



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico

Gustavo André Dias Burlein

Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona.

Nova Friburgo
2010

Gustavo André Dias Burlein

**Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD),
poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona.**



Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre, ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais do Instituto Politécnico, da
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

**Nova Friburgo
2010**

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

B961

Burlein, Gustavo André Dias.

Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona / Gustavo André Dias Burlein. – 2010.

126 f.: il.

Orientadora: Marisa Cristina Guimarães Rocha.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polímeros – Biodegradação – Teses. 2. Polímeros – Misturas – Teses. 3. Biopolímeros – Teses. 4. Mamona – Teses. 5. Polietileno - Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.7:628.4.042

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Gustavo André Dias Burlein

Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona.

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 05 de fevereiro de 2010.

Banca examinadora:

Prof.^a Marisa Cristina Guimarães Rocha , Doutora (Orientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico

Prof. Derval dos Santos Rosa, Doutor.
Universidade Federal do ABC

Prof.^a Márcia Chistina Amorim Moreira Leite, Doutora.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao
meu filho Erick, a minha esposa
Ângela e ao meu pai Ricardo.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, pois sem ele não estaria aqui.
- A minha família, cujo esforço, dedicação, paciência e apoio incondicional me permitiram chegar ao final de mais uma etapa.
- A minha orientadora Professora Marisa Cristina Guimarães Rocha pelos ensinamentos durante este trabalho.
- Aos amigos Alex Calcagno S. Santos e Newton Alves Maia.
- Aos técnicos e amigos Jorge de Mattos Futigami, Ricardo Hudson e Kellen de Souza Carvalho pela paciência e ajuda nas execuções dos experimentos.
- Ao Instituto Politécnico da UERJ por ter me concedido um ensino de qualidade em uma Universidade Pública.
- As empresas PHB Industrial, Petroquímica Triunfo e EMBRAPA por doarem os materiais utilizados neste Projeto.
- Por fim, os meus sinceros agradecimentos a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste trabalho.

O progresso é impossível sem mudança.
Aqueles que não conseguem mudar as
suas mentes não conseguem mudar nada.

George Bernard Shaw

RESUMO

BURLEIN, Gustavo André Dias. Avaliação das propriedades de polietileno de baixa densidade (PEBD), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e de suas misturas com torta de mamona. 2010. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

A procura por novos materiais que possam substituir parcial ou totalmente os derivados do petróleo, representa um desafio para os pesquisadores na área de ciências dos materiais. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis surge como uma das opções viáveis. A introdução de biopolímeros ou aditivos naturais nas formulações de poliolefinas, utilizadas na indústria de embalagens, tem sido objeto de estudo de vários trabalhos de pesquisa. Acelerar a degradação desses materiais, de modo que a razão custo/benefício de sua produção seja favorável, é um dos objetivos desses estudos. Tem sido relatado que a adição de polidroxibutirato (PHB) à poliolefinas pode contribuir para acelerar a degradação desses materiais. Neste trabalho, misturas de polietileno (PEBD) e PHB foram preparadas em extrusora de rosca dupla, utilizando como carga, a torta de mamona, subproduto do biodiesel. Há um número muito escasso de trabalhos versando sobre a utilização da torta de mamona como aditivo na indústria de plásticos. Há, entretanto, necessidade de se encontrar maiores aplicações para esse resíduo, de forma a tornar a cadeia produtiva do biodiesel mais viável. A avaliação da biodegradação dos produtos obtidos é um dos objetivos específicos deste trabalho. A processabilidade dos materiais e as propriedades mecânicas foram avaliadas por meio dos ensaios convencionais prescritos pelas normas ASTM.. As metodologias de planejamento de experimentos: planejamento fatorial e modelagem de misturas foram utilizadas, respectivamente, para determinação das melhores condições de processamento e para avaliar o efeito da proporção dos componentes das misturas nas propriedades obtidas. O software Minitab foi usado com esta finalidade. A morfologia das misturas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A biodegradação foi avaliada em solo simulado por diferentes períodos de tempo através de determinações de perda de massa das amostras. Os resultados obtidos demonstraram que a adição do PHB e da mamona ao PEBD levam a obtenção de propriedades superiores de flexão e ao aumento de Módulo de Young. A resistência à tração e as propriedades de impacto do PEBD se deterioraram com a adição do PHB, assim como com a adição da carga. As misturas ternárias com maior teor de PHB apresentaram biodegradação mais acentuada. A mistura com a composição polietileno, poli(3-hidroxibutirato) e torta de mamona (70%/20%/10%) sofreu degradação mais acelerada que as misturas binárias. Este fato sugere que a torta de mamona catalisa a degradação dos materiais, fato este que pode ser atribuído à morfologia da mistura ternária.

Palavras-chave: Polietileno; Poli(3-hidroxibutirato); Torta de mamona; Biodegradação.

ABSTRACT

The search for new materials that can replace partially or totally polymers from petroleum has been a challenge for researchers in the field of materials science. Recently, a series of research has been undertaken for the development of biodegradable materials. The introduction of biopolymers or natural additives in the formulation of polyolefins used in the packaging industry, to accelerate the degradation of these materials and to obtain favorable cost / benefit ratio.. Castor cake is a lignocellulosic by-product of biodiesel production. Finding more applications for this material is mandatory in order to make the production chain of biodiesel viable. The aim of this study is to evaluate the effect of the addition of castor cake in the properties of mixtures of low density polyethylene (LDPE) and poly (3 hydroxybutyrate) PHB. The evaluation of biodegradation of the products obtained is one of the specific objectives of this work. To achieve the proposed objectives, mixtures of LDPE, PHB, and castor cake in different concentrations were processed in a co-rotating twin-screw extruder. The processability and the mechanical properties of the materials were evaluated by using standard tests. A statistical modeling of mixtures was used in order to evaluate the effect of the proportion of the blends components on the mechanical properties. An experimental design was performed in order to obtain the best processing conditions. Both methodologies were implemented by using Minitab software. The morphology of the blends was evaluated by scanning electron microscopy. Biodegradation was evaluated in simulated soil for different periods of time through determination of mass loss of samples. The results showed that the addition of PHB and castor oil cake to LDPE promotes the increasing of flexural strength and Young's modulus. The tensile and impact properties became poor with the addition of PHB and castor cake as well. The ternary mixtures with higher content of PHB degradation showed more pronounced biodegradation. Under the experimental conditions studied, there was no degradation of polyethylene and castor oil cake blends. The LDPE/PHB/castor oil cake (70/ 20 / 10 wt %) suffered more intense degradation than the binary blends. This fact suggests that the castor oil cake acts as a catalyzer for the blends degradation.

Keywords: PHB; HDPE; Castor cake; Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Estrutura da molécula do poli(hidroxialcanoato).....	21
Figura 2.2 - Grânulos de PHA nas <i>Rhodobacter shaeroides</i>	21
Figura 2.3 - Foto de Maurice Lemoigne.....	22
Figura 2.4 - Fórmula estrutural do Poli(3-hidroxibutirato)	22
Figura 2.5 - Família dos poliésteres naturais (PHAs).....	23
Figura 2.6 - Fórmula estrutural do poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V).....	27
Figura 2.7 - Processo de produção do Poli(3 hidroxibutirato) – PHB.....	29
Figura 2.8 - Representação esquemática da estrutura de PEBD.....	33
Figura 2.9 - Folhas e frutos da mamoneira.....	35
Figura 2.10 - Fluxograma da extração de óleo de mamona.....	37
Figura 3.1 - Autoclave - Modelo Q209-21 - QUIMIS	47
Figura 3.2 - Moinho de facas	48
Figura 3.3 - Estufa com circulação de ar	48
Figura 3.4 - Torta de mamona peneirada	59
Figura 3.5 - Balança analítica.....	59
Figura 3.6 - Extrusora dupla rosca	59
Figura 3.7 - Configuração dos parafusos da extrusora.....	50
Figura 3.8 - Planejamento de experimentos rede simplex Lattice.....	51
Figura 3.9 – Plastômetro de extrusão.....	52
Figura 3.10 - Representação do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.....	54
Figura 3.11 - Máquina de Ensaio Universal - Modelo AG-I	55
Figura 3.12 – Injetora modelo battefeld.....	57
Figura 3.13 - Representação esquemática do dispositivo de ensaios de tração uniaxial.....	58
Figura 3.14 - Representação do espaço experimental, “simplex”	63
Figura 4.1 - Curva de TG de decomposição térmica do PHB.....	70
Figura 4.2 - superfície de resposta para o módulo de Young - visão bidimensional- do modelo quadrático (Minitab- opção pseudocomponentes).....	74
Figura 4.3 – superfície de resposta para a resistência a tração - visão bidimensional - do modelo quadrático (Minitab- opção pseudo componentes).....	77
Figura 4.4 – superfície de resposta alongamento na ruptura - visão bidimensional do modelo quadrático (Minitab- opção pseudo componentes).....	79
Figura 4.5 - superfície de resposta para a resistência à flexão - visão bidimensional - do modelo cúbico (Minitab - opção pseudocomponentes)	81

