) Hemiceluloses; (c) Segmento de uma estrutura de lignina (FENGEL E WENEGER, 1984).....	20
Figura 2.4. Curvas de TGA do pó de coco <i>in natura</i> (—)/DTG (---), (Adaptado de MACEDO, 2005).....	24
Figura 4.1. Microscopia eletrônica de varredura para o pó de coco virgem.....	37
Figura 4.2. Distribuição de tamanho de partícula do pó de coco moído.....	38
Figura 4.3. Ilustração da região de estudos dos planejamentos fatoriais a com, (a) 2 níveis e (b) 3 níveis.....	40
Figura 5.1. Imagens de MEV da superfície de fratura mecânica do biocompósito PHB plastificado/pó de coco 80:20.....	50
Figura 5.2. Grau de cristalinidade (X_c) em função do tempo de vida do PHB plastificado e de alguns biocompósitos preparados de acordo com as proporções definidas no planejamento fatorial 2^4 (BC_2, BC_7, BC_8, BC_9 e BC_15). Amostras acondicionadas em dessecador sob umidade de 29-33% e temperatura de 21-22°C.....	51
Figura 5.3. Gráfico de probabilidade, probabilidade versus resíduos, para a verificação da normalidade dos dados experimentais.....	53
Figura 5.4. Curvas valores previstos versus valores observados para (a) modelo desconsiderando a curvatura e (b) modelo considerando a curvatura.....	56
Figura 5.5. Superfície resposta gerada para os fatores pó de coco e compatibilizante, fixando-se o plastificante no nível superior, para o plano 2^4	58

Figura 5.6. Fotografias das superfícies de fratura mecânica dos biocompósitos contendo: BC_1 com 1 % de pó de coco e (b) BC_2 com 9 % de pó de coco.....	60
Figura 5.7. Gráficos de interação entre o pó de coco, plastificante e agente compatibilizante.....	60
Figura 5.8. Superfície resposta gerada para os fatores pó de coco e compatibilizante, para o plano 3 ²	63
Figura 5.9. Espectros de FTIR, (a) PHB virgem; (b) PHB plastificado; (c) pó de coco; (d) agente nucleante; (e) agente compatibilizante; (f) pigmento.....	68
Figura 5.10. Espectros de FTIR, (a) PHB plastificado; (b) BC_7; (c) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	70
Figura 5.11. Difractogramas de raios-X para o PHB plastificado, BC_7 e o BC_7PI, Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	73
Figura 5.12. Cristalinidade obtida a partir dos difratogramas de raios-X, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g)BC_3; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	74
Figura 5.13. Curvas de DSC atribuídas ao segundo estágio de aquecimento: (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) BC_3; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	76
Figura 5.14. Imagens de Microscopia Óptica de Luz Polarizada obtidas em 40°C, para as amostras sob resfriamento a partir do fundido, (a) PHB plastificado; (b) PHB_PC.AN.AC (BC_3); (c) PHB_PC.AN.AC.PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	81
Figura 5.15. Curvas de TGA/DTG para o PHB plastificado.....	82
Figura 5.16. Curvas de TGA/DTG para o pó de coco.....	83
Figura 5.17. Curvas de TGA/DTG para o agente nucleante.....	84
Figura 5.18. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para o pigmento e o agente compatibilizante.....	85
Figura 5.19. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para: PHB Plastificado PHB_AN; PHB_AC; PHB_AN.AC; PHB_PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	86
Figura 5.20. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para: PHB Plastificado; PHB_PC.AN; PHB_PC.AC; PHB_PC.AN.AC; PHB_ PC.AN.AC PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	88

Figura 5.21. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para: PHB Plastificado; BC_7; BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	90
Figura 5.22. Curva tensão-elongação (a) BC_7, comportamento representativo dos sistemas em estudo; (b) Ilustração do comportamento genérico dos polímeros semicristalinos suscetíveis a empescoçamento durante o ensaio de tração (Adaptado de CALLISTER, 2007). Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	93
Figura 5.23. Elongação e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	94
Figura 5.24. Módulo de elasticidade e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	96
Figura 5.25. Tensão máxima e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	97
Figura 5.26. Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas sob tração, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PI; (f) PHB_PC.AN; (g) BC_7. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	99
Figura 5.27. <i>Compliance</i> em função do tempo para o PHB plastificado, BC_7 e BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	101
Figura 5.28. <i>Compliance</i> em função do tempo para o PHB plastificado, PHB_AN, PHB_AC, PHB_AN.AC, PHB_PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	103
Figura 5.29. <i>Compliance</i> em função do tempo: (a) PHB plastificado; (b) PHB_PC.AN; (c) PHB_PC.AC; (d) PHB.PC.AN.AC (BC_3). Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	104
Figura 5.30. Curva Tensão-elongação para o BC_7 ensaiado sob flexão, comportamento representativo de todos os sistemas estudados. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	104
Figura 5.31. Elongação sob flexão e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f)	

PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	106
Figura 5.32. Resistência à flexão e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	107
Figura 5.33. Módulo de flexão e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_ PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	108
Figura 5.34. Imagem de MEV obtida para a superfície de fratura do PHB_AN.AC, ensaiado sob flexão. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	109
Figura 5.35. Imagem de MEV obtida para a superfície de fratura, ensaiado sob flexão, (a) PHB_PC.AN.AC; (b) PHB_PC.AN.AC.PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	109
Figura 5.36. Fotografias do PHB plastificado, BC_7 e BC_7PI, antes da degradação. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	110

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Principais tipos de processo de moldagem e seus respectivos parâmetros de ajuste.....	16
Tabela 2.2. Propriedades mecânicas de fibras lignocelulósicas do Brasil e de outros países (Adaptado de SATYANARAYANA <i>et al</i> , 2007).....	22
Tabela 4.1. Níveis dos fatores estudados por meio dos planejamentos Fatoriais 2^4 e 3^2 . Fatores: Pó de coco (PC), plastificante (PL), agente nucleante (NA) e agente compatibilizante (AC).....	41
Tabela 4.2. Planejamento $2^4 + 3$ pc, mostrando os fatores envolvidos no processo de obtenção dos compósitos à base de PHB/pó de coco e os seus respectivos níveis codificados e decodificados, em destaque nos parênteses.....	41
Tabela 4.3. Planejamento $3^2 + 1$ pc, mostrando os fatores envolvidos no processo de obtenção dos compósitos à base de PHB/pó de coco e os seus respectivos níveis codificados e decodificados, em destaque nos parênteses.....	42
Tabela 5.1. Resultados dos testes de tração para os biocompósitos PHB/pó de coco preparados a partir das diferentes combinações do planejamento fatorial $2^4 + 3$ pontos centrais (pc).....	54
Tabela 5.2. Coeficientes de regressão do modelo completo, efeitos, valores p, e o coeficiente de determinação R^2 , coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} , para o plano $2^4 + 3$ pontos centrais. Variável resposta alongação.....	55
Tabela 5.3. Coeficientes de regressão do modelo reduzido, efeitos, valores p, o coeficiente de determinação R^2 e o coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} . Variável resposta alongação.....	57
Tabela 5.4. Análise de variância para o modelo reduzido, correspondente aos dados do planejamento $2^4 + 3$ pc. Variável resposta alongação.....	57
Tabela 5.5. Resultados dos testes de tração para os biocompósitos PHB/pó de coco preparados a partir das diferentes combinações do planejamento fatorial $3^2 + 1$ réplica no ponto central (pc).....	62
Tabela 5.6. Coeficientes de regressão, efeitos, valores p, o coeficiente de determinação R^2 e o coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} , relacionados ao planejamento $3^2 + 1$ pc. Variável resposta alongação.....	62

Tabela 5.7. Análise de variância para os dados do planejamento $3^2 + 1pc$. Variável resposta alongação.....	63
Tabela 5.8. Resultados dos testes F e t para as réplicas do ponto central relacionados com a variável resposta alongação, para o plano $2^4 + 3pc$. $\alpha = 0,05$	64
Tabela 5.9. Testes F e t para as réplicas do ponto central relacionados com a variável resposta alongação, para o plano $3^2 + 1pc$. $\alpha = 0,05$	65
Tabela 5.10. Testes F e t para avaliação do efeito de batelada no processo de prensagem em função da variável resposta alongação, para o plano $2^4 + 3pc$. $\alpha = 0,05$	66
Tabela 5.11. Testes F e t para avaliação do efeito de batelada no processo de prensagem em função da variável resposta alongação, para o plano $3^2 + 1pc$. $\alpha = 0,05$	66
Tabela 5.12. Composição das amostras em relação ao teor de aditivos, pó de coco (PC), plastificante (PL), agente nucleante (AN), agente compatibilizante (AC) e pigmento (PI).....	67
Tabela 5.13. Tempos de relaxação (T_{1H}) do PHB virgem, PHB plastificado e dos biocompósitos de PHB com pó de coco. Os valores entre parênteses correspondem à contribuição percentual de cada domínio sobre o tempo global de relaxação. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	71
Tabela 5.14. Cristalinidade em função das diferentes combinações de aditivos na matriz de PHB. Os valores entre parênteses correspondem aos coeficientes de variação. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	74
Tabela 5.15. Propriedades térmicas atribuídas ao segundo estágio de aquecimento das medidas de DSC, para o PHB plastificado, PHB plastificado acrescidos de aditivos e os biocompósitos BC_7 e BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	77
Tabela 5.16. Propriedades térmicas atribuídas ao primeiro estágio de resfriamento das medidas de DSC, para o PHB plastificado, PHB plastificado acrescidos de aditivos e os biocompósitos BC_7 e BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	78
Tabela 5.17. Temperatura onset do processo de degradação (T_{onset}) e temperatura de máxima razão de perda de massa (T_{max}) em quatro diferentes mecanismos de degradação in observados no pó de coco (PC), agente nucleante (AN), agente compatibilizante (AC), pigmento (PI), PHB plastificado e seus biocompósitos com o pó de coco. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	91

Tabela 5.18. Propriedades de tração para o PHB plastificado combinado com os diferentes aditivos. Os coeficientes de variação foram dispostos entre parênteses. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	92
Tabela 5.19. Propriedades de flexão para o PHB plastificado combinado com os diferentes aditivos. Os coeficientes de variação foram dispostos entre parênteses. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	105
Tabela 5.20. Fotografias do PHB plastificado e dos biocompósitos com pó de coco, envelhecidos em solo compostado. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	111
Tabela 5.21. Perdas de massa e massa residual do PHB plastificado e dos biocompósitos com pó de coco após degradação em solo compostado. Os coeficientes de variação estão dispostos entre parênteses. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	112
Tabela 5.22. Massas iniciais para os corpos de prova PHB plastificado e os biocompósitos com pó de coco, usados para a degradação em solo compostado. Os coeficientes de variação estão dispostos entre parênteses. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	113
Tabela 5.23. Propriedades térmicas atribuídas ao segundo estágio de aquecimento das medidas de DSC, para o PHB plastificado biocompósitos com pó de coco após degradação em solo compostado. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	114
Tabela 5.24. Cristalinidade para o PHB plastificado e os biocompósitos com pó de coco, após degradação em solo compostado. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.....	115

Lista de Abreviações, Símbolos e Nomenclatura

ABNT- associação brasileira de normas técnicas

AC- compatibilizante

AM- anidrido maléico

AN- agente nucleante

ANOVA- análise de variância

ATBC- citrato de acetil tributílica

BC_1 - biocompósito referente a composição 1 do planejamento 2⁴

BC_2 - biocompósito referente a composição 2 do planejamento 2⁴

BC_3 - biocompósito referente a composição 3 do planejamento 2⁴

BC_7 - biocompósito referente a composição 7 do planejamento 2⁴

BC_8 - biocompósito referente a composição 8 do planejamento 2⁴

BC_9 - biocompósito referente a composição 9 do planejamento 2⁴

BC_15 - biocompósito referente a composição 15 do planejamento 2⁴

BC_7PI - biocompósito referente a composição 7 do planejamento 2⁴ com pigmento

C- carbono

CH₄ – metano

CO₂ - dióxido de carbono

C=O - carbonila

Cp - corpos de prova

D(t) - compliance

DCS- dicloroetilsilano

DCS- calorimetria diferencial de varredura

DOA - adipato dioctil

DOP-dioctil ftalato

DRX - Difração de raios- X

EPU - espuma poliuretano

FTIR- infravermelho por transformada de Fourier

GP - grau de polimerização

GTA - triacetato de glicerol

GS- γ -amino-propiltrietoxissilano

HDPE - polietileno de alta densidade

I - Estrutura cristalina da celulose nativa

I_{α} - células unitárias triclinicas
 I_{β} - células unitárias monoclinicas
L - linear
MAPE - etileno maléico mais anidrido maléico
MET- microscopia eletrônica de transmissão
MEV- microscopia eletrônica de varredura
MFCL - manta de fibra de coco e látex
Mg - magnésio
MM - massas molares
MO - microscopia óptica
MSR - metodologia de superfície de resposta
MQ - media quadrática
N - nitrogênio
NaOH - hidróxido de sódio
O - oxigênio
OH - hidroxila
P - fósforo
PA- poliadipato
PBS - poli(succinato de butileno)
PC - pó de coco
PEAD - polietileno de alta densidade
PEBD - polietileno de baixa densidade
PEG - poli(etileno glicol)
PET- polietileno tereftalato
PF - planejamento fatorial
PHAs - polihidroxialcanoatos
PHB - polihidroxiacetato
PHB_AC - polihidroxiacetato plastificado + agente compatibilizante
PHB_AN - polihidroxiacetato plastificado + agente nucleante
PHB_AN.AC - polihidroxiacetato plastificado + agente nucleante + agente compatibilizante
PHB_PC.AC - polihidroxiacetato plastificado + pó de coco + agente compatibilizante

PHB_PC.AN.AC- polihidroxibutirato plastificado + pó de coco + agente nucleante + agente compatibilizante

PHB_PC.AN.AC.PI - polihidroxibutirato plastificado + pó de coco + agente nucleante + agente compatibilizante + pigmento

PHB_PI - polihidroxibutirato plastificado + pigmento

PHV - polihidroxivalerato

PI - pigmento

PL - plastificante

PLA - ácido polilático

PLLA- poli(L-ácido láctico)

PP - polipropileno

PPi - polipropileno isotático

Q - quadrática

RMN - ressonância magnética nuclear

Si- silício

SQ_E – soma quadrática do erro residual

SQ_{faj} - soma quadrática por falta de ajuste

SQ_R - soma quadrática da regressão

SQ_T – soma quadrática total

TAG - triacetil glicerol

TBC - citrato de tributila

T_c – temperatura de cristalização

TDP - 4,4-tiodifenol

T_1H - tempos de relaxação

T_f - temperatura de fusão

T_g - transição vítrea

TGA - análise termogravimétrica

UV - ultravioleta

WCED - World Commission on Environment and Development

X_c - grau de cristalinidade

XPS - espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

\bar{y} - média global dos resultados

y_i - resposta experimental

\hat{y}_i - resposta prevista pelo modelo

ΔH_c - entalpia cristalização

ΔH_f - entalpia de fusão

ε - deformação

σ - carga

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Envolvimento dos Resíduos Plásticos no Desenvolvimento Sustentável

A sociedade moderna é extremamente dependente do conhecimento científico e tecnológico acumulado ao longo da evolução humana, o qual é refletido em qualidade de vida para a população em geral.

Seja na área da saúde, alimentação, construção civil, saneamento, transporte ou comunicação, as facilidades encontradas são diversas devido ao desenvolvimento e aprimoramento de técnicas, produtos e utensílios adequados às situações mais específicas enfrentadas pelo homem.

A cada necessidade, surgem novas descobertas seguidas pelo desenvolvimento de materiais e/ou objetos destinados a contornar uma problemática em particular. Assim tem sido o “evoluir humano”, sempre impulsionado à criação frente aos estímulos mais simples e essenciais, como a fome (invento da colher, por exemplo) ou aqueles mais complexos, como as viagens ao espaço viabilizadas pela construção de aeronaves espaciais.

Atualmente, a capacidade de criação e desenvolvimento do ser humano é contraposta pelo esgotamento dos recursos naturais no planeta. Esse processo de degradação é fruto de uma utilização desenfreada e inconsequente desses recursos, que foi intensificado pelo rápido crescimento populacional da última metade do século XX, saltando de 3 bilhões em 1961 para 6 bilhões de habitantes em 1999 (http://pt.wikipedia.org/wiki/Popula%C3%A7%C3%A3o_mundial). Diante deste paradigma, o homem é obrigado a repensar o seu estilo de vida, modificando suas práticas de desenvolvimento e sua relação com o meio ambiente em prol de uma sociedade sustentável.

A sustentabilidade é uma das questões mais debatidas pela sociedade e líderes mundiais nas últimas décadas (WCED 1987, ECO-92, Protocolo de Kyoto 1997 e COP-15, 2009, entre outros), devido ao aumento da frequência e da intensidade com que as catástrofes naturais vêm atingindo vários países em diferentes partes do globo.

O Relatório de Brundtland (World Commission on Environment and Development - WCED, Abril de 1987), apresentado numa conferência de imprensa em Londres-Inglaterra, talvez tenha sido o mais impactante desses debates que impulsionou todos os demais movimentos em busca de soluções conjuntas para o desenvolvimento sustentável no mundo.

Segundo a WCED 1987, o desenvolvimento sustentável é aquele que “satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades”.

Vale esclarecer que o desenvolvimento sustentável deve considerar a sustentabilidade ambiental, econômica e sócio-política dos países. Estas três dimensões são consideradas os pilares que governam o processo de sustentabilidade, cujos aspectos individuais bem como suas interações podem ser apreciados detalhadamente no artigo publicado por BAUMGARTER e EBNER (2010).

Diante do exposto, percebe-se que as atividades humanas devem ser direcionadas de tal forma que venham reduzir os impactos causados ao meio ambiente através de ações de preservação dos ecossistemas existentes. O que implica em redução dos desmatamentos, da geração de resíduos e das emissões dos gases que contribuem para o efeito estufa no planeta.

Infelizmente, essa ainda é uma realidade remota dada à dificuldade da população e dos seus próprios líderes em aceitar abrir mão de seus velhos hábitos ou mesmo de reduzir e/ou estagnar momentaneamente suas economias em função de um bem comum, como foi visto na Conferência das Nações Unidas Sobre Mudanças Climáticas – COP 15, Setembro 2009 – Copenhague, Dinamarca.

Enquanto isso, um dos maiores problemas enfrentados pelo homem, a geração e o tratamento de resíduos sólidos, especificamente, se agrava a cada dia. Os resíduos sólidos se amontoam nos centros urbanos de praticamente todo o mundo e tem um efeito visual fortemente negativo. Por consequência, as populações das cidades já abarrotadas devido ao contínuo aumento demográfico, agora têm que aprender a conviver e a dividir espaço com os rejeitos sólidos gerados pelas suas próprias atividades.

Esses mesmos resíduos são fontes de contaminação de solos, rios e mares, e contribuem para a extinção de várias formas de vida animal e vegetal nestes ecossistemas, além de comprometerem a vida da população em geral. Dessa forma, o manejo adequado de tais rejeitos não é somente uma questão estética, mas também de preservação do planeta para as gerações presente e futura, ou seja, é uma forte contribuição para o desenvolvimento da almejada sociedade sustentável.

Neste contexto, os materiais poliméricos assumem uma posição de destaque como um dos vilões ambientais (SANTOS *et al*, 2004). Fato que se deve à resistência à decomposição no meio ambiente e à elevada relação volume/massa inerente a tais

materiais. Estas características dos polímeros demandam grandes áreas para a sua acomodação durante o descarte e por consequência aumentam a taxa de crescimento nos aterros sanitários.

A produção mundial de plásticos foi estimada em 245 milhões de toneladas por ano para suprir a necessidade da população (PLASTICS EUROPE, 2008), tornando-se parte essencial de eletrônicos, calçados, automóveis, utensílios médicos, embalagens, etc. O problema é que, na maioria das vezes, terminada a vida útil desses materiais, eles são descartados em aterros, onde podem levar centenas de anos para se decompor. A **Figura 1.1** ilustra alguns dos materiais plásticos empregados atualmente.



Figura 1.1. Ilustrações de novos materiais plásticos, retirado da revista Plástico Moderno On Line (<http://www.plastico.com.br/plastico.htm>): (a) cadeiras em policarbonato (PC); (b) peça médica com proteção antimicrobiana; (c) Sistema de poliuretano para os carros europeus de 2009; (d) poliamida (PA) para artigos esportivos (e) Lentes de colimação de LEDs em PC; f) Embalagens (www.jarmando.com.br).

Algumas formas de manejo para resíduos plásticos já estão sendo bastante utilizadas, como o caso da reciclagem, incineração, produção de plásticos biodegradáveis a partir de fontes renováveis, entre outras. É importante que todas elas sejam exploradas conjuntamente e em sua totalidade, no sentido de minimizar o consumo de matéria-prima não renovável bem como a geração de emissões gasosas na atmosfera.

Vários países utilizam os processos de reciclagem como uma alternativa para a redução desses resíduos no planeta. O Japão, por exemplo, reaproveita 60% do seu resíduo plástico. A Alemanha é responsável por 32% dos plásticos reciclados na

Europa. O Brasil, por sua vez, que detém o terceiro maior mercado mundial de polietileno tereftalato (PET), apresenta um nível de 31% de reciclagem para este material, superando os Estados Unidos, Japão, França, Inglaterra, Itália e Alemanha (SANTOS *et al*, 2004).

Porém, os altos custos operacionais dos sistemas de coleta e a falta de políticas sérias de gerenciamento dos resíduos que disciplinem os produtores e eduquem a população são verdadeiros empecilhos para o bom funcionamento do processo. Na Alemanha, por exemplo, o custo operacional do sistema de coleta custa três vezes mais que a resina virgem (SANTOS *et al*, 2004). Além disso, os plásticos reciclados geralmente possuem propriedades inferiores aos primeiros e geralmente são usados para fins menos nobres.

Uma outra fatia da matéria plástica residual que não pode ser reciclada por rotas convencionais pode ser incinerada (reciclagem energética) para a recuperação de energia elétrica ou térmica, redução de volume de rejeitos e principalmente eliminação da toxicidade de contaminantes perigosos que poderiam ser prejudiciais ao ambiente e a saúde da população (PACHECO *et al*, 2003). É importante ressaltar, que este processo é empregado de acordo com normas técnicas aplicadas pelos órgãos competentes que exigem a instalação de equipamentos de controle de poluição do ar e utilização de gases de lavagem para reduzir emissões de HCl aos níveis legais, como foi destacado por PACHECO *et al* (2003) e SPINACÉ *et al* (2005), respectivamente. De forma que estas práticas também se tornam bastante onerosas para as empresas em geral.

Mais recentemente, uma alternativa que vem despertando bastante interesse, e que está enquadrada no escopo deste trabalho, está relacionada ao desenvolvimento de polímeros que sejam facilmente decompostos quando devolvidos ao meio ambiente.

Os materiais plásticos com essas características são denominados biodegradáveis, cuja definição segundo a ASTM (ASTM D833-99) é: “Plásticos que podem ser convertidos em CO₂, CH₄ e componentes celulares microbianos entre outros produtos, quando em presença de microorganismos de origem natural tais como bactérias, fungos e algas”. Os polímeros biodegradáveis podem ser empregados em praticamente todos os setores de aplicação dos polímeros tradicionais, como por exemplo, no campo de embalagens (AVEROUS e BOQUILLON, 2004).

Os plásticos biodegradáveis são classificados em 4 famílias (AVEROUS e BOQUILLON, 2004), sendo uma delas constituída por materiais oriundos do fracionamento de biomassa (amido, por exemplo). A segunda e a terceira famílias são

formadas, respectivamente, por materiais a partir da fermentação de biomassa (os poliésteres denominados polihidroxialcanoatos (PHAs), por exemplo) e por síntese, utilizando-se monômeros oriundos da biomassa como o ácido polilático (PLA). Por fim, a quarta família é constituída por materiais de origem petroquímica, como policaprolactona e poliesteramida.

É também interessante destacar que a maioria dos compostos de alta massa molar com características biodegradáveis são poliésteres (Rosa *et al*, 2002), sendo o biopoliéster denominado polihidroxibutirato (PHB), um dos mais conhecidos.

O PHB é um poliéster termoplástico linear e cristalino que apresenta características biocompatíveis e biodegradáveis comprovadas. O PHB apresenta resistência à tração similar ao polipropileno isotático (PP_i), embora seja menos dúctil e mais frágil do que esse, limitando seu campo de aplicação.

Uma forma de melhorar as propriedades mecânicas e ainda reduzir o custo de produção dos bioplásticos é a incorporação de fibras vegetais (materiais abundantes e baratos (JONH e THOMAS, 2008)) em matrizes poliméricas tais como ácido polilático (PLA) (LEE e WANG, 2006) e PHB (BODROS *et al*, 2007), a exemplo do que se faz com os polímeros convencionais (KHALIL e ISMAIL, 2001a).

Assim, dentro do âmbito da sustentabilidade, a proposta deste trabalho consiste em obter um plástico biodegradável à base de PHB utilizando o pó residual do processamento de fibras de coco (pó de coco) como carga de enchimento. O pó de coco é um resíduo lignocelulósico muito abundante e de baixo valor agregado, propriedades interessantes para um material de enchimento. Embora já existam registros sobre o uso do pó de coco como enchimento (PRADHAN *et al*, 2004), a maior parte da literatura se limita a abordar a sua aplicação como substrato agrícola (ROCHA *et al*, 2009, BLANK *et al*, 2009, LACERDA *et al*, 2006), indicando que ainda existe uma grande potencialidade a ser explorada relacionada com o uso deste resíduo.

Acreditamos que a utilização de um material com tal composição poderia contribuir para a preservação dos recursos não renováveis do planeta e com o manejo adequado para o pó de coco aumentando o seu valor agregado. Uma revisão detalhada sobre a matriz de PHB e sobre as fibras vegetais será tratada no **Capítulo 2**.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. Polihidroxibutirato (PHB): Fontes de Origem, Propriedades e Aplicações

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) representam uma família de poliésteres composta por elastômeros e termoplásticos lineares, cujas propriedades são de grande interesse científico e tecnológico. Tais polímeros são insolúveis em água (OHURA *et al*, 1999, WONG *et al*, 2002), atóxicos, biodegradáveis e biocompatíveis (SAEKI *et al*, 2005); apresentam alto grau de polimerização e de cristalinidade (REDDY *et al*, 2003), possuem atividade ótica (HOLMES, 1985), conformação estereoquímica bem definida (isotaticidade) e propriedades piezoelétricas (WONG *et al*, 2002, OLIVEIRA *et al*, 2006).

PHAs são produzidos a partir da fermentação de recursos renováveis (açúcares) por meio da ação metabólica de certas bactérias (REDDY *et al*, 2003). Conhecem-se cerca de 250 espécies diferentes de bactérias capazes de produzir e estocar PHAs em forma de grânulos intracelulares como reserva energética (HODSIC *et al*, 2007).

O processo de crescimento dos grânulos de PHAs é estimulado pela presença de carbono em excesso, no meio de cultura, e pela carência de pelo menos um dos nutrientes (N, P, S, O ou Mg, etc.) necessários ao crescimento do microorganismo (BALRIERI *et al*, 2003). Uma imagem, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), de seções de uma cultura de células contendo grânulos de polihidroxibutirato (PHB), um tipo de PHA (Adaptado de JIANG *et al*, 2008), pode ser observada na **Figura 2.1**.

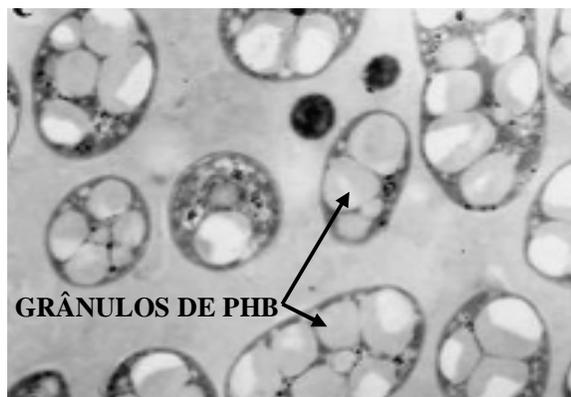


Figura 2.1. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão mostrando seções de células microbianas contendo grânulos discretos de PHB (JIANG *et al*, 2008).

A grande diversidade dessas bactérias aliada aos mais de 100 monômeros diferentes que podem se combinar dentro da família dos PHAs são responsáveis pela modulação das propriedades desses biopoliésteres, as quais se estendem desde um comportamento elastomérico até frágil e quebradiço (BALTIERI *et al*, 2003).

A ilustração da estrutura química genérica dos PHAs se encontra disposta na **Figura 2.2**. Os monômeros são identificados pelo número de átomos de carbono da cadeia principal, relacionado com o número de unidades $-\text{CH}_2-$, que é dado pelo valor x , e pelo tipo de grupamento lateral R (que pode variar de metila- C_1 até tridecil- C_{13}) presente na estrutura do composto.

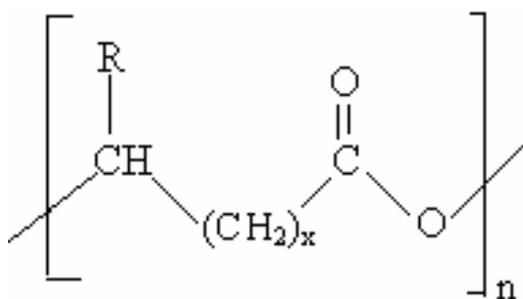


Figura 2.2. Ilustração da fórmula estrutural do PHA.

Alguns dos PHAs mais comuns são o polihidroxibutirato (PHB, $R = -\text{CH}_3$ e $x = 1$), polihidroxivalerato (PHV, $R = -\text{C}_2\text{H}_5$ e $x = 1$) e o copolímero poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV). Nesse último, ambos os grupos alquila do PHB e do PHV estarão presentes na estrutura do composto (HOLMES, 1985).

Quanto ao tamanho das cadeias monoméricas, os PHAs podem ser classificados basicamente em 2 grupos (HAN *et al*, 2004, KHANNA and SRIVASTAVA, 2005):

- a. PHAs de cadeia curta (< 6 átomos de carbono)
- b. PHAs de cadeia média (entre 6 e 14 átomos de carbono)

Os membros mais produzidos na família são aqueles de cadeia curta, embora sejam os que apresentem propriedades mecânicas inferiores, sendo altamente cristalinos, rígidos e quebradiços.

Os PHAs de cadeia média, por sua vez, são elastoméricos e viscosos e podem ser modificados para a produção de borrachas (SURIYAMONGKOL *et al*, 2007). Esses

elastômeros apresentam baixo ponto de fusão (entre 40 e 60°C) e Tg (entre -43,1 e -25,8°C) (PREUSTING *et al*, 1990), baixa resistência mecânica (10-20MPa) e elevada alongação (300-850%) (KHANNA and SRIVASTAVA, 2005). Esses polímeros devem ser submetidos a processos de reticulação, utilizando irradiação por feixe de elétrons, para ampliar a sua faixa de trabalho. O produto resultante mantém as suas propriedades borrachosas desde - 15 até + 170°C (DE KONING, 1994).

Outro ponto importante a se tratar está relacionado ao processo de biodegradação desses compostos, que depende de vários fatores como: população microbiana, temperatura, umidade, pH, além da própria composição dos PHAs (KHANNA and SRIVASTAVA, 2005).

Os PHAs podem ser degradados por uma série de microorganismos, tais como bactérias, fungos ou algas, nos mais variados ambientes tais como solos, lagos, rios, mares, etc (KHANNA and SRIVASTAVA, 2005). Esses microorganismos excretam a despolimerase, que hidrolisa os biopolímeros convertendo-os em oligômeros e monômeros solúveis em água. Em seguida, os próprios microorganismos reutilizam os produtos resultantes como nutrientes dentro das células.

A biodegradação pode ocorrer em ambas as condições, aeróbica e anaeróbica. Os processos aeróbicos resultam na conversão completa dos biopolímeros em água e dióxido de carbono, enquanto que em condições anaeróbicas, o produto da degradação é constituído por dióxido de carbono e metano (KHANNA and SRIVASTAVA, 2005).

Dentro da família dos PHAs, o PHB e o polihidroxi butirato-co-valerato (PHBV) são aqueles mais produzidos em escala industrial (BYROM *et al*, 1992), embora o primeiro seja melhor caracterizado. O PHB foi descoberto em 1925 por Lemoigne no Instituto de Pesquisas Pasteur, em Paris, a partir do *bacterium Bacillus megaterium* (HOLMES, 1985).

Como já descrito, a estrutura química do PHB é reconhecida pela presença de um grupo lateral metila, $R = -CH_3$. As pequenas dimensões desse grupo facilitam a aproximação entre as cadeias poliméricas, de modo que um arranjo predominantemente linear com elevado grau de cristalinidade (55-80%) é obtido como produto final.

Algumas das bactérias mais comuns que sintetizam o PHB são *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Azobacter vinelandii*, *Escherichia coli* recombinada (LEE *et al*, 1999). Contudo, no Brasil (http://www.biocycle.com.br/dados_basicos.htm), a produção do polímero é realizada principalmente a partir da espécie *Eutrophus alcaligenes*.

A possibilidade de produção de PHB a partir de recursos renováveis, combinada à sua versatilidade do ponto de vista de processamento, tornou o estudo do biopoliéster bastante promissor nos segmentos industrial e acadêmico como um substituto viável aos termoplásticos convencionais.

O PHB pode ser processado por meio de técnicas comuns como moldagem por compressão, extrusão, moldagem à injeção ou mesmo via evaporação de solvente (BALTIERI *et al*, 2003), de forma que o produto final pode se apresentar como laminados, filmes, moldados, etc (OLIVEIRA *et al*, 2006). Tendo-se em vista tais características, muitos trabalhos em diversos setores foram desenvolvidos para avaliar a viabilidade do emprego do PHB.

Uma revisão realizada em 1985 (HOLMES, 1985) já reportava a utilização do PHB em aplicações tecnológicas específicas, dada a sua atividade óptica e estereoespecificidade, como separador de isômeros ópticos em cromatografia e como blocos de construção para sínteses orgânicas de drogas medicinais, por exemplo. A capacidade do PHB de ser reabsorvível no corpo humano permite também o seu uso em compósitos para implantes ósseos, sem a necessidade de pós-cirurgia para remoção do mesmo.

Mais recentemente, outros estudos foram desenvolvidos para avaliar a utilização do PHB como embalagens em virtude da sua baixa permeabilidade ao vapor d'água e compatibilidade com vários alimentos como leite, bebida, carne fresca e refeições prontas (BUCCI *et al*, 2005, BUCCI *et al*, 2007).

Numa dessas pesquisas (BUCCI *et al*, 2005), foi avaliado o uso de filmes de PHB moldados por injeção, como embalagem alimentícia. Eles foram produzidos em forma de jarras e tampas e comparados aos vasilhames de polipropileno (PP) obtidos no mesmo formato. Os resultados mostraram que as deformações nos artigos de PHB são cerca de 50% menores em relação ao PP. As diferenças observadas nas propriedades de compressão-dinâmica e resistência ao impacto entre os dois polímeros são também evidentes. Em temperaturas elevadas, os artigos à base de PHB apresentaram melhoras em suas propriedades em detrimento das propriedades do PP. Contudo, o inverso ocorre quando em condições de resfriamento. Essas características, porém, não desqualificaram o PHB como material de embalagem, tendo-se em vista que os testes físicos, mecânicos e sensoriais favorecem o uso do biopolímero para estocagem de produtos ricos em gordura, incluindo congelados e produtos passíveis de aquecimento em microondas.

Um trabalho posterior conduzido pelo mesmo grupo (BUCCI *et al*, 2007) mostrou que os filmes de PHB apresentavam boas propriedades de barreiras em relação à luz ultravioleta (UV), 250-350 nm, confirmando a adequação do material para conservação de alimentos por longos períodos de tempo.

Outras aplicações sugeridas na literatura se referem à preparação de fios e redes pesqueiras biodegradáveis à base de PHB, o que evitaria a morte de vidas marinhas causadas pela ingestão de artigos plásticos de origem petroquímica que são descartados imprópriamente nos rios e mares. A fabricação de garrafas para cosméticos e artigos de higiene também fazem parte do rol de materiais à base de PHB que podem ser produzidos (HOLMES, 1985).

Apesar de apresentar características tão atrativas, a produção do PHB em larga escala é limitada principalmente pelo alto custo do processo, pelo seu alto grau de cristalinidade e pela sua estreita janela de processamento. Tais características resultam em propriedades mecânicas indesejáveis do ponto de vista industrial e dificultam a inserção do produto no cenário comercial.

Nos itens **2.1.1** a **2.1.5**, discutiremos brevemente as desvantagens e algumas das alternativas usadas para tentar minimizar e/ou eliminar as barreiras relacionadas à produção e comercialização do PHB, por meio de modificações dos meios de cultura e da incorporação de aditivos ao polímero.

Antes dessa discussão, no item **2.1.1** serão tecidos alguns comentários sobre o emprego de aditivos em plásticos, dada a importância dessa prática no setor e como parte integrante deste trabalho.

2.1.1. Aditivação

A aditivação é uma prática bastante comum entre os produtores e transformadores de plásticos em geral (HEISERMAN *et al*, 2007, MARKARIAN *et al*, 2008, YOSHIE *et al*, 2000), seja diretamente na síntese do polímero, com o auxílio de catalisadores, iniciadores e agentes de reticulação (auxiliares de polimerização) ou mesmo nas etapas de transformação de resinas, onde os aditivos facilitam o processamento e promovem modificações nas propriedades finais do produto. Nesse último caso, os aditivos pertencem a uma classe denominada de modificadores de propriedades (RABELLO, 2000), sendo os plastificantes lubrificantes, estabilizantes, pigmentos, cargas, compatibilizantes e agentes nucleantes aqueles mais comuns

(ZWEIFEL *et al*, 2009, RABELLO, 2000). Vale ressaltar também que, embora descritos em uma determinada categoria, os aditivos podem pertencer a outras classes a depender das modificações que a substância seja capaz de promover na massa polimérica.

Alguns requisitos são fundamentais para que uma substância seja usada como aditivo (RABELLO, 2000), são elas:

- a. Eficiência** - utilização de pequenas quantidades da substância para evitar perdas de outras propriedades do polímero;
- b. Estabilidade térmica** - nas condições de processamento para evitar processos de decomposição; estabilidade nas condições de serviço, para evitar reações de degradação;
- c. Facilidade de dispersão** - para garantir uniformidade de propriedades; não devem migrar para a superfície do produto, para evitar a ocorrência de esbranquiçamento, descoloração ou pegajosidade no mesmo;
- d. Devem ser atóxicos e não provocarem gosto ou odor** - principalmente no caso de produtos voltados às áreas médica, alimentícia e de brinquedos;
- e. Baixo custo.**

Alguns dos aditivos citados acima, foram selecionados de acordo com a necessidade desta pesquisa e suas funções serão descritas a seguir.

Como é de conhecimento geral, os plastificantes, aumentam o volume livre entre as cadeias poliméricas causando redução na temperatura de transição vítrea (T_g). A nova estrutura se torna mais desordenada e menos cristalina. Por sua vez, as cadeias poliméricas ganham mobilidade e o polímero se torna menos frágil e mais flexível (AKLONIS and MACKNIGHT, 1983).

Os agentes nucleantes correspondem a pequenas partículas que se dispersam no material fundido e se mantêm sólidos na temperatura de cristalização. Os agentes nucleantes funcionam como pontos de nucleação, em torno dos quais, o crescimento de cristais ocorre rapidamente. Por esse motivo, quando presentes na massa polimérica, esses aditivos têm a capacidade de elevar a razão de cristalização favorecendo o surgimento de esferulitos menores e menos espessos em relação ao material sem aditivação (EL-HADI *et al*, 2002).

Outros aditivos de grande importância são os agentes compatibilizantes, que agem como uma ponte entre as partes que originalmente não apresentam afinidade entre

si (fibra natural-polímero hidrofóbico ou mesmo blendas entre polímeros diferentes) (GEORGE *et al*, 2001). Eles podem ser promotores de ligação de hidrogênio ou substâncias compostas por grupos químicos diferentes em suas extremidades que podem reagir promovendo a adesão entre componentes com polaridades distintas (WONG *et al*, 2007, GASSAN *et al*, 1997).

Por fim, os pigmentos são aditivos usados para conferir propriedades de acabamento aos polímeros como cor, aumentar brilho e opacidade, promover estabilidade à radiação ultravioleta (RABELLO, 2000), promover proteção anticorrosiva em formulações de tintas para ambientes marinhos (ARMELIN *et al*, 2007), etc.

2.1.2. Custos de Produção

Comparados aos plásticos sintéticos, cujos preços são da ordem de US\$ 0,90 e 1,00/kg, os biodegradáveis custam cerca de 5 a 8 vezes mais, como descritos por ROSA *et al* (2001), ROSA *et al* (2002). É importante ressaltar que os problemas com o custo de produção do PHB estão relacionados ao uso de solventes para extração do polímero a partir das células e sua purificação; ao uso de substratos caros como fontes de carbono (glicose) (KHANNA and SRIVASTAVA, 2005; CHOI and LEE, 1999), além da produtividade e rendimento do processo.