Figura 4.6 – Micrografia do MEV com a mistura com 90% de PEBD e 10% de PHB da superfície de fratura.....	86
Figura 4.7 – Micrografia do MEV com a mistura com 80% de PEBD e 20% de PHB da superfície de fratura.....	86
Figura 4.8 – Micrografia do MEV com a mistura com 90% de PEBD e 10% de torta de mamona da superfície de fratura.....	87
Figura 4.9 – Micrografia do MEV com a mistura com 80% de PEBD, 10% de PHB e de 10% de torta de mamona superfície de fratura.....	87
Figura 4.10 - Corpos-de-prova formados pela mistura PEBD/PHB (70/30).....	89
Figura 4.11a – Corpos-de-prova da mistura ternária PEBD/PHB/TM (70/20/10).....	92
Figura 4.11b – Corpos-de-prova da mistura ternária PEBD/PHB/TM (70/10/20).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades de polietileno de baixa densidade.....	32
Tabela 2.2 - Composição média do óleo de mamona.....	36
Tabela 2.3 - Relação teor de óleo e quantidade de torta de mamona.....	38
Tabela 2.4 - Composição media da Torta de mamona.....	39
Tabela 3.1 - Especificações do PEBD.....	46
Tabela 3.2 - Composição bromatológica da torta de mamona.....	47
Tabela 3.3 - Formulação das misturas.....	50
Tabela 3.4 - Restrições dos componentes das misturas de PEBD, PHB, TM.....	50
Tabela 3.5 - Tipos de ajustes.....	64
Tabela 4.1 - Planejamento fatorial 2^2	67
Tabela 4.2 - MFI em diversas condições experimentais.....	68
Tabela 4.3 - Determinação do índice de fluidez (MFI) dos polímeros puros e das misturas PEBD/PHB/TM.....	69
Tabela 4.4 - Valores do Modulo de Young das formulações de misturas de LDPE/PHB/Torta de mamona.....	71
Tabela 4.5 - Valores da Resistência à tração (tensão máxima) para composições.....	76
Tabela 4.6 - Alongamento na ruptura do LDPE, do PHB e de suas misturas	78
Tabela 4.7 - Propriedades em flexão do polietileno (PEBD) puro e dos compósitos PEBD/PHB/Torta de Mamona.....	80
Tabela 4.8 – Valores da resistência ao impacto dos polímeros PEBD, PHB e das misturas PEBD/PHB/TM.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATP - Adenosina trifosfato

CO₂ - Gás carbônico

CoA- coenzima A

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA - Análise Térmica Dinâmico-mecânica

Ea - Energia de ativação

EDS: Espectroscopia por Energia Dispersiva

EVA - copolímero etileno-co-acetato de vinila

EUA – Estados Unidos da América

FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

ICI - Imperial Chemical Industries Ltd.

IF - Índice de fluidez

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MDSC - Calorimetria diferencial de varredura modular

O₂ - Oxigênio

PCL - Poli(ε-caprolactona)

PE – Polietileno

PEAD-Ppolietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PEBDL - Polietileno linear de baixa densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

PEUAM - Polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD - Polietileno de ultra baixa densidade

PET - Poli(tereftalato de etileno)

pH - Potencial hidrogeniônico

PHA - Polihidroxialcanoato

PHB - Poli(3-hidroxibutirato)

PHBV- Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)

PLA - Poli ácido láctico

PMMA - Ppoli(metacrilato de metila)

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

T - Temperatura

TG – Termogravimetria

Tg - Temperatura de transição vítrea

Ts - Estado de transição

WAXS - Difração de raios-X de alto ângulo

E – Módulo de elasticidade (módulo de Young)

σ – Resistencia à tração

σ_f - Tensão na superfície oposta ao carregamento no ponto médio entre os apoios

P - Carga (N)

L - Distância entre os apoios (mm);

b - Largura do corpo-de-prova (mm);

d - Espessura do corpo-de-prova (mm).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Poli (3-hidroxi butirato) – PHB	22
2.2. Polietileno de baixa densidade (PEBD)	31
2.3. Biodiesel e a mamona	33
2.4 Misturas poliméricas à base de PHB	41
3. METODOLOGIA	46
3.1. Materiais utilizados	46
3.1.1. <u>Polietileno de baixa densidade (PEBD)</u>	46
3.1.2. <u>Poli (3-hidroxi butirato) (PHB)</u>	46
3.1.3. <u>Torta de Mamona</u>	47
3.2. Método de Preparação das Misturas de LDPE/ PHB /TM	47
3.3 Caracterização dos materiais obtidos	51
3.3.1 <u>Índice de fluidez (MFI)</u>	51
3.3.2 <u>Ensaio mecânicos</u>	52
3.3.2.1 Ensaio de resistência ao impacto	53
3.3.2.2 Ensaio de resistência à flexão	53
3.3.2.3 Ensaio de tração	57
3.3.3. <u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	59
3.3.4 <u>Análise termogravimétrica (TG)</u>	60
3.3.5 <u>Determinação da biodegradação</u>	60
3.4 <u>Análise estatística</u>	61
3.4.1 <u>Planejamento fatorial de experimentos</u>	61
3.4.2 <u>Modelagem de misturas</u>	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 Determinação das condições de processamento	67
4.2 Determinação do índice de fluidez dos polímeros puros e das mistura	67
4.3. Analise termogravimétrica	70
4.4. Ensaio mecânico	71
4.4.1 <u>Tração</u>	71
4.4.1.1 Módulo de Young	71
4.4.1.2 Resistência à tração	76

4.4.1.3 Alongamento na ruptura.....	78
4.4.2 <u>Resistência à flexão</u>	80
4.4.3 <u>Resistência ao impacto</u>	83
4.5. Avaliação da Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	84
4.6. Biodegradação em solo simulado	88
5. CONCLUSÕES	93
6. SUGESTÕES	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXOS	104

1. INTRODUÇÃO

Atualmente está havendo uma crescente conscientização da sociedade no que diz respeito aos problemas relacionados ao ambiente. Sendo assim, o descarte inadequado dos polímeros sintéticos tem sido alvo de críticas, gerando questionamento quanto à preservação do ambiente, visto que há um grande volume de plásticos que são reconhecidos pela inércia química e a pouca ação de microorganismos, e que são descartados na natureza causando uma grande poluição, principalmente visual. A disposição final inadequada dos resíduos sólidos tem se tornado um grande problema, especialmente nos países industrializados, problema este, agravado ainda, devido ao fato de 30 % em massa destes resíduos serem constituídos por plásticos utilizados em embalagens tais como sacolas, pacotes para comidas ou papel plastificado.[1][2]

Nos últimos anos, passou a existir um maior espaço para a produção de polímeros baseados em produtos naturais. Neste contexto se inserem os polímeros biodegradáveis que apresentam a capacidade de serem “completamente” degradados pela ação natural dos microorganismos, em aterros sanitários, solos compostados ou estações de tratamento de esgoto.[3]

Um dos polímeros biodegradáveis que vem se destacando no mercado é o poli (3-hidroxibutirato) (PHB). O PHB faz parte de um grupo de poliésteres termoplásticos biodegradáveis, sintetizados por via bacteriana a partir de matérias-primas renováveis, denominados “polihidroxialcanoatos” (PHAs). O PHB é acumulado por inúmeras bactérias na forma de grânulos intracelulares que podem representar até 90% da massa seca celular.[4]

O uso de biopolímeros, como o PHB pode contribuir para reduzir o impacto ambiental adverso causado pelo descarte inadequado de embalagens. O PHB, embora seja um polímero reconhecidamente biodegradável apresenta uma janela de processamento estreita e custo relativamente alto quando comparado ao dos polímeros convencionalmente utilizados na indústria de embalagens. O processamento de misturas de PHB com poliolefinas, materiais de custo mais baixo, é visto como uma das soluções para tornar o valor de mercado do produto final mais acessível e ampliar a produção do PHB. A idéia de aumentar a taxa de biodegradação de polímeros sintéticos pela adição de biopolímeros nasceu por volta de 1970 e tem sido apontada com um processo que pode promover a adesão microbiana na matriz

polimérica, contribuindo para diminuir o tempo de degradação destes materiais em aterros sanitários.

Vários estudos versando sobre a utilização de PHB em misturas poliméricas têm sido publicados na literatura. Um dos polímeros utilizados nestas misturas é o polietileno. O polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta flexibilidade, boa dureza, elevada resistência química, boa processabilidade (sopro), alta resistência ao impacto em baixas temperaturas, baixo custo, entre outras. Este conjunto de propriedades responde pelo fato deste polímero ser o termoplástico mais utilizado na indústria de embalagens para alimentos. Como a produção e o consumo do PEBD vêm aumentando, estudos vem sendo desenvolvidos visando à introdução de biopolímeros ou cargas naturais na formulação de “grades” de PEBD para embalagens.[5] [6] [7]

Recentemente, um grande número de fibras vegetais vem sendo utilizado como elemento de reforço para os compósitos termoplásticos, dentre as quais merecem destaque as fibras da entrecasca da juta, do rami, do cânhamo e as fibras originadas de folhas de sisal, abacaxi, palma, entre outras. Devido, entretanto, a sua abundância, as madeiras de folhosas e coníferas se apresentam como fonte permanente e ininterrupta de elementos lignocelulósicos para a produção de compósitos termoplásticos. Em consequência, as fibras e farinhas de madeira têm sido empregadas como elementos de reforço ou simplesmente como carga inerte em composições de materiais termoplásticos. A incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas da madeira e as superfícies hidrofóbicas dos termoplásticos, entre outros fatores, entretanto, prejudicam o emprego destes materiais na indústria de polímeros.[8]

As fibras agroindustriais também se inserem neste contexto, uma vez que também podem ser utilizadas [8] para melhorar as propriedades dos polímeros, reduzindo os custos e os impactos ambientais associados ao descarte dos materiais. Estas fibras possuem baixa densidade, baixo custo, não são abrasivas, possuem excelentes propriedades mecânicas e podem ser utilizadas como elemento de reforço em resinas termoplásticas.[9]

Projeto visando a aplicação dos subprodutos da cadeia produtiva do biodiesel de mamona, de forma a gerar uma receita adicional e facilitar a viabilização do sistema vem sendo desenvolvido no IPRJ. Estudos preliminares envolvendo a adição da polpa e da casca de mamona ao PEBD mostraram que a adição de 5% de casca de mamona promove o aumento do módulo de elasticidade em tração e em flexão do PEBD, sem perdas significativas das propriedades de impacto. Outro estudo demonstrou que a adição de 30% de torta de mamona ao PEBD causa um aumento de cerca de 32 % do módulo de Young e de aproximadamente 93% do módulo de flexão deste polímero, embora provoque a redução da

resistência à tração e ao impacto do polímero. A modificação química da mamona com ácido acético pode contribuir para melhorar a adesão interfacial entre o polímero e a torta de mamona. [5]