Atualmente, muitos esforços são direcionados para o aperfeiçoamento da produção e produtividade dos PHAs, o que pode ser conseguido por ajustes no ambiente de crescimento bacteriano bem como no desenvolvimento de processos otimizados de fermentação e recuperação. Esses aperfeiçoamentos têm como objetivo reduzir os custos de produção de forma a atingir uma escala industrial e garantir um mercado competitivo.

Os avanços na área da bioquímica e da biologia molecular são responsáveis pela possibilidade de clonagem dos genes necessários à biosíntese de PHAs a partir de diferentes bactérias. Fato que favoreceu o desenvolvimento do processo de recombinação bacteriana no sentido de aumentar a capacidade de produção dos PHAs (LEE *et al*, 1999).

Dentre as várias bactérias capazes de sintetizar o PHB, apenas algumas delas são utilizadas para tal fim (LEE *et al*, 1999), a saber: *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Azobacter vinelandii*, *Escherichia coli* recombinada. Embora estas espécies possam ser

cultivadas eficientemente com uma densidade de célula elevada e conteúdo de PHB moderadamente alto, em períodos relativamente curtos, muitos esforços têm sido feitos para desenvolver estratégias de fermentação para a produção de maior quantidade e produtividade desse polímero.

Com o auxílio das estratégias de limitação de nitrogênio, por exemplo, obteve-se um rendimento de 88% de PHB em relação à massa seca da célula, o que correspondeu à produtividade de 4,94 g/L por hora (usando-se *Alcaligenes latus* e sacarose como fonte de carbono). Nas condições originais de fermentação o conteúdo de PHB na célula não chegou aos 50 %. Por sua vez, a estratégia de recombinação bacteriana, onde os genes da bactéria *A. latus* são hospedados na *E. coli*, favorece um rendimento de 73% acompanhado por uma produtividade de 4,63 g/L por hora. Nestas circunstâncias, o PHB poderia ser comercializado a aproximadamente US\$ 2.00/Kg (LEE *et al*, 1999).

Outra alternativa para contornar os problemas com o custo do PHB é misturá-lo a outros polímeros para obtenção de produtos de menor preço. Nesse contexto, alguns trabalhos foram realizados na tentativa de se obter filmes à base de PHB e amido (GODBOLE *et al*, 2003, THIRÉ *et al*, 2005). O amido é um polímero natural barato, totalmente biodegradável e largamente disponível no mercado. Dessa forma, sua presença na matriz de PHB poderia preservar a sua biodegradabilidade e reduzir o seu custo final.

2.1.3. Cristalinidade

Além da alta cristalinidade, o PHB é bastante suscetível ao processo de cristalização secundária que ocorre com a reorganização das cadeias na fase amorfa do biopolímero e se propaga durante a estocagem em temperatura ambiente.

A cristalização secundária consiste na formação de esferulitos originados a partir da reorganização dos cristais lamelares pré-existentes que contraem fortemente as cadeias amorfas intercaladas (SUDESH *et al*, 2000). Esse processo promove a formação de esferulitos grandes e de áreas de tensão localizadas que favorecem ataques termo-oxidativos seguidos pelo surgimento de trincas e rupturas circulares em torno do seu centro (EL-HADI *et al*, 2002, ZWEIFEL *et al*, 2009).

Dessa forma, muitas pesquisas foram desenvolvidas na tentativa de aperfeiçoar as propriedades mecânicas do PHB através da redução da cristalinidade e inibição da cristalização secundária. Para este fim, processos de mistura entre o PHB com outros

polímeros mais flexíveis e/ou com aditivos são bastante comuns (BALTIERI *et al*, 2003, EL-HADI *et al*, 2002, THIRÉ *et al*, 2006).

Estudos comparativos empregando-se quatro tipos de plastificantes (dioctil ftalato-DOP, adipato dioctil-DOA, triacetil glicerol-TAG e poliadipato – PA) foram conduzidos para avaliar as suas eficiências individual e combinada sobre as propriedades do PHB (BALTIERI *et al*, 2003). À exceção do aditivo DOA, todos os efeitos foram positivos, sendo que os melhores resultados corresponderam às formulações contendo 30% de TAG ou 20% PA e 10% TAG. Estas formulações promoveram aumentos de 122,7% e 86% na elongação dos filmes PHB/TAG e PHB/PA-TAG, respectivamente. No caso das propriedades físicas, os melhores resultados foram obtidos para as misturas binárias, sendo a formulação de 20% PA e 10 % TAG aquela mais eficiente. A cristalinidade, a Tg e a temperatura de fusão (Tf) foram reduzidas de 38,3%, 0,7°C e 170,8°C (PHB puro) para 25,9%, -30,0°C e 151,8°C (na mistura), respectivamente.

A triacetina também foi utilizada com sucesso como plastificante para melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas do PHB (RONQUI *et al*, 2005). Após o tratamento, o PHB foi facilmente injetado gerando corpos de prova (cp) praticamente isentos de rebarbas. As micrografias eletrônicas de varredura (MEV), para as superfícies de fratura dos cps, evidenciaram a ocorrência de boa dispersão do aditivo na matriz. Esta dispersão foi considerada a possível causa do aumento da resistência ao impacto, de 32 para 46 J/m², em detrimento da resistência à tração e do módulo elástico do produto, que passaram de 136 para 77Kgf e de 2800 para 750 MPa, respectivamente.

Uma pesquisa mais completa foi realizada para se avaliar a ação combinada de plastificantes, lubrificantes, agentes nucleantes, além de um segundo polímero sobre as propriedades do PHB (EL-HADI *et al*, 2002). As misturas contendo proporções diferentes de todos os aditivos foram processadas em câmara de mistura e os filmes foram obtidos por moldagem à compressão. Os autores verificaram que a mistura ideal era composta por 76% PHB, 5,5% plastificante (tributirina), 12% lubrificante (1,2-hidroxi-estereato), 0,5% agente nucleante (sacarina) e 16% poli(acetato de vinila). Os resultados revelaram que os aditivos promoveram incrementos de 23 KJ/mm² em resistência ao impacto e de 440% em elongação em comparação ao PHB puro. Contudo, observaram-se reduções bastante acentuadas na cristalinidade (18%), no módulo elástico (1268 MPa) e na resistência à tração (10 MPa), como era esperado.

2.1.4. Janela de Operação

Em geral, o PHB possui T_g entre 4 - 7°C e T_f em torno de 175°C. É um material termicamente instável que apresenta uma viscosidade muito baixa quando fundido e se degrada em temperaturas pouco acima da T_f , quando mantido por mais do que três minutos nessas condições (SURIYAMONGKOL *et al*, 2007). Dessa forma, o PHB apresenta uma janela de processamento muito estreita, necessitando de cuidados especiais para evitar possíveis perdas de propriedades mecânicas.

Novamente, os plastificantes se tornam essenciais, desta vez, na preservação da integridade das propriedades do PHB no produto final. Como descrito anteriormente, a T_g e a T_f dos polímeros é diminuída em presença de plastificantes, tornando-se mais dúcteis. Assim, com maior mobilidade, as cadeias do PHB podem escoar umas sobre as outras mais facilmente e por conseqüência pode-se processá-lo em temperaturas mais amenas, evitando sua degradação nesta etapa.

Em alguns casos, o uso de plastificantes também pode causar adversidades. Por exemplo, o glicerol, que é um plastificante bastante utilizado para PHB (Janigová *et al*, 2002), pode causar uma aceleração na degradação do material. Isso se deve à suscetibilidade do plastificante à reações de alcóólises, que são muito mais rápidas em relação á hidrólise. Por outro lado, a presença do triacetato glicerol (triacetina) não causa qualquer influência no mecanismo de degradação do PHB (Janigová *et al*, 2002).

Reportou-se também que o plastificante citrato de acetil tributílica (ATBC) ocasiona redução no ponto de fusão do PHB, mas poucas melhoras foram verificadas no seu grau de cristalinidade. Os autores observaram por análise termogravimétrica que tanto a temperatura como o teor de resíduos de degradação (< 0,5%) foram os mesmos para ambos os materiais, PHB puro e plastificado, embora tenham verificado um leve aumento na razão de degradação deste último (ERCEG *et al*, 2005).

Muitas vezes, grande parte dos problemas intrínsecos ao PHB pode ser solucionada com as tecnologias de processamento, cujos parâmetros são configurados adequadamente para a obtenção de produtos com propriedades desejadas. A seguir, serão tratados vários casos relacionados com a influencia que as técnicas de processamento e os seus respectivos parâmetros desempenham sobre as propriedades e conseqüentemente sobre a qualidade dos produtos finais à base de PHB.

2.1.5. Processamento

Considerando que os polímeros se comportam diferentemente frente a condições de processamento diferenciadas, os parâmetros envolvidos no processo de moldagem de PHB também devem ser cuidadosamente planejados e os seus efeitos avaliados, de forma a adequá-los para obtenção de uma propriedade particular.

Neste contexto, uma sentença que complementa muito bem o que foi dito é: “*para usufruir das vantagens que o polihidroxibutirato (PHB) pode oferecer sendo empregado em embalagens, por exemplo, é necessário que ele seja processado com os equipamentos comercialmente disponíveis*” (RENSTAD *et al*, 1998). Por esse motivo, as discussões posteriores foram concentradas sobre as técnicas de processamento envolvendo misturas mecânicas, principalmente com o polímero no estado fundido.

Dessa forma, os principais tipos de processos de moldagem e seus respectivos parâmetros de ajuste são listados na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1. Principais tipos de processo de moldagem e seus respectivos parâmetros de ajuste.

Processos	Parâmetros de ajuste
Câmara de mistura	Temperatura, velocidade dos rotores e tempo de residência.
Moldagem por compressão	Temperatura, pressão e tempo de residência.
Extrusão	Temperatura das zonas (alimentação, fundição, plastificação e dosagem), velocidade da rosca, velocidade de puxamento, tempo de residência.
Injeção	Temperatura das zonas no barril e do molde, velocidade da rosca, tempo de residência, pressão de injeção e de recalque, força e velocidade de fechamento, tempo de resfriamento dentro e fora do molde.

Inicialmente, é importante ressaltar a necessidade de um pré-aquecimento do PHB em temperaturas em torno de 60 a 85°C para eliminação da umidade. Este procedimento deve ser realizado tanto com o material virgem quanto com o pós-

extrusado, que geralmente é resfriado em banho de água. Esta prática poderá evitar possíveis reações de desesterificação (hidrólise) durante o processamento bem como a formação de bolhas que comprometem as propriedades mecânicas e o acabamento do moldado.

Dada à importância da etapa de pré-secagem do PHB, a prática foi discutida em vários estudos, onde diferentes condições de processo foram empregadas e por consequência diferentes resultados foram obtidos. SINGH *et al* (2010), por exemplo, secou o material por 4h sob vácuo, 0 mmHg em 80°C; Por sua vez, DO CARMO *et al* (2006) e NASCIMENTO (2001), realizaram a secagem do material em 60°C por um mínimo de 4h, enquanto CÉSAR *et al* (2008) otimizaram o seu experimento em forno microondas operando a 540W de potência, com programa de temperatura de 85°C por 45 min. Embora não haja um consenso na literatura sobre qual seja a condição mais adequada, deve-se sempre ter em mente a necessidade de se submeter o PHB à secagem prévia.

Em seguida, a degradação térmica do PHB durante o processamento poderá ser minimizada pela utilização de temperaturas mais amenas, evitando-se ultrapassar os 165°C (BARKOULA *et al*, 2010, LIU AND WANG, 2007), por mais do que três minutos. Para processos com taxas de cisalhamento mais elevadas, temperaturas menores podem ser requeridas. Adicionalmente, controladores de processo bem calibrados com resistências que não apresentem picos de temperatura, são exigidos para preservar a integridade do PHB (NASCIMENTO, 2001).

Sabe-se também, que em processos de extrusão ou injeção aproximadamente 80% do calor cedido para fundir a massa polimérica é oriunda do cisalhamento, enquanto que o programa de temperatura do equipamento tem apenas a função secundária de manter o equilíbrio térmico entre o sistema e o meio. Desta forma, as forças cisalhantes bem como as compressivas compensam a necessidade de perfis de temperaturas mais elevados para plastificar e moldar o polímero. De forma semelhante, as forças compressivas da moldagem à compressão compensam a escolha de temperaturas abaixo da temperatura de fusão, para a obtenção dos moldados.

Outro ponto de relevância está relacionado à temperatura dos moldes durante as etapas de resfriamento. Em processos de injeção, por exemplo, sugere-se que esta variável esteja acima da temperatura ambiente, em torno de 60°C (BARKOULA *et al*, 2010, NASCIMENTO 2001), para minimizar os processos de cristalização secundária após a moldagem. Por outro lado, o PHB exige ciclos de processo maiores comparados

aos polímeros olefínicos, sempre que o pré-aquecimento do molde não for possível (NASCIMENTO, 2001; BUCCI, 2003b), entre 15 e 25s. Vale lembrar que a temperatura escolhida para os moldes de injeção equivale a aproximadamente 50°C acima da Tg, que é o requisito normalmente empregado para os plásticos convencionais.

Ademais, NASCIMENTO (2001) reuniu um conjunto de informações que são essenciais para o processamento de PHB, especificamente em extrusoras e/ou injetoras usadas em seu trabalho, que podem também ser aplicadas em outras situações. Algumas delas serão descritas a seguir.

- O PHB e suas formulações podem ser processados convencionalmente sem a necessidade de roscas ou matrizes com arranjos específicos para os equipamentos já acessíveis, porém é recomendada a utilização de injetoras com capacidades adequadas às massas do componente injetado para reduzir o tempo de exposição do material no estado fundido. Logicamente, que qualquer ajuste conduzido no sentido de se atingir uma propriedade desejada será sempre bem-vindo;

- Após paradas prolongadas, a purga do PHB poderá ser realizada pelo uso de polietileno de baixa densidade (PEBD);

- Para injetoras multi-estágio o preenchimento do molde deve ser realizado em altas pressões de injeção, no início do processo, para prevenir o aparecimento de rebarbas e enrugamento, pois o material apresenta quedas sensíveis de índice de fluidez em altas taxas de cisalhamento;

- Deve-se realizar inspeções visuais continuamente nas características de superfície do processado, tais como rugosidade e brilho para verificar se o PHB continua dentro de sua janela de operação, e portanto que não esteja em processo de degradação.

A influência dos parâmetros e dos tipos de processamento, também pode ser refletida diretamente nas mudanças de massas molares e de propriedades mecânicas do PHB (GIORNES, 2001). Neste caso em particular, verificou-se reduções de quase 50% das massas molares (MM) do compósito PHB/copolímero etilênico injetado (altas taxas de cisalhamento) comparado ao material prensado. Este último, por sua vez se tornou bem mais dúctil atingindo deformações 3 vezes maior em relação ao compósito injetado. Concomitantemente, verificaram-se reduções de MM similares quando o tempo de residência em câmara de mistura foi elevado de 10 para 30 min.

Com base no que foi exposto, percebe-se a importância de se considerar estas sugestões como ponto de partida para se atingir as propriedades desejadas durante o processamento do PHB.

2.2. As Fibras Vegetais

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos que possuem uma constituição baseada em unidades de celulose, hemicelulose e lignina, cuja proporção é bastante variável em função da espécie de planta que a produziu (SATYANARAYANA *et al*, 2007). Os esquemas que representam as fórmulas estruturais das unidades lignocelulósicas estão dispostos na **Figura 2.3** (FENGEL e WENEGER, 1984 (*et al*, 2007).

A celulose é um polímero natural constituída por monômeros de $C_6H_{11}O_5$ (1,4- β -glicopirranose) unidos pelos carbonos 1 e 4 (C1 e C4, respectivamente) por meio de ligações glicosídicas e cujo grau de polimerização (GP) pode ser superior a 10.000 (KLEMM *et al*, 2005; JOHN and THOMAS, 2008). Adicionalmente, a celulose possui grupos hidroxilas de alta reatividade que são responsáveis pela formação de uma rede de ligações de hidrogênio entre as cadeias e favorecem a ocorrência de diferentes morfologias e estruturas de fibras parcialmente cristalinas (KLEMM *et al*, 2005).

A estrutura cristalina da celulose nativa é denominada celulose I, a qual pode se apresentar como células unitárias monoclínica (I_β) e triclínica (I_α), que ocorrem mutuamente e cuja razão depende da origem da planta.

A celulose pode apresentar outras formas de estrutura cristalina tais como: celulose II, III e IV, sendo a primeira deste grupo, aquela de maior relevância técnica. A celulose II pode ser obtida por tratamento alcalino seguido por lavagem, o qual afeta as proporções cristalina e não-cristalina do composto, comumente diminuindo o seu grau de cristalinidade (DAVIES *et al*, 2002). Este processo é de grande importância para produção de celulose em larga escala e é empregado para aumentar a reatividade do polímero (KLEMM *et al*, 2005).

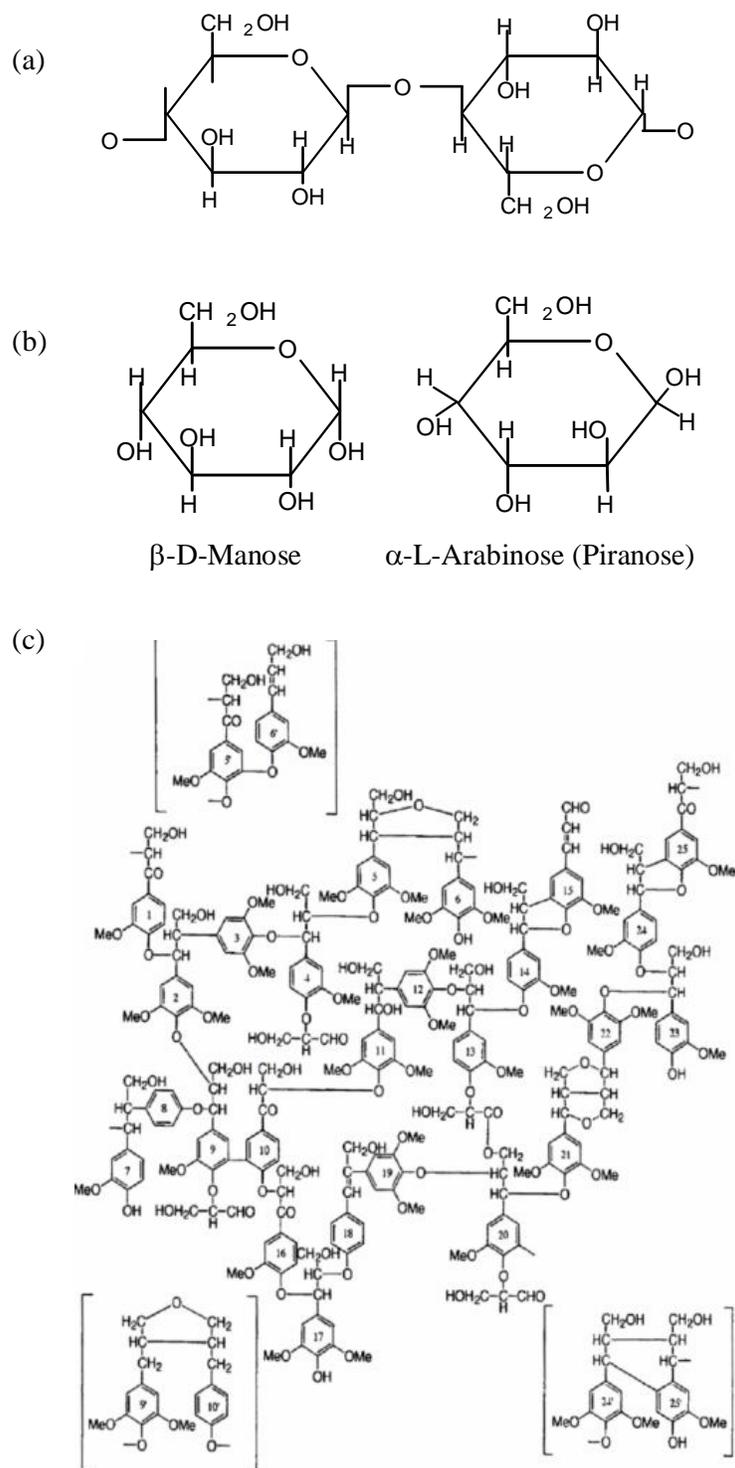


Figura 2.3. Ilustração das fórmulas estruturais das unidades lignocelulósicas: (a) celulose; (b) Hemiceluloses; (c) Modelo da estrutura da lignina (FENGEL e WENEGER, 1984).

A hemicelulose compõe um grupo de polissacarídeos a partir da combinação de açúcares com anéis de 5 e 6 membros. Diferentemente da celulose, estes polissacarídeos são constituídos por várias unidades de açúcares diferentes e possuem cadeias ramificadas com grupos laterais que conferem a sua natureza não-cristalina. A hemicelulose apresenta um GP entre 50 e 300, valor muito menor comparado ao da celulose. Consiste na matriz de suporte para as microfibrilas de celulose. São materiais bastante hidrofílicos, solúveis em álcalis e facilmente hidrolisáveis em ácidos (JOHN and THOMAS, 2008).

Por sua vez, a lignina é um polímero hidrocarbônico muito complexo, que possui constituintes alifáticos e aromáticos em sua estrutura. A lignina é um material totalmente insolúvel em muitos solventes e não pode ser decomposta à suas unidades monoméricas. Além disso, ela é amorfa e possui um caráter hidrofóbico acentuado em comparação com a celulose. É o composto que confere rigidez à planta e serve como uma matriz ligante para a estrutura da celulose-hemicelulose. A sua estrutura é composta por grupos hidroxilas, metoxilas e carbonilas, sendo que cada unidade de construção possui 5 grupos hidroxilas e 5 metoxilas unidos por ligações covalente fortes, tais como éter alquil-arila e C-C (THEVENOT *et al*, 2010, JOHN and THOMAS, 2008). Considera-se a lignina como um polímero termoplástico exibindo Tg em 90°C. A lignina não é hidrolisável por ácidos, mas é solúvel em álcalis à quente, prontamente oxidada e facilmente condensável em fenol (JOHN and THOMAS, 2008).

As fibras vegetais são materiais oriundos de recursos renováveis que geralmente são descartadas no meio ambiente como um dos principais subprodutos agrícolas. Como os demais rejeitos sólidos desta natureza, as fibras geralmente são tratadas como entulho ou incineradas como combustível.

As fibras vegetais podem ser extraídas a partir de várias espécies de vegetais como juta, sisal, coco, linho, bambu, cânhamo, curauá entre outras, e apresentam o seu próprio conjunto de propriedades físicas e mecânicas (SATYANARAYANA *et al*, 2007).

Há alguns anos, verificou-se que as propriedades das fibras vegetais também são muito interessantes no campo da engenharia. As propriedades mecânicas de algumas dessas fibras foram coletadas a partir de diversos trabalhos e em seguida foram ordenadas na **Tabela 2.2** (Adaptado de SATYANARAYANA *et al*, 2007). Os dados coletados evidenciam que existem fibras com combinações de propriedades adequadas para as mais diversas condições de trabalho.

Tabela 2.2. Propriedades mecânicas de fibras lignocelulósicas do Brasil e de outros países (Adaptado de SATYANARAYANA *et al*, 2007).

Fibras		módulo elástico (GPa)	resistencia a tração (MPa)	alongamento na ruptura(%)	módulo de flexão (MPa)
A partir do caule					
bagaço de cana	B	27.1	222	1.1	
	O	27-32	700-800	2.5-3.7	2-5
juta	B		465	0.7	0.3-0.5
	O	10-30	400-800	1.5-1.8	
ramie	B	44	500-870	1.2	-
	O	1.07-4.59	134.58-142.9/108.5-147.3	6.4-21.9	
A partir das folhas					
curauá úmida	B	30-80@	1250-3000@	4.5-6@	
	O	10.5	439-495(MOR)	1.3	
seca	B	27.1	117 (MOR)/495	1.3-3.2	
	O	25-36	362-748	2-2.8	0.2-0.4
abaçaxi	B	82	180	3.2	
	O	19.00	324-329/577	2-2.5	
sisal	B	17-22	530-630	3.64-5.12	12.5-17.5
	O				
A partir do fruto					
coco	B	2.5-4.5	95-174	13.7-41	
	O	6	220	23.9-51.4	15-20
algodão	B	12	400		0.03-0.10
	O				

B: Brasileira; O: Outras; * MOR: modulo de ruptura; @ diâmetro: 30-60 µm, comprimento de teste: 20 mm e razão de deformação: 5 mm min⁻¹.

Em adição, as fibras vegetais estão disponíveis em abundância na natureza como matéria-prima de baixo custo. Elas são materiais que apresentam densidade relativamente baixa, o que ocasiona alta resistência específica e rigidez aos compósitos quando comparados a outros materiais reforçados com fibras de vidro. As fibras vegetais não são abrasivas aos equipamentos de moldagem e de mistura, o que garante a redução dos custos com manutenção, em relação às fibras de vidro. As fibras vegetais propiciam condições de trabalho e manuseio melhores e mais seguras com redução de irritações dérmicas e respiratórias, pois a atmosfera de processamento desses materiais é bastante amigável. Além disso, possuem propriedades isolantes termo-acústicas, em virtude da sua estrutura celular oca (JOHN and THOMAS, 2008).

No Brasil, as fibras do coco são um dos resíduos sólidos agrícolas mais abundantes. Caracterizam-se pela sua dureza e durabilidade atribuída ao alto teor de lignina, quando comparadas com outras fibras vegetais. As fibras de coco possuem grande porcentagem de lignina (35-45%) e de celulose (23-43%) e pequena quantidade de hemicelulose (12%) (LACERDA *et al*, 2006).

A produção anual do fruto está em torno de 40 milhões de toneladas por ano, para suprir a demanda da população, que por sua vez contribui para o aumento do resíduo. Cerca de 12.000 toneladas de rejeitos de coco são geradas a cada mês, apenas

no estado do Rio de Janeiro (ISHIZAKI *et al*, 2006). As agroindústrias que utilizam cerca de 40 a 85% do coco produzido (para obtenção de leite de coco, óleo de coco, etc) são responsáveis por outra grande fração na produção desses resíduos, os quais tendem a aumentar indefinidamente, haja vista a carência de incentivo e técnicas de manejo adequadas para contenção do problema (Salazar e Leão; Senhoras 2004).

A utilização das fibras de coco é bastante diversificada, embora seja ainda considerada pouco conhecida e explorada no Brasil. As fibras de coco podem substituir integralmente o xaxim (em extinção), *Dicksonia sellowiana*, na fabricação de vasos e estacas de suporte para plantas com uma durabilidade média de 5 a 6 anos (Andrade *et al*, 2004). Além disso, esses artigos apresentam a vantagem de não serem eventuais portadores de insetos. Outros produtos ainda mais comuns, também à base de fibras de coco, são as vassouras, cordas, tapetes etc (<http://www.sbrt.ibict.br>).

As fibras de coco podem também ser aproveitadas pela indústria automobilística na produção de assentos, em substituição às espumas de poliuretano (produto à base de petróleo). Os assentos à base de fibras proporcionam mais conforto ao usuário, já que não esquentam, mesmo quando expostos ao sol (<http://www.rfi.fr>).

Estudos recentes realizados, (SALAZAR *et al* 2005) a partir das análises térmicas de amostras de acolchoados de carro à base de fibras de coco/látex (manta de fibra de coco e látex-MFCL) e espuma poliuretano (EPU) revelaram que a primeira é termicamente mais resistente. Além disso, durante o processo de pirólise, nas mesmas condições de temperatura e atmosfera, verificou-se que a fumaça do EPU é mais tóxica comparada ao MFCL. Com exceção do composto furano, a fumaça liberada pela decomposição do EPU contém todos os gases tóxicos presentes na fumaça do MFCL, sendo ainda acrescida por cianeto de hidrogênio, acetonitrila, propanonitrila e vinilacetona.

A mais recente conquista do setor de processamento das fibras de coco foi o desenvolvimento de palmilhas para sapatos (comercializado pela Poematec), que garantem mais conforto e reduzem o odor do pé dos usuários. O material está começando a ser comercializado na forma de mantas e tem sido vendido para mercados espanhóis (<http://www.odebate.com.br>).

Quando a casca de coco é processada, as fibras longas de valor industrial são removidas, liberando uma fração considerável de fibras médias e curtas. A fração de fibras curtas é conhecida como pó de coco. Por sua vez, o pó de coco é um outro resíduo

orgânico lignocelulósico de ampla disponibilidade no litoral do país em forma de lixo, onde é vendido a 175,00 US\$/t. Infelizmente, o emprego do pó de coco ainda é limitado ao setor agrícola, como substrato para mudas tais como o sabiá, sansão-do-campo (espécie nativa da caatinga do nordeste brasileiro), entre outras hortaliças cultivadas (LACERDA *et al*, 2006, ANDRADE *et al*, 2004).

Por outro lado, quando bem explorado o pó de casca de coco verde pode ser comercializado a 250,00 US\$/t no mercado internacional (<http://www.urutagua.uem.br>). Por exemplo, quando empregados como precursores para carvão ativado com elevada área superficial (500 – 1800 m²/g) para aplicação de purificação de água contaminada com corantes (MACEDO, 2005).

A estrutura físico-química original do pó de coco apresenta grupos hidroxilas e ésteres superficiais, microporosidade elevada e área superficial em torno de 4 m²/g (MACEDO, 2005). Características aceitáveis para impregnação com matrizes poliméricas (MONTEIRO *et al*, 2005).

O processo de degradação do pó de coco em atmosfera de nitrogênio inicia-se em torno de 420K e torna-se mais acentuado somente acima de 470K (MACEDO, 2005), **Figura 2.5**. Ou seja, o pó de coco é um material termicamente instável. Contudo, pode ser utilizado como carga/reforço de polímeros biodegradáveis, considerando que estes últimos requerem temperaturas de processamento relativamente baixas (SHANKS *et al*, 2004).

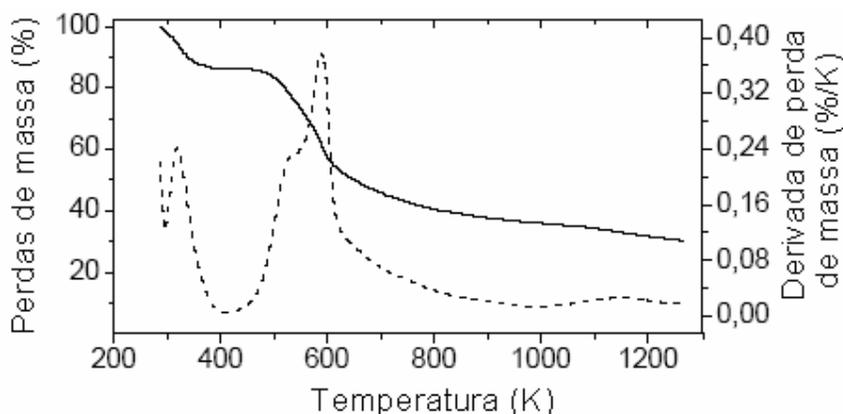


Figura 2.4. Curvas de TGA do pó de coco *in natura* (—)/DTG (---), (Adaptado de MACEDO, 2005).

O uso do pó como enchimento de matrizes poliméricas consiste numa alternativa viável para o manejo desse resíduo, aumentando paralelamente o seu valor agregado e reduzindo a quantidade de lixo sólido no planeta.

2.2.1. Aplicação das Fibras vegetais como Reforço em Matrizes Poliméricas e suas Implicações

Sabe-se que a eficiência de uma fibra usada como reforço está intimamente ligada à adesão interfacial entre a própria fibra e a matriz, que por sua vez depende da afinidade existente entre os dois componentes. A interface é responsável pela transferência efetiva de carregamento na direção matriz-fibra, de modo que o processo pode falhar se as interações entre os dois componentes não forem fortes o suficiente. Nessas circunstâncias, a fibra poderá perder sua função de reforço.

Além das interações químicas, outros fatores que podem influenciar na transferência de carregamento matriz-fibra são: rugosidade da superfície, variação do diâmetro das fibras, nível de degradação da superfície das fibras, possibilidade de difusão das cadeias poliméricas na superfície das fibras, etc (BALEY *et al*, 2006). Alguns trabalhos que abordam a contribuição de cada um desses fatores serão discutidos no decorrer desta seção.

Em geral, as fibras vegetais são hidrofílicas graças aos grupos hidroxilas presentes em seus componentes fundamentais (celulose, hemicelulose e lignina) (KLEMM *et al*, 2005), enquanto as matrizes poliméricas, principalmente as sintéticas, são hidrofóbicas em sua maioria. Essas características opostas causam instabilidade na interface do sistema, de modo que a transferência de carregamento é bastante comprometida. Como resultado, tem-se um produto com propriedades mecânicas não satisfatórias, sendo algumas vezes até inferiores aos materiais sem preenchimento.

A instabilidade dimensional no compósito, por sua vez, está relacionada ao inchamento das fibras em condições úmidas. Neste caso, a difusão de umidade ocorre através dos poros que constituem a interface fibra-matriz. Posteriormente, quando o material é seco, ocorre um rápido encolhimento nas fibras, resultando na propagação de trincas e na deterioração das propriedades mecânicas do compósito (BLEDZKI and GASSAN, 1999, TSERKI *et al*, 2005).

Em adição, as fibras vegetais são capazes de recuperar a umidade removida durante a secagem em estufa, de forma a atingir facilmente um estado de equilíbrio,

quando expostas ao ambiente. Assim, cuidados devem ser tomados para evitar umidade remanescente no sentido de preservar a integridade do material final. A umidade também pode causar a formação de bolhas nos respectivos compósitos. Contudo, a remoção completa da umidade a partir da fibra a torna quebradiça e também ineficiente como reforço. (WONG *et al*, 2002; SHANKS *et al*, 2004).

Muitos trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de contornar o problema envolvido na adesão interfacial fibra-matriz, através de tratamentos superficiais. O uso de agentes compatibilizantes, formadores de ligações de hidrogênio, processos de modificação química da matriz via grafitação, esterificação e alcalinização de superfícies de fibras são as formas mais usadas nas pesquisas relacionadas (BLEDZKI and GASSAN, 1999, SHANKS *et al*, 2004, TSERKI *et al*, 2005).

Os tratamentos superficiais consistem basicamente em converter os grupos polares em apolares, ou mesmo na remoção dos primeiros das superfícies das fibras. De outro modo, os reagentes empregados como agentes de acoplamento contêm grupos funcionais que se ligam com as hidroxilas dos lignocelulósicos, enquanto mantêm uma boa compatibilidade com a matriz (GASSAN and BLEDZKI, 1997).

No processo de esterificação, por exemplo, grupos ésteres substituem os grupamentos hidroxilas (-OH) existentes nas superfícies das fibras (PASQUINI *et al*, 2008, TRONC *et al*, 2007, GARDEA-HERNÁNDEZ *et al*, 2008). A esterificação ocorre através de reações de acetilação ou propionilação. Os reagentes ácidos, acético e propiônico, geralmente se difundem mais facilmente no *bulk* da fibra promovendo um processo mais completo, ocorrendo inclusive entre as cadeias mais ordenadas na estrutura cristalina da celulose. Por outro lado, os correspondentes reagentes anidros promovem uma esterificação mais superficial, substituindo as hidroxilas mais facilmente acessíveis na fase amorfa da fibra, constituída por lignina e hemicelulose.

Em situações práticas (TSERKI *et al*, 2005), processos de esterificação com anidridos acético e propiônico foram empregados eficientemente na modificação de fibras de madeira, cânhamo e linho. Em todos os casos, a presença dos grupos acetil/propionil envolvidos na ligação éster foi confirmada por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O maior grau de esterificação (18%) ocorreu nas fibras de madeira tratadas com anidrido acético em virtude do maior conteúdo de lignina presente neste material. As reduções na cristalinidade e no grau de absorção de umidade que acompanharam a esterificação das fibras estudadas favoreceram a sua compatibilização com matrizes poliméricas hidrofóbicas.

Resultados interessantes também foram encontrados através do tratamento de fibras de linho por combinação de anidrido acético e NaOH (BALEY *et al*, 2006). Os autores verificaram uma ancoragem mecânica muito forte das matrizes (epóxi ou poliéster) sobre o linho tratado, cuja superfície se tornou mais regular e limpa com microporosidade elevada. Os compósitos obtidos dessa forma apresentaram resistência ao cisalhamento interfacial aparente em torno de 16 MPa, correspondente ao sistema fibra de vidro/poliéster ou epóxi. Por outro lado, o tratamento apenas com NaOH ocasionou a degradação da fibra, cujos resíduos originaram uma camada de adesão interfacial fraca entre a fibra e a matriz. Por consequência, o compósito correspondente possui propriedades inferiores ao compósito de fibra não tratada.

Contrariamente ao que ocorreu com o linho, a ação do NaOH sobre as fibras de coco foi muito positiva. O tratamento resultou na remoção das protuberâncias globulares de sílica presentes ao longo da superfície da fibra, tornando-a mais rugosa e mais suscetível à impregnação com a solução de borracha natural estudada (GEETHAMMA *et al*, 1998).

A adesão interfacial também pode ser aperfeiçoada através da inserção de monômeros tais como metacrilato de 2,3-epoxipropil ou metacrilato de 2-hidroxietil na matriz polimérica, os quais podem conferir um caráter polar à uma resina em particular, (AZIZ *et al*, 2005). Neste trabalho, duas matrizes poliésteres foram empregadas, sendo um poliestireno padrão **A** (Crystic 2-406PA) e um poliestireno modificado **B** com características mais polares. As fibras usadas como reforço eram de origem herbácea (*hibiscus cannabinus* L) e foram tratadas com NaOH. As imagens de MEV revelaram o deslocamento de poucas fibras a partir das superfícies de fratura no compósito de matriz **B**, indicando que esta interagiu mais efetivamente com as fibras hidrofílicas. Além disso, o material apresentou-se mais flexível e mais resistente à absorção de água, confirmando a melhor adesão interfacial neste sistema.

Alguns trabalhos foram realizados empregando-se fibras de coco sem qualquer tratamento superficial como reforço. Mas, as propriedades nos compósitos correspondentes foram inferiores, quando comparadas a outros sistemas matriz-fibras modificadas (MONTEIRO *et al*, 2005, ISHIZAKI *et al*, 2006).

Sabe-se que, comparadas às outras fibras vegetais, as fibras de coco apresentam um módulo elástico relativamente baixo, **Tabela 2.2**, de modo que o seu uso como reforço não é tão eficiente (MONTEIRO *et al*, 2005). Contudo, a sua superfície é caracterizada pela presença de protuberâncias e pequenos vazios que possivelmente

favoreceram a sua impregnação por matrizes poliésteres. Por este motivo, os compósitos obtidos com o conteúdo máximo de fibras de coco até 50% apresentaram-se rígidos, podendo substituir materiais convencionais de construção. Entretanto, materiais mais flexíveis foram obtidos quando teores de fibras entre 50-80% foram usados. Estes últimos podem substituir eficientemente os acabamentos de tetos à base de gesso, que é um material quebradiço e suscetível à deterioração quando em contato com água.

Recentemente, uma pesquisa foi realizada para se estudar o comportamento de compósitos preparados à base de polipropileno (PP) e fibras de coco verde (ISHIZAKI *et al*, 2006). Contudo, nenhum dos compósitos preparados a partir de várias combinações de temperatura, rotação e teor de fibras, apresentou propriedades significativamente superiores ao PP puro. Fato já esperado, em virtude da fraca adesão interfacial, inerente ao sistema de fibras vegetais não modificadas com matrizes hidrofóbicas.

Por sua vez, pouco foi encontrado na literatura sobre a utilização pó de casca de coco como material de reforço/enchimento para polímeros, mostrando que este é um material que ainda apresenta grande potencial a ser explorado.

PRADHAN *et al* (2004) reportou a viabilidade de preparação de um compósito de Polietileno de ultra-alto peso molecular com de pó de coco, utilizando a técnica de metalurgia do pó, sob 2 toneladas métricas de pressão e 200°C. Os autores observaram que com aproximadamente 20-30% de pó de coco o compósito apresentou tenacidade semelhante ao do polímero puro, contudo a resistência à compressão foi reduzida em concentrações de pó de coco acima de 20%, o que revelou a potencialidade não apenas da técnica de processamento como da carga empregada como reforço.

O pó de casca de coco verde (dimensões entre 0,85 e 1,18 mm e teor máximo de 50%) também foi utilizado como material de reforço em polietileno de alta densidade (HDPE) (AMIM, 2006). O material foi incorporado com e sem agentes compatibilizantes, tais como o copolímero de etileno maléico mais anidrido maléico (MAPE) e o anidrido maléico (AM). Os agentes compatibilizantes propiciaram aumentos discretos nos valores de módulo elástico, contudo a elongação, a resistência ao impacto e tensão na ruptura dos compósitos foram depreciadas.

Muitas pesquisas foram realizadas, onde agentes de acoplamento à base de silano foram usados para promover adesão entre fibras vegetais e matrizes poliméricas (VALADEZ-GONZALEZ *et al* 1999, PICKERING *et al*, 2003, BONELLI *et al*, 2005). Os silanos são compostos químicos hidrofílicos que possuem diferentes grupos anexos

ao elemento de silício (Si), sendo que uma de suas extremidades é capaz de interagir com os compostos hidrofílicos, enquanto a outra reage simultaneamente com os compostos hidrofóbicos. Ou seja, os silanos se comportam como uma ponte entre os componentes (PICKERING *et al*, 2003).