A torta de mamona é rica em proteínas, podendo servir também como alimento, na produção de ração animal. A fração protéica, entretanto, contém uma substância tóxica denominada ricina, que requer processo de detoxicação para ser utilizada. Este processo eleva o custo da ração, podendo inviabilizar sua comercialização. Sendo a torta de mamona um produto natural de custo relativamente baixo, cerca de 0,50 /Kg, torna-se bastante atraente do ponto de vista comercial explorar a sua aplicação em composições de materiais termoplásticos, e em especial, as que envolvam materiais relativamente caros e com janela de processamento estreito, como o PHB.[10]

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o efeito da adição da torta de mamona nas propriedades mecânicas de misturas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e poli(3-hidroxibutirato) PHB. A avaliação da biodegradação dos produtos obtidos e a utilização de ferramenta estatística na modelagem das misturas visando uma avaliação mais precisa do efeito da concentração dos componentes nas propriedades mecânicas das misturas são objetivos específicos desta Dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas últimas décadas, o volume dos resíduos sólidos urbanos tem aumentado muito, o que faz com que a questão do descarte e da disposição final destes resíduos de forma adequada seja um dos principais problemas a ser enfrentados pela sociedade contemporânea. Os plásticos devido à inércia química e a grande utilização no mercado de embalagens têm sido considerados um dos principais responsáveis por esta situação.[11]

Os plásticos e borrachas, ou seja, os polímeros são considerados materiais de grande importância, por apresentarem propriedades tais como baixa densidade, propriedades térmicas e mecânicas satisfatórias, elevada resistência química à solventes, baixa absorção de umidade, facilidade de incorporar pigmentos ou corantes, facilidade de ser processado ou usinado, entre outras. Este conjunto de propriedades aliado ao baixo custo fazem com que estes materiais sejam bastante utilizados em aplicações diversas, tornando-se parte do dia a dia da sociedade contemporânea.

Uma das principais propriedades dos plásticos, responsável pela ampla utilização destes materiais, a inércia química aos solventes e aos microorganismos tem sido considerada nas últimas décadas um inconveniente devido ao longo tempo exigido para que estes materiais, quando descartados nos aterros sanitários ou lixões, sofram processos de degradação ou decomposição.[3]

Considerando que a crescente utilização destes materiais tem causado impactos negativos cada vez maiores ao meio ambiente, um grande número de pesquisadores tem dirigido esforços na busca de alternativas. Uma das soluções que tem sido vislumbrada é o desenvolvimento de materiais à base de polímeros biodegradáveis.[12]

Polímeros biodegradáveis são definidos, de acordo com a Norma D883 da ASTM, como polímeros degradáveis, nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural.[13] As propriedades mecânicas e de processamento destes polímeros normalmente não são comparáveis as dos polímeros sintéticos tradicionalmente utilizados no mercado. Por isso são necessários estudos a fim de resolver estes problemas, gerando soluções economicamente viáveis.[1] A formação de misturas de dois ou mais polímeros cujas propriedades benéficas de cada um deles possam ser combinadas, além de reduzir os custos, tem sido apontada como uma alternativa para a obtenção de propriedades de desempenho superiores.[14] [15]

Polímeros biodegradáveis podem chegar a custar cerca de quatro vezes mais que os sintéticos, no entanto preocupação ambiental levou a um expressivo aumento nas pesquisas voltadas à introdução e ou ampliação destes materiais no mercado. A maioria dos polímeros que apresentam biodegradabilidade são poliésteres, devido ao fato da estrutura desses materiais ser facilmente atacada por fungos por meio de hidrólise.[16] Os poliésteres que têm sido mais estudados são: o poli(3-hidroxibutirato) (PHB), o poli(3-hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), a poli(ε-caprolactona) (PCL) e poli(ácido láctico) (PLA).

Tanto o PHB, como o PHBV pertencem à família dos polihidroxialcanoatos (PHAs), que se enquadram na classe dos poliésteres microbiais. Os PHAs constituem uma classe geral de polímeros produzidos e acumulados como reserva de carbono e energia por inúmeros microorganismos.[17] São poliésteres alifáticos produzidos por carbono, hidrogênio e oxigênio, cuja fórmula geral é apresentada na Figura 2.1.

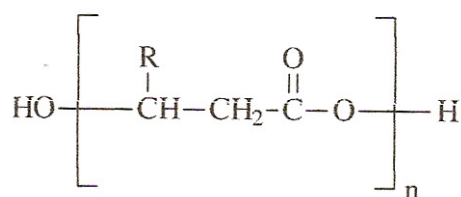


Figura 2.1 - Estrutura da molécula do poli(hidroxialcanoatos).

A composição da cadeia lateral e o átomo R determinam a identidade da unidade monomérica. Uma grande variedade de microorganismos é capaz de acumular poli(hidroxialcanoatos). A estrutura da cadeia lateral pode ser modificada pela escolha do microorganismo e do substrato de carbono. Os PHAs são armazenados na forma de grânulos pelas bactérias, como se observa na Figura 2.2.



Figura 2.2 - Grânulos de PHA nas *Rhodospirillum rubrum*. [18]

2.1. Poli (3-hidroxibutirato) – PHB

O PHB é um poliéster natural que permaneceu desconhecido pela comunidade científica por muito tempo, porque seu descobridor, Maurice Lemoigne, publicou os resultados dos seus estudos em revistas francesas pouco lidas, em um momento em que os microbiologistas não tinham interesse em lipídios, como os poliésteres naturais eram denominados por Lemoigne. Esses poliésteres não eram solúveis em éter e a maioria dos químicos orgânicos da época recusava-se a acreditar que esses materiais eram polímeros. Lemoigne (Figura 2.3) foi um bacteriologista com formação em química analítica, e sua série de trabalhos publicados durante o período de cinco anos de 1923 a 1927 é significativa, devido á notável amplitude de investigação e precisão. [19]



Figura 2.3 - Foto de Maurice Lemoigne. [19]

Lemoigne isolou e caracterizou o PHB cuja estrutura é apresentada na Figura 2.4 abaixo:

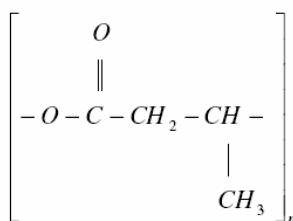


Figura 2.4 – Ilustração da representação da fórmula estrutural do Poli(3-hidroxibutirato).

Como indicado na estrutura, a unidade repetitiva do PHB apresenta um centro quiral como Lemoigne em suas publicações, já havia mencionado a atividade ótica desse polímero.

Como mencionado anteriormente, o PHB é membro da família dos poliésteres naturais (Figura 2.5) que apresentam três átomos de carbono na cadeia principal e que diferem em relação ao tipo de grupo alquila localizado na posição 3. Todos esses poliésteres apresentam a mesma configuração do centro quiral na posição 3, o que é muito importante na determinação das propriedades físicas destes materiais e para as atividades das enzimas envolvidas na biossíntese e biodegradação destes polímeros. [19]

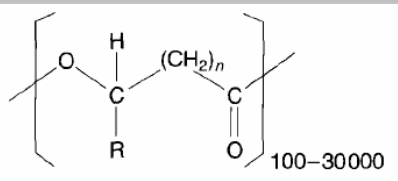
		
n	radical	polímero
1	R= hidrogênio	Poli (3-hidroxipropionato)
1	R=metil	Poli (3-hidroxibutirato)
1	R=etil	Poli (3-hidroxivalerato)
1	R=propil	Poli (3-hidroxihexanoato)
1	R=pentil	Poli (3-hidroxi octanoato)
1	R=nonil	Poli (3-hidroxidodecanoato)
2	R=hidrogênio	Poli (4-hidroxipropionato)
2	R=metil	Poli (4-hidroxivalerato)
3	R=hidrogênio	Poli (5-hidroxivalerato)
3	R=metil	Poli (5-hidroxihexanoato)
4	R=hexil	Poli (6-hidroxidodecanoato)

Figura 2.5 - Família dos poliésteres naturais (PHAs). [20]

A possibilidade da síntese de polímeros por bactérias era desconhecida dos químicos antes de 1960, embora a presença destes materiais nas células dos microorganismos fosse constatada. No tempo da descoberta do PHB em bactérias, Lemoigne era diretor do Laboratório de Fermentação do Instituto Pasteur em Lille, França. Lemoigne trabalhou muito com o PHB, em uma tentativa de determinar a causa da acidificação de suspensões aquosas da bactéria *Bacillus megaterium*, que era mantida numa atmosfera livre de oxigênio. Em 1923, ele verificou que o ácido produzido pela bactéria era o ácido 3-hidroxi-butírico e em 1927,

Lemoigne descreveu que havia isolado um material sólido obtido a partir das células da bactéria, que ele caracterizou como um polímero do ácido 3-hidroxibutírico. Ele chegou a esta conclusão hidrolizando o sólido e obtendo uma série de oligômeros do ácido 3-hidroxibutírico e caracterizando a massa molar e o ponto de fusão destas frações. Lemoigne denominou o material produzido a partir do ácido como lipídio- β -hidroxibutírico, e sugeriu, fato surpreendente para a época, que o polímero era produzido dentro da célula por uma polimerização envolvendo reação de desidratação. [19]

Lemoigne e colaboradores relataram seus estudos sobre o PHB em 27 publicações durante o período de 1923 até 1951. No último trabalho, os pesquisadores relataram a descoberta de que as células da bactéria *Bacillus megaterium*, poderiam conter até 44% em massa seca do PHB, dependendo das condições de crescimento. [19]