Nesse contexto, duas espécies de silano, γ -amino-propiltrietoxissilano-GS e dicloroetilsilano-DCS, foram usadas como agentes de acoplamento entre fibras de madeira e polietileno (BONELLI *et al*, 2005). A identificação do Si foi obtida por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), enquanto que as ligações éteres entre os grupamentos hidroxílicos das fibras (pré-tratadas ou não com NaOH) e o silano foram confirmadas por ressonância magnética nuclear (RMN). Adicionalmente, as ligações silano-fibras também foram confirmadas no caso do tratamento superficial com GS para as fibras que não foram submetidas ao pré-tratamento. De alguma forma, não discutida pelos autores, o NaOH reduziu o depósito de silano nas fibras, induzindo uma interconexão basicamente mecânica entre a fibra e o PE, quando o GS foi empregado. Os ensaios mecânicos revelaram propriedades superiores para todos os compósitos preparados com 5% em fibras tratadas. Por outro lado, o tratamento superficial foi pouco efetivo nos compósitos contendo 10% em fibras e chegou a acarretar perdas nas resistências dos materiais para conteúdos de fibra superiores.

Compósitos à base de PHB e pó de coco foram preparados em uma investigação recente do nosso grupo de pesquisa (MELLO, 2010). Nesse estudo, o pó de coco foi submetido a dois tratamentos diferentes, uma acetilação e uma silanização, para torná-lo menos hidrofílico e melhorar a sua compatibilização com o PHB. A autora observou que os compósitos preparados com o pó de coco silanizado apresentaram melhor desempenho mecânico e foram mais dúcteis comparados com aqueles contendo pó de coco acetilado. Contudo, mesmo sendo eficientes, os tratamentos realizados não apresentam melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos quando comparados com os materiais obtidos empregando o pó de coco não modificado, em virtude da formação de aglomerados nos sistemas contendo a carga quimicamente modificada.

Em outro trabalho (VALADEZ-GONZALEZ *et al*, 1999), a modificação superficial de fibras de *henequén* (planta semelhante ao sisal) com o agente de acoplamento vinil-tris(2-metoxi-etoxi)-silano foi confirmada empregando-se as técnicas de XPS e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os autores observaram que as resistências dos compósitos Fibras-HDPE foram superiores em

presença do agente de acoplamento silano. Resultados ainda melhores foram alcançados quando as fibras receberam um pré-tratamento alcalino (2% em NaOH). Esse fato foi explicado pela remoção parcial da lignina e de outros compostos solúveis em álcalis a partir das fibras, que aumentaram o número de sítios ativos na superfície das mesmas. Isso tornou a interação com o silano mais efetiva, elevando a adesão interfacial matriz/reforço nos compósitos estudados.

O agente de acoplamento 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano foi muito efetivo no compósito HDPE/fibra de piaçava (BONELLI *et al*, 2005). Dois tipos de tratamentos foram empregados nas fibras: a impregnação direta com o silano e imersão das fibras em solução metanólica de silano. As imagens de MEV revelaram uma compatibilidade inferior entre a matriz e o reforço (15% em fibras) sem qualquer tratamento, quando comparada ao compósito contendo fibras tratadas apenas com o silano. Nesse último caso, observou-se uma maior rugosidade na interface entre os dois componentes, evidenciando uma adesão mais forte no sistema. Além disso, as propriedades mecânicas correspondendo à resistência à flexão e tração nesses mesmos sistemas também apresentaram melhores resultados quando comparados aos compósitos contendo fibras tratadas com solução metanólica de silano, o que evidenciou a superioridade do primeiro tratamento em relação ao segundo.

Existe uma série de pesquisas que tratam de reforços de matrizes biodegradáveis empregando-se fibras vegetais (GOMES *et al*, 2004, LEE AND WANG, 2006, WONG *et al*, 2002, WONG *et al*, 2007). É justamente a procedência desses materiais que favorece a obtenção de compósitos com as características biodegradáveis das matrizes preservadas.

Em um desses casos, o papel do tratamento de superfícies com NaOH foi fundamental quando fibras de curauá foram utilizadas como reforço para a matriz biodegradável de amido de milho (GOMES *et al*, 2004). O processo, que é uma mercerização, provocou uma redução no diâmetro das fibras acompanhada por alterações na estrutura química da celulose. A forma celulose I foi convertida em sua fase menos cristalina, celulose II. Os compósitos correspondentes apresentaram ganhos muito sensíveis na elongação seguidos por perdas de resistência em relação aos compósitos de fibras não tratadas. As propriedades deste compósito foram comparáveis aos materiais convencionais à base de fibra de vidro.

Dois compósitos à base de matrizes biodegradáveis de poli(ácido lático) (PLA) e poli(succinato de butileno) (PBS) foram preparados empregando-se fibras de bambu

como preenchimento (LEE AND WANG, 2006). Uma forte adesão interfacial foi alcançada pela ação do agente de acoplamento diisocianato à base de lisina (LDI, teor de 0,65%). A interface foi formada por meio das reações entre os grupos amina e carboxila do LDI com os grupos carboxilas e hidroxilas presentes nas matrizes de PLA e PBS, que formaram ligações uretanas. Essas ligações podem ser facilmente e completamente hidrolisadas a produtos atóxicos, em condições adequadas. Os compósitos produzidos mostraram-se adequados para aplicações em brinquedos para crianças, *hardware* para produtos eletrônicos, móveis e produtos descartáveis.

Matrizes de PHB foram empregadas na produção de compósitos biodegradáveis reforçados com fibras de linho. Vários plastificantes (poli(etileno glicol) (PEG), triacetato de glicerol (GTA) e citrato de tributila (TBC)) foram empregados com sucesso para substituir a umidade absorvida nas fibras, evitar a ocorrência de vazios e preservar a suas propriedades de flexão. Os compósitos obtidos contendo PEG e TAG apresentaram melhor dispersão de fibras na matriz com adesão interfacial e propriedades mecânicas superiores. As reduções nas T_g , T_f e no grau de cristalinidade foram explicadas por uma possível migração dos plastificantes a partir das fibras para matriz (WONG *et al*, 2002).

Um estudo subsequente do mesmo grupo revelou a ação compatibilizante dos aditivos GTA e 4,4-tiodifenol (TDP) sobre os sistemas linho/poli(L-ácido láctico) (PLLA) e linho/PHB. Semelhantemente ao que ocorreu nos estudos prévios sobre o sistema linho-PHB, o GTA melhorou as interações fibra-PLLA comparadas aos compósitos sem aditivos. O TDP, por sua vez, favoreceu a formação de ligações de hidrogênio fortes entre as fibras e o PHB. De modo que, mesmo após extração da fibra a partir da matriz, resíduos de PHB ainda estavam presentes. Nestes últimos compósitos, a resistência ao cisalhamento interfacial foi superior em relação aos sistemas linho-PLLA (WONG *et al*, 2007).

Ademais, SHANKS *et al* (2004) utilizou o trimetoxi-metacril-silano para melhorar a adesão em compósitos de PHB, PHB-PHV e fibras de linho. Os resultados foram muito promissores e mostraram que o silano empregado influenciou significativamente tanto nas propriedades térmicas quanto mecânicas dos compósitos. A resposta mais expressiva foi observada para módulo de armazenamento, onde os ganhos alcançaram 106%, diminuindo de 2,31GPa (PHB/fibra) para 4,76GPa (PHB/fibra sinalizada), em função da melhora na adesão interfacial dos compósitos.

2.3. Planejamento Fatorial

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

A técnica consiste em experimentos planejados que permitem alterar simultaneamente todas as variáveis estudadas em seus diferentes níveis (valores que a variável pode assumir). Assim, é possível avaliar quais das variáveis e interações entre elas são realmente importantes para obtenção da resposta otimizada em um determinado sistema. O uso do planejamento fatorial traz consigo a vantagem de fornecer informações com significância estatística comprovada, normalmente com 95% de confiança (BARROS NETO *et al*, 2001, NEVES *et al* 2002).

Os planejamentos fatoriais são desenvolvidos por meio da escolha criteriosa das variáveis e de seus respectivos níveis que podem influenciar em um determinado sistema. Esta escolha é feita por conhecimento prévio da literatura ou do próprio pesquisador, ou ainda por limitações impostas pelos instrumentos empregados (PEREIRA-FILHO *et al*, 2002, SATO, 2002). Nos planejamentos mais simples as variáveis assumem no máximo dois níveis denominados alto (codificado com o sinal +) e baixo (codificado com o sinal -), que correspondem aos valores limites dos fatores no sistema em estudo. Contudo, planejamentos também podem ser montados empregando-se 3 níveis em lugar de dois. Neste caso, o terceiro nível seria um ponto entre os limites superior e inferior do plano, o qual é comumente denominado de ponto central e codificado como 0.

Os experimentos planejados são organizados em uma matriz ou plano fatorial (GALDAMEZ, 2002) para que todas as possíveis combinações entre as variáveis estejam dispostas e prontas para serem ensaiadas. Esses ensaios devem ser feitos de forma aleatória para evitar erros sistemáticos ocasionados por instrumentos descalibrados, aferições errôneas (BARROS NETO *et al*, 1995), método de observações, efeitos ambientais (GALDÁMEZ, 2002), etc. Nas colunas da matriz encontram-se as variáveis investigadas (também chamadas de variáveis independentes) e a(s) variável(is) resposta(s) (variável dependente), enquanto que nas linhas são dispostos os diferentes tratamentos, ou seja, as diferentes combinações entre os níveis codificados das variáveis (DEVOR *et al*, 1992).

A representação do planejamento fatorial com dois níveis é dada por 2^k , onde o expoente corresponde ao número de variáveis de controle enquanto a base informa o número de níveis usados. Desta forma, para planejamentos de k fatores têm-se $2 \times 2 \dots \times 2(k)$ ensaios (NEVES *et al*, 2002). O planejamento 2^k é denominado planejamento completo, pois ele é capaz de fornecer todas as possíveis combinações entre níveis e variáveis na matriz experimental.

Todavia, percebe-se que o número de experimentos a serem realizados cresce de forma geométrica em função do número de fatores. Dessa forma, quando o número de variáveis se torna igual ou superior a quatro a experimentação de todas as combinações geradas se torna praticamente inviável, pois demandam muito tempo e recursos. Portanto, uma nova estratégia deve ser adotada.

Os planos 2^{k-p} (fatoriais fracionados), que são derivados dos planejamentos 2^k , são caminhos alternativos. A sua utilização implica em reduções do número de experimentos equivalentes a pelo menos à metade do plano completo dependendo do valor que p assumir (RODRIGUES, 2005). Considerando 4 variáveis, teríamos 8 ensaios para 2^{4-1} invés dos 16 ensaios que deveriam ser realizados se o plano completo 2^4 fosse adotado (COSTA, 2003). Nestes casos, certos cuidados devem ser tomados, pois os efeitos de uma única variável (efeitos principais) podem estar confundidas com os efeitos de interações.

Em geral, a escolha de um planejamento está diretamente relacionada com o número de variáveis inclusas no sistema. É comum o emprego da estratégia de planejamentos fatoriais seqüenciais quando estamos distantes das condições ótimas e o número de variáveis estudadas é demasiadamente elevado. Esse procedimento poderia evitar o uso desnecessário de um planejamento completo e economizar recursos para os experimentos posteriores, agora com informações adicionais sobre o sistema em estudo (RODRIGUES, 2005).

A opção por um plano fracionado, nesse caso, seria de extrema importância para o chamado *screening experiment* ou experimento de seleção exploratório, mais comumente chamado de triagem de variáveis. Este procedimento pode revelar quais as variáveis que devem fazer parte do próximo delineamento, bem como informar quais as novas faixas a serem estudadas para cada fator, sendo que o plano subsequente poderia ser um outro plano fracionado ou mesmo um plano completo nas condições ideais (MONTGOMERY, 2004, RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Frequentemente, a otimização de respostas em planejamentos fatoriais é obtida empregando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR). A técnica é realizada em duas etapas: a modelagem, que consiste em ajustar as respostas experimentais à modelos lineares ou quadráticos. Estes modelos são obtidos por meio de regressão linear múltipla e mínimos quadrados, e expressam a relação entre as variáveis independente e dependente, e representam a superfície de resposta dentro das condições estudadas (SANT'ANNA, 2002, MONTGOMERY, 2004). A etapa seguinte consiste em um deslocamento. Esse ocorre sempre sobre o caminho de máxima inclinação do modelo empregado, ou seja, direcionando o experimentalista da forma mais rápida possível para as condições de respostas ótimas ou próximas a elas. (BAROS NETO *et al*, 1995, ALMEIDA NETO, 2005).

Capítulo 3 - Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver um plástico biodegradável à base de PHB e resíduo do beneficiamento de fibras de coco.

3.2. Objetivos Específicos

- a.** Investigar a influência da concentração dos aditivos empregados sobre a resistência, módulo e alongação dos produtos obtidos, pelo uso da técnica de planejamento fatorial seguida pela utilização da metodologia de superfície de resposta;

- b.** Avaliar a influência individual dos aditivos sobre as propriedades mecânicas (tensão, flexão e fluência), térmicas, morfologia, estrutura cristalina e cristalinidade e funcionalidade química dos biocompósitos;

- c.** Avaliar a biodegradação do PHB plastificado e dos biocompósitos, em solo padrão para compostagem.

Capítulo 4 - Metodologia

4.1. Materiais

Neste trabalho, o resíduo de beneficiamento de fibras de coco (pó de coco) e o poli(3-hidroxiбутirato) (LOTE 122) utilizados foram cedidos pela DILIMP, uma indústria de processamento de fibras de coco do Estado de Sergipe, e pela PHB Industrial S/A, respectivamente.

O hexilenoglicol PA da Quimibrás foi usado como plastificante, enquanto que os demais aditivos empregados, agente nucleante (CESA-nuleant PE106540), compatibilizante (CESA-mix PE106530) e o pigmento verde foram cedidos pela Clariant S.A. Divisão Masterbatch.

4.2. Preparação das Misturas e Processamento

Duas metodologias diferentes foram utilizadas, em função do tipo de processamento das misturas e do pré-tratamento conferido ao pó de coco.

4.2.1. Biocompósitos à base de PHB plastificado/pó de coco

As condições de trabalhos detalhadas a seguir estão relacionadas com os estudos preliminares, onde os biocompositos PHB/pó de coco foram aditivados somente com plastificante.

Previamente à preparação dos biocompósitos, o pó de coco foi submetido a um aquecimento, em estufa por 14 horas a 110°C, para eliminação da umidade absorvida. Em seguida, o material foi peneirado para obtenção de partículas com diâmetro entre 212 e 350µm. Todo o material foi submetido à uma nova etapa de secagem, seguido por empacotamento em sacos de plásticos e armazenamento em dessecador à temperatura ambiente, até o momento da preparação das misturas e processamento.

Por sua vez, o processo de mistura física do PHB plastificado (com hexilenoglicol) e do pó de coco foram realizadas em béquer plástico, empregando-se um agitador mecânico com haste metálica. Foram preparadas amostras com concentrações variando de 1 a 30% em massa de pó de coco em relação à massa do PHB. A agitação foi mantida por 10 minutos para que uma boa dispersão visual fosse atingida. O material

obtido foi empacotado em sacos de papel e armazenados em dessecador onde permaneceram até serem conduzidos ao processamento. O processamento foi realizado em uma câmara de mistura Rheomix 600 com rotor tipo *roller* acoplada a um reômetro de torque Rheocord 9000 (Haake) a 165 °C, com rotação de 20 rpm, por 6 min. Posteriormente, o material foi moldado em uma prensa hidráulica quente para obtenção de placas com aproximadamente 1,0±0,2mm de espessura. A temperatura da prensa foi mantida em 165°C enquanto uma pressão de 55 MPa foi aplicada ao material por 45 min. Em seguida, o material foi resfriado em prensa hidráulica a frio. Os corpos de prova foram cortados em formato gravata de acordo com a norma ASTM 638D.

4.2.2. Biocompósitos à base de PHB plastificado/pó de coco aditivados com agente nucleante, agente compatibilizante e pigmento

Para os biocompósitos aditivados, os processos de secagem e armazenamento do pó de coco foi idêntico ao anterior. Contudo em vez de ser peneirado, o material foi moído para eliminar o efeito da heterogeneidade de tamanho e geometria (**Figura 4.1**) e adquirir uma fração de partículas adquiridas com dimensões uniformes abaixo de 100 µm, **Figura 4.2**. O equipamento usado foi um moinho planetário RETSCH PM-4, operando com rotação de aproximadamente 200 rpm por 60 minutos. Tanto os recipientes como os corpos moedores (esferas de 3mm em diâmetro) empregados eram de aço inox.

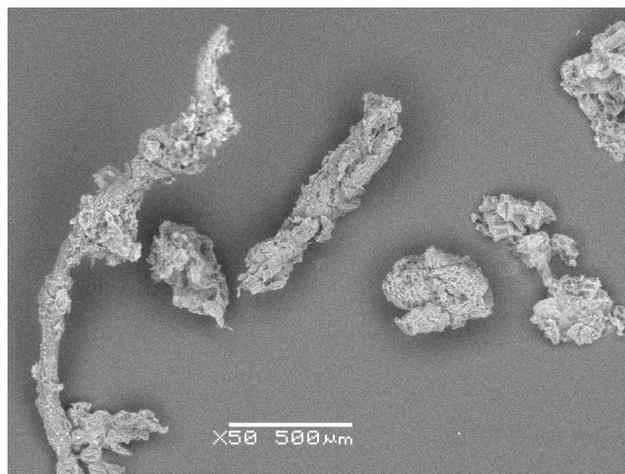


Figura 4.1. Microscopia eletrônica de varredura para o pó de coco virgem.

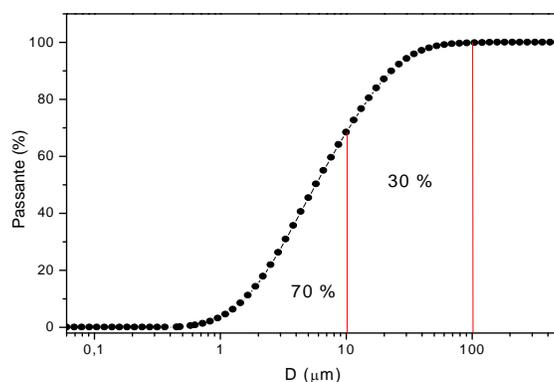


Figura 4.2. Distribuição de tamanho de partícula do pó de coco moído.

A mistura física do PHB com os aditivos (pó de coco, plastificante, nucleante, compatibilizante e corante) foi conduzido da mesma maneira que aquela para os testes preliminares. Foram preparadas amostras com 16 composições diferentes, de acordo com planejamento fatorial que será apresentado na **Tabela 4.1**. O material obtido foi empacotado em sacos de plástico e em seguida conduzido ao processamento.

Primeiramente, o processamento foi realizado em extrusora monorosca Rheomex 252 (com matriz capilar) acoplada a um reômetro de torque Rheocord 9000 – Haake (IMA/UFRJ), caso do material preparado de acordo com o planejamento fatorial, ou em uma extrusão monorosca 26 mm da Extrusão Brasil para todos os testes subsequentes. O perfil de temperatura empregado foi de 90°C, 140°C, 145°C e 140°C a partir da zona de alimentação para a matriz da extrusora. O equipamento operou com rotação de 30 rpm. Posteriormente, o material foi granulado, vertidos em sacos plásticos e armazenados em dessecador.

Antes da obtenção dos produtos acabados, o material granulado foi submetido a uma pré-secagem para eliminação da umidade absorvida durante o resfriamento em banho com água pós-extrusão e estocagem. As condições empregadas foram as seguintes: 80°C por 2h, sob vácuo variando de -400 até -500 mmHg.

Os corpos de prova foram obtidos por moldagem à compressão, utilizando um molde vazado confeccionado em aço inox, cujas dimensões equivalem ao tipo V de acordo com a norma ASTM D638 para os ensaios de tração e fluência e/ou ASTM D790 para os ensaios de flexão.

A moldagem por compressão foi conduzida através de procedimento otimizado anteriormente em nosso laboratório. A saber: inicialmente, os grânulos dos biocompósitos foram adicionados ao molde entre duas chapas metálicas, lembrando um

sanduíche, e levados à prensa pré-aquecida a 165°C. Após o posicionamento, aproximadamente 3 min foram gastos para estabilização da temperatura e degaseificação da massa polimérica. Em seguida, o material foi mantido por mais 3 min em pressão de 3 MPa. Ao término desse período, o sanduíche foi transferido para uma prensa fria, cujas superfícies de contato com o molde eram ocas para permitir passagem do líquido refrigerante (água em temperatura ambiente). Nesse caso, o fluxo de água foi ligado somente após 10 min de resfriamento, para tentar minimizar o processo de cristalização pós-moldagem. A partir desse momento o fluxo de água foi ligado permanecendo com uma vazão constante por mais 5 min, quando o processo foi então finalizado.

É importante ressaltar que após ter encontrado a suposta melhor condição de preparo dos biocompósitos, ou seja, a melhor combinação de aditivos, as misturas preparadas posteriormente foram processadas em uma extrusora monorosca MR-25 com razão de aspecto 26 (Extrusão Brasil). Nesse caso, a rotação foi mantida em 30rpm, porém, o programa de temperatura necessitou de alguns ajustes em função das peculiaridades envolvidas com cada equipamento. Assim, o perfil de temperatura empregado foi de 95°C, 130°C, 138°C e 130°C a partir da zona de alimentação para a matriz. As demais etapas do processo de obtenção dos biocompósitos não sofreram qualquer alteração.

4.3. Planejamento Fatorial (PF)

Neste estudo, a estratégia de planejamento fatorial (PF) acompanhada da metodologia de superfície de resposta (MSR) foi empregada como ferramenta para investigar as melhores condições para a obtenção de biocompósitos à base de PHB e pó de coco com cristalinidade reduzida e melhores propriedades mecânicas. Essa metodologia reduz o tempo de experimentação, a quantidade de ensaios a serem realizados e, por consequência, minimiza o consumo de recursos. Esse último ponto foi de suma importância dada à escassez de matéria-prima no laboratório. Foram avaliadas a influência de quatro variáveis em função de suas concentrações na matriz polimérica de PHB: pó de coco (PC), plastificante (PL), agente nucleante (AN) e compatibilizante (AC). Os resultados foram avaliados preferencialmente em função da elongação dos materiais, visto que o PHB puro é muito frágil e apresenta deformações relativamente

baixas, em torno de 10% (EL-HADI et al, 2002). A influência do aditivo pigmento (PI) foi investigada somente para a mistura que apresentou o melhor desempenho mecânico.

A estratégia consistiu na utilização de um plano completo $2^4 + 3$ réplicas no ponto central (pc), para o cálculo do erro e avaliação de curvatura, totalizando 19 ensaios. Nesse caso, não existem efeitos principais associados entre si nem com interações de dois fatores. Fato que confere uma grande confiabilidade estatística ao plano. O desenvolvimento do planejamento fatorial bem como da análise estatística foram realizados por meio do Software Statistica.

Posteriormente, novas corridas foram executadas de acordo com um plano $3^2 + 1$ pc empregado para complementar o primeiro planejamento, na tentativa de investigar com mais detalhes a influência do teor de pó de coco, bem como a presença de uma curvatura relacionada à interação entre os teores de pó de coco e de compatibilizante. Nesse caso, os fatores concentração do plastificante e de agente nucleante foram mantidos constantes no maior (20%) e menor nível (0,4%), respectivamente, e as corridas 3, 4, 11 e 12 do plano 2^4 foram reaproveitadas. Essas correspondem aos experimentos 20, 26, 22 e 28, respectivamente, no segundo planejamento. Dessa forma, somente mais seis experimentos foram necessários. A ilustração da estratégia adotada pode ser visualizada na **Figura 4.3**.

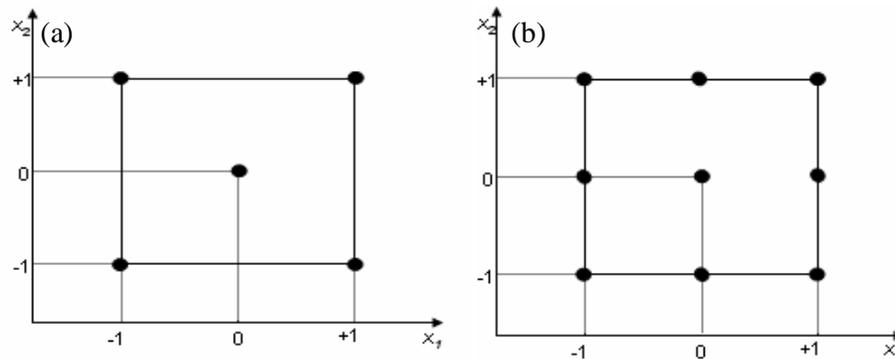


Figura 4.3. Ilustração da região de estudos dos planejamentos fatoriais a com, (a) 2 níveis e (b) 3 níveis.

Pode-se observar que a região de estudo permaneceu a mesma com a adição dos pontos intermediários relacionados ao plano 3^2 .

Os níveis dos fatores estudados para ambos os planejamentos foram resumidos na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1. Níveis dos fatores estudados por meio dos planejamentos Fatoriais 2^4 e 3^2 . Fatores: Pó de coco (PC), plastificante (PL), agente nucleante (AN) e agente compatibilizante (AC).

Níveis	PC %	PL %	AN %	AC %
Baixo (-)	1	10	0,4	0,5
Médio (-)	5	15	0,7	1,0
Alto (+)	9	20	1,0	1,5

Os PFs $2^4 + 3pc$ e $3^2 + 1pc$ contendo as combinações entre os níveis codificados são mostrados nas **Tabelas 4.2** e **4.3**. Os valores decodificados para um cada dos níveis foram também adicionados entre parênteses para facilitar a visualização .

Tabela 4.2. Planejamento $2^4 + 3 pc$, mostrando os fatores envolvidos no processo de obtenção dos compósitos à base de PHB/pó de coco e os seus respectivos níveis codificados e decodificados, em destaque nos parênteses.

Fatores	PC %	PL %	AN %	AC %
Corridas				
1	-1 (1)	-1 (10)	-1 (0,4)	-1 (0,5)
2	1 (9)	-1 (10)	-1 (0,4)	-1 (0,5)
3	-1 (1)	1 (20)	-1 (0,4)	-1 (0,5)
4	1 (9)	1 (20)	-1 (0,4)	-1 (0,5)
5	-1 (1)	-1 (10)	1 (1,0)	-1 (0,5)
6	1 (9)	-1 (10)	1 (1,0)	-1 (0,5)
7	-1 (1)	1 (20)	1 (1,0)	-1 (0,5)
8	1 (9)	1 (20)	1 (1,0)	-1 (0,5)
9	-1 (1)	-1 (10)	-1 (0,4)	1 (1,5)
10	1 (9)	-1 (10)	-1 (0,4)	1 (1,5)
11	-1 (1)	1 (20)	-1 (0,4)	1 (1,5)
12	1(9)	1 (20)	-1 (0,4)	1 (1,5)
13	-1 (1)	-1 (10)	1 (1,0)	1 (1,5)
14	1 (9)	-1 (10)	1 (1,0)	1 (1,5)
15	-1 (1)	1 (20)	1 (1,0)	1 (1,5)
16	1 (9)	1 (20)	1 (1,0)	1 (1,5)
17 (pc)	0 (5)	0 (15)	0 (,07)	0 (1,0)
18 (pc)	0 (5)	0 (15)	0 (0,7)	0 (1,0)
19 (pc)	0 (5)	0 (15)	0 (0,7)	0 (1,0)

Tabela 4.3. Planejamento $3^2 + 1pc$, mostrado os fatores envolvidos no processo de obtenção dos compósitos à base de PHB/pó de coco e os seus respectivos níveis codificados e decodificados, em destaque nos parênteses.

<i>Fatores</i>	<i>PC (%)</i>	<i>AC (%)</i>
<i>Corridas</i>		
20	-1 (1)	-1 (0,5)
21	-1 (1)	0 (1,0)
22	-1 (1)	1 (1,5)
23	0 (5)	-1 (0,5)
24 (pc)	0 (5)	0 (1,0)
25	0 (5)	1 (1,5)
26	1 (9)	-1 (0,5)
27	1 (9)	0 (1,0)
28	1 (9)	1 (1,5)
29 (pc)	0 (5)	0 (1,0)

Além da análise de variância (ANOVA), testes F e t foram empregados para avaliar a repetitividade das réplicas dos pontos centrais dos planejamentos (etapas de mistura física e extrusões) e da repetitividade das bateladas do processo de prensagem. Todos os testes foram realizados para a variável resposta alongação, empregando um nível de confiança de 95%.

A avaliação da significância estatística dos efeitos foi verificada a partir do nível p ou valor p, que por sua vez está relacionado à formulação de hipóteses para interpretação correta dos resultados.

Para a execução dos testes de hipóteses duas suposições devem ser consideradas: 1 – admitir que não há diferença entre dois sistemas, hipótese nula ou H_0 ; 2 – admitir que existe alguma diferença entre os sistemas, hipótese alternativa ou H_1 (TEÓFILO E FERREIRA, 2006).

O valor p é o menor valor que o nível de significância (α) do teste pode assumir, onde H_0 ainda é rejeitada. Considerando que todos os nossos testes estatísticos foram realizados com 95% de confiança, restam apenas 5% de chance de cometermos um erro assumindo que H_0 é falsa quando na realidade ela for verdadeira, condição em que o $\alpha = 0,05$. Dessa forma, quando os valores p obtidos a partir das análises de regressão forem iguais ou inferiores ao α , rejeitaremos H_0 , indicando que o efeito de uma variável ou

interação entre variáveis é estatisticamente significativo, ou seja, o parâmetro avaliado influencia significativamente a variável resposta. De maneira contrária, quando o valor p for superior ao α , assumiremos que H_0 é verdadeira, e que o efeito avaliado não é significativo.

É importante salientar também que alguns efeitos podem mascarar a significância dos demais, de forma que a remoção dos fatores não significativos do modelo deve ser realizada gradualmente, avaliando-se cada etapa com os devidos cuidados afim de não descartar outros efeitos importantes.

Durante a avaliação dos efeitos, outros parâmetros que devem ser levados em consideração são o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}). Esses medem a proporção da variabilidade nas observações explicada pelo modelo de regressão e variam entre 0 e 1. Contudo, um valor elevado de R^2 não implica necessariamente que o modelo seja bom, pois o valor deste coeficiente aumenta com a adição de novos parâmetros mesmo aqueles que não sejam significativos. Em contrapartida o R^2_{aj} leva em consideração a perda do grau de liberdade no resíduo (erro) quando um parâmetro é adicionado ao modelo. Dessa forma, o aumento do R^2_{aj} somente será observado quando a variabilidade do resíduo for reduzida, sendo por consequência um parâmetro mais confiável. A determinação de R^2 e R^2_{aj} é dada pelas Equações 4.1 e 4.2 (MONTGOMERY, 2004).

$$R^2 = SQ_R/SQ_T = 1 - SQ_E/SQ_T \quad 4.1$$

$$R^2_{aj} = 1 - [SQ_E/(n-p)]/[SQ_T/(n-1)] \quad 4.2,$$

em que n e p são o número de corridas experimentais e o número de fatores, respectivamente, enquanto os termos SQ_R , SQ_T e SQ_E estão relacionados com as fontes de variabilidade das observações e serão detalhadas mais adiante.

Após a seleção dos efeitos que permanecerão no modelo, a avaliação subsequente se dá por meio da ANOVA. Como está implícito em seu próprio nome, uma ANOVA está relacionada com as fontes de variação em torno de uma resposta média. Sendo a variabilidade total da resposta dada pela soma quadrática da regressão (SQ_R) e a soma quadrática dos resíduos ou erro residual (SQ_E), de acordo com a equação 4.3 (MONTGOMERY, 2004).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_E \quad 4.3,$$

em que, SQ_T corresponde à soma quadrática total.

Por sua vez, SQ_R e SQ_E são determinadas pelas equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$SQ_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad 4.4$$

$$SQ_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad 4.5,$$

onde, \bar{y} é a média global dos resultados, enquanto y_i e \hat{y}_i , são a resposta experimental e a resposta prevista pelo modelo para cada experimento realizado.

Por sua vez, SQ_E pode ser separado em soma quadrática do erro puro (SQ_{ep}) relacionada unicamente aos erros aleatórios das réplicas do ponto central, Equação 4.6, e a soma quadrática por falta de ajuste (SQ_{faj}), que é uma medida da diferença entre a resposta do modelo de previsão e a média das réplicas experimentais, Equação 4.7 (MONTGOMERY, 2004).

$$SQ_{ep} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad 4.6$$

$$SQ_{faj} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad 4.7$$

Adicionalmente, dividindo-se as somas quadráticas de cada fonte de variação pelos seus respectivos graus de liberdade, obtêm-se as variâncias, aqui denominadas de médias quadráticas (MQ). Os graus de liberdade são dados por $a-1$ (número de níveis menos 1) e $n-p$ (número de observações menos número de parâmetros), respectivamente, para SQ_R e SQ_E . Por outro lado, o número de graus de liberdade para o erro puro é dado por número $pc-1$ (número de réplicas no ponto central menos 1). A diferença entre os dois últimos determina os graus de liberdade para a falta de ajuste.

Finalmente, as médias quadráticas podem ser úteis para comparar tais fontes de variação através do teste F (Fisher), que consiste em uma simples razão entre variâncias de cada parâmetro e do erro puro. Este teste fornece informações bastante precisas sobre

a significância dos efeitos e dos coeficientes de regressão do modelo. A sua avaliação corresponde em verificar, com 95% de confiança (caso atual), se o valor calculado de F (F_{calc}) se encontra acima de um intervalo definido por F_{α} (valor tabelado para percentuais da distribuição F), onde $F_{\text{calc}} \geq F_{\alpha}$, o que corresponde a valores $p < 0,05$, (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

4.4. Caracterização

4.4.1. Distribuição de Tamanho de Partícula

A análise granulométrica do pó de coco após a moagem foi realizada com o auxílio de equipamento Malvern, HYDRO 2000 UM (PEC/COPPE/UFRJ), utilizando a técnica de espalhamento de luz. A água foi empregada como líquido dispersante.

4.4.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As medidas de relaxação foram realizadas em um RMN de baixo campo MARAN ULTRA 23, operando em 23 MHz (para prótons) (IMA/UFRJ), utilizando amostras no estado sólido. Os tempos de relaxação foram determinados diretamente por sequência de pulso inversão-recuperação ($180^\circ - \tau - 90^\circ$). O pulso de 90° de 4,6 milisegundos (ms) foi automaticamente calibrado pelo *software* instrumental. A amplitude do FID foi amostrada tomando-se vinte pontos de τ (intervalo de tempo 180° e 90° pulsos), numa faixa variando de 0,1 até 5000ms, com quatro scans para cada dado e 5s de atraso de reciclo. As amostras analisadas tinham o mesmo formato dos corpos de prova preparados para os ensaios de flexão (Ver item **4.5.11**). Os resultados foram uma média de três testes.

4.4.3. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Shimadzu, operado com fonte de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1542$ nm. A região investigada foi compreendida entre $2\theta = 5-50^\circ$, coletando os dados com velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$, a cada $0,05^\circ$. O grau de

cristalinidade (X_c) das amostras foi estimado usando a Equação **4.8**, de acordo com o método descrito por Oliveira (OLIVEIRA *et al*, 2006).

$$X_c = [I_c / (I_c + kI_a)] \times 100 \quad \mathbf{4.8,}$$

Em que I_c é a área integrada dos picos de difração, I_a é a área integrada sob o alo amorfo e k é a constante de proporcionalidade característica para cada polímero, cujo valor para PHB é $0,96 \pm 0,03$. Todas as medidas de cristalinidade correspondem à médias dos dados obtidos a partir dos difratogramas de pelo menos duas varreduras para cada amostra.

4.4.4. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias para análise de morfologia da superfície de fratura por tração e flexão foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO MA25, operando com 10Kv em alto vácuo (LNDC/PEMM/COPPE/UFRJ). As amostras foram fixadas ao suporte com fita de carbono. Antes da análise, todas as amostras foram metalizadas com ouro.

4.4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A modificação química do pó de coco, bem como a ocorrência de possíveis interações entre o reforço e a matriz de PHB, foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando a técnica de ATR, que permite a realização das análises para amostras no estado sólido, sem a necessidade de utilização de pastilhas de KBr ou nujol.

4.4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos biocompósitos foi determinada pelo uso de analisador termogravimétrico Pyris 1 TGA Perkin-Elmer (PAM-PEQ/COPPE/UFRJ), sob atmosfera de nitrogênio (N_2). A massa de cada amostra foi em torno de 6-10 mg. As

curvas registradas, no decorrer do aquecimento da temperatura ambiente até 450°C em uma razão de 10°C/min.

Para o material empregado para os testes de degradação em solo de compostagem, a análise de TGA foi realizada nas mesmas condições, contudo o equipamento utilizado foi um TGA-Q50/TA Instruments.

4.4.7. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram conduzidas em um Pyris Diamond DSC Perkin-Elmer (LADEQ/EQ/UFRJ), sob atmosfera de N₂. As amostras de 4-10mg foram submetidas a ciclos duplos de aquecimento e resfriamento como segue. No primeiro ciclo, as amostras foram aquecidas de -20°C até 10°C, com uma taxa de aquecimento igual a 5°C/min, a partir de onde a taxa foi aumentada para 10°C/min até que a temperatura de 210°C fosse atingida. Esse patamar foi mantido por 2 min e em seguida, um resfriamento rápido foi realizado para eliminar o histórico térmico das amostras, 100°C/min, até -20°C, onde permaneceu por mais 2 min. No segundo ciclo, um novo aquecimento foi conduzido nas mesmas condições do primeiro ciclo. Contudo, o segundo resfriamento foi realizado em 10°C/min até temperatura ambiente. As temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização sob aquecimento (T_c) e de fusão (T_f) foram coletadas no segundo ciclo do processo.

Para o material empregado para os testes de degradação em solo de compostagem, a análise de DSC foi realizada nas mesmas condições, contudo o equipamento utilizado foi um DSC-Q20/TA Instruments.

4.4.8. Microscopia óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Para as análises de MOLP, pequenos fragmentos do material granulado pós-extrusão foram submetidas ao mesmo processo de compressão a quente detalhado no item 4.3, porém sem a utilização do molde. As medidas foram realizadas em um microscópio Zeiss, acoplado com um reator de platina, onde a amostras são levadas à fusão. As amostras foram aquecidas a 30°C/min até 200°C, onde foram mantidas por 2 minutos, para garantir a completa fusão e em seguida o reator é desligado para que o resfriamento ocorra naturalmente em função da temperatura do meio. Após a temperatura ter atingido 40°C o material foi fotografado.

4.4.9. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram conduzidos numa máquina universal de testes, Instron 5567, utilizando uma Cella de Carga de 1 KN. A velocidade do travessão foi de 2 mm/min. Foram realizados um mínimo de cinco ensaios para as diferentes composições de PHB/pó de coco e os resultados foram apresentados como médias de todos os ensaios efetuados para cada uma das amostras.

4.4.10. Ensaio de Fluência

Os ensaios de fluência foram conduzidos numa máquina universal de testes, Instron 5567, utilizando uma Cella de Carga de 1 KN e mantendo-se uma carga constante de 10 MPa, por 10min. A velocidade do travessão usada para se alcançar a carga desejada foi de 2 mm/min. Nesse caso, foram realizados ensaios em duplicata para as diferentes composições de PHB/pó de coco e os resultados foram apresentados como médias dos ensaios efetuados para cada uma das amostras.

4.4.11. Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram realizados numa máquina universal de testes, Instron 5567 com cela de carga de 10KN. A velocidade do travessão foi de 17,8mm/min. Os resultados apresentados correspondem à média dos ensaios relacionados com os corpos de prova preparados para cada composição de PHB/pó de coco.

4.4.12. Testes de degradação em solo de compostagem

Os testes de degradação foram realizados no Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Santa Catarina. Os cps empregados nesses testes tinham as mesmas dimensões daqueles usados para os ensaios de tração. A degradação foi conduzida utilizando a metodologia baseada na norma ASTM G160-03. As amostras foram enterradas em solos preparados de acordo com essa norma e mantidas em pH 6,5-7,5, sob temperatura de $30\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar entre 85 e 95%, por períodos pré-determinados de tempo: 10 dias, 20 dias, 25 dias, 30 dias, 45 dias e 60 dias. Após este período, as amostras foram limpas e caracterizadas via

inspeção visual, TGA, DSC e MEV e ensaios de tração (no caso de amostras que ainda se encontravam inteiras após o período de degradação).

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

5.1. Estudo Preliminar

Testes preliminares foram realizados para os biocompósitos à base de PHB plastificado e pó de coco, processados em câmara de mistura, contendo somente a própria carga e o plastificante como aditivos, cujos principais resultados se voltaram para análise da adesão interfacial entre os dois principais componentes. Dessa forma, o emprego da técnica de microscopia eletrônica foi fundamental para elucidar a questão.

A avaliação da superfície de fratura do biocompósito, contendo 20% de carga (80:20), realizada por meio das imagens de MEV revelou a presença de vazios e de uma interface bem definida entre a fibrila e a matriz de PHB **Figura 5.1**, indicando descolamento da carga durante os testes de tração.

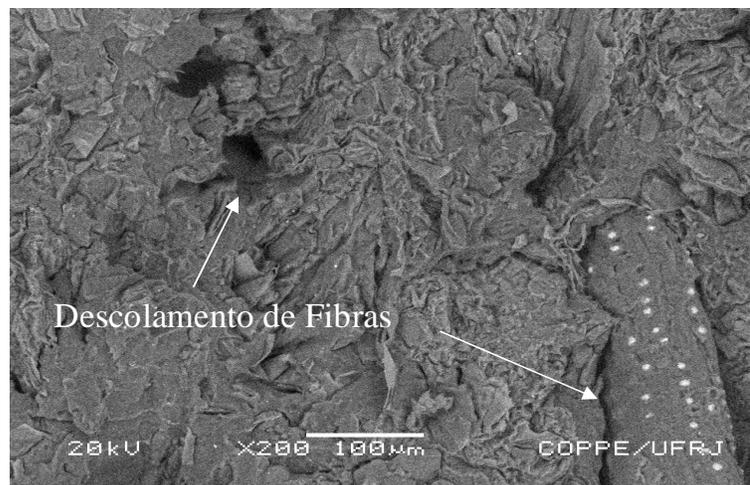


Figura 5.1. Imagens de MEV da superfície de fratura mecânica do biocompósito PHB plastificado/pó de coco 80:20, ensaiado sob tração.

Esse comportamento evidenciou a existência de uma fraca adesão entre os componentes devido à incompatibilidade entre a carga hidrofílica e a matriz hidrofóbica. Essa elucidação direcionou as investigações posteriores na busca por alternativas para melhorar a adesão interfacial entre a carga e a matriz.

Adicionalmente, um estudo recente do grupo (MACEDO *et al*, 2010) revelou que conteúdos elevados de pó de coco, acima de 10%, dificultaram a sua dispersão na matriz e geraram aglomerados. O efeito combinado de tais aglomerados com a

heterogeneidade dimensional da carga aumentaram as tensões internas e promoveram perdas nas propriedades mecânicas dos compósitos. Esse fato sugere que resultados melhores podem ser alcançados utilizando-se menores concentrações de pó de coco.

Por conseqüência, toda investigação posterior foi realizada empregando-se teores de pó de coco equivalentes a no máximo 10% e outros aditivos foram utilizados para melhorar as propriedades dos biocompósitos, incluindo a adesão interfacial entre os componentes principais, a carga e a matriz. Todas as amostras foram processadas em extrusora monorosca (item 4.3).

5.2. Avaliação da Cristalização Secundária no PHB

Para avaliar a influência dos processos de cristalização secundária do PHB sobre as propriedades dos respectivos biocompósitos com pó de coco, algumas amostras das diferentes combinações do planejamento fatorial foram selecionadas para serem analisadas por DRX (biocompósitos BC_2, BC_7, BC_8, BC_9, e BC_15 correspondentes às composições 2, 7, 8, 9 e 15, respectivamente, listadas na **Tabela 4.1**). As análises foram realizadas para cada amostra em intervalos de tempo definidos entre 1 e 23 dias, de acordo com a **Figura 5.2**.

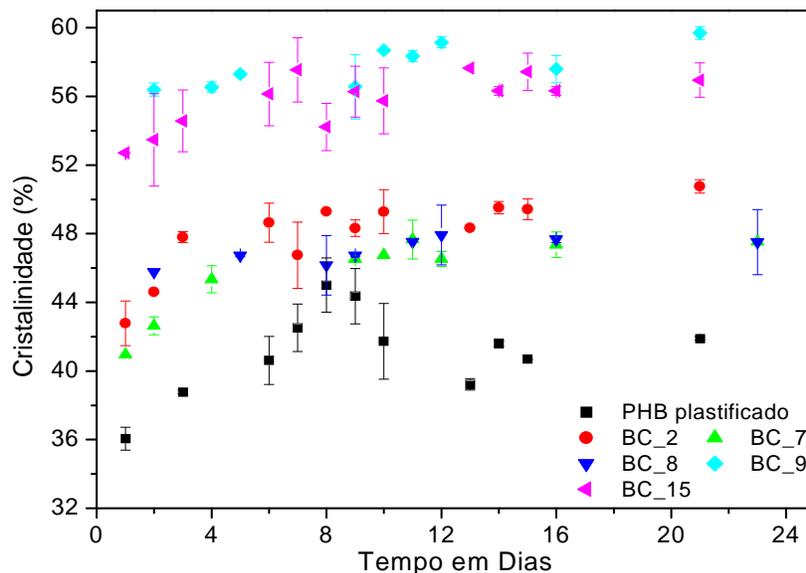


Figura 5.2. Grau de cristalinidade (X_c) em função do tempo de vida do PHB plastificado e de alguns biocompósitos preparados de acordo com as proporções definidas no planejamento fatorial 2^4 (BC_2, BC_7, BC_8, BC_9 e BC_15). Amostras acondicionadas em dessecador sob umidade de 29-33% e temperatura de 21-22°C.

Pode-se observar que os valores de grau de cristalinidade (X_c) das amostras analisadas realmente aumentaram em função do seu tempo de vida, como era esperado. Após 15 dias praticamente todas as amostras já haviam atingido um patamar, indicando que o processo foi estabilizado. As oscilações observadas em torno dos máximos se devem, possivelmente, ao fato de que, na temperatura ambiente as moléculas de PHB possuem energia suficiente para continuarem se rearranjando até a formação de cristalitos mais perfeitos e estáveis.

É interessante notar que o aumento global do X_c (8,95 pontos percentuais) observado para o PHB plastificado na ausência dos outros aditivos (pó de coco, compatibilizante e nucleante) foi superior comparado às demais amostras, fato que sugere que os aditivos influenciam significativamente na velocidade de cristalização e no grau de cristalinidade do PHB. Pressupõe-se que na ausência de aditivos a mobilidade molecular do PHB seja facilitada. Contudo, nenhuma explicação conclusiva sobre os mecanismos de atuação dos aditivos pode ser dada no momento.

Com base nos resultados, todos os testes subsequentes foram realizados com amostras com um tempo de vida mínimo de 15 dias para evitar a retirada de conclusões errôneas sobre os biocompósitos, principalmente sobre as propriedades mecânicas que estão intimamente ligadas à cristalinidade do material.

Em seguida a influência dos aditivos sobre as propriedades mecânicas envolvidas com os testes de tração foi avaliada com o auxílio da técnica de planejamento fatorial.

5.3. Avaliação da Influência Combinada dos Aditivos sobre as Propriedades dos Biocompósitos

5.3.1. Ensaios de Tração e Análise Estatística

A maioria dos testes estatísticos comumente empregados admite que os erros de ajuste para um conjunto de pontos experimentais sejam independentes e normalmente distribuídos. Ou seja, admite que os erros repousam aproximadamente sobre uma função gaussiana (com simetria em forma de sino), cujo centro representa a média em torno da qual a maior parte dos resultados é encontrada. Nos casos em que a normalidade dos dados não seja verificada, deve-se recorrer aos chamados métodos não-paramétricos, que embora menos rigorosos podem ser empregados quando a função

distribuição não for conhecida, inclusive para pequenas amostras e para dados medidos em escala ordinal (dados qualitativos) (MONTGOMERY, 2004).

Uma forma qualitativa, porém, bastante útil de se verificar a normalidade é a utilização dos gráficos de probabilidade, probabilidade versus resíduos (valores observados menos os valores previstos pelo modelo). Esse foi empregado no presente estudo e o resultado pode ser verificado na **Figura 5.3**. Observa-se que os pontos se distribuem ao longo de uma linha reta, sugerindo que os dados seguem uma distribuição normal e, portanto os testes estatísticos subsequentes podem ser usados para o tratamento dos resultados.

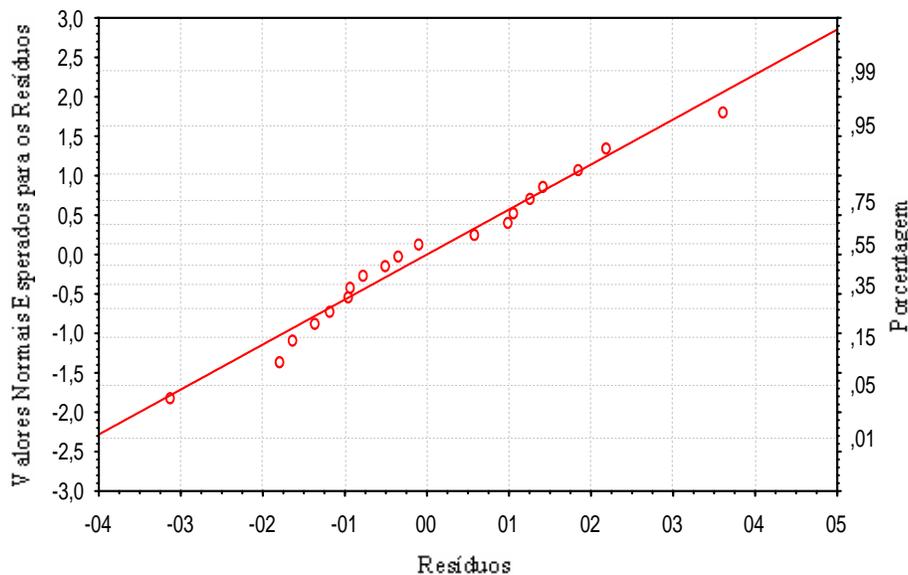


Figura 5.3. Gráfico de probabilidade, probabilidade versus resíduos, para a verificação da normalidade dos dados experimentais.

Posteriormente, a análise de regressão foi empregada para estimar os efeitos e avaliar a significância estatística das variáveis independentes (concentrações de pó de coco (PC), plastificante (PL), agente nucleante (AN) e agente compatibilizante (AC)) e suas respectivas interações sobre a variável dependente, alongação, além de fornecer condições de avaliação do modelo e da falta de ajuste.

A **Tabela 5.1** resume os parâmetros mecânicos dos testes de tração para os biocompósitos em todas as combinações definidas pelo planejamento fatorial 2^4 . Os resultados apontaram a combinação das propriedades relacionadas aos tratamentos dados pelas **corridas** 3 e 7 do planejamento fatorial, como as possíveis melhores condições experimentais estudadas.

Tabela 5.1. Resultados dos testes de tração para os biocompósitos PHB/pó de coco preparados a partir das diferentes combinações do planejamento fatorial $2^4 + 3$ pontos centrais (pc).

Fatores Corridas	PC %	PL %	AN %	AC %	Elongação %	Tensão Máx. MPa	Módulo MPa
1	-1 (1)	-1 (10)	-1 (0,4)	-1 (0,5)	5,50	25,25	643,16
2	1 (9)	-1 (10)	-1 (0,4)	-1 (0,5)	5,24	18,08	496,84
3	-1 (1)	1 (20)	-1 (0,4)	-1 (0,5)	13,65	25,13	397,16*
4	1 (9)	1 (20)	-1 (0,4)	-1 (0,5)	10,01	24,18	433,14
5	-1 (1)	-1 (10)	1 (1,0)	-1 (0,5)	6,12	28,04	670,21
6	1 (9)	-1 (10)	1 (1,0)	-1 (0,5)	9,08	26,52	498,36
7	-1 (1)	1 (20)	1 (1,0)	-1 (0,5)	13,95	25,51	398,15*
8	1 (9)	1 (20)	1 (1,0)	-1 (0,5)	10,08	20,55	359,60
9	-1 (1)	-1 (10)	-1 (0,4)	1 (1,5)	3,82	17,30	581,65
10	1 (9)	-1 (10)	-1 (0,4)	1 (1,5)	7,65	25,86	517,58
11	-1 (1)	1 (20)	-1 (0,4)	1 (1,5)	3,86	11,47	407,57
12	1(9)	1 (20)	-1 (0,4)	1 (1,5)	5,98	17,84	409,73
13	-1 (1)	-1 (10)	1 (1,0)	1 (1,5)	5,74	22,68	504,84
14	1 (9)	-1 (10)	1 (1,0)	1 (1,5)	3,98	20,32	601,41
15	-1 (1)	1 (20)	1 (1,0)	1 (1,5)	4,44	13,42	413,02
16	1 (9)	1 (20)	1 (1,0)	1 (1,5)	8,00	20,26	391,23
17 (pc)	0 (5)	0 (15)	0 (0,7)	0 (1,0)	11,34	27,16	450,30
18 (pc)	0 (5)	0 (15)	0 (0,7)	0 (1,0)	9,92	23,96	404,80
19 (pc)	0 (5)	0 (15)	0 (0,7)	0 (1,0)	8,78	23,19	419,89

Os valores dos testes de tração para cada uma das 19 combinações correspondem à média das medidas dos vários corpos de prova obtidos naquela condição particular. * melhores combinações de propriedades.

A **Tabela 5.2** mostra os efeitos estimados para o modelo completo, considerando todos os fatores e interações envolvidas, para análise de regressão em relação à elongação. Pode-se observar que somente os teores de plastificante e de agente compatibilizante foram significativos. Adicionalmente, o efeito marginal da interação $2*4$, cujo valor p é igual a 0,056, também pode ser levado em consideração no modelo final. Contudo, a maioria dos efeitos apresentaram valores p superiores a 0,05, indicando que não são estatisticamente significativos. Além disso, o R^2_{aj} é extremamente baixo (0,292), indicando que vários parâmetros senão todos relacionados com os efeitos não significativos devem ser removidos do modelo.

Tabela 5.2. Coeficientes de regressão do modelo completo, efeitos, valores p, e o coeficiente de determinação R^2 , coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} , para o plano $2^4 + 3$ pontos centrais. Variável resposta alongação.

Fator	Coeficiente	Erro Padrão	Efeito	p	R^2	R^2_{aj}
Média	7,744	0,294	7,744	0,000	0,843	0,292
(1) PC %	0,184	0,321	0,368	0,624		
(2) PL %	1,428	0,321	2,856	0,047*		
(3) AN %	0,355	0,321	0,710	0,384		
(4) AC %	-1,885	0,321	-3,770	0,028*		
Interação 1*2	-0,412	0,321	-0,824	0,327		
Interação 1*3	-0,072	0,321	-0,144	0,842		
Interação 1*4	0,785	0,321	1,570	0,134		
Interação 2*3	0,016	0,321	0,032	0,964		
Interação 2*4	-1,291	0,321	-2,582	0,056		
Interação 3*4	-0,249	0,321	-0,498	0,519		
Interação 1*2*3	0,224	0,321	0,448	0,557		
Interação 1*2*4	0,864	0,321	1,728	0,114		
Interação 1*3*4	-0,446	0,321	-0,892	0,298		
Interação 2*3*4	0,528	0,321	1,056	0,242		

* Valores p correspondentes aos efeitos significativos.

Durante a remoção dos efeitos não significativos, a avaliação das variações no R^2_{aj} e o conhecimento prévio do grupo foram essenciais na determinação do modelo. Observou-se que o R^2_{aj} aumentou de 0,430 no modelo construído apenas com os efeitos significativos, para 0,646 no modelo contendo também os parâmetros pó de coco e as interações 1*4 e 1*2*4. Fato que reforça a importância dos mesmos para explicar as variações na alongação dos biocompósitos.

Posteriormente, a adição do parâmetro curvatura ao modelo também provocou uma elevação do R^2_{aj} de 0,646 para 0,779, **Tabela 5.3**. Embora, esse parâmetro também não apresente significância estatística, o seu valor p (0,079) é relativamente próximo do nível de significância especificado para a análise (0,05), e por esse motivo não deve ser negligenciado nesse momento. Os gráficos dos valores previstos versus observados, **Figura 5.4**, visualizar a melhorar no ajuste dos pontos centrais com a adição do parâmetro curvatura ao modelo.

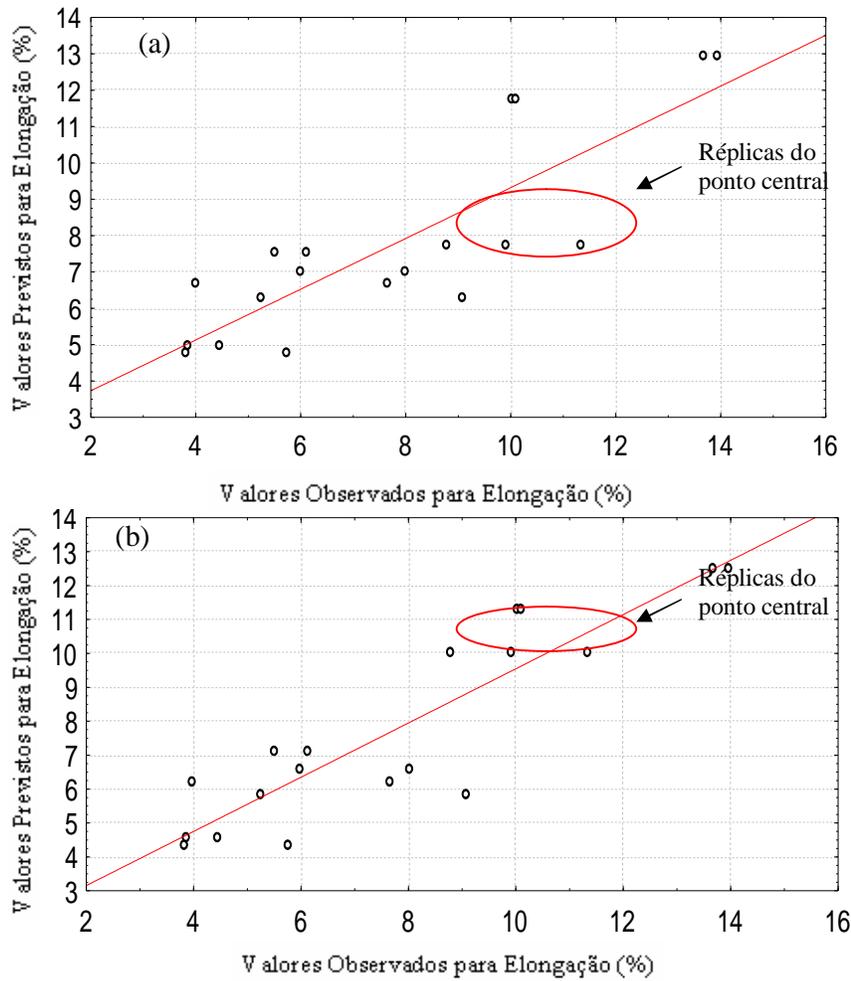


Figura 5.4. Curvas valores previstos versus valores observados para (a) modelo desconsiderando a curvatura e (b) modelo considerando a curvatura.

Ao final deste processo, chegou-se ao modelo reduzido, dado pelos coeficientes de regressão dispostos na **Tabela 5.3**. Em seguida, o teste de significância da regressão propriamente dito foi realizado por meio da ANOVA, cujos resultados podem ser consultados na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.3. Coeficientes de regressão do modelo reduzido, efeitos, valores p, o coeficiente de determinação R^2 e o coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} . Variável resposta alongação.

Fator	Coeficiente	Erro padrão	Efeito	p	R^2	R^2_{aj}
Média	7,319	0,321	7,319	0,002	0,865	0,779
Curvatura	2,694	0,807	5,389	0,079		
(1) PC %	0,184	0,321	0,368	0,624		
(2) PL %	1,428	0,321	2,855	0,047*		
(4) AC %	-1,885	0,321	-3,770	0,028*		
Interação 1*4	0,785	0,321	1,570	0,134		
Interação 2*4	-1,291	0,321	-2,582	0,056		
Interação 1*2*4	0,864	0,321	1,728	0,114		

* Valores p correspondentes aos efeitos significativos

Tabela 5.4. Análise de variância para o modelo reduzido, correspondente aos dados do planejamento $2^4 + 3pc$. Variável resposta alongação.

Fator	SQ	Graus de liberdade	MQ	F	p
Curvatura	18,343	1	18,343	11,151	0,079
(1) PC %	0,540	1	0,540	0,328	0,624
(2) PL %	32,604	1	32,604	19,821	0,047*
(4) AC %	56,852	1	56,852	34,562	0,028*
Interação 1*4	9,860	1	9,860	5,994	0,134
Interação 2*4	26,677	1	26,677	16,218	0,056
Interação 1*2*4	11,937	1	11,937	7,257	0,114
Falta de ajuste	21,121	9	2,347	1,427	0,479
Erro puro	3,290	2	1,645		
SQ Total	181,224	18			

* Valores p correspondentes aos efeitos significativos

Embora a falta de ajuste não seja significativa (**Tabela 5.4**) e os valores de R^2_{aj} sejam superiores comparados ao modelo completo (**Tabela 5.2-5.3**), o modelo reduzido ainda não é confiável o bastante para realizar previsões com precisão. Percebe-se que somente 77,9% da variabilidade na resposta em torno da média pode ser explicada pelo modelo final. Esse resultado, combinado com a possibilidade de existência de curvatura sugere que o modelo não seja exatamente linear e que um termo quadrático possa ser adicionado.

Finalmente, o modelo de regressão reduzido considerando a variável resposta alongação, ε (%), pode ser descrito pela Equação **5.8**, utilizando os coeficientes de

regressão da **Tabela 5.3**. É importante ressaltar que os coeficientes dos modelos estão relacionados às variáveis escalonadas.

$$\varepsilon (\%) = 7,3 + 0,2PC + 1,4PL - 1,9AC + 0,8PCxAC - 1,3PLxAC + 0,9PCxPLxAC \quad 5.8,$$

sendo, o primeiro termo da direita, a média global da elongação.

Em seguida, a superfície resposta gerada para os fatores pó de coco e agente compatibilizante, mantendo o plastificante no nível superior, mostra a suposta condição de máxima elongação através da região mais escura do gráfico, dentro da faixa de trabalho estudada, **Figura 5.5**.

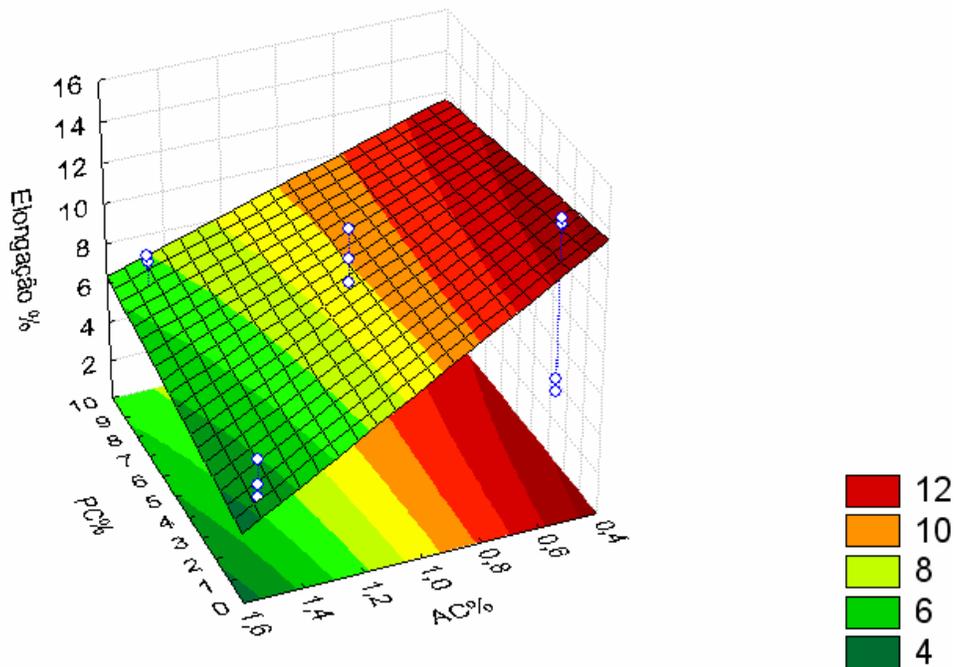


Figura 5.5. Superfície resposta gerada para os fatores pó de coco e compatibilizante, fixando-se o plastificante no nível superior, para o plano 2^4 .

Para este modelo o efeito verificado para o plastificante foi positivo (Equação 5.8 e Tabelas 5.2-5.3), indicando que a alteração da concentração deste aditivo, do nível baixo para o alto, provoca uma elevação da elongação. Como já comentado anteriormente neste texto, item 2.1.1, o plastificante tende a ocupar o volume livre dos polímeros afastando suas cadeias umas das outras e aumentando a mobilidade do sistema. Os resultados sugerem que este efeito pode ter sido ampliado com o aumento do teor do aditivo. Por outro lado, o efeito negativo do compatibilizante parece

compensar o efeito do plastificante, visto que o aumento do teor do primeiro promove redução da elongação do biocompósito. Este fato é um indicativo de eficiência do compatibilizante, considerando que este aditivo foi inserido no sistema para melhorar a adesão do pó de coco ao PHB. Posteriormente, o aumento da adesão promoveu um enrijecimento das cadeias reduzindo a elongação do sistema.

Outro ponto importante a se tratar está relacionado ao fato de que os efeitos principais dos teores de agente nucleante e de pó de coco não terem apresentado significância estatística.

A importância do agente nucleante como acelerador dos processos de cristalização e redução do tamanho dos cristalitos em polímeros é incontestável, como pode ser apreciado na literatura (WANG et al, 2009, GAHLEITNER e WOLFSCHWENGER, 2008). Contudo, a sua faixa de eficiência é muito estreita, de forma que acima de um determinado valor a sua influência se torna negligenciável, podendo em alguns casos causar danos nas propriedades mecânicas dos materiais que contém quantidades relativamente altas desses aditivos (acima de 0,5%) (LV et al, 2010). Esses podem ser os motivos pelos quais não se verificou influência significativa sobre a elongação, na faixa de trabalho escolhida para o agente nucleante neste estudo, entre 0,4 e 1,0 %.

Em contrapartida, a não significância observada para o teor de pó de coco sobre a elongação do biocompósito é bastante questionável. Sabe-se que a adição de cargas particuladas ou fibrosas em matrizes poliméricas tendem a aumentar a resistência mecânica do produto final em detrimento da sua elongação (ROSA et al, 2009), desde que sejam atendidos os requisitos de compatibilidade entre as partes. Este fato mostra a importância deste fator em sistemas compósitos polímero-carga.

Além disso, considerando que o pó de coco é hidrofílico, seria esperado que houvesse alguma interferência significativa da carga sobre a elongação dos biocompósitos PHB/pó de coco, aqui estudados, como observados no trabalho de ESPERT et al (2004). Os autores observaram que a absorção de umidade por fibras de sisal nos compósitos de matriz de Polipropileno pode ter um efeito plastificante quando em pequenas quantidades, porém, apresentam um efeito degradante sobre a estrutura do material reduzindo sua elongação, quando presente em concentrações mais elevadas. Fenômeno que ocorreu com o aumento do teor de fibras naqueles compósitos.

Todavia, uma influência indireta foi observada no caso dos biocompósitos da pesquisa atual. Os corpos de prova contendo maiores teores de pó de coco apresentaram

muitos vazios em sua superfície de fratura mecânica, possivelmente criadas durante o processamento, devido à umidade remanescente na carga, **Figura 5.6**. Esse é mais um motivo, pelo qual, o fator concentração de pó de coco foi mantido no modelo de regressão, e sugere que os biocompósitos com melhores propriedades em função de apresentarem menos defeitos serão obtidos com menores teores de carga.

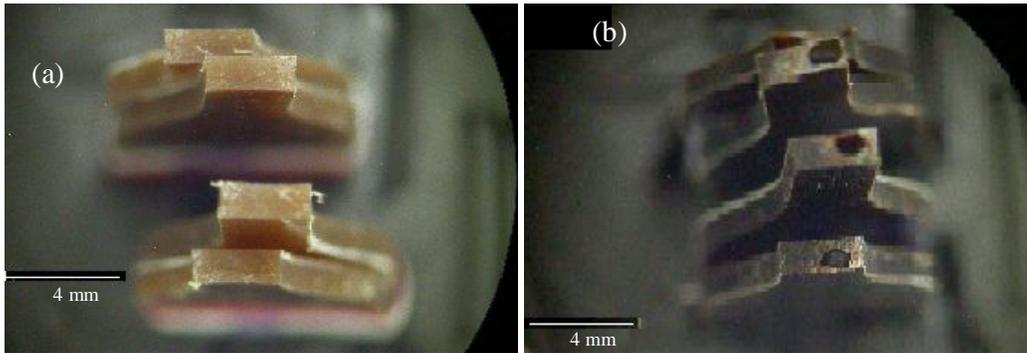


Figura 5.6. Fotografias das superfícies de fratura mecânica dos biocompósitos contendo: BC_1 com 1 % de pó de coco e (b) BC_2 com 9 % de pó de coco.

O efeito da carga também pode estar sendo mascarado devido a possíveis interações (influência das variáveis independentes umas sobre as outras) entre os fatores pó de coco, plastificante e compatibilizante. Ou seja, pela influência que as variáveis de controle exercem umas sobre as outras. Os gráficos de interação para estes parâmetros auxiliam na visualização dos efeitos discutidos acima, **Figura 5.7**.

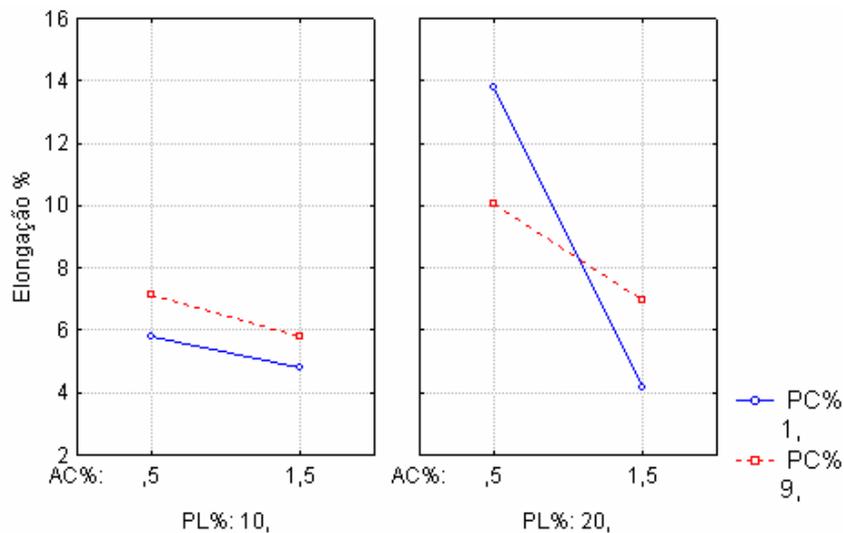


Figura 5.7. Gráficos de interação entre o pó de coco, plastificante e agente compatibilizante.

Os gráficos mostram que fixando-se o plastificante no nível baixo (à esquerda), a elongação sofre apenas pequenas reduções quando o compatibilizante passa do nível baixo para o alto em ambos os níveis do pó de coco. O quase paralelismo das retas (níveis alto e baixo de carga) sugere que não existe interação significativa entre estes fatores no nível baixo do plastificante. Contudo, uma interação clara é revelada no nível alto do plastificante, onde pode se observar um cruzamento entre as duas retas, que é a condição de maiores valores de elongação, 13,95%. Nesse último caso, pode-se verificar que a passagem do nível baixo para o alto do compatibilizante implica em reduções mais pronunciadas da elongação o que se torna ainda mais acentuado com o pó de coco em seu nível baixo.

Uma explicação para isso pode estar relacionada ao fato de que concentrações mais elevadas de pó de coco podem gerar aglomerados além de dificultar a sua molhabilidade pela matriz de PHB, semelhantemente ao fenômeno observado para o sistema nos compósitos à base de poliéster e fibras de coco (MONTEIRO et al, 2005). Este fenômeno pode ter minimizado a ação do compatibilizante e por conseqüência, a razão de redução da elongação dos biocompósitos aqui estudados.

Na etapa seguinte, os esforços foram concentrados justamente na investigação da possível existência de curvatura, utilizando um plano 3^2 . Para isso, os níveis dos fatores escolhidos (pó de coco e agente compatibilizante) foram mantidos nas mesmas faixas estudadas por meio do planejamento 2^4 . Considerando a presença de interações, observadas na **Figura 5.7**, entre o pó de coco e o agente compatibilizante, optou-se por construir o plano 3^2 fixando-se o plastificante em seu nível alto e o agente nucleante em seu nível baixo. Os resultados dos ensaios de tração são mostrados na **Tabela 5.5**.

Tabela 5.5. Resultados dos testes de tração para os biocompósitos PHB/pó de coco preparados a partir das diferentes combinações do planejamento fatorial $3^2 + 1$ réplica no ponto central (pc).

Fatores Corridas	PC %	AC %	Elongação %	Tensão Máx. MPa	Módulo MPa
20	-1 (1)	-1 (0,5)	13,65	25,13	397,16
21	-1 (1)	0 (1,0)	17,71	24,88	342,03
22	-1 (1)	1 (1,5)	3,86	11,47	407,57
23	0 (5)	-1 (0,5)	15,01	23,23	342,09
24 (pc)	0 (5)	0 (1,0)	14,33	23,19	355,25
25	0 (5)	1 (1,5)	14,43	22,26	331,35
26	1 (9)	-1 (0,5)	10,09	24,18	433,14
27	1 (9)	0 (1,0)	11,11	21,53	369,10
28	1 (9)	1 (1,5)	5,97	17,83	409,73
29 (pc)	0 (5)	0 (1,0)	13,25	22,50	359,50

Os valores dos testes de tração para cada uma das 10 combinações correspondem a médias das medidas dos vários corpos de prova obtidos naquela condição particular. * melhor combinação de propriedades.

Em seguida, a estimativa dos efeitos bem como a ANOVA correspondente à variável resposta alongamento foram efetuadas e os resultados se encontram nas **Tabelas 5.6 e 5.7**, respectivamente.

Tabela 5.6. Coeficientes de regressão, efeitos, valores p, o coeficiente de determinação R^2 e o coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} , relacionados ao planejamento $3^2 + 1pc$. Variável resposta alongamento.

Fator	Coefficiente	Erro padrão	Efeito	p	R^2	R^2_{aj}
Média	11,515	0,245	11,515	0,014	0,676	0,271
(1) PC % - linear	-1,342	0,312	-2,683	0,145		
PC % - quadrático	1,675	0,250	3,350	0,094		
(2) AC % - linear	-2,415	0,312	-4,830	0,082		
AC% - quadrático	1,520	0,250	3,040	0,104		
1(linear)*2(linear)	1,418	0,382	2,835	0,168		

Tabela 5.7. Análise de variância para os dados do planejamento $3^2 + 1pc$. Variável resposta alongação.

Fator	SQ	Graus de liberdade	MQ	F	p
(1) PC % (L)	10,800	1	10,800	18,519	0,145
PC % (Q)	26,186	1	26,186	44,900	0,094
(2) AC % (L)	34,993	1	34,993	60,002	0,082
AC % (Q)	21,564	1	21,564	36,975	0,104
1L*2L	8,037	1	8,037	13,781	0,168
Falta de ajuste	52,633	3	17,544	30,083	0,133
Erro puro	0,583	1	0,583		
SQ total	164,309	9			

Os resultados não revelaram qualquer efeito significativo correspondente aos parâmetros analisados com 95% de confiança. Esse fato aliado aos baixos valores de R^2 e R^2_{aj} encontrados indica que o modelo obtido não é satisfatório para explicar a variabilidade da alongação. Apesar disso, a superfície resposta, **Figura 5.8**, gerada a partir destes dados revelou uma tendência de curvatura dentro da faixa experimental estudada.

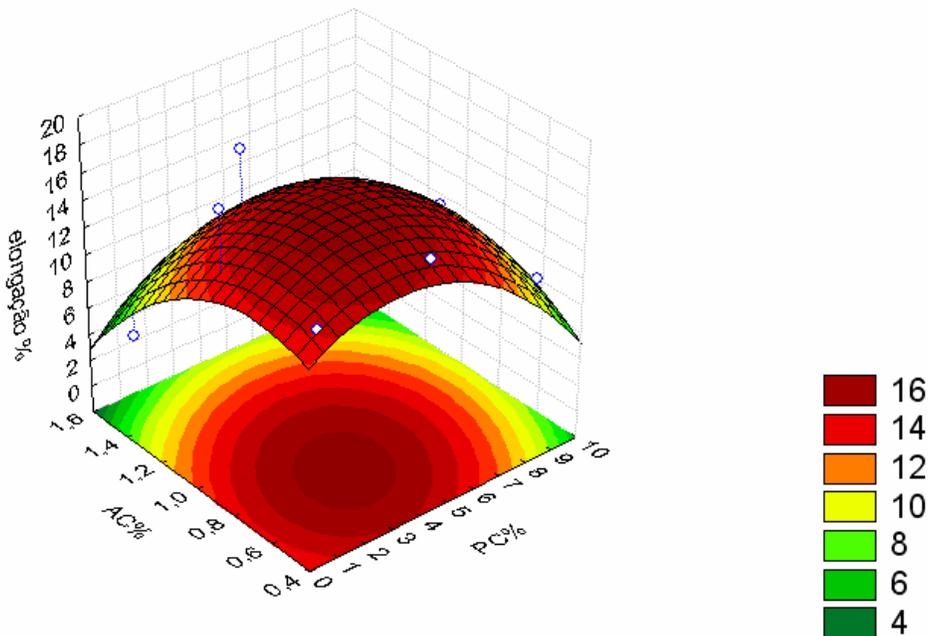


Figura 5.8. Superfície resposta gerada para os fatores pó de coco e compatibilizante, para o plano 3^2 .

Avaliando-se mais cuidadosamente os resultados, pode-se verificar que os valores p do termo quadrático do pó de coco e os termos linear e quadrático do compatibilizante não são tão elevados. Ou seja, se a análise tivesse sido realizada com 90% de confiança, os três efeitos passariam a ser significativos. Este comportamento sugere que os termos quadráticos podem ser bons candidatos para compor o modelo de regressão e melhorar a sua capacidade de previsão. Contudo um estudo posterior deve ser realizado para elucidar a questão da curvatura

A superfície resposta do plano 3^2 sugere como condição de máxima alongação, os valores de aproximadamente 3,8% para o pó de coco e 0,75% para o compatibilizante. Contudo, como ANOVA não apresentou efeitos significativos, muitos ensaios devem ser realizados nestas condições para validar a capacidade de previsão do modelo. Finalmente, o modelo para este sistema poderia ser escrito através da equação **5.9**, de acordo com os parâmetros dispostos na **Tabela 5.6**. Novamente, os coeficientes usados para escrever o modelo estão relacionados às variáveis escalonadas.

$$\varepsilon (\%) = 11,5 - 1,3PC + 1,7PCxPC - 2,4AC + 1,5ACxAC + 1,4PCxAC \quad \mathbf{5.9}$$

A repetitividade das réplicas nos pontos centrais (efeito do processo de extrusão) e das réplicas obtidas durante a etapa de prensagem foi avaliada por meio de testes F e t, com 95% de confiança, **Tabelas 5.8-5.9**. O que foi possível devido a obtenção de vários corpos de prova para cada uma das corridas do planejamento, inclusive para os pontos centrais.

Tabela 5.8. Resultados dos testes F e t para as réplicas do ponto central relacionados com a variável resposta alongação, para o plano $2^4 + 3pc$. $\alpha = 0,05$.

Corridas	Teste F			Teste t		
	17	18	19	17	18	19
17	1,000	0,605	0,313	1,000	0,181	0,000*
18	—	1,000	0,414	—	1,000	0,268
19	—	—	1,000	—	—	1,000

* Valor indicativo de médias não equivalentes.

Tabela 5.9. Testes F e t para as réplicas do ponto central relacionados com a variável resposta alongação, para o plano $3^2 + 1pc$. $\alpha = 0,05$.

Corridas	Teste F		Teste t	
	24	29	24	29
24	1,000	0,374	1,000	0,008*
29	–	1,000	–	1,000

* Valor indicativo de médias não equivalentes.

Os resultados mostraram que os erros entre os pontos centrais são equivalentes para ambos os planejamentos. Contudo, verificou-se que as médias das réplicas correspondentes às corridas 17 e 19 (plano 2^4) e 24 e 29 (plano 3^2) mostraram-se significativamente diferentes, com 95% de confiança. Esses resultados revelaram a existência de grande variabilidade entre as propriedades dos biocompósitos produzidos a partir de mesmas condições experimentais (programa das extrusões e proporções de aditivos), levando a dispersão dos dados. Este comportamento compromete o poder de detecção de diferenças estatísticas através dos métodos de análise utilizada, e pode ser outra razão para acreditarmos que a precisão dos modelos não sejam satisfatórias.

Dois motivos podem ter levado a estas diferenças: a preparação das misturas físicas ou a variabilidade no programa de temperatura das extrusões inerente ao equipamento empregado. Possivelmente este último seja mais importante, considerando a grande sensibilidade do PHB a variações de temperatura durante o processamento.

Tal variabilidade pode explicar também o fato de o termo linear AC ser significativo na ANOVA do planejamento 2^4 e ter se tornado não significativo na ANOVA do Planejamento 3^2 . É importante notar que tais fontes de variação devem ser estudadas com maior rigor no futuro para tentar obter modelos mais adequados e confiáveis.

Posteriormente, foram avaliados grupos de corpos de prova de uma mesma composição, porém os mesmos foram prensados em momentos diferentes. Neste caso, os testes F e t revelaram que o efeito de batelada da etapa de prensagem não é significativo (com 95 % de confiança) na maioria dos casos estudados. Ou seja, os diferentes grupos de cada composição avaliada apresentaram erros e médias equivalentes, **Tabela 5.10** e **Tabela 5.11**. Tal fato evidencia a eficiência desse processo e fortalece a hipótese de que os possíveis problemas se concentram nas etapas anteriores de preparo dos biocompósitos.