Lemoigne foi o primeiro a descrever um método analítico para quantificar o PHB e mostrou que o polímero poderia dar origem a um filme transparente similar ao obtido a partir do nitrato de celulose, já conhecido. Em estudos posteriores, Lemoigne e colaboradores relataram que uma variedade de bactérias poderia sintetizar o PHB, mas aparentemente nunca se envolveram na determinação da função dos poliésteres naturais no metabolismo das células, embora acreditassem que funcionassem com material de reserva energética. [19]

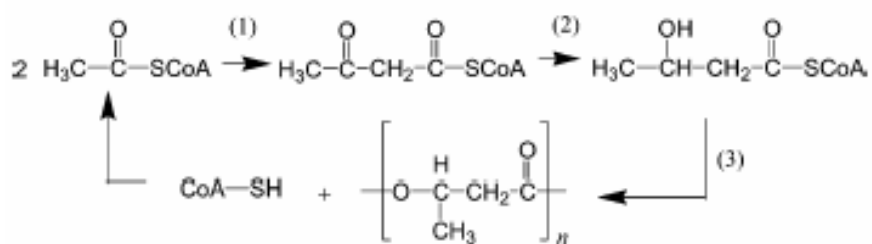
A redescoberta do PHB ocorreu simultaneamente e foi publicada independentemente, em 1957 e 1958, por microbiologistas da Grã Bretanha e dos Estados Unidos. Wilkinson e colaboradores da Universidade de Edinburgo, Escócia, se interessaram em estudar a relação entre a presença de grânulos de lipídio intracelulares nas bactérias, que eles conheciam desde 1901, e as grandes quantidades de PHB encontradas nas mesmas espécies. Durante o mesmo período de tempo, Stainner, Doudoroff e colaboradores, na Universidade de Berkeley, Califórnia, descobriram que o PHB era o produto primário da assimilação fotossintética e oxidativa de compostos orgânicos por bactérias fototróficas e começaram a estudar com profundidade a biossíntese e o mecanismo de fragmentação do PHB nas células. [19]

Muito antes desses estudos, Weibull em 1953 isolou os grânulos da bactéria *Bacillus megaterium* e confirmou os dados obtidos por Lemoigne em 1944, de que o PHB era o maior constituinte desses grânulos. Em 1958, Wilkinson e colaboradores obtiveram grânulos morfológicamente intactos a partir de *Bacillus cereus*, através da destruição das células com solução alcalina de hipoclorito. Posteriormente, pesquisadores da Universidade de Siracusa mostraram que o hipoclorito degradava os poliésteres e somente a utilização de clorofórmio possibilitava a extração de PHB com alta massa molar. [19]

Em 1961, Doudoroff e Merrick isolaram o que eles descreveram como grânulos nativos de PHB a partir de duas bactérias quimioheterotróficas, *Rhodospirillum rubrum* e *Bacillus megaterium*. Grânulos nativos são grânulos intactos que são cuidadosamente isolados a partir da célula e purificados para reter a enzima responsável pela síntese. Os grânulos oriundos da *R. Rubrum* também retêm uma enzima que despolimeriza o PHB até a obtenção do monômero, já a *B. megaterium* tem somente associada, a enzima responsável pela síntese. [19]

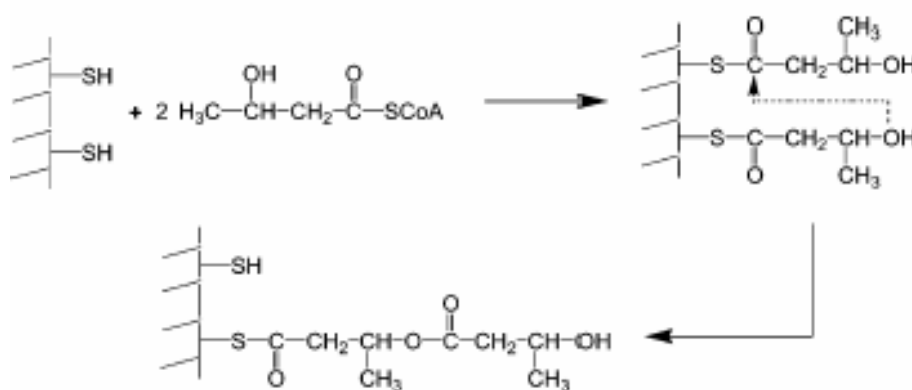
Stanier, Wilkinson e colaboradores verificaram que os grânulos de PHB nas bactérias serve como um alimento intracelular e reserva energética e que o polímero é produzido pela célula em resposta a uma limitação de nutrientes no ambiente. Essa limitação de nutrientes ativa uma trajetória metabólica que conduz a produção do PHB. O PHB é uma fonte ideal de armazenamento de carbono porque é insolúvel em água, quimicamente e osmoticamente inerte e pode ser prontamente reconvertido em ácido acético por meio de uma série de reações enzimáticas que ocorrem dentro das células. [21]

As reações envolvidas no caminho metabólico responsável pela biossíntese de PHB, a partir do ácido acético, foram identificadas inicialmente por Stanier e colaboradores em 1959 por meio dos seus estudos sobre a formação de PHB em *R. Rubrum*. As enzimas específicas que catalisam as reações envolvidas na síntese do ácido 3-hidroxi-butírico, entretanto, não foram identificadas até 1973, quando Schlegel da Universidade de Gottingen, Alemanha e Dawes da Universidade de Hull, Inglaterra, trabalhando independentemente conseguiram isolar e caracterizar essas enzimas. Em 1973, Schelegel e Dawes publicaram simultaneamente suas descobertas relativas a identificação das duas enzimas, envolvidas na reação de conversão do ácido acético em ácido 3-hidroxi-butírico, em duas diferentes bactérias. Para ambas as bactérias, as enzimas foram a cetiolase (1) que catalisa a dimerização da Coenzima A, derivada do ácido acético, acetil-CoA para acetoacetil-CoA e a redutase (2), que catalisa a hidrogenação do acetoacetil-CoA gerando a [R]- 3- hidroxi-butiril-CoA, que é polimerizada por uma síntase (3) gerando o PHB, como apresentado no Esquema 2.1.[19]



Esquema 2.1 - Mecanismo de formação do PHB.

Mecanismo detalhado para a reação de polimerização foi proposto por Ballard e colaboradores da ICI em 1987 e posteriormente refinado por Doi e colaboradores no Instituto Riken, Japão, em 1992. No mecanismo proposto, dois grupos tióis são ligados ao sítio ativo para ambas as etapas de iniciação e propagação da polimerização. Na etapa de iniciação, os dois grupos tióis formam tioésteres com duas moléculas de monômeros, que sofrem uma reação de interconversão de tioéster em oxíester no sítio ativo dando origem ao dímero e liberando um dos grupos tióis para a reação de propagação como mostrado no Esquema 2.2.



Esquema 2.2 - Reação de polimerização do PHB proposto por Ballard e colaboradores e posteriormente refinado por Doi e colaboradores.

A propagação continua através da ligação de outro monômero ao grupo tiol livre do sítio ativo dando origem a um trímero e daí por diante. A sintase, portanto, inicia e catalisa o processo de polimerização que prossegue através de uma série contínua de reações de inserção de monômero de forma similar a que ocorre com a polimerização estereoregular de poliolefinas, da mesma forma dos catalisadores Ziegler-Natta. Como resultado, todos os PHAs naturais são isotáticos. [19]

A primeira empresa a reconhecer a importância do desenvolvimento comercial dos poliésteres sintetizados por bactérias foi a W. R. Grace Co dos Estados Unidos. Baptist e Werber, pesquisadores da empresa, reconheceram que o PHB era um polímero estereoregular com temperatura de fusão próxima a do polipropileno. Este fato sugeriu pelos pesquisadores que o PHB poderia competir com as poliolefinas, uma vez que era também um polímero termoplástico, mas que apresentaria a vantagem adicional de ser biodegradável.

Utilizando a bactéria *Rhizobium*, Baptist produziu grandes quantidades de PHB inicialmente, para avaliação da sua utilização no segmento de artefatos moldados e posteriormente, para produção de suturas absorvíveis. Esta aplicação era de bastante interesse porque o PHB como polímero natural era assumido como biocompatível com o corpo humano, como tem sido demonstrado, embora seja reabsorvido muito lentamente. Os pesquisadores otimizaram as propriedades mecânicas do PHB, quando verificaram que o PHB era compatível com uma variedade de plastificantes, que melhoravam as propriedades de processamento e de estado sólido deste polímero. O projeto, entretanto, terminou em 1962 devido à baixa estabilidade térmica do PHB; Em 1963, houve a publicação de um artigo intitulado “ Bacteria Produce Polyester Thermoplastic” na revista Chemistry and Engineering News. Aparentemente, esta foi a primeira vez que a maioria dos químicos que atuavam na área de polímeros tomaram ciência deste termoplástico, que se encontrava depositado no interior das células bacteriais. [19]

Em 1982, a Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), Inglaterra, anunciou um programa de desenvolvimento de produtos de um novo tipo de termoplástico que era totalmente biodegradável e poderia ser processado no estado fundido em uma grande variedade de produtos, incluindo plásticos, filmes e fibras. O polímero era fabricado através de um processo de fermentação em larga escala e produzido dentro de células de bactérias. Era estimado que 90% de massa seca das bactérias corresponderiam ao polímero. A bactéria usada era a *Alcaligenes eutrophus*, posteriormente denominada *Ralstonia eutropha* e mais recentemente denominada *Wautersia eutropha*. O poliéster formado era o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V), comercializado como “ Biopol”. A estrutura do polímero é apresentada na Figura 2.6

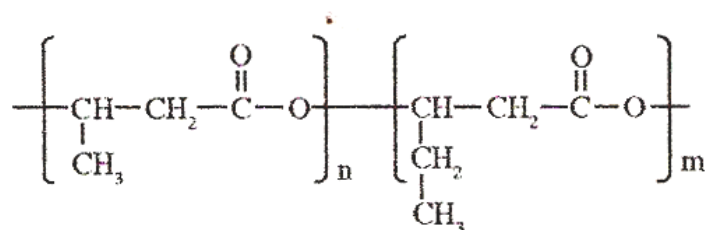


Figura 2.6 – Ilustração da fórmula estrutural do poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V).