Tabela 5.10. Testes F e t para avaliação do efeito de batelada no processo de prensagem em função da variável resposta alongação, para o plano $2^4 + 3pc$. $\alpha = 0,05$.

Corridas	Teste F	Teste t
1*1	0,133	0,580
2*2	—	—
3*3	0,960	0,395
4*4	0,254	0,759
5*5	—	—
6*6	—	—
7*7	0,194	0,120
8*8	0,290	0,050*
9*9	—	—
10*10	—	—
11*11	0,430	0,732
12*12	0,015*	0,238
13*13	—	—
14*14	0,997	0,533
15*15	0,395	0,067
16*16	0,649	0,177
17*17	0,171	0,600
18*18	—	—
19*19	0,010*	0,650

*Valores indicativos de erros e médias não equivalentes

Tabela 5.11. Testes F e t para avaliação do efeito de batelada no processo de prensagem em função da variável resposta alongação, para o plano $3^2 + 1pc$. $\alpha = 0,05$.

Corridas	Teste F	Teste t
20*20	0,960	0,395
21*21	0,324	0,994
22*22	0,430	0,732
23*23	—	—
24*24	0,590	0,055
25*25	—	—
26*26	0,254	0,759
27*27	0,192	0,168
28*28	0,015*	0,238
29*29	0,174	0,332*

*Valores indicativos de erros e médias não equivalentes.

5.4. Influência Individual dos Aditivos sobre as Propriedades dos Biocompósitos

Por motivos operacionais, todos os experimentos realizados visando a caracterização e avaliação da influência individual dos aditivos sobre as propriedades do PHB foram realizados paralelamente aos ensaios e análise dos dados do planejamento 3^2 (Item 5.3). Por essa razão, optou-se pelas condições das corridas 3 e 7 do plano 2^4 , sugeridas como aquelas de maior eficiência em elongação, para os testes posteriores (Tabela 5.1). Contudo, para facilitar as discussões, selecionou-se apenas o biocompósito preparado com a composição 7 como referência, cuja estabilidade térmica e desempenho mecânico, em geral, foram superiores ao biocompósito produzido de acordo com a composição 3. O teor de cada aditivo nas amostras analisadas nesta etapa foi listado na Tabela 5.12, enquanto suas respectivas nomenclaturas podem ser consultadas no ANEXO 1. Nesta etapa, um pigmento de cor verde foi adicionado à composição dos biocompósitos.

Tabela 5.12. Composição das amostras em relação ao teor de aditivos, pó de coco (PC), plastificante (PL), agente nucleante (AN), agente compatibilizante (AC) e pigmento (PI).

Amostras	PL %	PC %	AN %	AC %	PI %
PHB plastificado	20	—	—	—	—
PHB_AN	20	—	0,4	—	—
PHB_AC	20	—	—	0,5	—
PHB_AN.AC	20	—	0,4	0,5	—
PHB_PC.AN	20	1	0,4	—	—
PHB_PC.AC	20	1	—	0,5	—
PHB_PC.AN.AC (BC_3)	20	1	0,4	0,5	—
PHB_PC.AN.AC.PI	20	1	0,4	0,5	2
PHB_PI	20	—	—	—	2
PHB_PC.AN.AC (BC_7)	20	1	1	0,5	—
PHB_PC.AN.AC.PI (BC_7PI)	20	1	1	0,5	2

5.4.1. Estudo da Funcionalidade Química por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização da funcionalidade química do PHB plastificado, bem como dos aditivos estudados foi realizada por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR). A **Figura 5.9** representa os espectros de FTIR para o PHB virgem, o PHB plastificado e os demais aditivos utilizados na preparação dos biocompósitos estudados. A presença de grupos funcionais oxigenados ou de ligações duplas foi evidenciada nos espectros dos aditivos e acredita-se que os mesmos possam promover interações não somente com a matriz, mas também entre si.

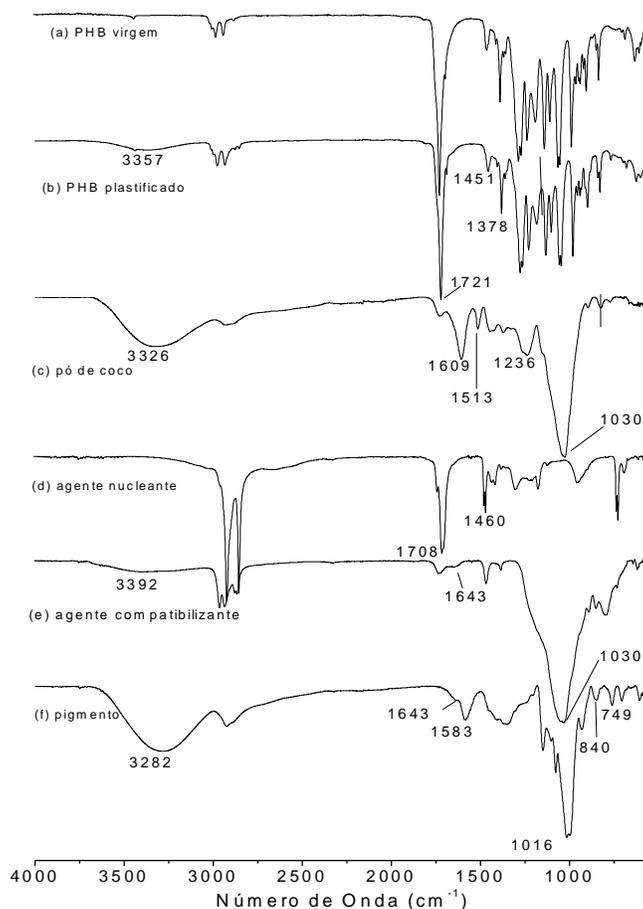


Figura 5.9. Espectros de FTIR, (a) PHB plastificado; (b) pó de coco; (c) agente nucleante; (d) agente compatibilizante; (e) pigmento.

As principais bandas de absorção para cada componente foram destacadas nos espectros. Ademais, as atribuições referentes às bandas nos espectros mencionadas ao

longo do texto estão de acordo com PÁVIA *et al* (2010) e GOMEZ-SERRANO *et al* (1996).

O espectro do PHB plastificado se diferencia do PHB virgem unicamente pelo surgimento da banda em 3357 cm^{-1} , que é atribuído às vibrações provenientes de estiramentos $\nu(\text{OH})$, devido à presença do plastificante (hexilenoglicol), **Figura 5.9a-b**. Por sua vez, a banda que surge em 1721 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ do grupo éster inerente à estrutura do próprio PHB.

No caso do pó de coco, a banda intensa observada em 3326 cm^{-1} é atribuída às vibrações $\nu(\text{OH})$, **Figura 5.9c**, pertencentes à estrutura da celulose, principal componente dos materiais lignocelulósicos. A banda em 1236 cm^{-1} é atribuída às vibrações $\nu(\text{C}-\text{O})$ de ésteres, éteres ou grupos fenóis. Enquanto que a banda que surge em 1030 cm^{-1} , pode estar relacionada ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$ de álcoois secundários e primários. As vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ relacionados às bandas em 1609 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} são atribuídas a compostos olefínicos e aos aromáticos isolados da lignina, respectivamente, os quais podem elevar a reatividade do pó de coco.

No espectro do agente nucleante surge uma banda característica de vibrações $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1708 cm^{-1} , **Figura 5.9d**. Neste caso, a ausência de absorções por hidroxilas e por duplas de aromáticos sugerem que a carbonila em questão pertença a uma cetona alifática, cujo valor base de frequência seria em 1715 cm^{-1} .

A combinação das vibrações $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$ que surgem no espectro do agente compatibilizante, em 3373 e 1030 cm^{-1} , respectivamente, sugerem uma estrutura equivalente à de um álcool primário, **Figura 5.9e**. O valor base da frequência de absorção por $\text{C}-\text{O}$ nestes compostos é centrado em 1050 cm^{-1} . A redução da frequência de absorção observada, provavelmente se deve à presença de ligações duplas conjugadas ao grupo $\text{C}-\text{O}$, cujo efeito de ressonância enfraquece a ligação entre o carbono e o oxigênio, e conseqüentemente a energia necessária para que a vibração ocorra é diminuída. A presença de uma banda em 1643 cm^{-1} relacionada com a vibração $\nu(\text{C}=\text{C})$ parecem confirmar esta hipótese.

Semelhantemente ao agente compatibilizante, o espectro do pigmento também sugere uma estrutura de álcool primário, cujas bandas de absorção correspondentes surgem em 3282 e 1016 cm^{-1} atribuídas às vibrações $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$, respectivamente, **Figura 5.9f**. Contudo, a redução da frequência observada neste caso, podem corresponder à presença de aromáticos, cujas bandas surgem em 1583 , 830 e 749 cm^{-1} .

Sendo a primeira atribuída a estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$, enquanto as duas últimas estão relacionadas com as deformações angulares fora do plano $\gamma(\text{C}-\text{H})$.

A análise espectroscópica foi expandida para avaliar a possibilidade de interações dos aditivos com a matriz, tanto de forma individual quanto combinada. Infelizmente, a técnica não se mostrou adequada para tal fim, já que nenhuma modificação foi detectada, quando os espectros das amostras contendo aditivos foram comparados ao espectro do PHB plastificado. A **Figura 5.10.** apresenta somente os espectros obtidos para o PHB plastificado e os biocompósitos BC_7 e BC_7PI, sendo os dois últimos representativos de todas as outras amostras.

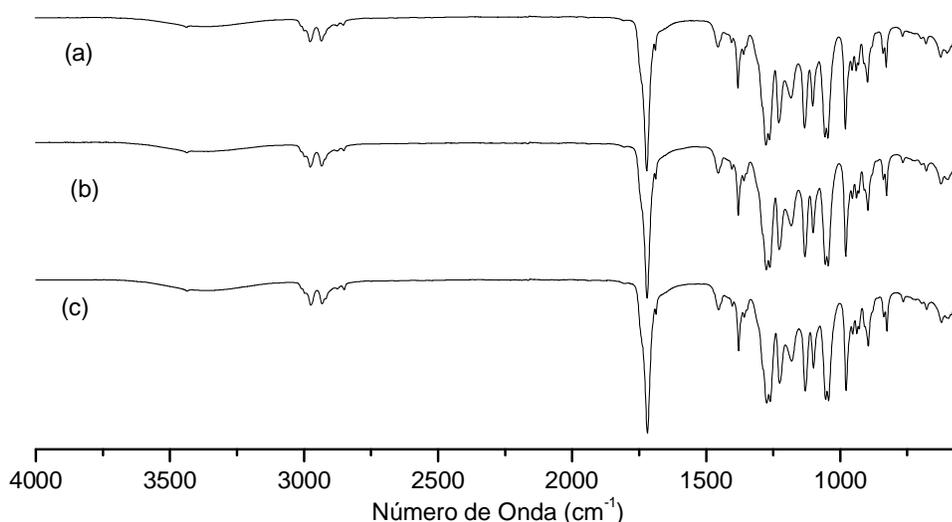


Figura 5.10. Espectros de FTIR, (a) PHB plastificado; (b) BC_7; (c) BC_7PI. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.**

Obviamente, a não detecção de mudanças nos perfis dos espectros, com a adição dos aditivos não implica dizer que não houve interações entre os componentes dos sistemas, o que foi confirmado mais adiante pelos indícios fornecidos por outras técnicas.

5.4.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Na **Tabela 5.13**, estão listados os tempos de relaxação (T_1) determinados de acordo com as análises de RMN para o PHB virgem (antes do processamento), o PHB plastificado e os biocompósitos com pó de coco. Por sua vez os espectros das amostras

podem ser consultados no **ANEXO 2**. As análises revelaram a presença de dois domínios principais para as amostras estudadas. Os domínios correspondentes ao PHB virgem apresentaram tempos de relaxação (T_1H) equivalentes a 26 e 570ms, sendo esse último o domínio predominante. Esses valores correspondem, respectivamente, à relaxação de moléculas de menor massa molar (possíveis impurezas ou oligômeros) e da estrutura característica do PHB, de acordo com BRUNO *et al* (2008). Também foi observado um domínio com T_1H equivalente a 4,3 ms (2%) que pode ser atribuído à água absorvida no polímero. Esse domínio não foi considerado nas análises das demais amostras, por isso ele foi suprimido da **Tabela 5.13**.

No caso do PHB plastificado, o domínio (a) está relacionado a uma combinação da relaxação tanto dos oligômeros como do plastificante contidos na matriz. Os resultados obtidos também mostraram que a presença de plastificante na matriz de PHB promoveu uma significativa redução no tempo de relaxação (T_1H) do domínio principal (b) deste polímero, de 570ms (PHB virgem) para 218ms (PHB plastificado). Esse era o comportamento esperado, levando-se em consideração que o plastificante aumenta o volume livre e a mobilidade das moléculas.

Tabela 5.13. Tempos de relaxação (T_1H) do PHB virgem, PHB plastificado e dos biocompósitos de PHB com pó de coco. Os valores entre parênteses correspondem à contribuição percentual de cada domínio sobre o tempo global de relaxação. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Amostras	Domínios T_1H (ms)	
	a (%)	b (%)
PHB virgem	26 (3)	570 (95)
PHB plastificado	28 (10)	218 (90)
PHB_AN	25 (9)	223 (91)
PHB_AC	25 (9)	217 (91)
PHB_AN.AC	24 (10)	214 (91)
PHB_PC.AN	30 (11)	224 (90)
PHB_PC.AC	19 (10)	210 (89)
BC_3	22 (12)	203 (90)
PHB_PC.AN.AC.PI	21 (18)	167 (82)
PHB_PI	22 (17)	176 (83)
BC_7	18 (12)	190 (88)
BC_7PI	19 (18)	165 (82)

A adição individual e combinada dos aditivos na matriz provocou alterações discretas no T_1H correspondente ao domínio predominante do PHB. Inicialmente,

verificou-se um aumento de T_1H para a amostra PHB_AN (223ms), comparado ao PHB plastificado (218ms), seguido por reduções dos tempos de relaxação para as amostras PHB_AC (217ms), PHB_PI (176ms) e para o PHB_AN.AC (214ms).

Essa mesma tendência foi observada com maior intensidade para as amostras contendo PC, inclusive para o biocompósito BC_7 que apresentou T_1H igual 190ms. Por sua vez, a amostra PHB_PC.AN.AC.PI e o biocompósito BC_7PI, que combinam os quatro aditivos estudados e cujas composições são semelhantes entre si, apresentaram os menores valores de T_1H , correspondendo a 167 e 165ms, respectivamente. Esses resultados indicam que tanto o agente compatibilizante quanto o pigmento agem inibindo o efeito do agente nucleante.

Todas as mudanças de T_1H verificadas em relação ao PHB plastificado, principalmente as reduções mais acentuadas observadas nos valores de T_1H para as amostras BC_3, BC_7, PHB_PC.AN.AC.PI e BC_7PI são indícios de que algumas mudanças na cristalinidade do sistema estejam ocorrendo. Acredita-se, que os aditivos combinados na massa polimérica possam ter mais afinidade entre si do que com a própria matriz, provocando certo grau de desordem no sistema. O resultado disso seria justamente a redução dos T_1H , como verificado neste estudo. Adicionalmente, a presença dos grupamentos hidroxilas das moléculas do plastificante também pode estar envolvidas no conjunto de interações, elevando ainda mais o seu grau de complexidade.

5.4.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas representados na **Figura 5.11** foram obtidos por meio das medidas de DRX para o PHB plastificado, BC_7 e BC_7PI, os quais são representativos de todas as demais amostras. Não se observou qualquer mudança nas posições dos picos dos difratogramas das diferentes amostras, mostrando que não houve formação de novas unidades cristalinas como resposta à aditivação.

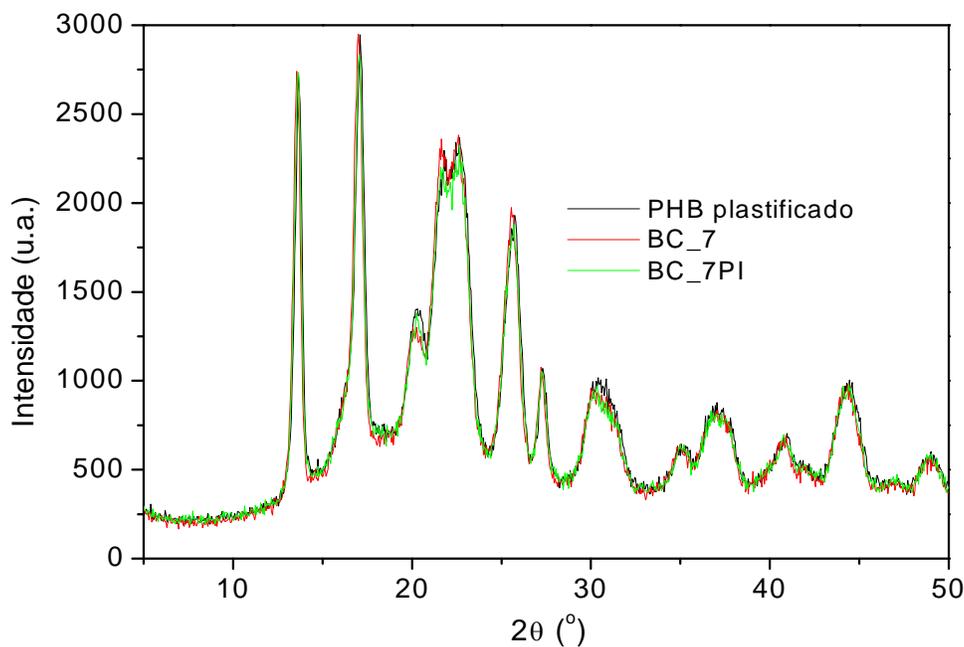


Figura 5.11. Difratogramas de raios-X para o PHB plastificado, BC_7 e o BC_7PI, Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

A cristalinidade (X_c) dos materiais estudados foi determinada a partir dos difratogramas de DRX de acordo com a Equação 4.1 do item 4.5.3. Intervalos de confiança a 95% foram determinados e dispostos no gráfico de cristalinidade (Figura 5.12), em substituição aos desvios - padrões das medidas, como respaldo para avaliar diferenças significativas entre os X_c para cada amostra estudada.

Os testes estatísticos não detectaram diferenças significativas de X_c em função das amostras contendo diferentes combinações de aditivos, embora possam ser observadas algumas mudanças nos valores médios destas medidas Figura 5.12. A tendência de elevação do X_c médio com a adição do agente nucleante e da subsequente redução na presença de agente compatibilizante é semelhante àquela observada pelo RMN, no caso das amostras PHB plastificado, PHB_AN, PHB_AC, PHB_AN.AC e PHB_PC.AN, o que indica que um número maior de réplicas deveria ser realizado para se obter dados mais conclusivos, para as análises de DRX, Tabela 5.14.

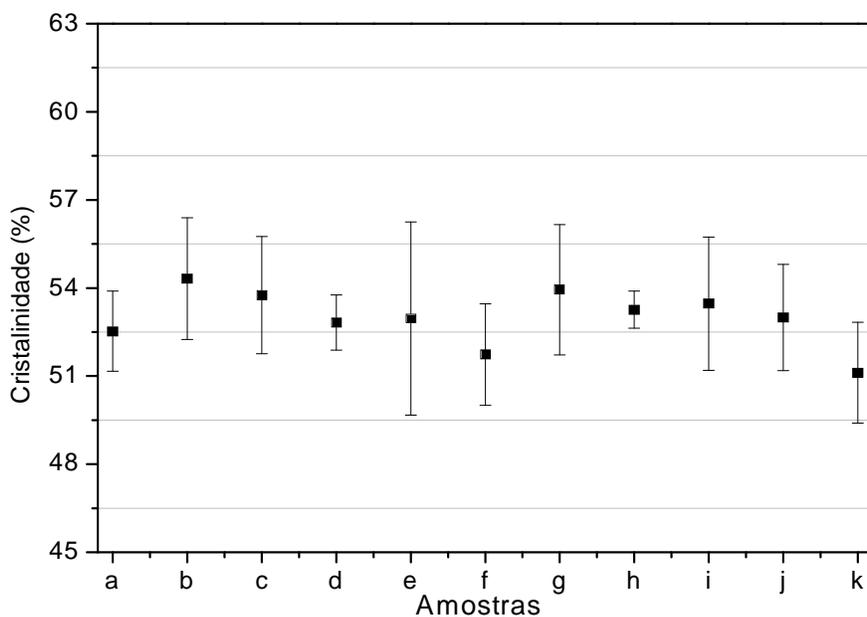


Figura 5.12. Cristalinidade obtida a partir dos difratogramas de raios-X, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) BC_3; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Tabela 5.14. Cristalinidade em função das diferentes combinações de aditivos na matriz de PHB. Os valores entre parênteses correspondem aos coeficientes de variação. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Amostras	Xc (%)
PHB plastificado	52,53 (0,02)
PHB_AN	54,32 (0,02)
PHB_AC	53,75 (0,012)
PHB_AN.AC	52,82 (0,01)
PHB_PC.AN	52,96 (0,02)
PHB_PC.AC	51,73 (0,02)
BC_3	53,94 (0,02)
PHB_PC.AN.AC.PI	53,26 (0,010)
PHB_PI	53,47 (0,02)
BC_7	53,00 (0,02)
BC_7PI	51,11 (0,01)

Em seguida, medidas de DSC e análises de microscopia óptica foram realizadas para complementar e tentar elucidar as questões discutidas até o momento através das análises de RMN e DRX.

5.4.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Medidas de DSC foram realizadas para complementar os estudos de DRX. Levando em consideração que se trata de uma técnica bastante precisa para a determinação da entalpia de fusão, a qual está intimamente ligada com a cristalinidade dos materiais, as medidas de DSC podem auxiliar a elucidar a discussão relacionada com tal propriedade.

A **Figura 5.13** apresenta as curvas de DSC correspondendo ao segundo estágio de aquecimento da análise do PHB plastificado e do PHB plastificado acrescido dos aditivos estudados. Por sua vez, a **Tabela 5.15** resume as propriedades térmicas obtidas por meio desta análise.

As curvas de DSC para o segundo ciclo de aquecimento (**Figura 5.13**) mostraram um pico endotérmico entre 125 e 180°C, relativo à fusão do PHB. Em algumas dessas curvas pôde-se observar também a presença de um segundo pico, que desta vez se apresenta como exotérmico, entre 10 e 60°C. Baseado na consideração de que os materiais poliméricos podem cristalizar sob aquecimento em temperaturas relativamente elevadas, entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f), pode-se deduzir que os picos exotérmicos se devem ao fenômeno de cristalização. Nessas condições, as moléculas localizadas entre os cristais adquirem mobilidade suficiente para se reorganizarem e cristalizam.

Os picos endotérmicos e exotérmicos em questão foram nomeados como temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão, respectivamente. Em seguida, os parâmetros térmicos envolvidos nestas transformações de fase foram descritos em termos de entalpia de fusão (Δ_f) e de cristalização (Δ_c). Adicionalmente, os sub-índices 1 e 2 que acompanharão os parâmetros T_c e Δ_c indicam regime de aquecimento e de resfriamento, respectivamente.

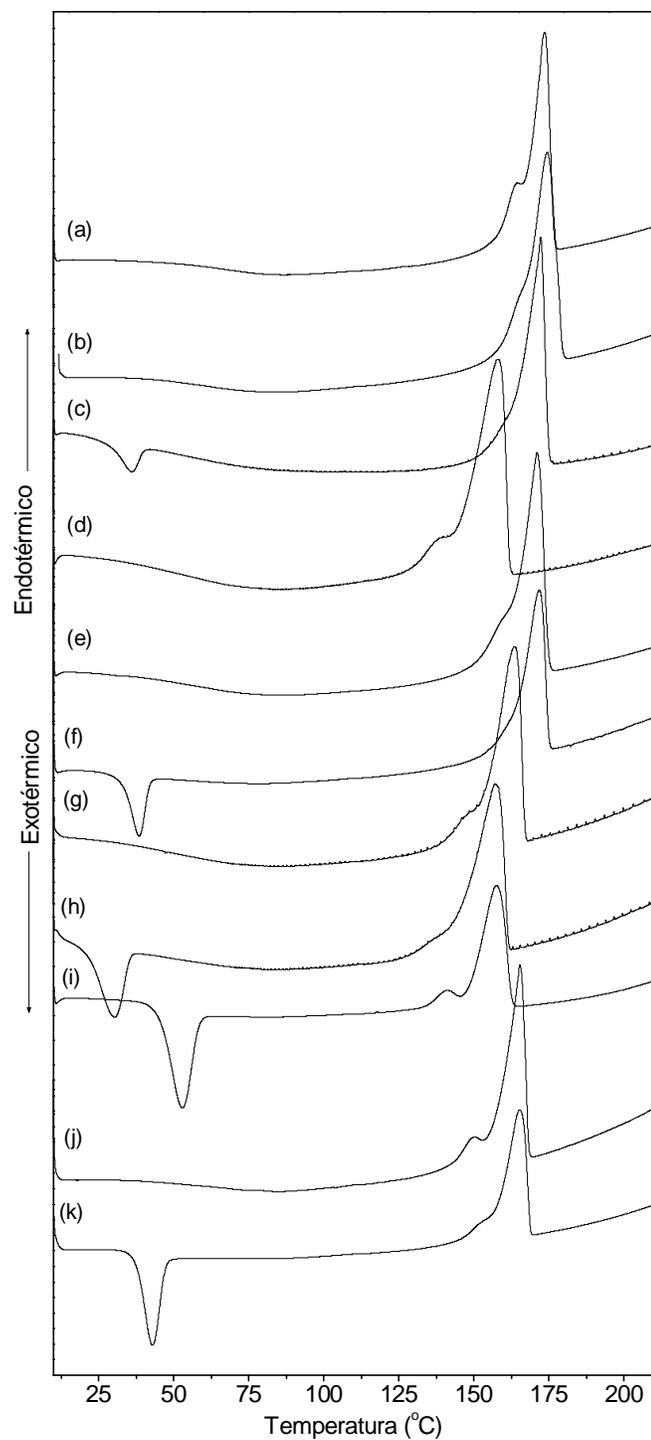


Figura 5.13. Curvas de DSC atribuídas ao segundo estágio de aquecimento: (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) BC_3; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Tabela 5.15. Propriedades térmicas atribuídas ao segundo estágio de aquecimento das medidas de DSC, para o PHB plastificado, PHB plastificado acrescidos de aditivos e os biocompósitos BC_7 e BC_7PI. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Amostras	T_{c1} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PHB plastificado	—	—	173,64	77,47	66,3
PHB_AN	—	—	172,88	77,30	66,5
PHB_AC	36,01	-7,47	172,32	77,22	66,5
PHB_AN.AC	—	—	158,12	72,61	62,9
PHB_PC.AN	—	—	171,08	76,23	66,4
PHB_PC.AC	38,44	-19,01	171,82	74,49	65,0
BC_3	—	—	163,50	75,58	66,3
PHB_PC.AN.AC.PI	30,47	-25,34	157,24	71,13	64,0
PHB_PI	52,94	-47,40	157,66	75,83	66,6
BC_7	—	—	165,34	74,97	66,3
BC_7PI	43,02	-29,16	165,33	59,04	53,6

É interessante notar que o PHB plastificado se encontra entre as amostras que não cristalizaram sob aquecimento, **Figura 5.13, Tabela 5.15**. Isso sugere que a maior mobilidade conferida pelo plastificante facilita a reorganização das moléculas mesmo nas condições de resfriamento rápido (*quenching* ou têmpera). Aparentemente, todo o processo de cristalização ocorreu no primeiro estágio de resfriamento, explicando a ausência de picos exotérmicos durante o reaquecimento. O valor relativamente elevado de entalpia de cristalização sob resfriamento (ΔH_{c2}) reforça esta suposição, **Tabela 5.16**.

Tabela 5.16. Propriedades térmicas atribuídas ao primeiro estágio de resfriamento das medidas de DSC, para o PHB plastificado, PHB plastificado acrescidos de aditivos e os biocompósitos BC_7 e BC_7PI. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Amostras	T_{c2} (°C)	ΔH_{c2} (J/g)
PHB plastificado	64,30	-52,28
PHB_AN	50,43	-46,19
PHB_AC	46,01	-33,51
PHB_AN.AC	40,65	-48,89
PHB_PC.AN	48,37	-38,07
PHB_PC.AC	45,98	-21,05
BC_3	43,80	-44,38
PHB_PC.AN.AC.PI	34,67	-12,79
PHB_PI	—	—
BC_7	56,03	-50,50
BC_7PI	41,25	-0,21

Da mesma maneira que observado para o PHB plastificado, as curvas de DSC das amostras contendo agente nucleante, sem pigmento, não apresentaram picos de cristalização no estágio de aquecimento, **Figura 5.13** e **Tabela 5.15**. Esse fato evidencia a ação do nucleante como facilitador do processo, mesmo em condições não propícias, como por exemplo, durante a têmpera imposta pela medida de DSC. Em geral, um tratamento térmico (têmpera, neste caso) se faz necessário para eliminar o histórico térmico do material e facilitar a determinação da T_g nas medidas de DSC. Mas, infelizmente, para materiais muito cristalinos, tal procedimento pode ainda não ser suficiente para a determinação de T_g, de modo que outras técnicas podem ser requeridas para esse fim (MENARD, 2008).

Esse é um resultado muito importante para o presente estudo, considerando que um dos problemas a ser solucionado neste trabalho é justamente a minimização da cristalização secundária do PHB. Posteriormente, se for possível induzir o máximo de cristalização durante o processamento, será possível apresentar um produto com propriedades mais estáveis. Esse seria um ganho significativo para o produto de interesse BC_7, considerando que a têmpera faz parte da rotina de fabricação de

utensílios plásticos tanto para conferir menor rigidez e transparência quanto para reduzir o tempo de ciclo das máquinas e aumentar a produtividade nas indústrias do setor.

Como foi observado, o fenômeno de cristalização sob aquecimento ocorreu apenas para as amostras que sofreram processos de cristalização menos intensos ou simplesmente não cristalizaram na etapa de resfriamento rápido (1º resfriamento) das medidas de DSC, **Tabelas 5.15 e 5.16**. De acordo com os valores de ΔH_{c1} e ΔH_{c2} , o PHB_AC e o PHB_PC.AC foram as amostras cujo processo de cristalização envolveu mais energia durante o resfriamento, comparado com o aquecimento. O que revelou que o agente compatibilizante também poderia auxiliar no fenômeno de nucleação das moléculas de PHB.

Paralelamente, pôde-se observar que o PHB_AC (-33,51J/g) apresentou maior ΔH_{c2} do que o PHB_PC.AC (-21,05J/g), **Tabela 5.16**. Admitindo que o aditivo tenha melhorado a afinidade do PHB com o pó de coco e facilitado a adsorção das cadeias poliméricas sobre a superfície da carga, é possível que o fenômeno também tenha restringido o empacotamento das moléculas. Isto poderia explicar o menor valor de ΔH_{c2} e também a leve redução de cristalinidade no PHB_PC.AC (65,0%) em relação ao PHB plastificado (66,3%). Aparentemente, esta redução de cristalinidade compensou a perda de mobilidade das moléculas do PHB, conferindo também um tempo de relaxação inferior.

Outro ponto importante a se tratar está relacionado ao efeito do aditivo pigmento. Verificou-se que nas amostras contendo pigmento (PHB_PC.AN.AC.PI, BC_7PI e principalmente o PHB_PI), o fenômeno de cristalização sob resfriamento foi inibido, **Tabelas 5.15**. Tal fato se apóia no fato de o processo completo (PHB_PI) ou mesmo a maior parte dele (PHB_PC.AN.AC.PI, BC_7PI) ter ocorrido sob aquecimento, **Tabela 5.15 e 5.16**, onde existe mais energia disponível para os movimentos moleculares. Considerando que não há cristalização detectável sob resfriamento, acredita-se que o PI interaja fortemente com a matriz na ausência dos demais aditivos, dificultando a mobilidade e o rearranjo molecular, no caso específico de PHB_PI. Por outro lado, esta interação parece ser menos direcionada quando outros aditivos estão presentes no meio. Novamente, a possibilidade de ocorrência de interações simultâneas se mostra evidente.

De acordo com os resultados, desde que o pigmento esteja ausente, tanto o agente nucleante quanto o agente compatibilizante podem facilitar o processo de

cristalização do PHB, porém não afetam fortemente a cristalinidade global destes sistemas especificamente. O que pode ser confirmado pelas pequenas variações observadas nos valores de ΔH_f e X_c para a maioria destas amostras, **Tabela 5.15**.

Por outro lado, ao passo em que os aditivos foram sendo combinados na matriz, parece que as interações entre eles passaram a interferir também na cristalinidade dos sistemas, como sugerido pelas mudanças mais intensas observadas nos valores dos parâmetros ΔH_f e T_f para tais amostras, **Tabela 5.15**. Em todos os casos, foram verificadas reduções dos valores de ΔH_f e T_f quando comparados com o PHB plastificado, porém só foram detectadas diminuições significativas de cristalinidade no PHB_AN.AC, PHB_PC.AN.AC.PI e BC_7PI.

Os resultados revelaram que a interação entre o PHB e o PI realmente está dificultando a mobilidade molecular da matriz, considerando os baixos valores de T_f (157,66°C) e ΔH_f (75,83J/g) determinados para o PHB_PI. Apoiando esta idéia, verificou-se que os valores de ΔH_f foram ainda menores nas amostras PHB_PC.AN.AC.PI e BC_7PI, que equivalem respectivamente, a 71,13 e 59,09J/g, que por sua vez correspondem a 64,0% e 53,4% de cristalinidade.

Por fim, comparando os biocompósitos de interesse com e sem PI, percebe-se que embora o BC_7PI seja menos cristalino, ele pode ser um produto mais suscetível aos fenômenos de cristalização secundária e menos estável em relação ao BC_7. Contudo dados mais conclusivos são necessários para confirmar tal hipótese.

Pôde-se observar também que em praticamente todas as curvas de DSC existe um evento endotérmico, que surge como um ombro no lado esquerdo do pico principal de fusão do PHB. Ao qual foi atribuída à existência de cristalitos menores e/ou defeituosos em meio a outros maiores e mais perfeitos que constituem a massa polimérica. As amostras, cujas curvas apresentaram o ombro mais alargado são aquelas relacionadas com as reduções mais intensas detectadas para T_f , indicando maior heterogeneidade entre os cristais nestes casos, **Figura 5.13** e **Tabela 5.15**.

Posteriormente, a técnica de microscopia óptica foi empregada para analisar o crescimento dos cristais de PHB nos diferentes sistemas, a partir da massa fundida. Três amostras foram selecionadas como representativas de todos os sistemas e estão representadas na **Figura 5.14**.

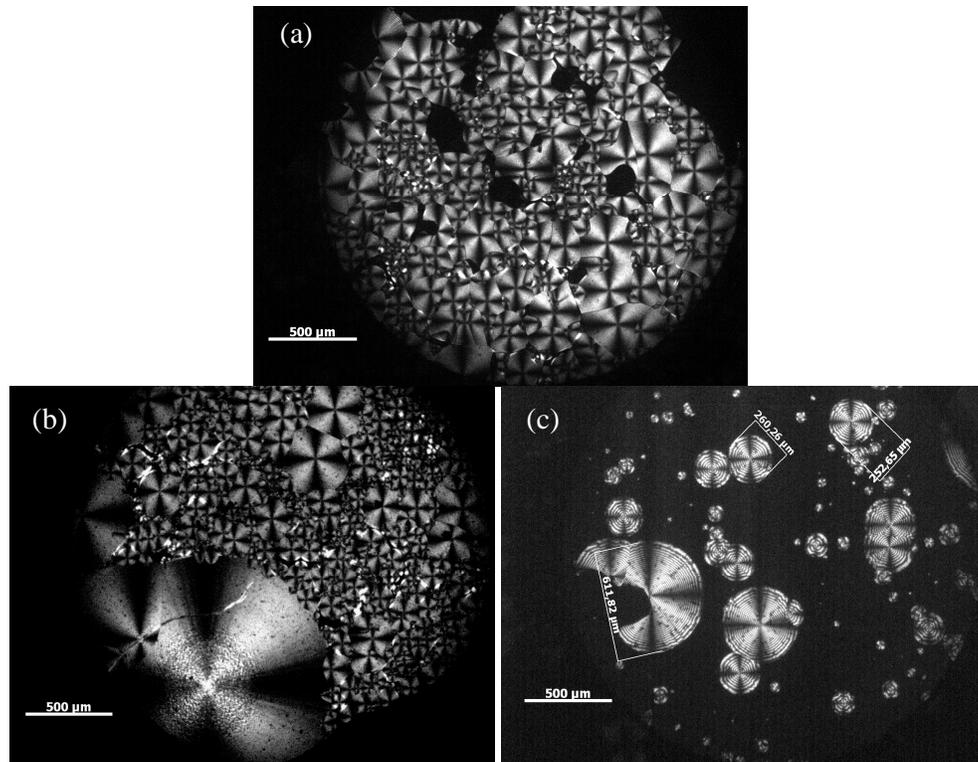


Figura 5.14. Imagens de Microscopia Óptica de Luz Polarizada obtidas em 40°C, para as amostras sob resfriamento a partir do fundido, (a) PHB plastificado; (b) PHB_PC.AN.AC (BC_3); (c) PHB_PC.AN.AC.PI. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Os resultados revelaram que tanto o PHB plastificado como o PHB_PC.AN.AC cristalizaram mais facilmente sob resfriamento, considerando que existem mais esferulitos por unidade de área nas microscopias destas amostras sem PI em comparação ao PHB_PC.AN.AC.PI, **Figura 5.14**. As imagens revelaram também que os cristais deste último são mais imperfeitos, sugerindo que algo (possivelmente o PI) possa estar dificultando o crescimento dos mesmos.

5.4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar a influência dos aditivos sobre o mecanismo de degradação térmica nos sistemas estudados.

A **Figura 5.15** mostra o termograma (TGA) e a derivada de perda de massa (DTG) do PHB plastificado, onde podem ser observadas duas etapas de perda de massa, entre 65-210°C e 250-376°C. O primeiro evento verificado corresponde a uma perda de

massa de 9% e pode ser atribuído à volatilização de moléculas de baixa massa molar como o hexilenoglicol, que apresenta temperatura de ebulição em torno de 197°C. Por sua vez, o segundo evento levou a uma perda de massa equivalente a 90,6%, o que corresponde à degradação do PHB propriamente dita, como foi visto na literatura (THIRÉ et al, 2006, WONG et al, 2004a, KOPINKE e MACKENZIE, 1997).

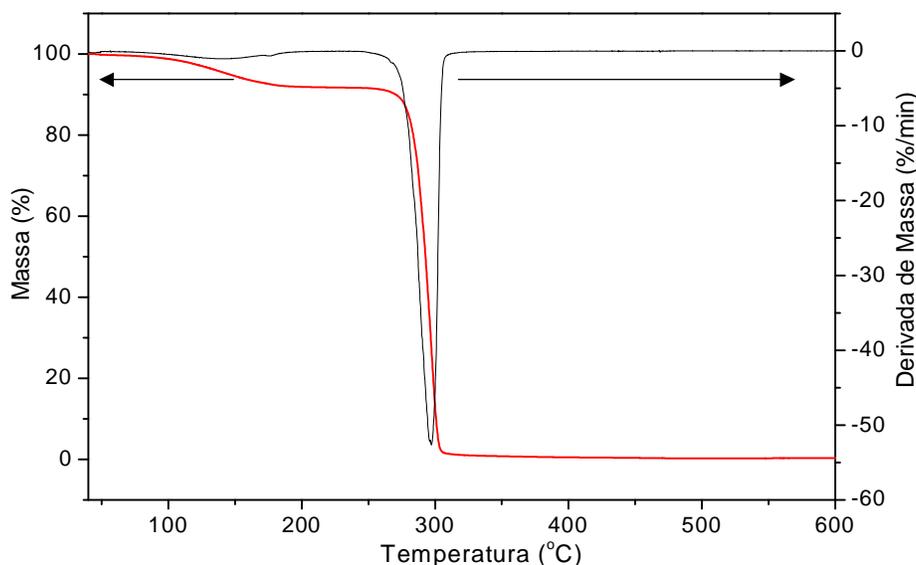


Figura 5.15. Curvas de TGA/DTG para o PHB plastificado.

As curvas de TGA/DTG para os aditivos, pó de coco, agente nucleante, agente compatibilizante e pigmento foram dispostas nas **Figuras 5.16-5.17**. Com exceção do PC, a análise dos outros aditivos foi restrita à descrição dos eventos térmicos, devido à falta de informações sobre a constituição de tais substâncias, **Figuras 5.16-5.17**. Contudo, espera-se que estas informações sejam úteis para explicar os mecanismos de degradação dos diferentes sistemas PHB plastificado/aditivos.

A decomposição térmica do pó de coco ocorreu em 3 etapas principais, cujos máximos de degradação foram observados pelos picos da curva de DTG em 54°C, 316°C, e 463°C, **Figura 5.16**.

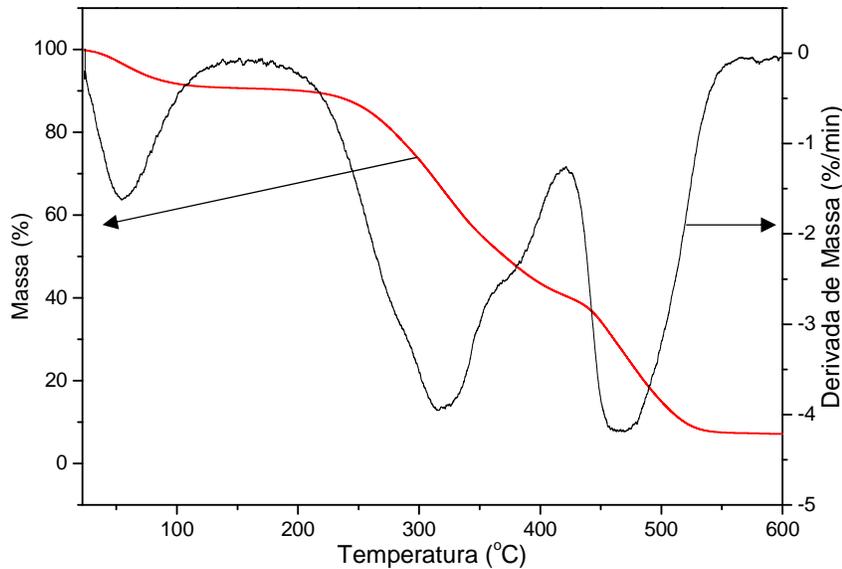


Figura 5.16. Curvas de TGA/DTG para o pó de coco.

O perfil da curva de DTG do pó de coco é bastante semelhante ao DTG encontrado para o endorcapo *in natura* do coco (MACEDO *et al* 2008). Segundo esses autores, a primeira região de degradação térmica para esses materiais pode se estender até 150°C para a volatilização de água adsorvida ou mesmo surgir entre 150 e 240°C referente à eliminação das moléculas de água estrutural. Dentre os componentes lignocelulósicos, a hemicelulose é a primeira a se degradar (200–260°C), seguida pela decomposição da celulose (240-350°C) e da lignina (280-500°C). Pela **Figura 5.16** não foi possível identificar a degradação térmica de cada componente individualmente. No entanto, sabe-se que seu pico de intensidade máxima pode ser afetado pela quantidade relativa dos principais componentes do pó de coco. A perda de massa referente aos materiais lignocelulósicos presentes no PC foi de aproximadamente 83%, deixando uma massa residual equivalente a 7%.

O agente nucleante apresentou quatro etapas de degradação térmica, cujos máximos ocorreram em 295,7°C, 377,4°C, 463,8°C e 557,9°C acompanhados por perdas de massa equivalentes a 60,3, 23,9, 11,2 e 4,6%, respectivamente, **Figura 5.17**. O início do processo se deu em torno de 175°C, a partir de onde se desenvolveu quase continuamente durante toda a faixa de temperatura estudada. A análise revelou que praticamente todo o material foi degradado ao final do processo, onde foi verificado um resíduo de aproximadamente 0,01%.

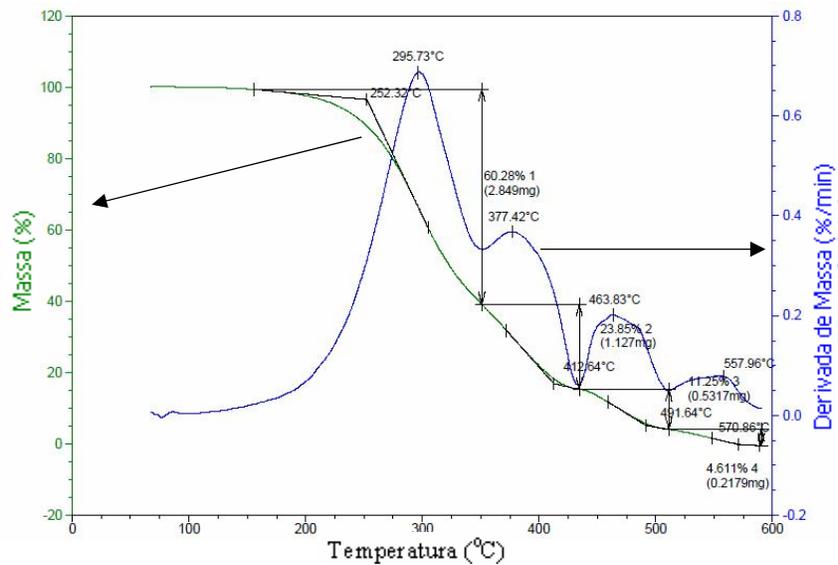


Figura 5.17. Curvas de TGA/DTG para o agente nucleante.

O agente compatibilizante, por sua vez, apresentou três eventos térmicos, sendo o primeiro em temperaturas relativamente baixas, em torno de 46°C (com perda de massa de aproximadamente 1,6%), o que se deve provavelmente à volatilização de água, **Figura 5.18a**. Os dois outros eventos ocorrem quase sobrepostos, o que foi evidenciado pelo aparecimento de dois picos combinados, em 248 e 292°C, um dos quais se apresenta como um ombro. A perda de massa global observada neste caso foi de aproximadamente 50%. Nenhuma outra etapa de degradação foi observada após 350°C, de forma que a massa residual encontrada para este aditivo foi relativamente elevada em torno de 48%.

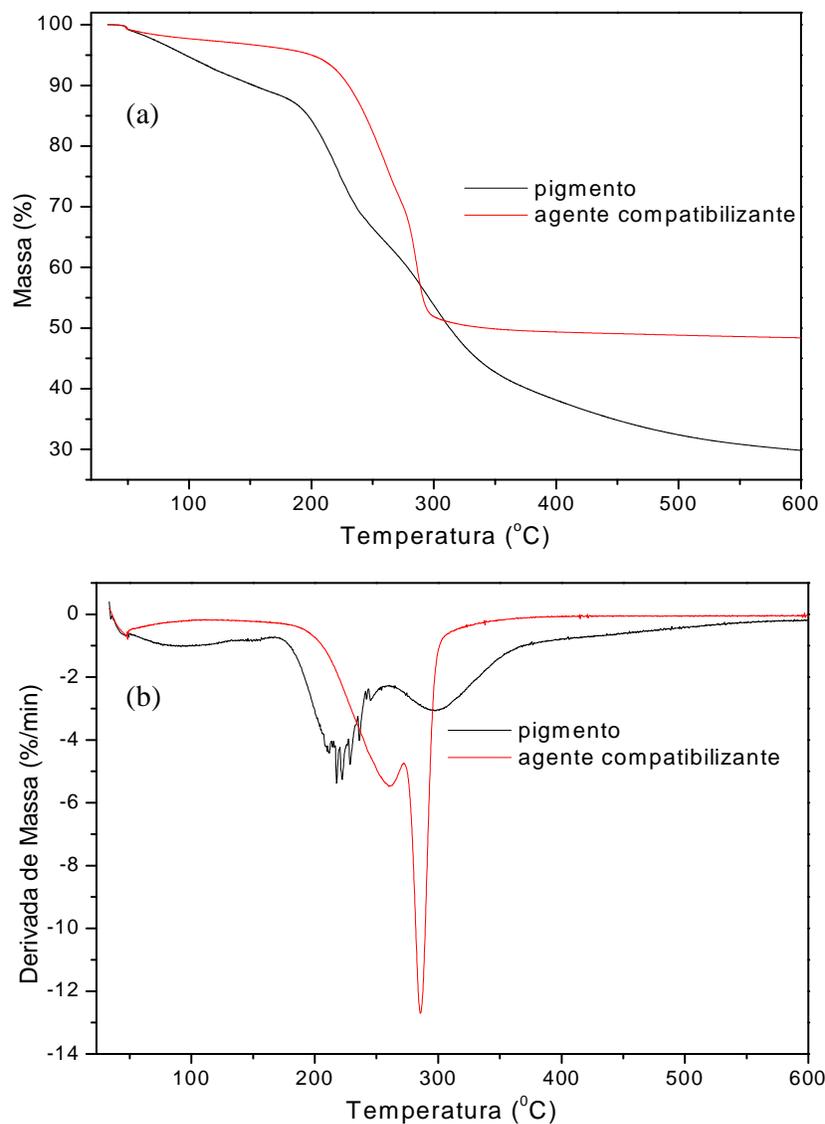


Figura 5.18. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para o pigmento e o agente compatibilizante.

Semelhantemente ao agente compatibilizante, os eventos térmicos verificados para o pigmento foram três, **Figura 5.18b**. Contudo, o primeiro estágio de degradação do pigmento foi bem mais acentuado, enquanto que os dois subsequentes ocorreram de forma mais gradual, numa faixa de temperatura mais ampla comparado ao agente compatibilizante, se estendendo até 600°C onde a medida foi finalizada. As perdas de massa observadas para o primeiro evento (93°C) e a combinação dos dois últimos (219 e 296°C) equivalem a 12 e 58%, respectivamente, mantendo um resíduo de pouco menos de 30%, após o término da medida. Como já comentado, as perdas de massa em temperaturas relativamente baixas, entre a ambiente e 150°C, em geral são atribuídas á eliminação de água, mostrando que pigmento é bastante hidrofílico. Por fim, pode-se

perceber que o pigmento é um material menos estável termicamente do que o agente compatibilizante e o agente nucleante, pelo menos em temperaturas relativamente baixas.

É válido ressaltar que o evento térmico principal para todos os aditivos ocorreu próximo à região do pico de máxima degradação do PHB, podendo ser facilmente mascarado por este, já que o polímero sempre se apresenta em maior proporção nas misturas.

As curvas de TGA/DTG para os sistemas PHB plastificado com diferentes combinações de aditivos, na ausência do pó de coco foram representadas na **Figura 5.19**.

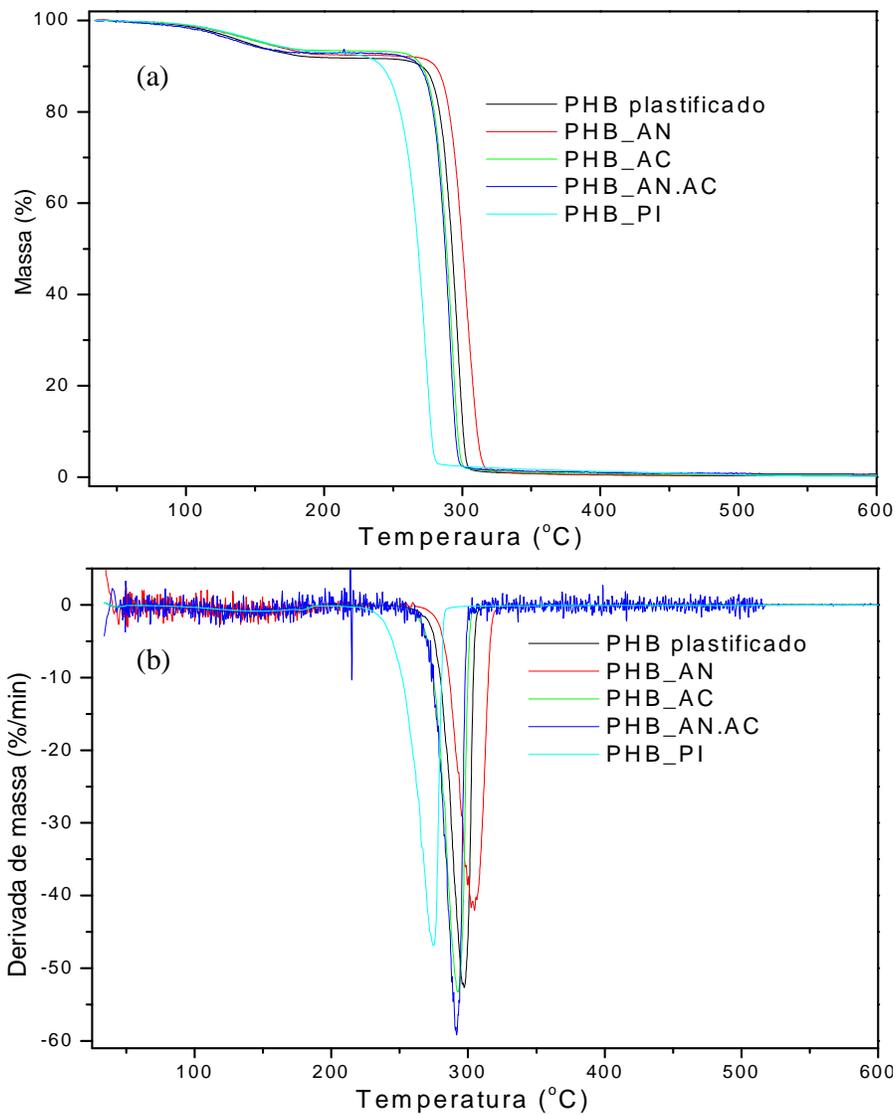


Figura 5.19. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para: PHB Plastificado PHB_AN; PHB_AC; PHB_AN.AC; PHB_PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Os termogramas mostraram que o agente nucleante promoveu um atraso na degradação do PHB, o que foi evidenciado pelo deslocamento do pico de máxima degradação de 297°C (PHB plastificado) para o 304°C (PHB_AN), **Figura 5.19**. Uma explicação para o comportamento observado pode estar relacionada à interação entre a matriz e o aditivo, o que seria pertinente, admitindo a função principal do nucleante. Neste caso, o efeito do agente nucleante estaria prevalecendo sobre o plastificante, talvez devido à migração de parte deste último do *bulk* do PHB, facilitando o ancoramento e o empacotamento das moléculas sobre a superfície do aditivo. Logicamente, um empacotamento mais denso originaria um material termicamente mais estável. Esta hipótese é suportada pelos resultados da análise de RMN (item 5.4.2) e do teste de tração (item 5.4.6).

Verificou-se um deslocamento da degradação do PHB para uma temperatura inferior, 292°C para o PHB_AC comparada ao PHB plastificado, 297°C. A interação do aditivo com a matriz ocasionou perda na estabilidade térmica do sistema, sugerindo que a presença de algum subproduto resultante da degradação precoce inerente ao agente compatibilizante (**Figura 5.18**) tenha catalisado o processo degradativo do PHB plastificado, **Figura 5.19**.

O mesmo comportamento foi observado para o PHB_AN.AC, mostrando que a matriz interage preferencialmente com o agente compatibilizante em detrimento do agente nucleante, **Figura 5.19**. Isto pode explicar, por exemplo, a menor temperatura de cristalização observada sob resfriamento (DSC, item 5.4.4) para o PHB_AN.AC em relação ao PHB_AC. Os efeitos de competição e até desativação de nucleantes podem ocorrer em sistemas poliméricos contendo combinações de aditivos (GAHLEITNER & WOLFSCHWENGER, 2008).

Por sua vez, o PHB_PI apresentou a menor temperatura de degradação deste grupo de amostras. Como o PI pode conter um teor de água relativamente elevado, a volatilização desta substância pode ter acelerado o início dos processos de desesterificação no PHB, resultando na degradação precoce do PHB_PI.

Os perfis das curvas TGA/DTG para os materiais contendo PC são apresentados na **Figura 5.20**, onde foram observados apenas dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu na faixa de 75 a 196°C, e possivelmente está relacionado à perda de água ou outros componentes voláteis de baixa massa molar. Enquanto o segundo estágio ocorreu entre 202 e 370°C que correspondem aos estágios de

degradação do PHB e do pó de coco, cujos picos de perda de massa se encontram sobrepostos.

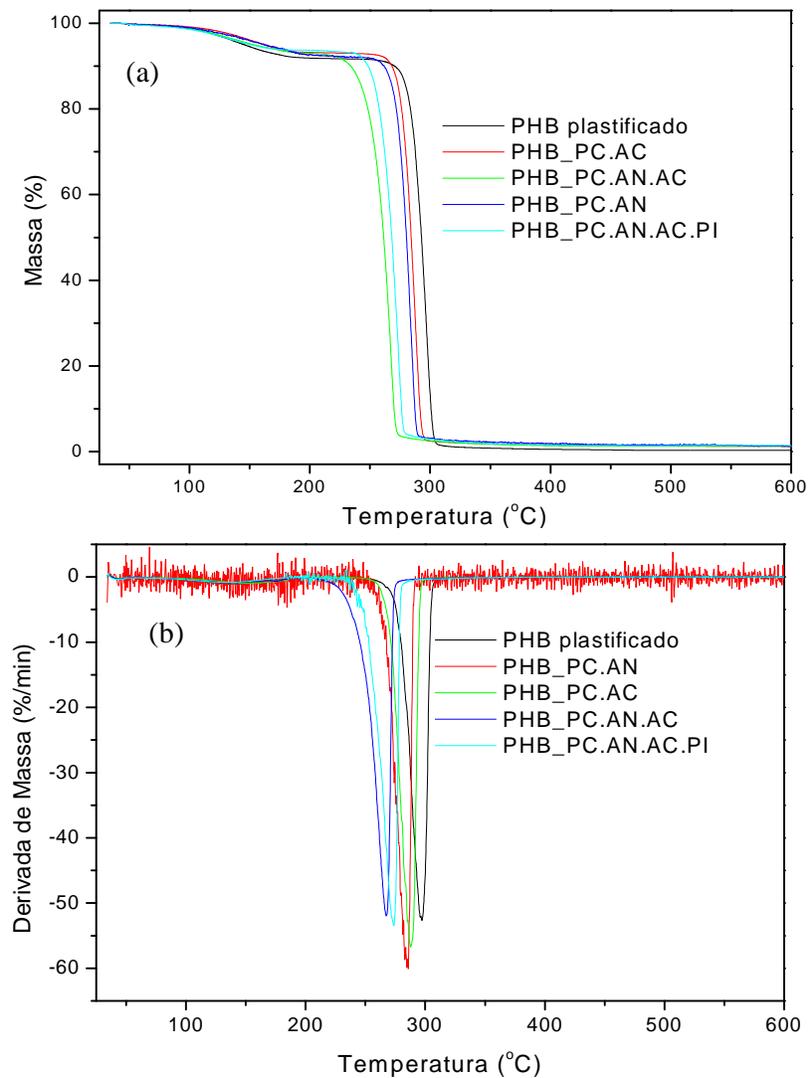


Figura 5.20. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para: PHB Plastificado; PHB_PC.AN; PHB_PC.AC; PHB_PC.AN.AC; PHB_PC.AN.AC.PI. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.**

Nos biocompósitos, os processos térmicos ocorreram em temperaturas inferiores às observadas na análise do PHB plastificado. Comportamento semelhante foi reportado para compósitos de PHBV/sisal (FRAGA et al, 2005). Os autores sugeriram que a degradação precoce dos biocompósitos em relação ao PHBV puro estaria relacionada à formação de ácido acético como subproduto da decomposição da hemicelulose, que é capaz de promover as cisões aleatórias das ligações éster no polímero (hidrólise).

Verificou-se também que a temperatura de degradação do PHB_PC.AC (288°C) é levemente superior ao PHB_PC.AN (285°C), mostrando que o efeito de compatibilização do agente compatibilizante pode estar dificultando a degradação do PHB, **Figura 5.20**. Por outro lado, o efeito do compatibilizante parece ser anulado em presença do agente nucleante.

O perfil de degradação dos biocompósitos BC_7 e BC_7PI é apresentado na **Figura 5.21**. Ao contrário do que ocorreu, com os demais sistemas, o BC_7 apresentou a mesma temperatura de degradação que o PHB plastificado, revelando que a combinação dos três aditivos (pó de coco, agente nucleante e agente compatibilizante) mantém a estabilidade térmica do produto. Dois efeitos podem estar em sinergismo neste caso, a compatibilização carga matriz e o favorecimento da nucleação do PHB devido ao maior teor de agente nucleante existente nos biocompósitos de interesse. Segundo LEE et al (2006), a compatibilização pode melhorar a estabilidade térmica nos biocompósitos. Os autores mostraram que após a adição do compatibilizante diisocianato à base de lisina (que contém dois grupos amino e uma carboxila) nos biocompósitos de poli(ácido láctico) ou de poli(succinato de butileno) com fibras de bambu, melhorou consideravelmente a adesão interfacial, o que foi refletido não apenas em propriedades mecânicas superiores, mas também em maior estabilidade térmica.

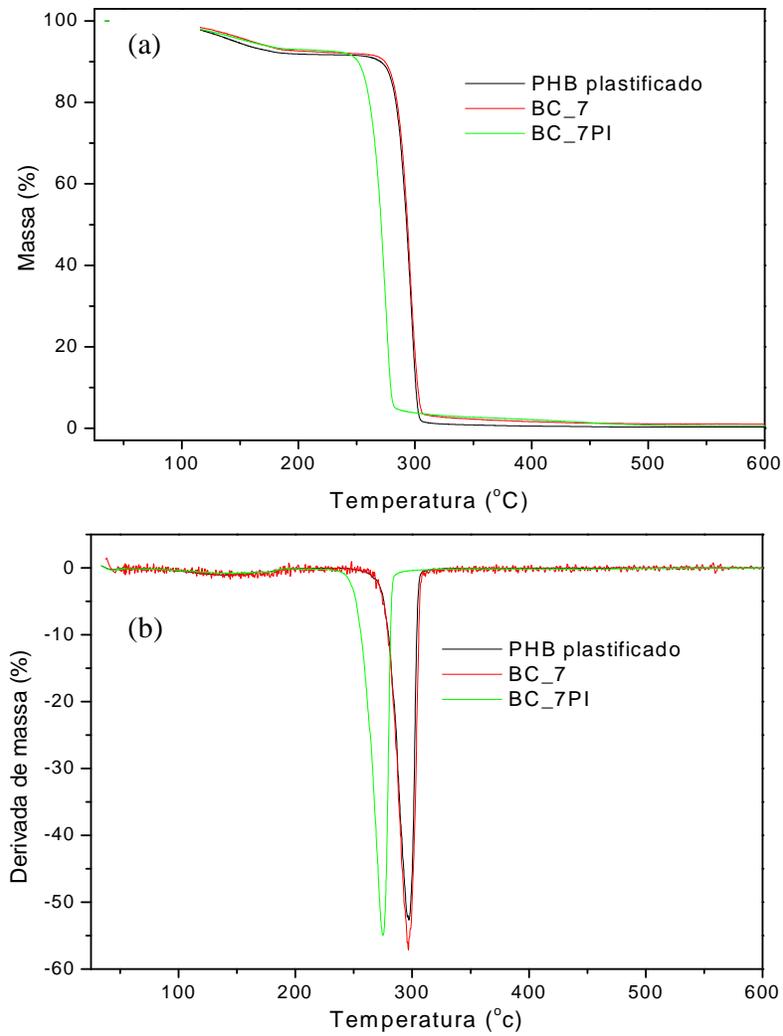


Figura 5.21. Curvas de (a) TGA, (b) DTG para: PHB Plastificado; BC_7; BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

O sumário dos eventos térmicos observados para todos os sistemas está disposto na **Tabela 5.17**.

TABELA 5.17. Temperatura onset do processo de degradação (T_{onset}) e temperature de maxima razão de perda de massa (T_{max}) em quatro diferentes mecanismos de degradação in observados no pó de coco (PC), agente nucleante (AN), agente compatibilizante (AC), pigmento (PI), PHB plastificado e seus biocompósitos com o pó de coco. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Amostras	1ª faixa de temp		2ª faixa de temp		3ª faixa de temp		4ª faixa de temp	
	T_{onset}	T_{max}	T_{onset}	T_{max}	T_{onset}	T_{max}	T_{onset}	T_{max}
PC	24	54	162	316	422	463	—	—
AN	160	295	350	377,4	432	463,8	512	558
AC	45	49	164	248	272	292	—	—
PI	47	93	165	219	240	296	—	—
PHB plastificado	65	—	250	297	—	—	—	—
PHB_AN	71	—	244	304	—	—	—	—
PHB_AC	87	—	240	292	—	—	—	—
PHB_AN.AC	64	—	241	291	—	—	—	—
PHB_PC.AN	71	—	235	285	—	—	—	—
PHB_PC.AC	84	—	235	288	—	—	—	—
PHB_PC.AN.AC (BC_3)	78	—	212	273,4	—	—	—	—
PHB_PC.AN.AC.PI	71	—	220	275,01	—	—	—	—
PHB_PI	70	—	209	274,6	—	—	—	—
BC_7	80	—	244	297	—	—	—	—
BC_7PI	76	—	216	275	—	—	—	—

5.4.6. Propriedades Mecânicas e a Morfologia das Superfícies de Fratura dos Biocompósitos Ensaçados sob Tração, Flexão e Fluência

O desempenho mecânico dos sistemas estudados foi avaliado via testes de tração, flexão e fluência e os resultados serão apresentados a seguir. As diferenças nas propriedades foram avaliadas estatisticamente por meio de intervalos de confiança a 95%, os quais foram dispostos como barras, nos próprios gráficos, em substituição aos desvios das medidas. Em seguida, um sumário dos dados foi disposto na **Tabela 5.18**.

Tabela 5.18. Propriedades de tração para o PHB plastificado combinado com os diferentes aditivos. Os coeficientes de variação foram dispostos entre parênteses. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Amostras	Elongação %	Tensão MPa	Módulo MPa
PHB plastificado	24,71 (0,04)	28,07 (0,01)	327,01 (0,01)
PHB_AN	26,46 (0,04)	28,79 (0,02)	325,69 (0,03)
PHB_AC	23,90 (0,07)	27,30 (0,04)	325,42 (0,03)
PHB_AN.AC	22,43 (0,06)	26,04 (0,04)	316,00(0,05)
PHB_PC.AN	26,10 (0,03)	27,46 (0,02)	310,88 (0,01)
PHB_PC.AC	20,00 (0,06)	26,67 (0,01)	339,14 (0,04)
BC_3	20,82 (0,06)	24,61(0,03)	311,72 (0,06)
PHB_PC.AN.AC.PI	19,17 (0,03)	24,00 (0,04)	313,73 (0,03)
PHB_PI	15,60 (0,02)	22,73 (0,04)	316,93 (0,05)
BC_7	19,02 (0,05)	26,92 (0,02)	355,03 (0,03)
BC_7PI	17,79 (0,06)	25,18 (0,02)	330,12 (0,02)

A **Figura 5.22a** mostra uma curva tensão-elongação do BC_7, como modelo representativo para os demais sistemas em estudo. O perfil da curva sugere que não houve a formação de pescoço, visto que a fratura coincidiu praticamente com a tensão máxima, em todos os casos, o que foi confirmado com a avaliação visual dos corpos de prova ensaiados, onde aparentemente não se observou estreitamento da seção útil. Esse comportamento é típico de materiais frágeis, embora os sistemas aqui estudados, em geral, tenham apresentado elongações relativamente elevadas (entre 15 e 26%), **Tabela 5.18**. Isso indica que o material apresenta um comportamento diferenciado em relação aos convencionais, apresentando características mistas entre o dúctil e o frágil. Para efeito de comparação, o comportamento genérico para polímeros que apresentam grandes elongações com a formação de pescoço foi ilustrado na **Figura 5.22b**.

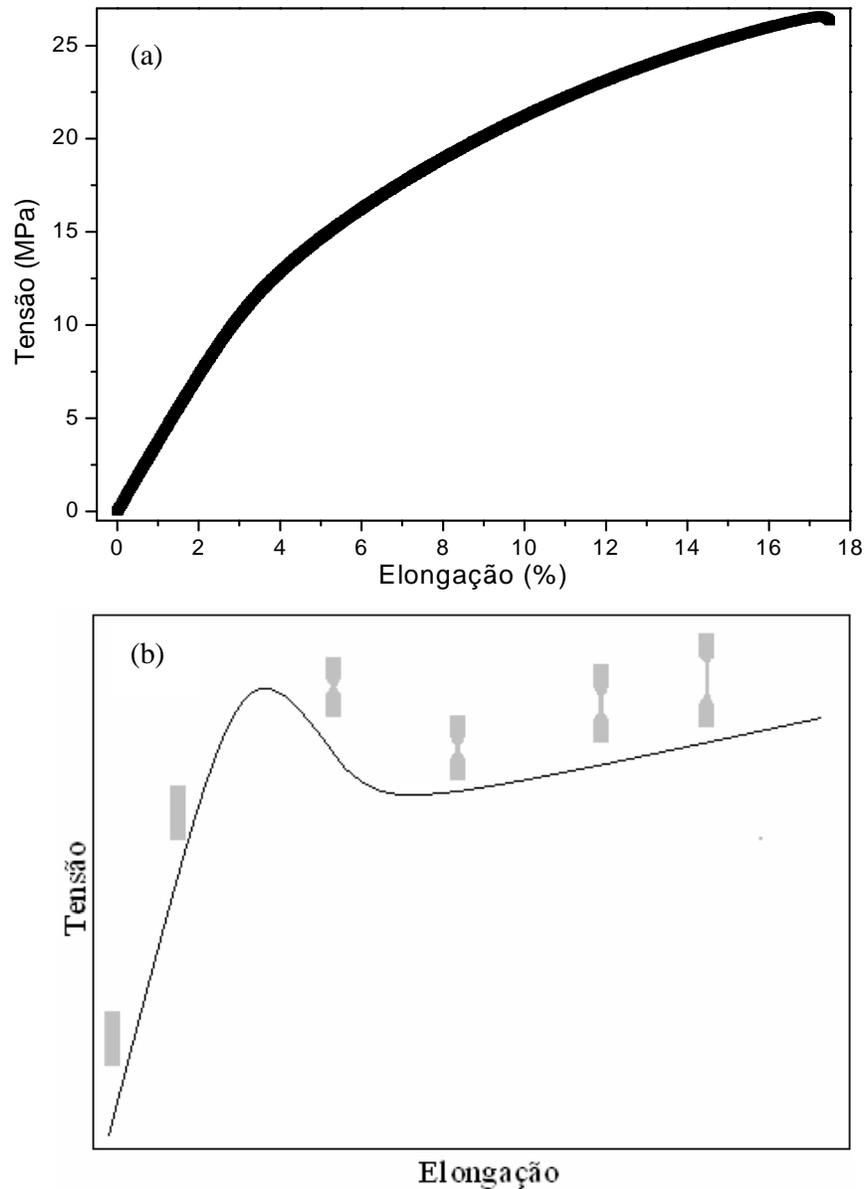


Figura 5.22. Curva tensão-elongação (a) BC_7, comportamento representativo dos sistemas em estudo; (b) Ilustração do comportamento genérico dos polímeros semicristalinos suscetíveis a empescoamento durante o ensaio de tração (Adaptado de CALLISTER, 2007). Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

As **Figuras 5.23-5.25** apresentam as medidas de elongação, tensão máxima e módulo de elasticidade (ou módulo, simplesmente), respectivamente, determinadas a partir das curvas tensão-elongação. De acordo com os dados, existem dois grupos de amostras bem distintos, que apresentam elongação estatisticamente equivalente ou não equivalente ao PHB plastificado. No primeiro grupo se encontram PHB_AN, PHB_AC,

PHB_AN.AC e PHB_PC.AN. Aparentemente, algumas mudanças provocadas a nível molecular são muito sutis para serem percebidas macroscopicamente, nos sistemas estudados, motivo pelo qual não se detectou diferenças significativas de alongação entre estas amostras.

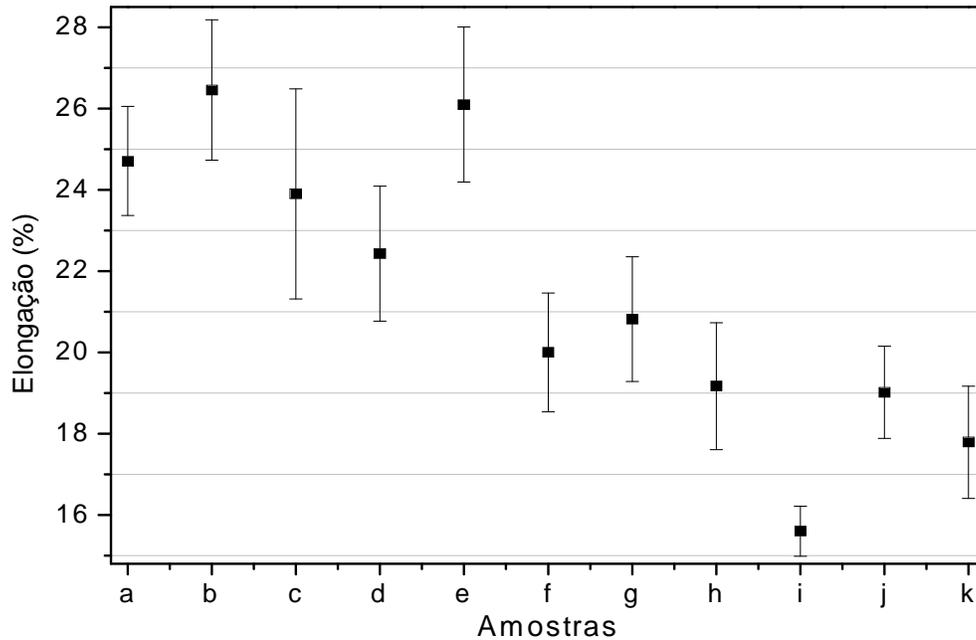


Figura 5.23. Elongação e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

O PHB_PC.AN é a única amostra que contém pó de coco, cuja elongação não é significativamente diferente do PHB plastificado, possivelmente devido à interação entre os dois aditivos. Nos demais casos, a compatibilização entre o pó de coco e a matriz conferida principalmente pelo agente compatibilizante, parece dominar o mecanismo de elongação, cujos valores diminuíram de aproximadamente 25% (PHB plastificado) para 19% (BC_7) e 18% (BC_7PI).

Em estudos anteriores com filmes de PHB/pó de coco produzidos por moldagem à compressão foi sugerido que o hexilenoglicol poderia ter migrado parcialmente para a superfície do pó de coco devido à natureza hidrofílica destes dois aditivos, diminuindo a quantidade de plastificante livre na matriz (MACEDO et al., 2010). Isso poderia ser uma explicação para a diminuição na elongação dos compósitos contendo pó de coco e

agente compatibilizante combinados. Contudo, essa hipótese pode ser mais remota no caso do agente compatibilizante, levando-se em consideração que o PHB_AC apresentou alongação equivalente ao PHB plastificado. Caso houvesse migração expressiva do plastificante da matriz para o agente compatibilizante, a alongação tenderia a diminuir.

O aumento do módulo é bastante comum em biocompósitos (polímeros/fibras vegetais) que apresentam boa adesão interfacial entre a carga e matriz e algumas vezes a alongação é diminuída acompanhando tal efeito (LU et al, 2006, ROSA et al, 2009). Todavia, no presente estudo, o decréscimo da alongação nos biocompósitos BC_7 e BC_7PI não era desejado, admitindo que uma das propostas implícitas no trabalho era reduzir a fragilidade e aumentar a alongação do PHB. No entanto, o resultado não deve ser considerado ruim, considerando que o pó coco provocou apenas uma pequena redução na alongação no BC_7 (de 25 para 19%) sem comprometer o módulo e a resistência deste produto. Além disso, deve-se ressaltar que, segundo o planejamento fatorial ainda não se alcançou a composição otimizada para a preparação de um produto com máxima alongação. Possivelmente, a preparação do material com a suposta composição de máximo ainda possa fornecer um produto compósito com alongação e estabilidade interfacial mais adequadas.

Por sua vez, o módulo dos materiais estudados foi o parâmetro que menos sofreu a influência dos aditivos, de maneira que praticamente todas as amostras apresentaram valores estatisticamente equivalentes entre si e com o PHB plastificado, **Figura 5.24**. O maior valor de módulo do BC_7 (355 MPa) comparado ao PHB plastificado (327 MPa) corrobora os dados de alongação e confirma que a compatibilização confere maior rigidez ao biocompósito.

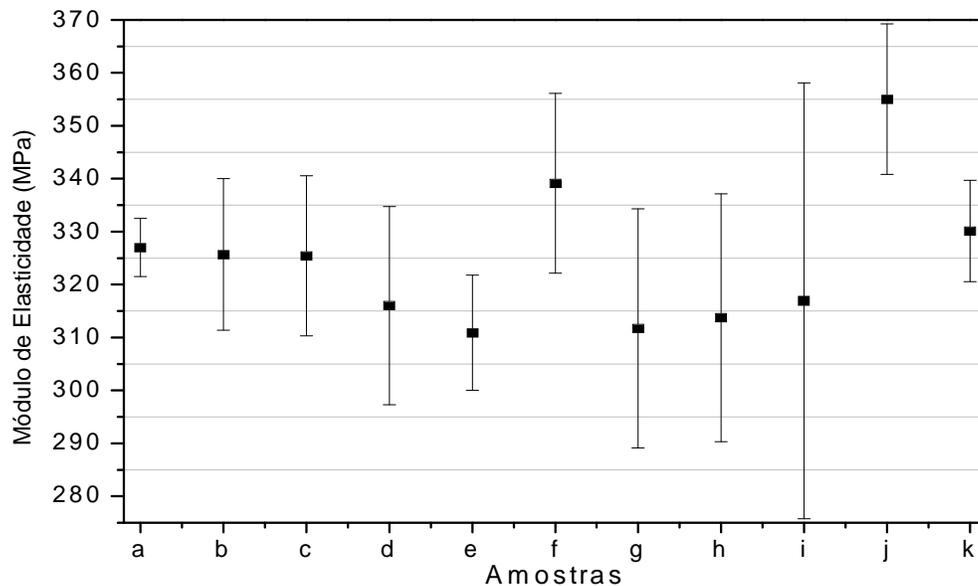


Figura 5.24. Módulo de elasticidade e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Os resultados mostraram que a tensão máxima também não sofreu grandes variações na presença dos aditivos, **Figura 5.25**. A equivalência estatística entre o PHB plastificado e o BC_7, relacionada com este parâmetro merece destaque. Isto porque, segundo SINGH et al (2008), a resistência à tração é muito sensível a defeitos interfaciais entre uma carga e uma matriz nos biocompósitos, sugerindo a existência de uma interface relativamente estável no produto BC_7.

A literatura dispõe de uma série de trabalhos sobre polímeros reforçados com pó de madeira (PHB/pó de madeira (DO CARMO e PEREIRA, 2006, MACHADO *et al*, 2010) e PP/pó de madeira (NYGARD *et al*, 2008)), que em função da sua geometria particulada se assemelha fisicamente ao pó de coco aqui estudado.

Os biocompósitos obtidos por MACHADO *et al* (2010), apresentaram módulo superior (em torno de 4 e 8x, para 10 e 30 % de pó de madeira, respectivamente) e alongação inferior (em torno de 3 a 4x) aos produtos com pó de coco desenvolvidos no presente trabalho. O que já era esperado, considerando que no primeiro caso, não se utilizou plastificante para reduzir a rigidez do PHB. Em seguida, os autores verificaram aumentos de módulo, apenas para concentrações de pó de madeira superiores a 10%, cujos valores atingiram 2490MPa, nos biocompósitos contendo 30% da carga. Este comportamento é bastante distinto do BC_7, onde uma pequena concentração de pó de

coco (1%) já promoveu incrementos de 8% no módulo, como visto acima. Por outro lado, o pó de madeira praticamente não alterou a resistência do PHB, semelhantemente ao que ocorreu com os biocompósitos preparados com pó de coco. Por sua vez, DO CARMO e PEREIRA (2006) mostraram que o pó de madeira conferiu aumentos no módulo, 13 a 24%, sem provocar mudanças na resistência e alongação do PHB, mesmo em concentrações superiores (30%) às usadas para o pó de coco no BC_7.

Por sua vez, NYGARD *et al* (2008) mostrou que a influência do pó de madeira (50%) no polipropileno (PP) é bastante acentuada, provocando aumentos no módulo (230%), na resistência (7,7%) e diminuindo a alongação em 99%. Os autores também observaram que a presença de agentes de acoplamento (PP grafitizado com anidrido maleíco) praticamente não exercem influência nas propriedades desses sistemas.

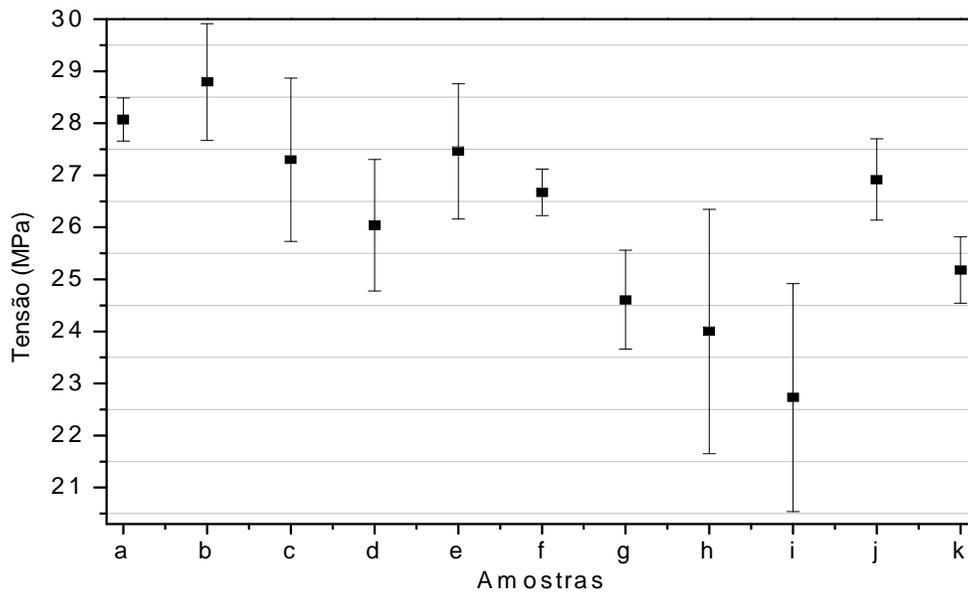


Figura 5.25. Tensão máxima e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Outro dado bastante interessante está relacionado aos menores valores de módulo e tensão máxima encontrados para o BC_7PI comparados ao BC_7. Embora não haja diferenças significativas entre as elongações dessas duas amostras, a tendência de queda também parece evidente para esse parâmetro. Duas hipóteses podem ser formuladas para tentar explicar este comportamento. Uma delas está relacionada à menor cristalinidade do BC_7PI, encontrado para este material (item 5.4.4). O que

explicaria as reduções de 25 MPa em módulo e de 2 MPa em tensão máxima, comparando o BC_7 com o biocompósito pigmentado, mesmo que este material apresentasse compatibilidade efetiva. A segunda suposição estaria relacionada aos processos degradativos decorrentes do próprio processamento. Essa hipótese estaria coerente com a termo-degradação do BC_7PI, que se inicia em temperaturas inferiores aos demais sistemas estudados. É válido ressaltar que a redução da tensão máxima, da elongação e do módulo em relação ao PHB plastificado também foi observada para as demais amostras contendo pigmento, PHB_PC.AN.AC.PI e PHB_PI.