A crise do petróleo em 1970 tornou a produção de plásticos a partir de fontes renováveis atraente. Nessa época, a ICI cogitou a possibilidade de produzir o PHB em grande escala. Em 1979, Schelegel forneceu amostras de *A. eutrophus* à ICI para o desenvolvimento de seu programa de produção de PHB. ICI selecionou uma das linhagens de bactérias para um

estudo intensivo, após Holmes e colaboradores terem verificado que a bactéria poderia produzir até 80% da sua massa seca de copolímero PHB-V, quando crescidas em uma mistura de glicose e ácido propiônico. Além disso, a composição do copolímero poderia ser variada em uma grande faixa composicional dependendo da composição da alimentação.[19]

A Monsanto (formalmente Zeneca Bio Products), sucessora da ICI, a partir de 1993 aumentou a produção do Biopol para 600 t/ano. Em 2003 a Zeneca produzia o polímero a cerca de US\$ 10 a 12,00/kg.[22]

No Brasil, a PHB Industrial iniciou suas pesquisas em 1992, com estudos que abordavam desde a fermentação à avaliação do potencial do produto. A avaliação mostrou que a produção do PHB era economicamente viável. A partir daí foram iniciados testes de engenharia para a implantação de uma planta piloto em Serrana, no estado de São Paulo. O PHB foi então produzido assim como seu copolímero (PHB-HV), ambos biodegradáveis. Com base nos dados obtidos na planta piloto, vários ajustes foram feitos no sentido de melhorar as condições dos produtos que começaram a ser enviados a centros de pesquisas. No ano de 2000 a planta foi remodelada para aumentar a capacidade de produção que passou a ser de 50 t/ano. Uma nova etapa já está programada para aumentar a capacidade instalada para 30.000 t/ano.[23]

O PHB não é o único plástico biodegradável disponível no mercado. Uma vantagem é o preço que gira em torno de US\$ 5, enquanto o quilo de outros polímeros biodegradáveis provenientes, por exemplo, da beterraba ou de milho, custa US\$ 14. Uma das razões do preço competitivo decorre do fato das instalações da fábrica serem totalmente auto-suficientes, onde a cana fornece a matéria prima, o açúcar e um álcool especial, chamado de superior, usado na etapa de fabricação. O bagaço de cana é usado na geração de energia elétrica e vapor que é necessário no processo industrial, não sendo necessário a utilização de energia externa.

O passo fundamental para aumentar a escala de produção foi o domínio das especificações para a produção de *pellets* de PHB.[24]

O processo de produção do PHB desenvolvido pela PHB Industrial é constituído basicamente por duas etapas: etapa fermentativa, onde os microorganismos metabolizam o açúcar disponível no meio e acumulam o PHB no interior da célula como fonte de reserva e uma etapa posterior, onde o polímero acumulado é extraído e purificado até a obtenção do produto final sólido e seco, pronto para ser utilizado no maquinário convencional utilizado na indústria de transformação de termoplásticos.

O projeto desenvolvido na Usina da Pedra permitiu utilizar o açúcar ou o melaço como constituinte básico do meio fermentativo e utiliza o bagaço de cana-de-açúcar para a

produção de energia para o processo, o que permitiu uma perfeita integração vertical com a máxima utilização de sub-produtos gerados na fabricação de açúcar e álcool gerando assim uma tecnologia ecologicamente correta. O processo de produção do PHB pode ser melhor visualizado através da Figura 2.7.

Dentre as varias etapas que compõem o processo de produção do PHB destaca-se a etapa da fermentação, que determina a massa molar final do polímero obtido, e a etapa de extração, onde muitas propriedades do produto final são obtidas. Esta última etapa é crítica para a processabilidade do material, uma vez que ela é responsável pelo grau de pureza do polímero obtido.[25]

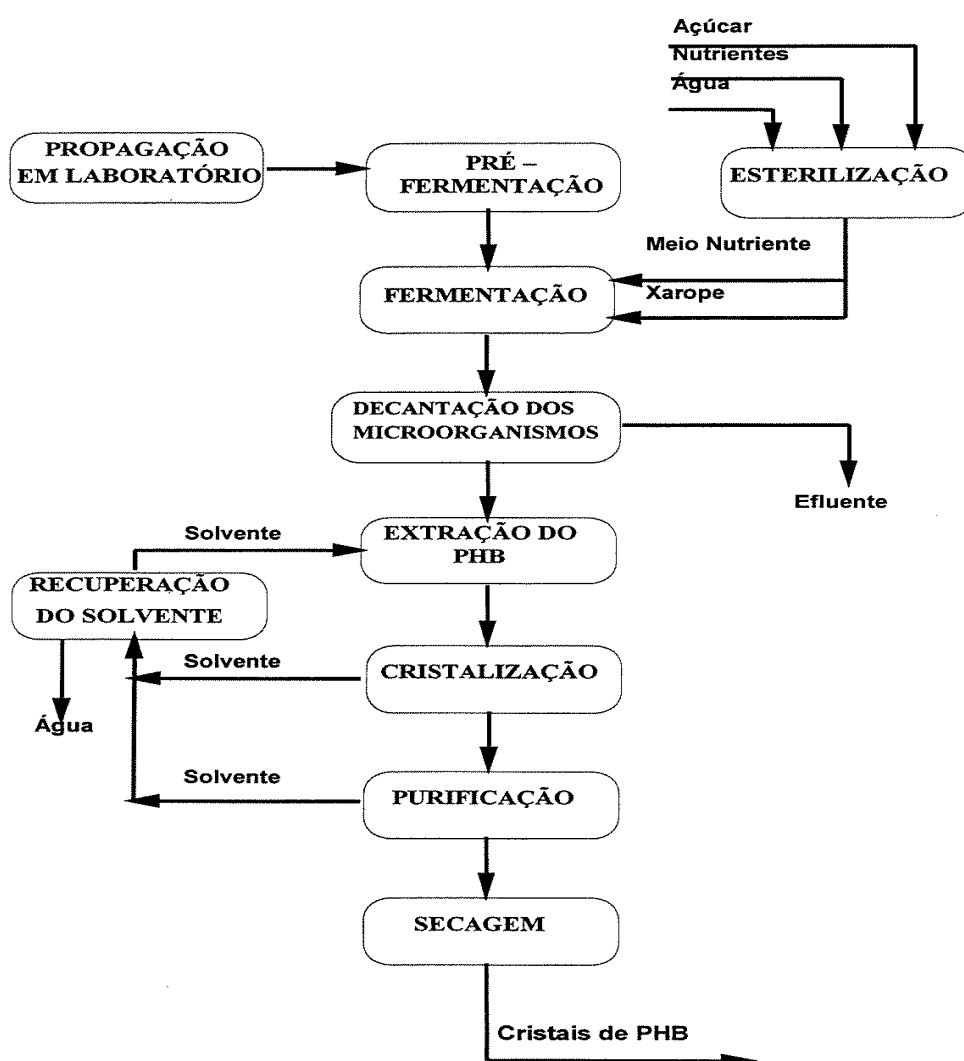


Figura 2.7 – Processo de produção do Poli(3 hidroxibutirato) – PHB utilizado pela Usina da Pedra.

O PHB pode também ser também sintetizado quimicamente pela polimerização através da abertura do anel da β -butirolactona na presença de catalisadores se alumínio ou zinco.[16]

O PHB possui um grupo metil como cadeia lateral, apresentando assim similaridade com o polipropileno (PP). O PHB é altamente cristalino, funde a 176 °C e apresenta temperatura de transição vítrea de 5 °C e possui propriedades similares as do polipropileno (PP) porém o PP apresenta uma maior flexibilidade. O PHB é também considerado um polímero termoplástico, 100% biodegradável e é resistente a água. Apresenta muitas vantagens, entre as quais, a biocompatibilidade. [16]

A alta cristalinidade com grandes esferulitos, alta fragilidade e dureza, faixa de temperatura de processamento limitada e o custo comparativamente alto da produção biotecnológica deste polímero, impedem que este material seja economicamente competitivo com os materiais produzidos a partir dos derivados do petróleo.[26]

A composição da superfície e a morfologia de amostras de PHB têm sido analisadas em uma tentativa de elucidar o mecanismo de biodegradação deste polímero. A biodegradação de polímeros, dependendo da natureza destes materiais, parece envolve mecanismos distintos. Um mecanismo que é basicamente relacionado, a biodegradação de polímeros com heteroátomos na cadeia principal envolve uma etapa de hidrólise seguida por bioassimilação. O segundo mecanismo, que ocorre predominantemente nos processos de biodegradação de polímeros com cadeias principais hidrocarbonéticas, envolve uma reação de oxidação por peróxidos, seguida pela bioassimilação de compostos de baixa massa molar.

As morfologias das amostras de PHB expostas à biodegradação não se mostraram homogêneas. Poros, ranhuras, fissuras foram observados e atribuídos ao fato da biodegradação ocorrer em camadas. Após ser enterrado por três meses, a camada superior do PHB encontrava-se completamente degradada e a degradação se iniciava na camada subsequente.[27]

Os resultados de perda de massa mostraram que houve uma significativa perda de massa das amostras que sofreram degradação com o tempo. Segundo os pesquisadores, a biodegradação do PHB reflete provavelmente a grande quantidade de carbonos terciários que o polímero apresenta.