A morfologia das superfícies de fratura dos materiais submetidos aos ensaios de tração foram avaliadas por MEV e os resultados são discutidos a seguir.

Observou-se que a superfície de fratura do PHB plastificado, mostrada na **Figura 5.22a**, é bastante lisa e facetada, lembrando uma falha por clivagem como é comum em materiais frágeis, sugerindo que mesmo em presença de plastificante, e com elongação de ruptura de 24,71%, o PHB mantém uma característica frágil. A volatilização de parte do plastificante (hexilenoglicol) durante a secagem do material antes da prensagem poderia explicar esse resultado, uma vez que o produto final conteria proporções de plastificante inferiores às previstas inicialmente. Essa hipótese surgiu do fato de que em todos os sistemas, PHB plastificado com ou sem aditivos, verificou-se que as paredes internas do forno ficavam molhadas após o término do processo, o que não aconteceu para os biocompósitos PHB/pó de coco estudados pelo grupo, onde se usou triacetina como plastificante (MELLO, 2010). Admitindo-se o ponto de fusão relativamente baixo do hexilenoglicol (197,5°C), é possível que o processo de secagem, a 80°C sob vácuo de -400mmHg, possa ter provocado a sua volatilização. Isso sugere também que somente interações físicas ocorreriam entre o hexilenoglicol e a matriz de PHB.

Posteriormente, pôde-se observar que a morfologia das superfícies de fratura dos materiais contendo diferentes combinações de aditivos ainda se mostraram relativamente lisas e homogêneas, **Figuras 5.26b-d e 5.26f**, com exceção do PHB_PI e BC_7, **Figuras 5.26e e 5.26g**, respectivamente. As imagens revelaram a ocorrência de uma leve rugosidade à direita da superfície do PHB_PI, o que poderia sinalizar o término da fratura, não fosse a presença da bolha naquele ponto, de forma que não se sabe ao certo onde a trinca se iniciou. No caso do BC_7, a rugosidade parece ser mais generalizada, considerando que ela aparece em praticamente em toda a região da superfície analisada.

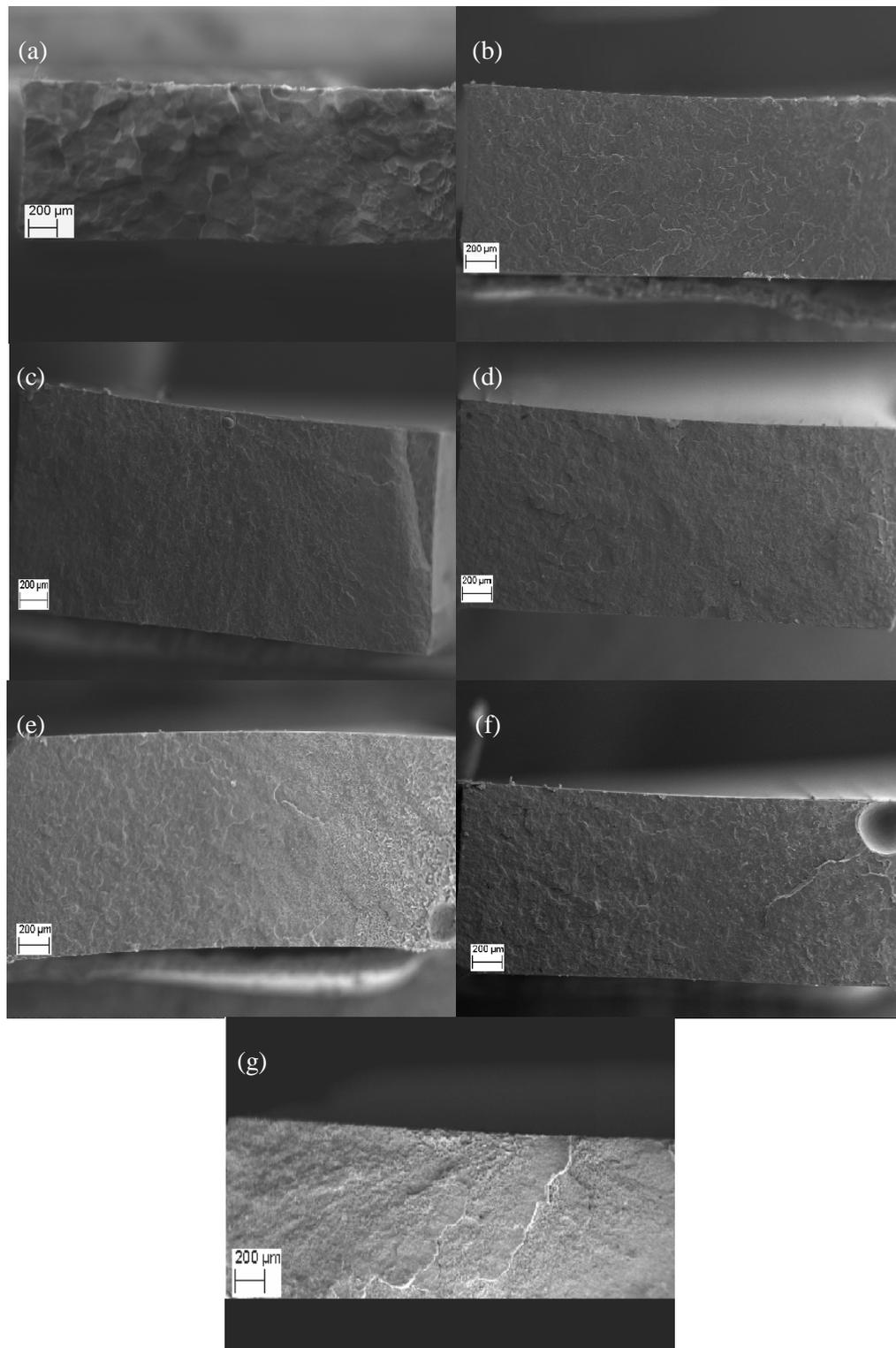


Figura 5.26. Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas sob tração, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PI; (f) PHB_PC.AN; (g) BC_7. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

É importante salientar que a presença de bolhas pode estar relacionado ao ar que fica aprisionado na massa polimérica ou à eliminação de água, durante a etapa de prensagem, o que pode ser verdadeiro, admitindo que o pigmento contém grupamentos hidroxilas capazes de interagir e absorver a umidade do ambiente como ocorre com o pó de coco (hidrofílico) nos biocompósitos de PHB (MACEDO, 2010).

As bolhas de ar também estão presentes em várias amostras contendo pó de coco, preparadas neste estudo, como mostrado na **Figura 5.26f**. Isto mostra que o processo de secagem utilizado, ainda não é suficiente para eliminar a água destes sistemas, sendo ideal realizar uma outra etapa de secagem nas misturas antes da extrusão.

Como visto, as imagens de MEV revelaram que o mecanismo de fratura do PHB foi modificado pelas diferentes combinações dos aditivos no sistema, como indicado pelas diferentes morfologias obtidas estudadas. Contudo, um estudo mais rigoroso sobre a mecânica de fratura dos materiais deve ser realizado para se obter informações mais detalhadas sobre as mudanças promovidas no sistema.

Posteriormente foram realizados ensaios de fluência, onde é possível avaliar a resposta de um material a um carregamento contínuo e constante em relação ao tempo, ou seja, os mecanismos de relaxação dos polímeros. Esta técnica pode informar quanto tempo leva para que um determinado material sofra deformação permanente sob condições de trabalho (CALLISTER, 2007).

Como uma forma de quantificar a deformação sobre o material, a fluência foi convertida em *compliance* ($D(t)$), de acordo com a **Equação 5.1**.

$$D(t) = \varepsilon(t)/\sigma \quad \mathbf{5.1,}$$

onde $\varepsilon(t)$ é a deformação em cada tempo e o σ é a carga aplicada, que neste caso foi de 10MPa.

Dois mecanismos são bastante comuns durante a deformação em fluência de polímeros semicristalinos, sendo um referente à deformação elástica, geralmente, em tempos mais curtos, e outro à deformação plástica em tempos mais longos (OLIVEIRA & COSTA, 2010).

Devido ao curto tempo de experimento empregado no presente estudo, 10 minutos, observou-se somente uma região linear nas curvas de $D(t)$, **Figura 5.27**. Acredita-se tratar de uma deformação predominantemente elástica, considerando que as

dimensões da seção útil dos corpos de prova sofreram alterações muito baixas, da ordem de aproximadamente 0,12 mm (4%) ou inferior. Logicamente, a possibilidade de ocorrência de deformação plástica não deve ser descartada e ensaios de tensão-relaxação deveriam ser feitos para confirmar a suposição.

A deformação em fluência em polímeros semicristalinos é caracterizada pelo alongamento na direção do carregamento das cadeias da fase amorfa interlamelar e separação das lamelas (cristalitos), como primeiro estágio, seguido pelo término do alinhamento das cadeias amorfas e aumento reversível da espessura lamelar devido à flexão e estiramento das cadeias na região cristalina, no segundo estágio (OLIVEIRA & COSTA, 2010, CALLISTER, 2007).

É válido ressaltar que não foi possível aplicar os testes estatísticos para avaliar estes resultados, porque somente dois corpos de prova foram ensaiados para cada composição estudada. No entanto, as curvas de fluência obtidas para cada réplica apresentaram-se sobrepostas, mostrando que os ensaios foram repetitivos.

Dentre todos os resultados, os mais expressivos foram aqueles correspondentes às variações de *compliance* observadas para BC_7PI e BC_7 em relação ao PHB plastificado **Figura 5.27**, onde pode ser observado que o *compliance* tende a aumentar continuamente para todas as amostras analisadas, em toda a faixa de tempo avaliada.

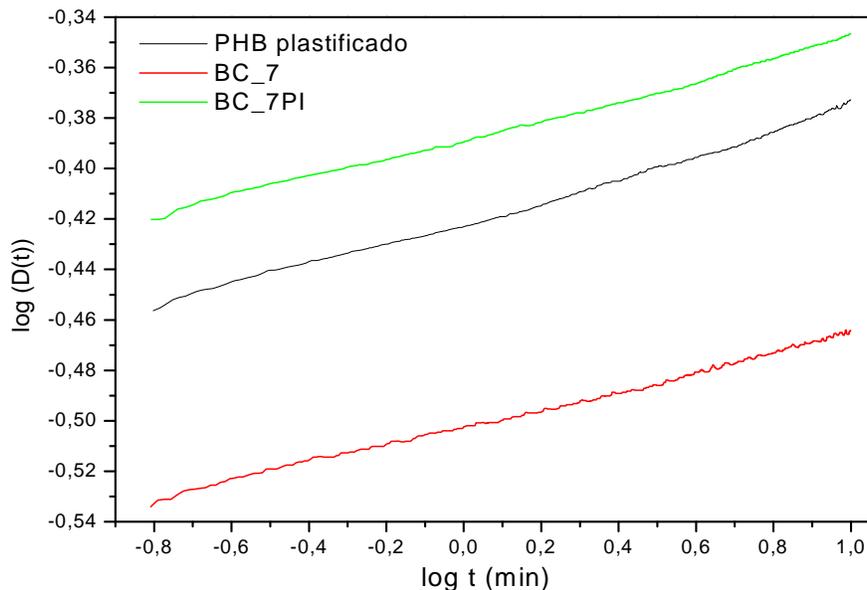


Figura 5.27. *Compliance* em função do tempo para o PHB plastificado, BC_7 e BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Sabe-se que a cristalinidade pode dificultar a mobilidade das cadeias adjacentes, dificultando o escoamento entre elas, o que poderia reduzir a capacidade do material fluir. Contudo, de acordo com essa teoria, seria possível explicar apenas o fato do BC_7PI ter apresentado o maior nível de *compliance*, lembrando-se que esse biocompósito apresentou o menor valor de cristalinidade. Ainda baseado na cristalinidade, o BC_7 deveria apresentar *compliance* semelhante ao do PHB plastificado, quando na realidade foi observada uma diferença acentuada.

Esse comportamento é um indicativo de que nesse estágio da deformação, os efeitos das interações dos aditivos entre si e com a matriz prevalecem sobre a cristalinidade. Isso explica, por exemplo, porque o BC_7 apresenta menor capacidade de fluência e corrobora com o maior módulo e menor elongação obtidos para essa amostra. Pode também apoiar a idéia de que as interações do PI com a matriz podem causar certo nível de degradação no PHB, gerando um produto com menor massa molar e por conseqüência com propriedades mecânicas inferiores. Trabalhando com um sistema diferente, polietileno de alta densidade (PEAD), OLIVEIRA & COSTA (2010) chegaram a conclusões semelhantes com relação ao mecanismo de fluência do polietileno de alta densidade (PEAD). Os autores mostraram que a adição de silano não provocou mudanças na cristalinidade do PEAD, o que apontou a reticulação como o fator responsável pela redução do *compliance* observada para o material reticulado. Após o período de até aproximadamente 40h de ensaio, os mecanismos de deformação passaram a ser governados pela cristalinidade, considerando que o *compliance* de ambas as amostras (PEAD e PEAD reticulado) tenderam para o mesmo nível.

Os resultados mostraram também que a presença individual e combinada do agente nucleante e do agente compatibilizante no PHB plastificado, é capaz de provocar mudanças nas propriedades mecânicas do sistema, que não foram detectadas pelos testes de tração, **Figura 5.28**.

Os menores níveis de *compliance* observados para as amostras PHB_AN, PHB_AC e PHB_AN.AC indicam a existência de interações destes aditivos também com o plastificante, **Figura 5.28**. De acordo com esta hipótese, parte do plastificante teria migrado do meio das cadeias do PHB para interagirem com os aditivos, diminuindo a fluência o que também pode ocorrer quando o pó de coco estiver presente, como foi visto em trabalho anterior (MACEDO et al, 2010).

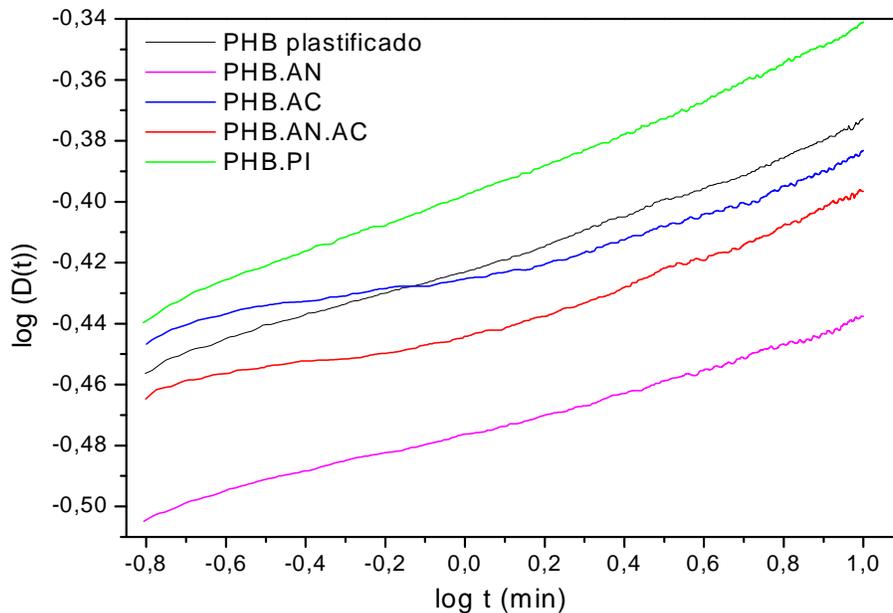


Figura 5.28. Compliance em função do tempo para o PHB plastificado, PHB_AN, PHB_AC, PHB_AN.AC, PHB_PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

A maior capacidade de fluência observada para o PHB_PI parece sustentar a idéia de que as interações do pigmento com a matriz causem degradação no PHB (**Figura 5.28**), gerando um produto com menor massa molar e por conseqüência com propriedades mecânicas inferiores, como discutido no item 5.4.5. Este comportamento também poderia explicar a maior fluência observada para o BC_7PI, **Figura 5.27**.

Apesar da ocorrência do processo de migração do plastificante, o efeito da compatibilização parece dominar o mecanismo de *compliance* para as amostras contendo PC o que poderia explicar o deslocamento mais acentuado do *compliance* para níveis mais baixos, no caso do PHB_PC.AC, **Figura 5.29**.

O deslocamento da curva de *compliance* para níveis mais elevados, visto para o PHB_PC.AN.AC, contraria as explicações anteriores relacionadas ao BC_7, admitindo que não existe grande diferença entre as composições destas duas amostras. Acredita-se, que exista algum erro ainda não identificado, sugerindo que repetições devem ser realizadas para elucidar a questão.

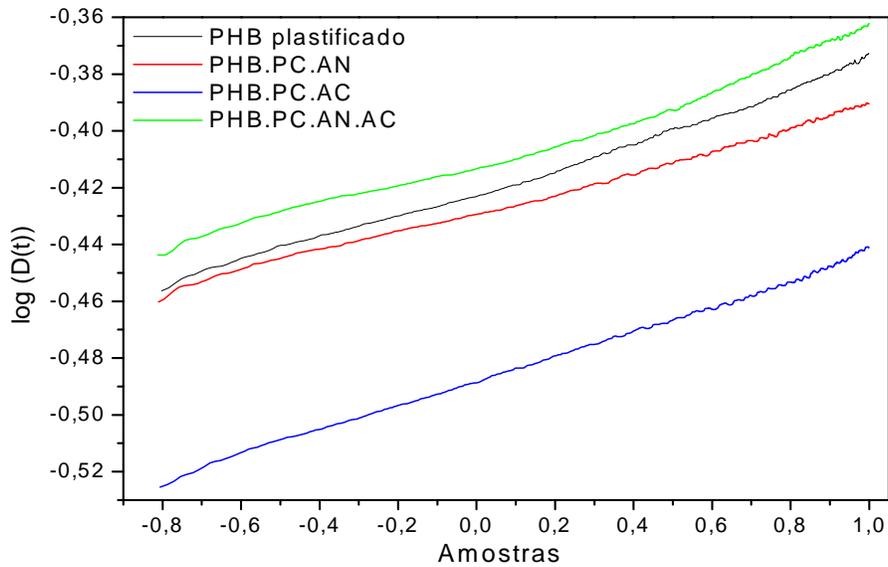


Figura 5.29. Compliance em função do tempo: (a) PHB plastificado; (b) PHB_PC.AN; (c) PHB_PC.AC; (d) PHB.PC.AN.AC (BC_3). Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Os materiais foram submetidos a ensaios de flexão, como avaliação final do seu desempenho mecânico. A **Figura 5.30** mostra uma curva tensão-elongação para o BC_7 ensaiado sob flexão, como modelo representativo para os demais sistemas em estudo. O perfil da curva indica que a fratura ocorre em etapas, diferentemente das amostras ensaiadas sob tração.

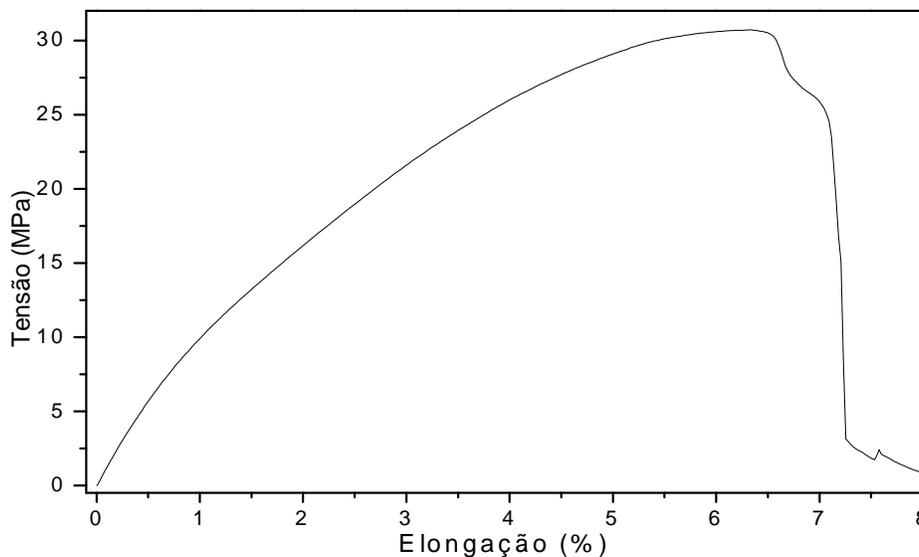


Figura 5.30. Curva Tensão-elongação para o BC_7 ensaiado sob flexão, comportamento representativo de todos os sistemas estudados. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

As **Figuras 5.31-5.33** apresentam valores de alongamento sob flexão, resistência à flexão, e módulo de flexão, respectivamente, em função das diferentes combinações de aditivos. Novamente, os intervalos de confiança a 95% substituíram os desvios das medidas nos gráficos apresentados. Os valores destes parâmetros acompanhados dos respectivos coeficientes de variação foram dispostos na **Tabela 5.19**.

Tabela 5.19. Propriedades de flexão para o PHB plastificado combinado com os diferentes aditivos. Os coeficientes de variação foram dispostos entre parênteses. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Amostras	Elongação sob Flexão %	Resistência à Flexão MPa	Módulo de Flexão MPa
PHB plastificado	9,55 (0,06)	41,39 (0,03)	1025,859 (0,25)
PHB_AN	8,04 (0,03)	41,18 (0,02)	1163,188(0,11)
PHB_AC	7,33 (0,06)	36,73(0,05)	1421,166 (0,02)
PHB_AN.AC	7,09 (0,04)	34,44(0,03)	1323,754 (0,03)
PHB_PC.AN	8,70 (0,09)	40,8(0,03)	1095,97 (0,12)
PHB_PC.AC	7,35 (0,08)	39,43(0,04)	1304,38 (0,09)
PHB_PC.AN.AC	6,84 (0,00)	33,97(0,02)	1287,302 (0,06)
PHB_PC.AN.AC.PI	6,92 (0,09)	33,93(0,05)	1364,672 (0,09)
PHB_PI	7,53 (0,02)	33,56(0,03)	1390,88 (0,07)
BC_7	6,49 (0,06)	30,43 (0,05)	1319,81(0,17)
BC_7PI	6,86 (0,03)	32,99 (0,03)	1507,787 (0,08)

Os resultados mostraram que o PHB plastificado foi o material que mais se alongou durante os ensaios de flexão, **Figuras 5.31**, acompanhado pelo PHB_PC.AN, o que já era esperado, admitindo que a tendência destas duas amostras apresentarem propriedades equivalentes foi revelada praticamente por todos os métodos de avaliação empregados ao longo deste estudo.

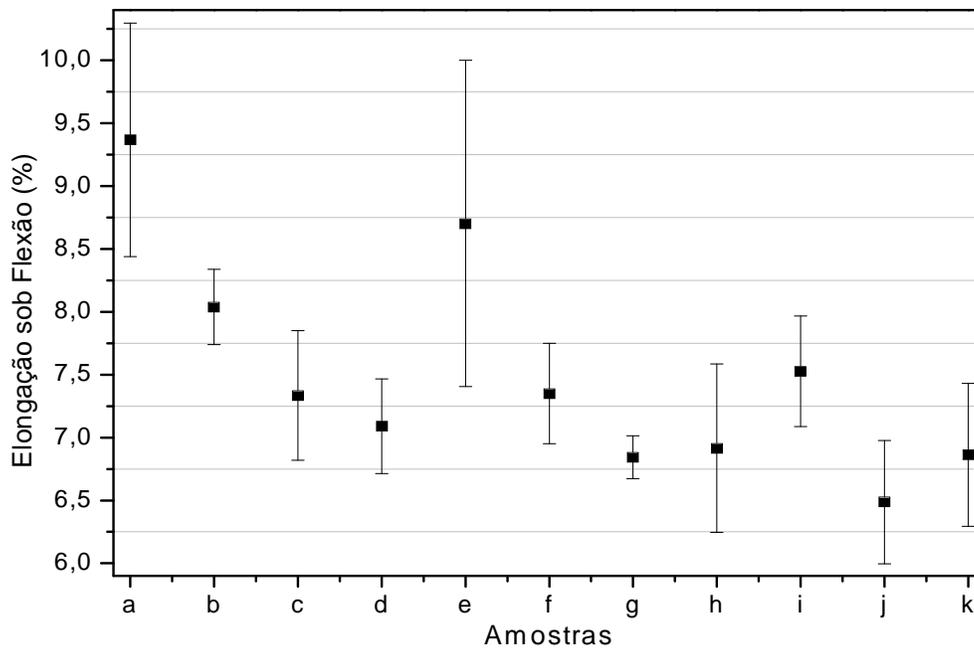


Figura 5.31. Elongação sob flexão e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Ainda de acordo com os resultados acima, todas as outras amostras contendo pó de coco se apresentaram menos flexíveis em relação ao PHB plastificado, **Figura 5.31**. Esse comportamento confirma que a presença da carga será sempre uma barreira contra a capacidade de elongação desses biocompósitos, desde que haja boa compatibilidade entre ela e a matriz, como parece ser o caso atual.

Adicionalmente, a redução observada nos valores de elongação sob flexão para as amostras PHB_AN, PHB_AC e PHB_AN.AC, **Figura 5.31**, apenas comprova a suposição de que existem interações dos demais aditivos com o plastificante.

As dispersões entre as réplicas das medidas de resistência à flexão e módulo de flexão, especialmente para o PHB plastificado, levaram à determinação de intervalos de confiança relativamente grandes, que comprometeram em parte a análise dos dados, **Figura 5.32 -5.33**. Contudo, um dos pontos mais importantes ainda pode ser avaliado. O BC_7 que é um dos produtos de interesse apresentou menor resistência à flexão do que o PHB plastificado, comprovando a menor flexibilidade do biocompósito, **Figura 5.32**.

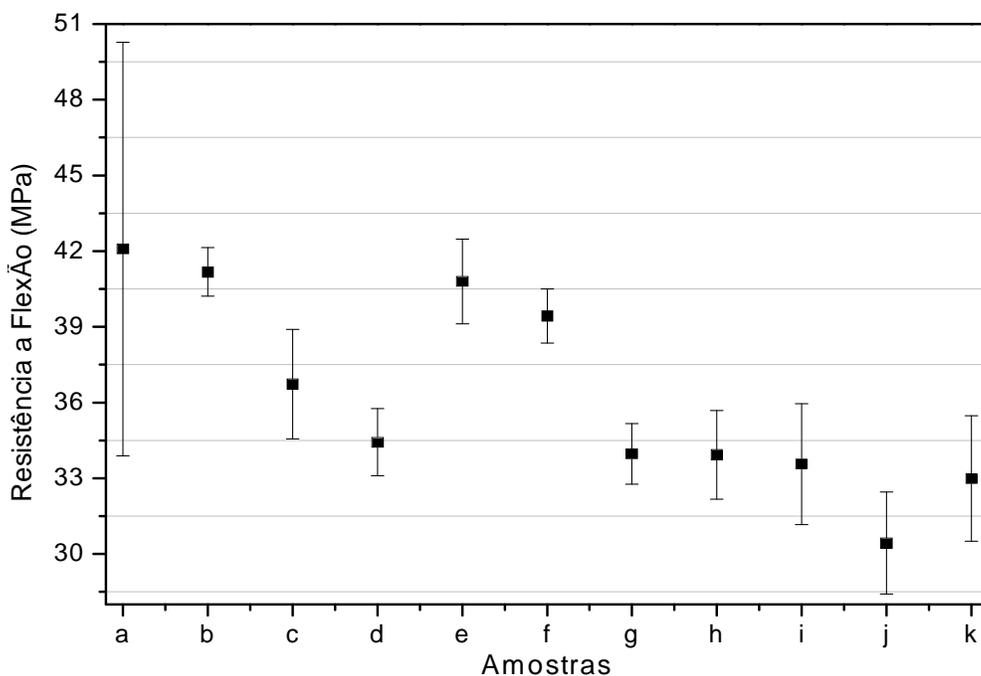


Figura 5.32. Resistência à flexão e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Logicamente, as tendências observadas pelos valores médios para algumas destas medidas não devem ser ignoradas, considerando que as mesmas concordam com os resultados obtidos pelas demais técnicas de análise empregadas até o momento. Existe uma grande chance de que todas as amostras contendo pó de coco, a exceção do PHB_PC.AN, realmente sejam menos resistentes à flexão e apresentem maior módulo de flexão em relação ao PHB plastificado, **Figura 5.32-5.33**. Mesmo que os testes estatísticos não tenham detectado diferenças significativas entre estes dados.

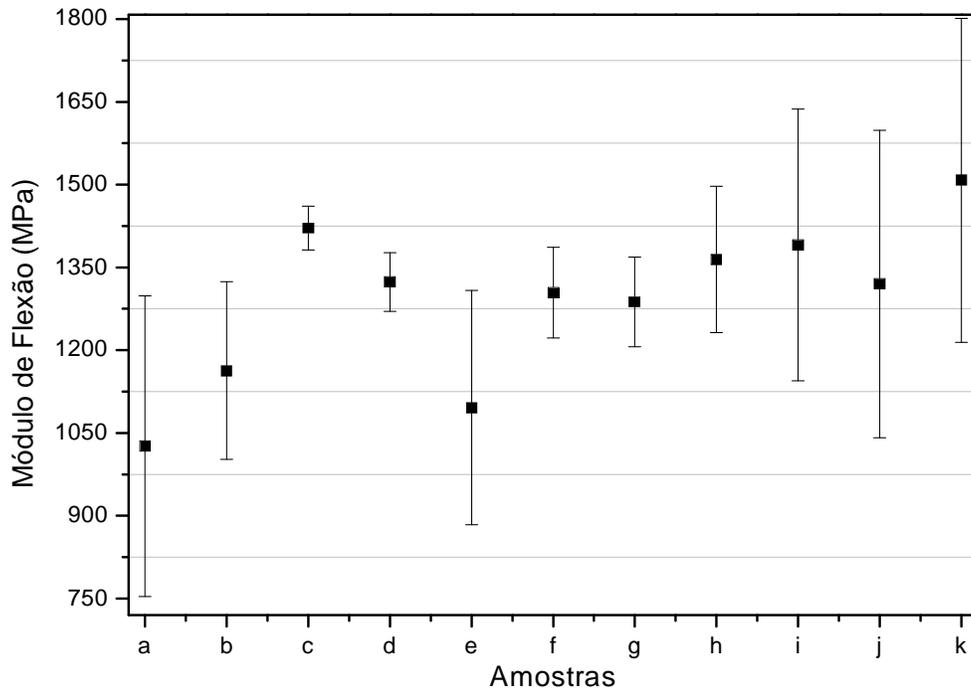


Figura 5.33. Módulo de flexão e intervalos de confiança a 95%, (a) PHB plastificado; (b) PHB_AN; (c) PHB_AC; (d) PHB_AN.AC; (e) PHB_PC.AN; (f) PHB_PC.AC; (g) PHB_PC.AN.AC; (h) PHB_PC.AN.AC.PI; (i) PHB_PI; (j) BC_7; (k) BC_7PI. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

As morfologias das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados sob flexão se apresentaram mais retorcidas e com uma textura fibrosa mais evidente, indicando a ocorrência de deformação plástica como resultado das diferentes tensões aplicadas sobre o material, tração e compressão, que ocorrem simultaneamente neste tipo de ensaio. Contudo, as conclusões obtidas foram praticamente às mesmas relacionadas às morfologias de fratura sob tração e por esse motivo, serão apresentadas aqui somente as micrografias que trazem alguma informação adicional.

A **Figura 5.34** representa a superfície de fratura do PHB_AC ensaiado sob flexão. A imagem revela uma morfologia levemente côncava, sugerindo que o corpo de prova sofreu deformações permanentes. Podem-se observar também um estiramento da matriz lembrando fibras. A imagem analisada corresponde à região inferior do corpo de prova, em relação ao suporte de apoio do equipamento, onde as forças trativas são preferências durante o ensaio de flexão.

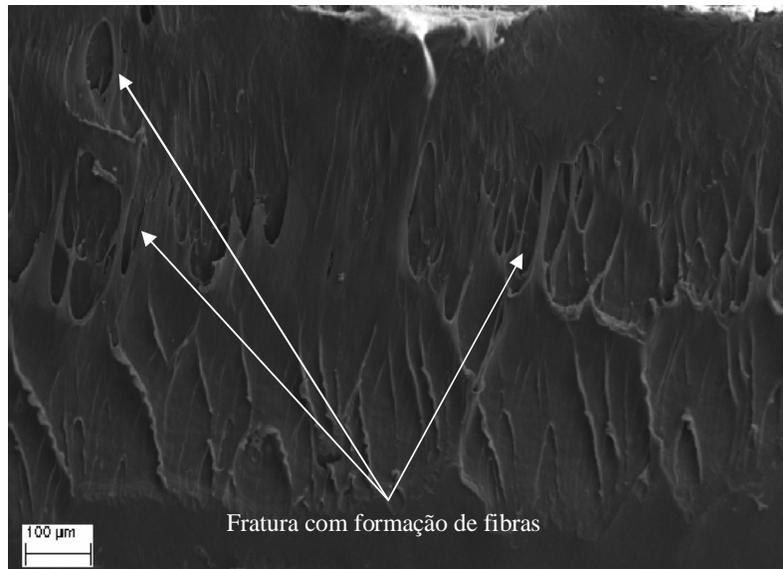


Figura 5.34. Imagem de MEV obtida para a superfície de fratura do PHB_AN.AC, ensaiado sob flexão. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Em seguida, pode-se observar que os biocompósitos contendo PI tendem a apresentar mais defeitos em relação àqueles na ausência deste aditivo, uma vez que o PHB_PC.AN.AC.PI apresentou várias cavidades em sua superfície de fratura, enquanto o mesmo não foi observado para o PHB_PC.AN.AC, **Figura 5.35**. Esse comportamento explica as propriedades inferiores observadas para o produto pigmento ao longo das discussões.

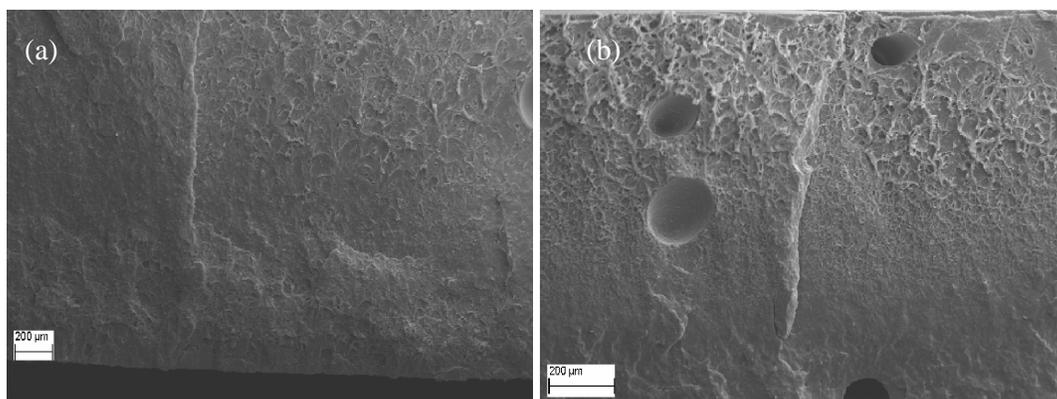


Figura 5.35. Imagem de MEV obtida para a superfície de fratura, ensaiado sob flexão, (a) PHB_PC.AN.AC; (b) PHB_PC.AN.AC.PI. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Em contrapartida, o material pigmentado apresentou uma textura mais heterogênea, indicando que a deformação plástica nesses materiais pode ser mais acentuada e possivelmente, o material será menos frágil do que o biocompósito não pigmentado.

5.4.7. Degradação em Solo de Compostagem

Para os testes de degradação em solo compostado foram coletadas amostras após 15, 20, 30, 45 e 60 dias. As fotografias do PHB plastificado, BC_7 e BC_7PI após cada período de envelhecimento foram agrupadas na **Tabela 5.20**.

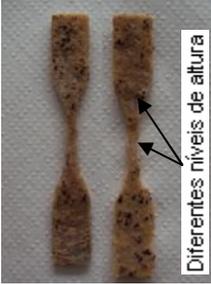
As fotografias revelam que o material parece sofrer erosão generalizada logo após os primeiros 15 dias de ensaio, considerando que são observadas mudanças de coloração e enrugamento praticamente em toda a área superficial das três amostras, nesse período. A observação de diferentes níveis de altura nas imagens sugere que a erosão ocorreu preferencialmente nas camadas superficiais mais externas e não localizada no *bulk* do produto

Também pode ser observado que os produtos avaliados se degradaram quase que completamente após dois meses de ensaio, sendo que não houve recuperação sequer de fragmentos do BC_PI ao final dos 60 dias de teste, concordando com o menor X_c e a baixa temperatura de degradação térmica desse produto. Esse comportamento é bastante interessante do ponto de vista ambiental e mostra que os produtos estão enquadrados no requisito tempo de desintegração em solo de compostagem (ABNT NBR 15448-2), cujo prazo máximo é de 12 semanas. Adicionalmente, têm-se um material estável nas condições ambientes de laboratório (21-22°C com umidade relativa entre 29-33%), visto que mesmo após 7 meses de preparados, os materiais não apresentam qualquer indício de degradação, **Figura 5.36**.



Figura 5.36. Fotografias do PHB plastificado, BC_7 e BC_7PI, antes da degradação. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Tabela 5.20. Fotografias do PHB plastificado e dos biocompósitos com pó de coco, envelhecidos em solo compostado. Consultar ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar.

Amostras Dias	PHB plastificado	BC_7	BC_7PI
15			
20			
30			
45			
60			

As massas residuais, bem como as porcentagens de perdas de massa das amostras após diferentes períodos de tempo de envelhecimento foram resumidas na **Tabela 5.21**.

Tabela 5.21. Perdas de massa e massa residual do PHB plastificado e dos biocompósitos com pó de coco após degradação em solo compostado. Os coeficientes de variação estão dispostos entre parênteses. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Dias	PHB plastificado		BC_7		BC_7PI	
	Massa residual (g)	Perda de massa (%)	Massa residual (g)	Perda de massa (%)	Massa residual (g)	Perda de massa (%)
15	0,407 (0,08)	30,30 (0,11)	0,441 (0,05)	24,32 (0,07)	0,424 (0,08)	28,87 (0,12)
20	0,320	41,68	0,302	44,69	0,282	49,83
30	0,304 (0,06)	48,54 (0,04)	0,325 (0,04)	45,97 (0,08)	0,205 (0,02)	64,53 (0,00)
45	0,164 (0,10)	72,85 (0,04)	0,195 (0,09)	68,31 (0,04)	0,048 (0,37)	92,01 (0,03)
60	0,043	92,46	0,050	91,43	0	100

Os resultados da **Tabela 5.21** complementam o que foi visto nas imagens. Nos primeiros 15 dias, o PHB plastificado apresenta uma maior perda de massa (30,10%) em relação ao BC_7 (24,32%) e ao BC_7PI (28,87%). BC_7 mostrou-se um pouco mais resistente à degradação em solo do que PHB plastificado, enquanto que o BC_7PI foi o material mais suscetível à degradação, visto que após 45 dias de ensaio o material já apresentava perda de massa de 92%, culminado com a sua completa decomposição após 60 dias.

Para efeitos de conferência, as massas iniciais correspondentes aos corpos de prova usados para cada ensaio, em diferentes períodos de tempo, foram dispostos na **Tabela 5.22**.

Testes de degradação foram realizados em biocompósitos de PHB com pó de coco em vários ambientes como, água tratada, aterro sanitário, águas do córrego, sobre o solo ao ar livre e solo argiloso (CARASCHI *et al*, 2002). Os resultados revelaram que o PHB puro apresentou degradação negligenciável (de 0,75, a água tratada até 1,5%, para o solo argiloso) em todos os casos, mesmo após 180 dias de envelhecimento, exceto para a água de córrego, onde há maior concentração de microorganismos. Neste último caso, as perdas de massa atingiram 12,58%. Os autores também observaram que

a presença do pó de madeira acelerou a degradação do PHB, devido se tratar de um material constituído por polissacarídeos, que são as substâncias mais suscetíveis à biodegradação por bactérias e fungos. Novamente, as maiores perdas de massa (48%) foram observadas para o material degradado em água de córrego, quando a concentração do pó de madeira era 40%.