A degradação parece ocorrer na fase amorfa causando um aumento da cristalinidade do polímero que ocorre da superfície para o centro reforçando a hipótese de que a biodegradação do PHB ocorre em camadas.[28][29]

2.2. Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O polietileno (PE) é um polímero amplamente utilizado no mundo devido às suas características estruturais e propriedades. As principais propriedades do polietileno são: o baixo custo, elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, maciez e flexibilidade, fácil processamento, excelentes propriedades isolantes, baixa permeabilidade a água e o fato de ser atóxico e inodoro. O PE é um polímero parcialmente cristalino, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas. Este conjunto de propriedades é responsável pelo fato deste polímero ser o mais utilizado na indústria de embalagens. [30]

As menores unidades cristalinas do PE, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes. [30]

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns devido à sua natureza parafínica, seu alta massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis, em todos os solventes. [30]

Em condições normais os polímeros etilênicos não são tóxicos podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos; no entanto, certos aditivos podem ser agressivos. No passado o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados ou lineares.

As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar de 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos. [30]

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAM) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD). [30]

O polietileno de baixa densidade é basicamente utilizado no mercado de embalagens. O processo de produção do PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300 °C. Temperaturas acima de 300 °C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades de processo é a remoção do calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas

pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero.

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110° -115°C. As ramificações presentes no polímero são de dois tipos: ramificações devido à transferência de cadeia intermolecular e ramificações curtas produzidas a partir de reações de transferência de cadeia intramolecular.

As ramificações decorrentes de reações intermoleculares são na maioria das vezes tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Este tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. A presença destas ramificações determina o grau de cristalinidade, as temperaturas de transição e afeta os parâmetros cristalográficos tais como o tamanho dos cristalitos.

As ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila em menores proporções, também são formados pela transferência de cadeia intramolecular. [30]

A Figura 2.8 apresenta uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.



Figura 2.8 - Representação esquemática da estrutura de PEBD.

As propriedades físicas do PEBD são apresentadas na Tabela 2.1. [30]

Tabela 2.1– Propriedades do polietileno de baixa densidade.

Propriedade		Método ASTM	PEBD
Densidade	g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina,	°C	-	102-112
Índice de refração,	<i>n</i> _D	D542	1,51-1,52
Tração no escoamento,	MPa	D638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento,	%	D638	100-800
Resistência à tração,	MPa	D638	6,9-16
Alongamento máximo,	%	D638	100-800
Módulo elástico	MPa	D638	102-240
Dureza	Shore D	D676	40- 50

Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, os solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento a temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas. A permeabilidade à água é baixa quando comparada a de outros polímeros.

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Sendo assim, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimentos de fios e cabos, tubos e mangueiras. [30]

2.3. Biodiesel e a mamona

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais “in natura”. Óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie da oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura.

Talvez pelo desconhecimento da estrutura intrínseca desse biocombustível, sua composição vem sendo objeto de inúmeras confusões e interpretações errôneas, sendo estabelecido por alguns como uma mistura de óleo vegetal com diesel mineral, ou como uma mistura de 90% de óleo vegetal e 10% de álcool. Na verdade, o biodiesel é definido pela Agência Nacional de Petróleo, através da portaria 225, de setembro de 2003, como um conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos da biomassa que atendam a um conjunto de especificações, de forma a evitar dano aos motores. Estas especificações são similares às aquelas adotadas internacionalmente, sobretudo na Europa. De forma similar, o biodiesel foi definido pelo “Nacional Biodiesel Board” dos Estados Unidos, como o éster monoalquilado derivado de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de compressão.

No Brasil há diversas experiências sobre o uso de biodiesel, oriundo de óleos novos e usados, puros ou misturados ao diesel. Apenas em 1988, entretanto, o órgão regulador do setor, a Agência Nacional de Petróleo (ANP), publicou a Resolução nº 180, sobre a necessidade de realização de testes pré-aprovados para a homologação de combustíveis não especificados. Após tal resolução, a COPPE/UFRJ encaminhou a primeira solicitação do país para realizar testes usando biodiesel nacional a partir de óleo vegetal usado, em motores de combustão interna. [31]

O biodiesel apresenta as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; tem alto número de cetanos; possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas e tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial. Se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos for otimizado, a produção do biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel. [32]

A produção de biocombustível a partir de óleos vegetais brutos tem sido alvo de vários estudos nas últimas décadas. No Brasil, a instituição do Programa Nacional de Óleos Vegetais permitiu a realização de testes com óleos vegetais de composição química e graus de insaturação variados, cujas características físico-químicas são apresentadas na literatura. Os principais óleos testados foram os derivados de dendê, girassol, pinhão manso, amendoim, mamona, soja e algodão.[33]

O biodiesel pode ser utilizado em sua forma pura (B100), mas também pode ser adicionado ao diesel mineral em qualquer concentração. Pode ser obtido a partir de diversos produtos tais como, óleo vegetal ou gordura animal, mediante um processo químico denominado transesterificação. O processo gera dois produtos, ésteres (biodiesel) e glicerina (produto com diversas utilizações nos setores farmacêutico, alimentar, tintas, cosméticos, entre outros).

A nomenclatura utilizada para definir a porcentagem de biodiesel introduzida no óleo diesel é Bxx, onde xx é a porcentagem em volume do biodiesel na mistura. B2, B5, B20 e B100, por exemplo, são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel na mistura combustível, respectivamente.[34]

O Presidente da República lançou, em 2004, o Programa Nacional de Biodiesel, que autoriza o uso comercial do biodiesel em todo o território nacional, e estabelece os percentuais da mistura do biodiesel ao diesel do petróleo. Em sua primeira etapa, o programa prevê a mistura de biodiesel na proporção de até 2% ao diesel de petróleo (B2), para uso em

veículos automotores, em todo o território nacional. O biodiesel poderá também ser empregado na geração de energia elétrica em comunidades isoladas.[35]

Com a criação do Programa Nacional de Biodiesel, a mamona surge, portanto, como uma das principais matérias primas, embora existam outras opções de grande importância econômica como o babaçu, o óleo de palma, a soja, dendê amendoim e outras oleaginosas. Praticamente toda a produção de mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo e, como subproduto, a torta de mamona, que tem grande capacidade de restauração de terras esgotadas.[36]

A mamoneira (*Ricinus communis* L.) (Figura 2.9) é uma oleaginosa, possivelmente originária da Etiópia, no Leste da África. Esta planta apresenta grande potencial para ser cultivada em amplas áreas do território brasileiro, em razão de apresentar expressiva resistência à seca, ao calor e à luminosidade e se adaptar perfeitamente ao clima semi-árido. O cultivo da mamona no semi-árido brasileiro proporciona geração de renda principalmente para os pequenos produtores, em especial, do estado da Bahia, que ocupa o posto de principal produtor nacional. [37]



Figura 2.9 - Folhas e frutos da mamoneira.[38]

Praticamente toda a produção da mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo e como subproduto, a torta de mamona. Para a extração do óleo industrial, utiliza-se a prensagem a frio, ou de preferência a quente das sementes completas, obtendo-se o óleo tipo “standard” límpido, brilhante que pode ter no máximo 1% de acidez e 0,5% de impurezas e umidade, depois de refinado. Cerca de 90% do ácido graxo presente na composição dos triglicerídeos do óleo de mamona é o ácido ricinoleico, sendo os restantes 10% constituídos de ácidos graxos não-hidroxilados como os ácidos graxos oléicos e

linoleico. O que difere o ácido ricinoleico da grande maioria dos ácidos graxos presentes na natureza é a presença, em sua estrutura molecular, do grupo hidroxila no carbono 12. Esta peculiaridade faz com que o triglicerídeo composto pelo ácido ricinoleico seja um poliol natural trifuncional. A composição do óleo de mamona é apresentada na Tabela 2.2

Tabela 2.2 - Composição média do óleo de mamona

Componente	Porcentagem
Ácido ricinoleico	89,5 %
Ácido palmítico	1,0 %
Ácido linoleico	4,2 %
Ácido linolênico	0,3 %
Ácido dihidroxiesteárico	0,7 %
Ácido esteárico	1,0 %
Ácido oléico	3,0 %
Ácido eicosanóico	0,3 %

O biodiesel extraído da mamona além de apresentar uma enorme vantagem social, é o que apresenta melhores resultados de aplicabilidade em motores, como maior torque, maior potência e menor consumo, devido principalmente à melhoria da qualidade de combustão.

O programa apresenta também os seguintes objetivos específicos: incrementar a produção da mamona consorciada com feijão no semi-árido; apoiar com tecnologias modernas de cultivo os agricultores da Região; atrair investimentos em capital físico e humano para a Região, através das empresas âncoras de tecnologia e produção; reativar o parque industrial de extração de óleo; incentivar a produção do biodiesel; desenvolver uma cadeia produtiva que apresente vantagens do ponto de vista produtivo, social e, em especial, com um forte apelo ambiental e estratégico pela utilização do biodiesel como combustível; ampliar a oferta de proteína de alto valor biológico para a população através da produção de feijão consorciado com mamona; implantar um sistema de produção baseado na agricultura familiar, contribuindo com o Programa Fome Zero; ampliar a oferta de biofertilizantes para manutenção e recuperação dos solos, através do uso da torta de mamona, insumo aplicável como adubo orgânico, com característica de repelente a insetos; contribuir para o aumento da oferta de ração animal através do uso da torta de mamona.[39]

O óleo de mamona pode ser extraído da semente completa (sem descascar) ou da baga (semente descascada por meio de máquinas apropriadas). O método utilizado para extrair o óleo pode ser prensagem (a frio ou a quente) ou extração por solvente.

O processo de produção do óleo de mamona (Figura 2.10) é descrito da seguinte forma: inicialmente, a mamona passa por uma pré-limpeza e segue diretamente para um

equipamento comumente chamado de cozinhador ou chaleira, onde é aquecida. Após o aquecimento, a mamona é prensada e o óleo obtido é aquecido diretamente em um tacho de água e vapor. Depois de hidratado, o óleo aumenta de volume e é imediatamente filtrado ou submetido à uma etapa de centrifugação, sendo em seguida filtrado. A borra é misturada à torta que é submetida a um processo de extração por solvente, de onde se obtém o óleo final e o farelo. O óleo obtido da prensagem, então, é clarificado, seco e nesta operação se mistura com o óleo proveniente da extração por solvente.