É interessante notar que em solo argiloso, os biocompósitos PHB/pó de madeira apresentaram perdas de massa máximas de apenas 10,66%, após 180 dias, diferente do BC_7 que se degradou quase que totalmente em 1/3 deste tempo. Contudo, não se pode afirmar que o pó de coco (neste trabalho) é mais efetivo para promover a degradação, considerando as diferenças no preparo do solo, bem como as metodologias de processamento. Os corpos de prova dos biocompósitos de pó de coco foram obtidos por moldagem à compressão, enquanto que o produto com pó de madeira foi injetado, processo confere maior orientação às cadeias e ao reforço, podendo promover inclusive maior cristalinidade, que por sua vez pode tornar o material menos suscetível à degradação.

Tabela 5.22. Massas iniciais para os corpos de prova PHB plastificado e os biocompósitos com pó de coco, usados para a degradação em solo compostado. Os coeficientes de variação estão dispostos entre parênteses. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Dias	Massa Inicial (g)		
	PHB plastificado	BC_7	BC_7PI
15	0,584 (0,03)	0,582 (0,02)	0,596 (0,03)
20	0,549	0,547	0,561
30	0,591 (0,02)	0,602 (0,03)	0,578 (0,03)
45	0,605 (0,00)	0,615 (0,01)	0,594 (0,00)
60	0,569	0,578	0,557

Posteriormente, fragmentos das amostras envelhecidas por diferentes intervalos de tempo foram analisadas por DSC. Os parâmetros térmicos e a cristalinidade foram listados na **Tabela 5.23-5.24**, respectivamente.

Tabela 5.23. Propriedades térmicas atribuídas ao segundo estágio de aquecimento das medidas de DSC, para o PHB plastificado biocompósitos com pó de coco após degradação em solo compostado. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Dias	PHB plastificado				BC_7				BC_7PI			
	T _c (°C)	ΔH _{cl} (j/g)	T _f (°C)	ΔH _f (j/g)	T _c (°C)	ΔH _{cl} (j/g)	T _f (°C)	ΔH _f (j/g)	T _c (°C)	ΔH _{cl} (j/g)	T _f (°C)	ΔH _f (j/g)
0	44,53	-36,32	172,50	85,81	--	--	170,24	71,23	46,19	-29,71	163,78	72,97
15	46,50	-34,50	172,66	80,99	--	--	170,49	69,40	49,52	-23,12	157,23	58,09
20	46,51	-34,65	173,68	77,56	--	--	171,43	83,71	46,65	-29,60	166,18	58,54
30	--	--	173,06	73,98	--	--	170,14	73,18	48,17	-4,59	164,92	83,65
45	--	--	170,04	42,70	--	--	170,93	64,25	--	--	166,36	69,97
60	--	--	173,10	48,53	--	--	172,41	71,36	sr	sr	sr	sr

*sr – sem resíduo

Os resultados mostram que o PHB plastificado e o BC_7PI apresentaram eventos de cristalização sob aquecimento, tanto antes dos ensaios quanto após 20 (PHB plastificado) e 30 (BC_7PI) dias de envelhecimento, **Tabela 5.23**. Após esse período, no caso do BC_7PI, parece que a degradação mais acentuada aumentou a mobilidade das cadeias poliméricas possibilitando a cristalização durante o estágio de resfriamento rápido. Por outro lado, o fenômeno de cristalização sob aquecimento não foi observado para o BC_7, indicando mais uma vez que esse pode ser menos suscetível à cristalização secundária. Além disso, o BC_7 apresentou menos variações nas ΔH_f em relação as outras duas amostras, apoiando a hipótese, possivelmente por apresentar menos variações na cristalinidade ao longo do processo degradativo, como veremos a seguir.

Os pontos mais interessantes, por sua vez, foram relacionados às mudanças na cristalinidade das amostras. Confirmando a hipótese anterior, o BC_7, realmente apresenta as menores variações no X_c, **Tabela 5.24**.

No caso específico do PHB plastificado, observou-se uma tendência de queda do X_c em praticamente todo o intervalo de tempo estudado, partido de 73,47 antes da degradação para 36,56% após 45 dias. Após 60 dias houve um aumento do X_c, possivelmente, devido à redução significativa da fase amorfa neste estágio.

Tabela 5.24. Cristalinidade (X_c) para o PHB plastificado e os biocompósitos com pó de coco, após degradação em solo compostado. Consultar **ANEXO 1 - Nomenclatura Auxiliar**.

Dias	X_c (%)		
	PHB plastificado	BC_7	BC_7PI
0	73,47	62,95	66,20
15	69,93	61,13	52,70
20	66,40	73,98	53,11
30	63,33	64,68	75,89
45	36,56	56,78	63,48
60	41,55	63,07	—

Nos biocompósitos BC_7 e BC_7PI, o X_c sofreu mudanças não muito coerentes, ora diminuindo ora aumentando. Este comportamento pode estar relacionado, possivelmente, à ocorrência de degradação preferencial das fases amorfas em detrimento à fase cristalina de cada camada superficial externa, conforme sugerido anteriormente.

O modo de degradação camada por camada foi reportado por CORREA et al (2008), que também observaram a presença de ranhuras, trincas e poros nas superfícies das amostras degradadas em solo simulado (com pH mantido em 8,2, a 25°C e umidade de 37,6%). Os autores sugeriram que este modo de degradação está relacionado ao gradiente de cristalinidade da superfície para o *bulk* dos corpos de prova, que pode ter sido originado durante o resfriamento do processo de injeção. O que também explicaria aumento da cristalinidade verificada para o PHB degradado no solo simulado.

Capítulo 6 - Conclusões

A avaliação da cristalização secundária mostrou que a cristalinidade para os sistemas aditivados atinge um valor máximo no período de aproximadamente 15 dias e que os aditivos parecem influenciar a velocidade do processo.

Os estudos com planejamento fatorial mostraram que somente o plastificante e o compatibilizante apresentariam efeitos significativos sobre a alongação do material, mas sugerem que o pó de coco e as suas interações (com plastificante e agente compatibilizante). Além disso, estes estudos sugeriram que o modelo formulado não é exatamente linear. O teste t revelou que existem dispersões entre as réplicas de extrusão, enquanto a etapa de prensagem é bastante confiável.

A técnica de FTIR não foi adequada para analisar a ocorrência de mudanças no PHB plastificado acrescido dos demais aditivos, embora a presença de grupos funcionais oxigenados ou de ligações duplas tenha sido evidenciada nos espectros de FTIR das substâncias individuais. Isso seria um indicativo de que interações poderiam ocorrer não somente com a matriz, mas também dos diferentes aditivos entre si.

Os resultados de RMN mostraram que a presença do nucleante promoveu um aumento de T_{1H} do sistema comparado ao PHB plastificado, mas que, por outro lado, a combinação de aditivos gerou um certo grau de desordem. Contudo o DSC detectou mudanças de cristalinidade apenas para as amostras PHB_AN.AC, PHB_PC.AN.AC.PI e BC_7PI em relação ao PHB plastificado. As imagens de MOLP revelaram que o material contendo PI apresentou menor cristalização por unidade área. Os resultados de DSC também confirmaram a hipótese de que os aditivos podem modificar os mecanismos de cristalização do PHB plastificado e sugerem que o BC_7 foi menos suscetível à cristalização secundária.

As análises termogravimétricas revelaram que dentre os aditivos analisados, o PI é o mais instável termicamente e bastante hidrofílico. Esta característica do aditivo pode ter contribuído para a redução da estabilidade térmica dos produtos contendo pigmento, inclusive o BC_7PI. A presença de água também concorda com as menores cristalinidades dos respectivos sistemas, levando em consideração que esta substância pode atuar como plastificante. O BC_7 apresentou estabilidade térmica semelhante ao PHB plastificado, confirmando ser um material mais estável em relação ao seu concorrente direto, BC_PI. Este resultado também evidencia a ocorrência das interações dos demais aditivos e revelam a sua importância para o sistema, considerando neste

caso que a eficiência da compatibilização promovida pelo agente compatibilizante tenha mantido a estabilidade térmica do BC_7.

Os resultados da degradação em solo compostado revelaram que os materiais estudados sofreram erosão generalizada logo após os primeiros 15 dias de ensaio e são quase completamente degradados após 60 dias. Como o era esperado o BC_7PI apresentou o processo mais acentuado apresentando perdas de massas mais marcantes durante cada intervalo de tempo estudado, e aos 60 dias, não se verificou qualquer fragmento residual deste material. Por fim, nos biocompósitos BC_7 e BC_7PI, o Xc sofreu mudanças não muito coerentes, ora diminuindo ora aumentando, devido, possivelmente à ocorrência de degradação preferencial das fases amorfas em detrimento da fase cristalina de cada camada superficial externa, conforme sugerido.

O perfil das curvas de tensão-elongação revelou um comportamento frágil, o que foi confirmado pelas imagens das superfícies de fratura analisadas por MEV. Contudo, um estudo mais rigoroso sobre a mecânica de fratura dos materiais deve ser realizado para se obter informações mais detalhadas sobre as mudanças promovidas no sistema devido as diferentes combinações de aditivos.

Em geral o BC_PI apresentou desempenho inferior ao PHB plastificado e principalmente ao BC_7, inclusive nos ensaios de fluência, onde se verificou os maiores níveis de *compliance* para o material pigmentado, evidenciando novamente a maior estabilidade do BC_7, em todos os aspectos abordados.

Adicionalmente, os resultados de fluência sugeriram que o material sofreu deformação predominantemente elástica, considerando que as dimensões da seção útil dos corpos de prova sofreram alterações muito baixas, da ordem de 0,12mm (4%) ou inferior.

Finalmente, verificou-se que o pó de coco é uma boa carga de enchimento para reduzir o custo do PHB, visto que foi possível se obter biocompósitos com boa adesão interfacial, além de aumentar o módulo sem causar grandes perdas na elongação do produto. Além disso, a composição do BC_7 não foi otimizada, o que significa que ainda seja possível obter um produto com elongação e adesão interfacial desejáveis.

Capítulo 7 - Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar meios de minimizar os erros decorrentes da preparação de misturas e dos processos de extrusão
- Realizar ensaios de resistência ao impacto
- Avaliar a reologia do sistema
- Validar a suposta composição ótima de acordo com o planejamento fatorial
- Estudar a cinética de crescimento dos esferulitos dos biocompósitos de PHB por meio de MO de luz polarizada e de calorimetria diferencial de varredura
- Realizar estudo sobre mecânica de fratura para elucidar as questões relacionadas ao mecanismo de fratura dos biocompósitos com diferentes combinações de aditivos
- Realizar ensaios de permeação a gases (vapor de água, oxigênio, CO₂ etc.) e de biodegradação dos compósitos.

Capítulo 8 – Referências Bibliográficas

ABNT NBR 15448-2. “Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou de Fontes Renováveis Parte 2: Biodegradação e Compostagem - Requisitos e Métodos de Ensaio, 2008.

AKLONIS, J.J. AND MACKNIGHT, W.J., *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2 ed., Amherst, Massachusetts, John Wiley and Sons, 1983.

ALMEIDA NETO, A.F., SANTANA, R.A.C., PRASAD, S., “Otimização de Banhos de Eletrolíticos para Eletrodeposição de Ligas Amorfas Fe-W-B”, *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, São Paulo, Brasil, 30-35 Julho 2005.

AMIM, P.R.P., *Estudo de Misturas de Hdpe e Fibra de Coco como Mecanismo de Desenvolvimento Limpo para Utilização em Madeira Plástica*. Dissertação* de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

ANDRADE, A.M., PASSOS, P.R.^a, MARQUES, L.G.C. et al, “Pirólise de Resíduos do Coco-da-Baía (*Cocos nucifera* Linn) e Análise do Carvão Vegetal”, *Rev. Árvore*, v. 28, pp. 707-714, 2004.

ARMELIN, E., OLIVER, R., LIESA, F. et al, “Marine Paint Formulations: Conducting Polymers as Anticorrosive Additives”, *Progress in Organic Coatings*, 59, pp. 46-52, 2007.

ASTM Designation D 790-03. “ Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”, 2003.

ASTM Designation D 638-03. “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”, 2004.

ASTM Designation D 883-99. “Standard Terminology Relating to Plastics”, v. 8, pp.174-187, 2000 apud in ROSA, D.S., PANTANO FILHO, R., CHUI, Q.S.H., et al, “The Biodegradation of Poly- β -(hydroxybutyrate), Poly- β -(hydroxybutyrate-co-

valerate) e Poly-(ϵ -caprolactone) in Compost Derived from Municipal Solid Waste”, *European Polymer Journal*, v. 39, pp. 233-237, 2003.

ASTM Designation G 160-03. “Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial”, 2007.

AVEROUS, L., BOQUILLON, N., “Biocomposites Based on Plasticized Starch: Thermal and Mechanical Behaviors”, *Carbohydrate polymers*, v.56, pp. 111-122, 2004.

AZIZ, S.H., ANSELL, M.P., CLARKE, S.J. et al, “Modified Polyester Resins for Natural Fibre Composites”, *Composites Science and Technology*, v. 65, pp.525-535, 2005.

BALEY, C., BUSNEL, F., GROHENS, Y., “Influence of Chemical Treatments on Surface Properties and Adhesion of Flax Fibre–Polyester Resin”, *Composites Part A*, v. 37, pp. 1626-1637, 2006.

BALTIERI, R.C., MEI, L.H.I., BARTOLI, J., “Study of the Influence of Plasticizers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate) Compounds”, *Macromol. Symp.*, V. 197, pp. 33-44, 2003.

BARKOULA, N.M., GARKHAILA, S.K., PEIJS, T., “Biodegradable Composites Based on Flax/Polyhydroxybutyrate and its Copolymer with Hydroxyvalerate”, *Industrial Crops and Products*, v. 31, pp. 34-42, 2010.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da UNICAMP, Campinas 1995 apud in BELLO, M.B., *Obtenção e Caracterização Eletroquímica do Compósito Polipirrol/Cobalto*. Dissertação* de M.Sc., PPGQ/UFSCAR, São Carlos, SP, Brasil, 2002.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da UNICAMP, Campinas, 1995 apud in NEVES, C.F.C., *Desenvolvimento de uma Instalação de Separação de Gases por Adsorção e*

Modelagem do Processo. Tese* de D.Sc., FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2000.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Campinas, Editora da UNICAMP, 2001, 401p apud in COSTA, C.B.B., *Modelagem e Controle Ótimo do Processo de Cristalização do Ácido Adípico*. Dissertação* de M.Sc., FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2003.

BAUMGARTNER, R. J. and EBNER, D., “Corporate Sustainability Strategies: Sustainability Profiles and Maturity Levels”, *Sustainable Development* v. 18, pp. 76-89, 2010.

BERGMANN, A., OWEN, A., “Hydroxyapatite as a Filler for Biosynthetic PHB Homopolymer and P(HB-V) Copolymers”, *Polym Int*, v. 52, pp. 1145-152, 2003.

BLANK, A.F.; ARRIGONI-BLANK, M.F., MOREIRA, A.M. et al, “Produção de Mudanças de Capim-Limão em Diferentes Recipientes e Substratos”, *Horticultura Brasileira*, v. 27, pp. 515-519, 2009.

BLEDZIK, A.K. and GASSA, J., “Composites reinforced with cellulose based fibres”, *Progress in Polymer Science*, V. 24, PP. 221-274, 1999.

BODROS, E., PILLIN, I., Montrelay, N. et al, “Could Biopolymers Reinforced by Randomly Scattered Flax Fibre Be Used in Structural Applications?”, *Composites Science and Technology*, v. 67, pp. 462-470, 2007.

BONELLI, C.M.C., ELZUBAIR, A., SUAREZ, J.C.M. et al, “Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, pp. 256-260, 2005.

BRUNO, M., TAVARES, M.I.B., MOTTA, L.M. et al, "Evaluation of PHB/Clay nanocomposite by spin-lattice relaxation time", *Mataterial Research*, v. 11, pp. 483-485, 2008.

BUCCI, D.Z., *Avaliação de Embalagens de PHB (Poli(Ácido 3- Hidroxibutírico)) para Alimentos*. Dissertação* de MSc., PPGEP/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2003b.

BUCCI, D.Z., TAVARES, L.B.B., SELL, I., PHB Packaging for the Storage of Food Products", *Polymer Testing*, v. 24, pp. 564–571, 2005.

BUCCI, D.Z., TAVARES, L.B.B., SELL, I., "Biodegradation and Physical Evaluation of PHB Packaging", *Polymer Testing*, v. 26, pp. 908-915, 2007.

BYROM, D., "Production of Poly- β -hydroxybutyrate: Poly- β -hydroxyvalerate Copolymers", *FEMS Microbiol. Rev.*, v. 103, pp. 247-250, 1992 apud in HAN, J., QIU, Y.-Z., LIU, D.-C. et al, "Engineered *Aeromonas hydrophila* for Enhanced Production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) with Alterable Monomers Composition", *FEMS Microbiology Letters*, v. 239, pp. 195–201, 2004.

CALLISTER, W.D.JR., *Materials, Science and Engineering, an Introduction*, 7 ed., Utah, 2007.

CARASCHI, J.C., RAMOS, U.M., LEÃO, A.L., "Compósitos Biodegradáveis de Polihidroxibutirato (PHB) reforçado com Farinha de madeira: Propriedades e Degradação", *Maringá*, v. 24, pp.1609-1614, 2002.

CESAR, L.; PEREIRA, N.R. e Marsaioli Junior, A., "Estudo da Secagem de Polihidroxibutirato(PHB) com Aplicação de Microondas", *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15-19 Novembro 2006.

CHOI, J., LEE, S.Y., "Factors Affecting the Economics of Polyhydroxyalkanoate Production by Bacterial Fermentation", *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 51, pp. 13-21, 1999 apud in CHEN, C.W., DON, T.-M., YEN, H.-F., "Enzymatic Extruded Starch as

Carbon Source for the Production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by *Haliflex mediterranei*, *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 2289-2296, 2006.

COSTA, C.B.B., *Modelagem e Controle Ótimo do Processo de Cristalização do Ácido Adípico*. Dissertação* de M.Sc., FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2003.

DE KONING, G.J.M., VAN BILSEN, H.M.M., LEMSTRA, P.J. et al, “A Biodegradable Rubber by Crosslinking Poly(hydroxyalkanoate) from *Pseudomonas oleovorans*”, *Polymer*, v. 35, pp. 2090-2097, 1994 Apud in STEINBÜCHEL, A., “Production of Rubber-Like Polymers by Microorganisms”, *Current Opinion in Microbiology*, V. 6, PP. 261–270, 2003.

DAVIES, L.M., HARRIS, P.J., NEWMANB, R.H., “Molecular Ordering of Cellulose after Extraction of Polysaccharides From Primary Cell Walls of *Arabidopsis Thaliana*: A Solid-State CP/MAS ¹³C NMR Study”, *Carbohydrate Research*, v. 337, pp. 587-593, 2002.

DEVOR, R.E., CHANG, T., SUTHERLAND, J.W., *Statistical Quality Design and Control –Contemporary Concepts and Methods*, Prentice Hall, New Jersey, 1992, 503p apud in GALDÁMEZ, E.V.C., *Aplicação das Técnicas de Planejamento de Experimental e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos*. Dissertação* de M.Sc., EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 2002.

DO CARMO, P.P e PEREIRA, N.R., “Reciclagem de Compósitos PHB/Pó de Madeira”, *XVI Congresso Interno de Iniciação Científica*, Campinas, SP, Brasil, 24-25 setembro 2006.

EL-HADI, A., SCHNABEL, R., STRAUBE, E. et al, “Correlation between Degree of Crystallinity, Morphology, Glass Temperature, Mechanical Properties and Biodegradation of Poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their Blends”, *Polymer Testing*, v. 21, pp. 665-674, 2002.

ERCEG, M., KOVACIC', T., KLARIC, I., "Thermal Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) Plasticized with Acetyl Tributyl Citrate", *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, pp. 313-318, 2005.

FENGEL, D., WENEGER, G., *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1984. 144-145p.

FRAGA, A., RUSECKAITE, R.A., JIMÉNEZ, A., "Thermal Degradation and Pyrolysis of Mixtures Based on Poly(3-hydroxybutyrate-8%-3-hydroxyvalerate) and Cellulose Derivatives", *Polymer Testing*, v. 24, pp. 526–534, 2005.

ESPERT, A., VILAPLANA, F., KARLSSON, S., "Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, V. 35, PP. 1267-1276, 2004.

GAHLEITNER, M. AND WOLFSCHWENGER, "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", v. , pp. 7239-7244, 2008.

GALDÁMEZ, E.V.C., *Aplicação das Técnicas de Planejamento de Experimental e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos*. Dissertação* de M.Sc., EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 2002.

GARDEA-HERNÁNDEZ, IBARRA-GÓMEZ, R., FLORES-GALLARDO, S.G. et al, "Fast Wood Fiber Esterification. I. Reaction with Oxalic Acid and Cetyl Alcohol", *Carbohydrate Polymers*, v. 71, pp. 1-8, 2008.

GASSAN, J. and BLEDZKI, A.K., "The Influence of Fiber-Surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute-Polypropylene Composites", *Composites Part A*, v. 28A, pp. 1001-1005, 1997.

GEETHAMMA, V.G., MATHEW, K.T, LAKSHMINARAYANAN, R. et al, “Composite of Short Coir Fibres and Natural Rubber: Effect of Chemical Modification, Loading and Orientation of Fibre”, *Polymer*, v. 39, pp. 1483-1491, 1998.

GEORGE, J., SREEKALA, M. S. and, THOMAS, S.A., “Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites”, *Polymer Engineering and Science*, v. 41, pp. 1471-1485, 2001.

GIORNES, A. M., *Misturas do polyester biodegradável poli(3-hidroxi-butirato) com copolímeros de etileno-ácido metacrílico*. Dissertação* de MSc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

GODBOLE, S., GOTE, S., LATKAR, M. et al, “Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films”, *Bioresource Technology*, v. 86, pp. 33–37, 2003.

GOMES A., GODA, K., OHGI, J., “Effects of Alkali Treatment to Reinforcement on Tensile Properties of Curauá Fiber Green Composites”, *JSME International Journal. Series A*, v. 47, pp. 541-546, 2004.

GOMEZ-SERRANO, V. et al, FT-IR Study of Rockrose of Char and Activated Carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 36, pp. 177-82, 2004.

HAN, J., QIU, Y.-Z., LIU, D.-C. ET AL, “Engineered *Aeromonas hydrophila* for Enhanced Production of Poly(3hydroxybutyrate-co- 3- hydroxyvalerate) with Alterable Monomers Composition”, *FEMS Microbiology Letters*, v. 239, pp. 195-201, 2004.

HEISERMAN, W.M., CANA, S.Z., WALKER, R.A. et al, “Interfacial Behavior of Common Food Contact Polymer Additives”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, pp. 587–594, 2007.

HODZIC, A., COAKLEY, R., CURRO R. et al, “Design and Optimization of Biopolyester Bagasse Fiber composites”, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 1, pp. 1-10, 2007.

HOLMES, P.A., “Applications of PHB – A Microbially Produced Biodegradable Thermoplastic”, *Phys Technol*, v. 16, pp. 32-36, 1985.

ISHIZAKI, M.H., VISCONTE, L.L.Y., FURTADO, C.R.G. et al, “Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura, *Polímeros*”: *Ciência e Tecnologia*, v. 16, pp. 182-186, 2006.

JANIGOVÁ, I., LACÍK I., CHODÁK, I., “Thermal Degradation of Plasticized Poly(3-hydroxybutyrate) Investigated by DSC”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 77 , pp. 35-41, 2002.

JIANG, Y., SONGA, X., GONGA, L. et al, “High Poly(β -Hydroxybutyrate) Production by *Pseudomonas fluorescens* A2a5 from Inexpensive Substrates”, *Enzyme and Microbial Technology*, 42, pp. 167-172, 2008.

JOHN, M.J. and THOMAS, S., “Biofibres and Biocomposites”, *Carbohydrate polymers*, v. 716, pp. 343-364, 2008.

KHALIL, H.P.S.A., ISMAIL, H, “Effect of Acetylation and Coupling Agent Treatments upon Biological Degradation of Plant Fibre Reinforced Polyester Composites”, *Polymer Testing*, v. 20, pp. 65-75, 2001a.

KHALIL, H.P.S.A., ISMAIL, H., ROZMAN, H.D., et al, “The Effect of Acetylation on Interfacial Shear Strength between Plant Fibres and Various Matrices”, *European Polymer Journal*, v. 37, pp. 1037-1045, 2001b.

KHANNA, S., SRIVASTAVA, A.K., “Recent Advances in Microbial Polyhydroxyalkanoates”, *Process Biochemistry*, v. 40, pp. 607-619, 2005.

KLEMM, D, HEUBLEIN, B., FINK, H.-P., “Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, pp. 3358-3393, 2005.

KOPINKE, F.-D., REMMLER, M., MACKENZIE, K., “Thermal decomposition of biodegradable polyesters -1: Poly(p-hydroxybutyrate acid)”, *Polymer Degradation and Stability*, v.52, pp.25-38, 1996.

LACERDA, M.R.B., PASSOS, M.A.A., RODRIGUES, J.J.V., “Características Físicas e Químicas de Substratos à Base de Pó de Coco e Resíduo de Sisal para Produção de Mudas de Sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth), *Revista Árvore*, v. 30, pp. 163-170, 2006.

LEE, S-H. and WANG, S., “Biodegradable Polymers/Bamboo Fiber Biocomposite with Bio-Based Coupling Agent”, *Composites: Part A*, v. 37, pp. 80-91, 2006.

LEE, S.Y., CHOI, J., WONG, H.H., “Recent Advances in Polyhydroxyalkanoate Production by Bacterial Fermentation: Mini-Review”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 25, pp. 31–36, 1999.

LIU, Y. and WANG, M., “Developing a Composite Material for Bone Tissue Repair”, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 25, pp. 31–36, 2007.

LU, Y., WENG, L., CAO, X., “Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Ramie Crystallites-Reinforced Plasticized Starch Biocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, v. 63, pp. 198–204, 2006.

LV, Z., WANG, K., QIAO, Z. et al, “The influence of modified zeolites as nucleating agents on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene”, *Materials and Design*, v. 31, pp. 3804–3809, 2010.

MACEDO, J.S., OTUBO, L., FERREIRA, O.P. et al, “Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues” *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, pp. 276- 285 , 2008.

MACEDO, J.S., *Aproveitamento dos Resíduos do Beneficiamento de Fibras de Coco na Obtenção de um Eco-Material: Carbono Ativado Mesoporoso*. Dissertação* de M.Sc., NPGQ/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2005.

MACEDO, J.S., COSTA, M.F., TAVARES, M.I.B., THIRÉ, R.M.S.M., “Preparation and Characterization of Composites Based on Polyhydroxybutyrate and Waste Powder From Coconut Fibers Processing”, v. 50, pp.1466-1475, 2010.

MAHCADO, M.L.C., PEREIRA, N.C., MIRANDA, L.F. et al “Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, pp. 65-71, 2010.

MARKARIAN, J., “Product Differentiation Pushes Advances in Colour and Special Effects Forward”, *Plastics, Additives and Compounding*, v. 10, pp. 16-19, 2008.

MENARD, H.P., *Dynamical Mechanical Analysis, a Practical Introduction*, 2 ed., CRC Press Taylor & Francys Group, 2008.

MONTEIRO, S.N., TERRONES, L.A.H., LOPES, F.P.D. et al, “Mechanical Strength of Polyester Matrix Composites Reinforced with Coconut Fiber Wastes”, *Revista Matéria*, v. 10, pp. 571 – 576, 2005.

MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C., HUBELE, N.F., *Estratégia Aplicada à Engenharia*, 2 ed., Rio de Janeiro, RJ, LTC, 2004, 213-215p.

NASCIMENTO, J.F., “*Estudo da processabilidade e da caracterização do poli(3-hidroxibutirato) – PHB obtido a partir da cana-de-açúcar*”. Dissertação* de MSc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2001.

NEVES, C.F.C., SCHVARTZMAN, M.M.A.M., “Técnica para Seleção de Variáveis Aplicada à Separação de Gases”, *Química Nova*, v. 25, pp. 327-329, 2002.

NYGARD, P., TANEM, B.S., KARLSEN, T. et al, “Extrusion-Based Wood Fibre-PP Composites: Wood Powder and Pelletized Wood Fibres – a Comparative Study”, *Composites Science and Technology*, v. 68, pp. 3418-3424, 2008.

OHURA, T., AOYAGI, Y., TAKAGI, K.-ichi et al, “Biodegradation of Poly(3-hydroxyalkanoic acids) Fibres and Isolation of Poly(3-hydroxybutyrate acid)-Degrading Microorganisms under Aquatic Environments”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, pp. 23-29, 1999.

OLIVEIRA, L.M., ARAÚJO, E.S., GUEDES, S.M.L., “Gamma Irradiation Effects on Poly(hydroxybutyrate)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 2157-2162, 2006.

OLIVEIRA, G.L. AND COSTA, M.F., “Optimization of Process Conditions, Characterization and Mechanical Properties of Silane Crosslinked High-Density Polyethylene”, *Materials Science and Engineering A*, v. 527, pp. 4593–4599, 2010.

PACHECO, E.V., HEMAIS, C.A., FONTOURA, G.A.T. et al, “Tratamento de Resíduos Gerados em Laboratórios de Polímeros: Um Caso bem Sucedido de Parceria Universidade-Empresa”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, pp. 14-21, 2003.

PRADHAN, S.K., DWARAKADASA, E.S., REUCROFT, P.J., “Processing and Characterization of Coconut Shell Powder Filled UHMWPE”, *Materials Science and Engineering A*, v. 367, pp. 57-62, 2004.

PASQUINI, D., TEIXEIRA, E. de M., CURVELO, A.A. da S. et al, “Surface Esterification of Cellulose Fibres: Processing and Characterisation of Low-Density Polyethylene/Cellulose Fibres Composites”, *Composites Science and Technology*, v. 68, pp. 193-201, 2008.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. et al, *Introdução à Espectroscopia*, 4 ed., São Paulo, SP, Cengage Learning, 2010.

Estratégia Aplicada à Engenharia, 2 ed., Rio de Janeiro, RJ, LTC, 2004, 213-215p.

PEREIRA-FILHO, E.R., POPPI, R.J., ARRUDA, M.A.Z., “Emprego de Planejamento Fatorial para a Otimização das Temperaturas de Pirólise e Atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS”. *Química Nova*, v. 25, pp.246-253, 2002.

PREUSTING, H., NIJENHUIS, J.A., WITHOLTT, B., “Physical Characteristics of Poly(3-hydroxyalkanoates) and Poly(3-hydroxyalkenoates) Produced by *Pseudomonas oleovorans* Grown on Aliphatic Hydrocarbons”, *Macromolecules*, v. 23, pp.4220-4224, 1990.

PICKERING, K. L., ABDALLA, A., JI, C. et al, “The Effect of Silane Coupling Agents on Radiata Pine Fibre for Use in Thermoplastic Matrix Composites”, *Composites: Part A*, v. 34, pp. 915-926, C. 2003.

PRETO, M., M.Sc. Dissertação* de M.Sc., *Avaliação dos componentes do capim navalha por RMN*, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

RABELLO, M.S., *Aditivção de Polímeros*, 2 ed., São Paulo, SP, Artliber, 2000.

RAHMAN, M.M., KHAN, M.A., “Surface Treatment of Coir (*Cocos nucifera*) Fibers and its Influence on the Fibers’ Physico-Mechanical Properties” *Composites Science and Technology*, v. 67, pp. 2369-2376, 2007.

REDDY, C.S.K., GHAI, R., RASHMI et al, “Polyhydroxyalkanoates: an Overview”, *Biosource Technology*, v. 87, pp. 137-146, 2003.

RENTAD, R.; KARLSSON, S. e ALBERTSSON, A-C., “The influence of processing conditions on properties and degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)”, *Macromolecule Symposia*, v. 127, 241-249, 1998.

ROCHA, E.L.J., CARVALHO, A.C.P.P., AZEVEDO, B.M. et al, “Aclimatização de Mudanças Micropropagadas de *Heliconia* em Ambiente Protegido em Função do Tipo de Substrato”, *Ciência e Agrotecnologia*, v. 33, pp. 1457-1462, 2009.

RODRIGUES, M.I., IEMMA, A.F., *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*, 1ª ed., Campinas, SP, Casa do Pão, 2005, 136-142p.

RONQUI, C.L., DE JESUS, R.C., MEI, L.H.I., “Estudo para Estabelecimento das Melhores Condições de Processamento do PHB e de suas Blendas com Fibras vegetais à Base de Sisal”, *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, São Paulo, Brasil, 24-27 Julho 2005.

ROSA, M.F., CHIOU, B.-S., MEDEIROS, E.S. et al, “Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites”, *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 5196–5202, 2009.

ROSA, D.S., CHUI, Q.S.H.; PANTANO FILHO, R. et al, “Avaliação da Biodegradação do Poli- β -(hidroxibutirato), Poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, pp.311-317, 2002.

SAEKI, T., TSUKEGI, T., TSUJI, T. et al, “Hydrolytic Degradation of Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] in the Melt”, *Polymer*, v. 46, pp. 2157-2162, 2005.

SALAZAR, V.L.P., CARSCHI, J.C., LEÃO, A.L., “Avaliação dos Produtos de Emissão a Partir da Pirólise de Assentos Automotivos Feitos de Fibra de Coco e de Espuma de Poliuretano”, *Engenharia Saniária e Ambiental*, v. 10, pp. 162-166, 2005.

SANT’ANNA, C.M.R., “Glossário de Termos Usados no Planejamento de Fármacos (Recomendações da IUPAC para 1997)”, *Química Nova*, v. 25, pp. 505-512, 2002.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M e MANRICH, S., “Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, pp. 307-312, 2004.

SATO, L.M., *Planejamento Estatístico de Experimentos Aplicado ao Processo de Produção de Proteroes Auditivos de Espuma de Poliuretano*. Dissertação* de M.Sc., IQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2002.

SATYANARAYANA, K.G., GUIMARÃES, WYPYCH, F., “Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil. Part I: Source, Production, Morphology, Properties and Applications”, *Composites: Part A*, v. 38, pp. 1694-1709, 2007.

SHANKS, R.A., HODZIC, A., WONG, S., “Thermoplastic Biopolyester Natural Fiber Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 2114–2121, 2004.

SINGH, S., MOHANTY, A.K., MISRA, M., “Hybrid Bio-Composite from Talc, Wood Fiber and Boplastic: Fabrication and Characterization”, *Composites: Part A*, V. 41, PP. 304-312, 2010.

SINGH, S., MOHANTY, A.K., “Wood Fiber Reinforced Bacterial Bioplastic Composites: Fabrication and Performance Evaluation”, *Composites Science and Technology*, v. 67, pp. 1753-1763, 2007.

SINGH, S., MOHANTY, A.K., SUGIE, T., “Renewable Resource Based Biocomposites from Natural Fiber and Polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) Bioplastic”, *Composites: Part A*, v. 39, 875-886, 2008.

SPINACÉ, M.A.S. e DE PAOLI, M.A., “A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros”, *Química Nova*, v. 28, pp. 65-72, 2005.

SUDESH, K., ABE, H., DOI, Y., “Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters”, *Prog. Polym. Sci.*, v. 25, pp. 1503-1555, 2000.

SURIYAMONGKOL, P., WESELAKE, R., NARINE, S. et al, “Biotechnological Approaches for the Production of Polyhydroxyalkanoates in Microorganisms and Plants – A Review”, *Biotechnology Advances*, v. 25, pp. 148-175, 2007.

TEÓFILO, R.F. E FERREIRA, M.M., “Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial”, *Química Nova*, v. 29, pp. 338-350, 2006.

THEVENOT, M., DIGNAC, M.-F., RUMPEL, C., “Fate of Lignins in Soils: A Review”, *Soil Biology & Biochemistry*, 2010, in press.

THIRÉ, R.M.S.M., RIBEIRO, T.A.A., ANDRADE, C.T., “Effect of Plasticizers on poly(3-hydroxybutyrate)/starch blends”. *XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise/ I Simpósio de Microscopia Aplicada às Ciências Forenses*, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 28-31 Agosto 2005.

THIRÉ, R..M.S.M., RIBEIRO, T.A.A., ANDRADE, C.T., “Effect of Starch Addition on Compression-Molded Poly(3-hydroxybutyrate)/Starch Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, pp. 4338-4347, 2006.

TRONC, E., H.ERNÁNDEZ-ESCOBAR., C.A., IBARRA-GÓMEZ, R. et al, “Blue Agave Fiber Esterification for the Reinforcement of Thermoplastic Composites”, *Carbohydrate Polymers*, v. 67, pp. 245-255, 2007.

TSERKI, V., ZAFEIROPOULOS, N.E., SIMON, F. et al, “A Study of Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres”, *Composites: Part A*, v. 36, pp. 1110-1118, 2005.

VALADEZ-GONZALEZ, A., CERVANTES-UC, J. M., OLAYO, R. et al, “Chemical Modification of Henequén Fibers with an Organosilane Coupling Agent”, *Composites: Part B*, v. 30, pp. 321-331, 1999.

WEIHUA, K., HE, Y., ASAKAWA, N. et al, “Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 94, pp. 2466-2474

WANG, K., ZHOU, C., TANG C. et al, “Rheologically determined negative influence of increasing nucleating agent content on the crystallization of isotactic polypropylene”, *Polymer*, v. 50, pp. 696–706, 2009.

WONG, S., SHANKS, R.A., HODZIC, A., “Properties of Poly(3-hydroxybutyric acid) Composites with Flax Fibres Modified by Plasticizer Absorption”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 287, pp. 647-655, 2002.

WONG, S., SHANKS, R.A., HODZIC, A., “Interfacial Improvements in Poly(3-hydroxybutyric acid)-Flax Fibre Composites with Hydrogen Bonding Additives”, *Composites Science and Technology*, v. 64, pp. 1321-1330, 2004a.

WONG, S., SHANKS, R.A., HODZIC, A., “Effect of Additives on the Interfacial Strength of Poly(L-lactic acid) and Poly(3-hydroxybutyric acid)-Flax Fibre Composites”, *Composites Science and Technology*, v. 67, pp. 2478-2484, 2007.

WONG, S., SHANKS, R.A., HODZIC, A., “Mechanical Behavior and Fracture Toughness of Poly(L-lactic acid)-Natural Fiber Composites Modified with Hyperbranched Polymers”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, pp. 447-456, 2004b.

YOSHIE, N., NAKASATO, K., FUJIWARA, M., “Effect of Low Molecular Weight Additives on Enzymatic Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate)”, *Polymer*, V. 41, PP. 3227-3234, 2000.

ZWEIFEL, H., MAIER, R.D., SCHILLER, *Plastics Additives Handbook*, 6 ed., Cincinnati, Ohio, Hanser, 2009.

Disponível em: <<http://www.silcon.com.br/category/residuos/solidos>>. Acesso em: 15 Jan. 2008.

Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/plastico.htm>>. Acesso em: 15 Jan. 2008.

Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc417.pdf>>. Acesso em: 13 Dez. 2007.

Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br>>. Acessado em: 23 Jan. 2008.

Disponível em: <<http://sbtrvl.ibict.br/upload/sbrt5460s.html>>. Acessado em: 22 Jan. 2008.

Disponível em: <http://www.rfi.fr/actubr/articles/068/article_120.asp>. Acesso em: 12 Dez. 2007.

Disponível em: <http://www.odebate.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=2686&Itemid=44>. Acesso em: 10 Dez. 2007.

Disponível em: <http://www.urutagua.uem.br//005/22eco_senhoras.htm>. Acesso em: 14 Dez. 2007.

Disponível em :<http://pt.wikipedia.org/wiki/Popula%C3%A7%C3%A3o_mundial>. Acesso em: 6 mai. 2010.

Disponível em: <www.jarmando.com.br>. Acesso em 20 mai. 2010.

Disponível em: <http://www.biocycle.com.br/dados_basicos.htm>. Acesso em 08 ago. 2010.

ANEXO 1 – Nomenclatura Auxiliar para os Estudos sobre a Influência Individual dos Aditivos

PC – pó de coco

PL – plastificante

AN – agente nucleante

AC – agente compatibilizante

PI - pigmento

PHB plastificado – polihidroxitirato plastificado

PHB_AN - polihidroxitirato plastificado + agente nucleante

PHB_AC - polihidroxitirato plastificado + agente compatibilizante

PHB_AN.AC - polihidroxitirato plastificado + agente nucleante + agente compatibilizante

PHB_PC.AN - polihidroxitirato plastificado + pó de coco + agente nucleante

PHB_PC.AC - polihidroxitirato plastificado + pó de coco + agente compatibilizante

PHB_PC.AN.AC.PI - polihidroxitirato plastificado + pó de coco + agente nucleante + agente compatibilizante + pigmento

PHB_PI - polihidroxitirato plastificado + pigmento

BC_3 - biocompósito referente a composição 3 do planejamento 2⁴ (0,4% AN)

BC_7 - biocompósito referente a composição 7 do planejamento 2⁴ (1,0% AN)

BC_7PI - biocompósito referente a composição 7 do planejamento 2⁴ com pigmento

ANEXO 2 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