Uma torta de boa qualidade é a obtida através de um processo envolvendo dois estágios: prensagem da mamona e extração com solventes. A torta assim obtida tem baixo teor de óleo residual (1,5%), favorecendo a sua assimilação rápida pelo solo e aproveitamento ao máximo o benefício das chuvas.

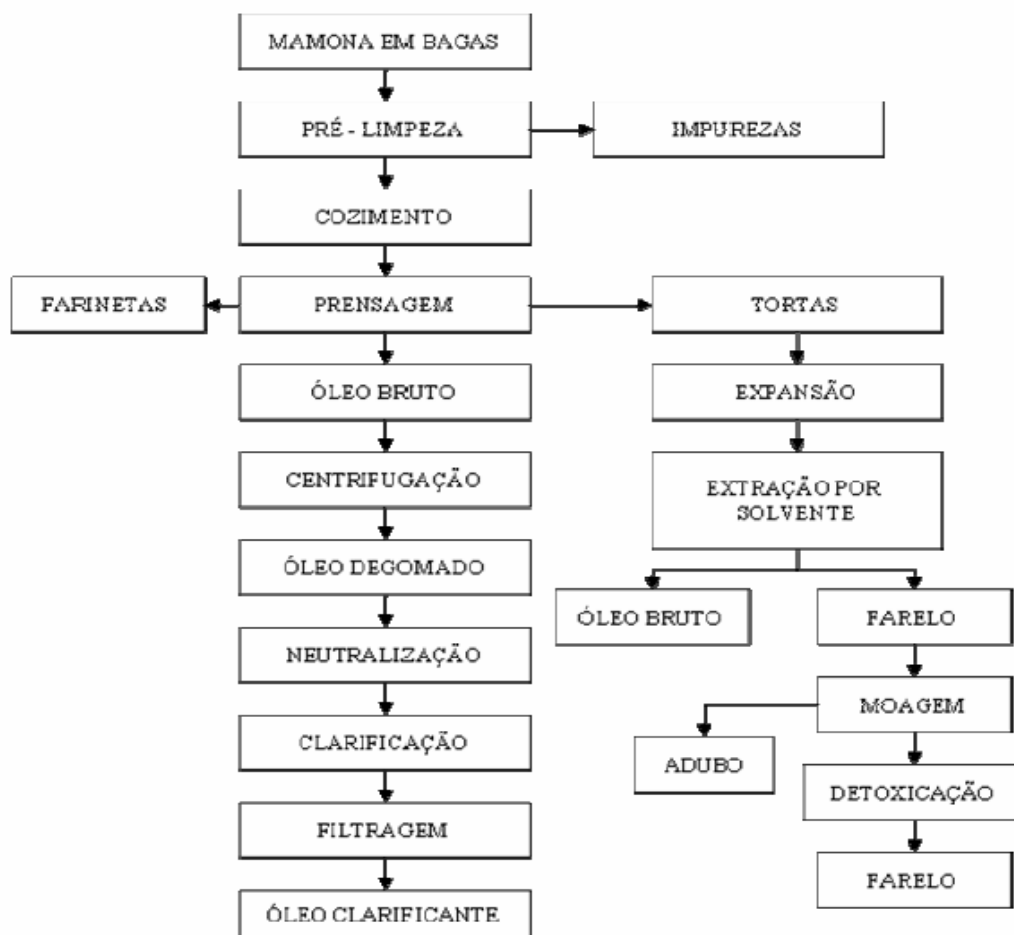


Figura 2.10 - Fluxograma que ilustra a extração de óleo de mamona. Fonte: Embrapa Algodão (2003)

O óleo obtido pode ter diferentes fins, de acordo com seu grau de qualidade. No caso do óleo medicinal, a prensagem das amêndoas é feita a frio, obtendo-se o óleo límpido, incolor e brilhante, livre de ricina, com baixo teor de acidez e impurezas. O óleo medicinal

ainda deve passar pelos processos de refino e neutralização, para que seja absolutamente isento de acidez e de impurezas. Já para a extração do óleo industrial utiliza-se a prensagem a frio ou, de preferência, a quente, das sementes completas, obtendo-se óleo tipo Standard límpido, brilhante, que pode ter, no máximo, 1% de acidez e 0,5% de impurezas e umidade, depois de refinado. O óleo industrial nº 3 tipo comercial possui uma acidez maior que 3% e impureza maior que 1% sua cor varia do amarelo claro ao marrom-escuro e verde escuro.[40]

A torta de mamona ou farelo de mamona é o principal subproduto da cadeia produtiva da mamona, produzida a partir da extração do óleo das sementes desta oleaginosa. Em todo o mundo, seu uso predominantemente tem sido como adubo orgânico, embora possa obter valor significativamente maior se utilizada como alimento animal, aproveitando o alto teor de proteínas. No entanto, a utilização da torta de mamona como alimento não tem sido possível, até o presente momento, devido à presença de elementos tóxicos (ricina) e alergênicos (CB-1A) em sua composição e à inexistência de tecnologia viável em nível industrial para seu processamento. A ricina em virtude da sua baixa estabilidade térmica e solubilidade em água, pode ser eliminada da torta por qualquer processo de cozimento com vapor de água saturado.

Os processos alérgicos são causados por um conjunto de proteínas denominadas CB-1A. O termo CB é proveniente do inglês *Castor Bean*.

A agregação de valores aos subprodutos da mamona é uma das medidas para aumentar os ganhos e o crescimento dessa cadeia produtiva, sendo necessário o desenvolvimento de tecnologia de destoxicação e desalerginização.

A quantidade de torta de mamona produzida por tonelada de óleo depende do teor de óleo da semente e da eficiência do processo de extração. A Tabela 2.3 apresenta a quantidade de torta produzida em níveis de eficiência do processo de extração. [41]

Tabela 2.3 – Relação teor de óleo e quantidade de torta de mamona produzida de acordo com a eficiência do processo de extração do óleo.

Eficiência de extração	Teor de óleo extraído(%)	Quantidade de torta por tonelada de óleo	Quantidade de óleo por tonelada de torta
Alta	48	1,08	0,93
Média	42	1,38	0,72
Baixa	36	1,78	0,56

Fonte Mamona: o produtor pergunta, a Embrapa responde.[39]

A composição média da torta de mamona é apresentada na Tabela 2.4

Tabela 2.4 - Composição media da Torta de mamona

Macronutrientes (%)	
Nitrogênio (N)	4 a 6
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,7 a 2,0
Potássio (K ₂ O)	1,0 a 2,0
Cálcio (CaO)	0,5 a 1,8
Magnésio (MgO)	0,5 a 0,9
Micronutrientes (ppm)	
Zinco (Zn)	100 a 141
Cobre (Cu)	70 a 80
Manganês (Mn)	55 a 400
Ferro (Fe)	1.000 a 1.400
Boro (B)	80 a 100
Outras características	
Umidade	10%
Índice de acidez (pH)	6,0
Matéria Orgânica	92%
Relação C/N	6:1 a 10:1

Fonte: Embrapa algodão[42]

Produtos lignocelulósicos têm sido utilizados como cargas para polímeros. Tem sido demonstrado que a adição de farinha de madeira e de outros resíduos oriundos da produção agrícola não altera a biodegradabilidade do compósito formado, devido à sua origem natural. Costa e colaboradores estudaram o efeito da adição do pó de madeira com diferentes granulometrias (malhas 80 e 100) nas propriedades mecânicas e térmicas do PHB. Os pesquisadores verificaram que as propriedades térmicas do PHB não foram alteradas com a adição de carga. A adição de 10% do pó de madeira de malha 100, entretanto, causou uma melhoria das propriedades mecânicas do polímero.[43].

Caraschi e colaboradores[44] preparam compósitos de PHB e farinha de madeira (10-40%p/p) por meio de processos de extrusão e de injeção. As amostras foram avaliadas quanto à estabilidade dimensional, à absorção de água, à resistência química e à degradação ambiental em cinco diferentes situações ambientais, por diversos períodos de tempo. Os resultados obtidos demonstraram que todas as amostras sofreram degradações evidenciadas pela perda de massa e pela descoloração em todas as situações avaliadas, e que a utilização de farinha de madeira resultou em materiais com menor resistência química e maiores taxas de absorção de umidade e velocidade de degradação no ambiente.

A avaliação da utilização de pó de madeira como carga no PHB também foi efetuada por Carmo e colaboradores. Os resultados obtidos demonstraram que a energia de impacto diminui com o aumento da concentração de carga de 10%, 20% e 30%.[45]

Outros estudos envolvendo PHB como matriz incorporaram até 30% de bagaço de cana e casca de arroz ao compósito formado. Compositos com fibra de arroz mostraram que sofrem um maior biodegradação que os preparados com cana-de-açúcar. [46]

Fibras naturais de coco e de sisal foram processadas com o PHB em uma extrusora monorosca utilizando a triacetina como plastificante. Foi verificado que as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com as fibras de sisal apresentaram propriedades mecânicas superiores aos processados com as fibras de coco. Este resultado foi atribuído a melhor adesão das fibras de sisal com a matriz. O processo de acetilação das fibras de sisal causou, uma melhoria mais significativa das propriedades mecânicas do PHB, o que indica que esta fibra pode ser selecionada para aplicações que exijam reforço do PHB, além de diminuir a quantidade de PHB empregada e reduzir o custo das formulações. (Ronqui) Biocompositos de PHB com fibras naturais de Coco e Sisal foram estudados por Jesus. Os resultados mostraram que adição de fibras pode conferir mais resistência aos compósitos, estando estas acetiladas ou não [11].

Finkenstadt e colaboradores [47] utilizaram agroresíduos provenientes de sementes de oleoginosas utilizadas na produção de óleos em composições com o poli(ácido láctico) (PLA). Os pesquisadores verificaram que as misturas de PLA com PHB carregadas com estes resíduos apresentaram maior rigidez.

Compósitos poliméricos de PHB reforçados com casca de café foram estudados por Pereira e colaboradores, com o objetivo de a força de punctura e a variação de cor dos materiais formados. Filmes dos compósitos foram preparados em solução. Os autores verificaram que a granulometria interfere de maneira significativa na variação de cor dos compósitos obtido, mas que a casca de café pode ser utilizada como elemento de reforço de matrizes de PHB.[48]

O PEBD é o termoplástico mais utilizado em embalagens para produtos alimentícios. Como a produção e o consumo deste polímero estão aumentando, torna-se importante considerar a introdução de biopolímeros ou cargas naturais em formulações à base de PEBD, de forma a minimizar o impacto ambiental adverso causado pelo descarte das embalagens.[5]

Dziadur and Tabor estudaram o efeito da adição de pó de madeira na estrutura e no comportamento de fratura do PEBD. Os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura do compósito fraturado indicaram que houve uma boa interação entre o polímero e a carga. Em alguns estudos, entretanto, um agente compatibilizante é adicionado de forma a melhorar a adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica.[49]

2.4. Misturas poliméricas à base de PHB

A mistura física de dois ou mais polímeros visa à obtenção de materiais com propriedades específicas para uma dada aplicação. Possibilita também a formulação de polímeros biodegradáveis, na medida em que as misturas formadas podem ser elaboradas a partir da combinação de polímeros degradáveis em maior velocidade com outros de degradação lenta, resultando em produtos com propriedades industriais desejáveis num tempo considerado satisfatório. [50]

A adição de polímeros biodegradáveis, como o amido ao polietileno, favorece os processos de degradação deste polímero. Esta estratégia leva ao ataque dos microrganismos, como fungos e bactéria aos polímeros biodegradáveis dispersos na matriz de PE. Em consequência, há uma fragilização da matriz poliolefínica enfraquece e um aumento da área de superfície, favorecendo ao aumento da permeabilidade do polímero à água. Outra maneira de acelerar a degradação do polietileno é através da adição de aditivos, que facilitam as reações de decomposição induzidas por calor ou radiações. As reações com aditivos levam à formação de radicais livres, que catalisam a fragmentação das cadeias do polietileno.[51]

Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do PHB, tornando-o um material economicamente e tecnologicamente viável, novas misturas poliméricas vêm sendo desenvolvidas.

Estudos com a mistura PHB/PCL têm sido realizados por um grande número de pesquisadores. A determinação da biodegradabilidade e das propriedades mecânicas têm sido os principais objetivos destes trabalhos [52] [53] [54] [55] [56] [57]. Essa mistura desperta interesse científico e tecnológico devido ao fato de ambos os componentes serem biodegradáveis. Os resultados obtidos a partir de estudo onde as misturas de PHB/PCL foram processadas através de moldagem por injeção demonstraram que o PHB puro quando injetado apresenta resistência à tração e módulo de elasticidade característicos de um material rígido, enquanto as misturas de P(3HB)/PCL (70/30%) injetadas apresentam menor módulo de elasticidade, diminuindo a rigidez do material e melhorando a processabilidade, o que comprova a ação plastificante do PCL. Estas características são apropriadas para diversos campos de aplicações, onde as propriedades de desempenho requeridas são flexibilidade e biodegradabilidade.

A influência da fotodegradação por UV de alta potência das misturas de PCL/PHB na biodegradação destas em tipos específicos de fungos foi avaliada em estudo publicado na literatura. Os resultados mostraram que o PHB e o PCL respondem de forma diferente a ação

da luz e dos microorganismos. Em meio líquido, o PCL é mais suscetível ao ataque microbiano e o PHB é mais sensível à radiação UV e à ação combinada da radiação ultravioleta e microorganismos. A mistura é mais suscetível ao ataque microbiano do que o PCL, mas é menos sensível a ação conjunta da radiação e dos microorganismos do que o PHB. [58][59][60]

As propriedades dos polímeros PHB e PHBV e de suas misturas: PHB/amido anfótero (amido de milho modificado) e PHB-HV/amido anfótero na composição de 75% e 25%, respectivamente, foram avaliadas por Coelho e colaboradores. A incorporação do amido aos polímeros causou a diminuição da resistência à tração como também do alongamento na ruptura. Este comportamento foi atribuído a uma baixa interação interfacial entre os componentes da mistura.[61]

Materiais a base de PHB e amido de milho, biocompatível e biodegradável foram desenvolvidos variando os teores de amido de 0% à 50% em massa. Os resultados indicaram que o comportamento apresentado durante a degradação térmica das misturas foi semelhante ao apresentado pelos filmes de PHB puro. As propriedades mecânicas e morfológicas do PHB e do PHB-HV bem como das suas misturas com 20% de amido foram determinadas. A deterioração das propriedades mecânicas dos poliésteres foi observada. Todas as misturas mostraram uma diminuição no alongamento na ruptura e na resistência a tração. Este comportamento foi atribuído a baixa interação interfacial entre os componentes da mistura. Os autores verificaram que a incorporação do amido aos polímeros conduz a um aumento significativo da biodegradabilidade, possivelmente pela facilidade desse carboidrato ser consumido como fonte alternativa de carbono pelos fungos.[62][63]

Misturas contendo o poli(3-hidroxibutirato) e polietilenoglicol de baixa massa molar, PHB/PEG têm sido alvo de estudos de diversos pesquisadores. De uma forma geral, essas misturas se apresentaram termicamente mais estáveis do que o PHB puro. Os estudos relacionados com a morfologia do sistema evidenciaram mudanças bastante significativas na morfologia das misturas, porém essas apresentaram comportamento frágil em todas as composições. A mistura com 15% de PEG foi considerada a composição ótima para esse sistema, sendo termicamente mais estável até 200°C, com perda de massa inferior a 0,01%, e mantendo-se homogênea à temperatura ambiente, segundo análise morfológica.[64]

Atualmente o poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia, podendo ser empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis; além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados. Entretanto,

juntamente com o aumento do uso do PET aumenta-se também a quantidade de embalagens desta resina que serão descartadas. A produção das misturas PET/PHB pode ser vista como um caminho para se produzir o PET com maior velocidade de degradação. Brito e colaboradores processaram misturas de poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(hidroxibutirato) (PHB) (PET/PHB) no estado fundido. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização a frio do PET diminuíram com a adição de PHB, provavelmente devido a uma diminuição da barreira de energia térmica de “sobreposição” da região de transição vítrea e à uma maior facilidade de cristalização, respectivamente.[65]

Misturas de PHB/EVA (copolímero etileno-co-acetato de vinila) com agentes nucleantes, como o nitreto de boro e o Hyperform HPN-68 L foram preparadas visando obter melhores propriedades de impacto. O estudo demonstrou que a adição do EVA ao PHB, mesmo com a adição dos agentes nucleantes, não melhorou a resistência ao impacto do PHB.[66]

A mistura de PHB e PEBD com e sem aditivos vem sendo estudada por grupos de pesquisadores.[7] [67] O objetivo de alguns destes trabalhos é avaliar o efeito do envelhecimento térmico na biodegradação do polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivado.[68] Rosa e colaboradores estudaram a influência da adição de cera de polietileno oxidada (CPO) e estearato de manganês (EMn) na biodegradação das misturas após serem submetidas a processos de envelhecimento natural e térmico. Esta propriedade foi avaliada em solo simulado constituído por 23% de areia, 23% de estrume, 23% de solo e água. Foi verificado que a incorporação da cera (CPO) nas misturas de PHB/PEBD aumentou a resistência à tração na ruptura e o módulo de elasticidade desses materiais, mas causou redução no alongamento da ruptura. [69] [70] [71]

Misturas de PEBD/PHB foram também estudadas por Silva[72]. As misturas foram preparadas com e sem os aditivos, estearato de alumínio e óleo vegetal. As proporções de PEBD e PHB usadas foram iguais a 90/10 % , 80/20% e 70/30%, respectivamente. As misturas foram preparadas em extrusora monorotacional e depois prensadas para a obtenção de corpos-de-prova para os ensaios mecânicos. Os ensaios de biodegradação foram realizados com placas de 1 mm e 5 cm de diâmetro. As amostras foram pesadas e enterradas em solo simulado com valores de pH iguais a 7, 9 e 11. O solo foi constituído por 23% de areia, 23% de matéria orgânica, 23% de estrume e 31% de água. As amostras permaneceram no solo por um período de 30, 60 e 100 dias, sendo desenterradas, lavadas em água corrente e secas em temperatura ambiente. A variação de massa dos corpos-de-prova foi calculada. Devido ao pouco tempo em que as amostras ficaram enterradas não foi possível obter resultados

conclusivos, entretanto foi verificado que as amostras enterradas em solo com pH 11 sofreram uma maior biodegradação. As amostras sem aditivos apresentaram manchas brancas em toda a superfície, que se tornaram mais pronunciadas com o acréscimo de PHB na mistura. As amostras aditivadas, entretanto, apresentaram manchas escuras na superfície dos corpos-de-prova. Os ensaios mecânicos demonstraram que houve uma melhoria nas características de deformação das misturas e que o polietileno utilizado diminuiu a fragilidade do biopolímero, proporcionando-lhe maior maleabilidade. A redução da cristalinidade do PHB detectada por análise térmica foi atribuída a possível atuação dos aditivos como plastificantes que contribuíram também para aumentar o alongamento na ruptura e retardar a biodegradação das misturas.[72]

Misturas de PEBD e PHB aditivadas com agentes pró-oxidantes foram enterradas em solo simulado por 180 dias e caracterizadas através de técnicas de análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG). O comportamento destas misturas foi comparado com o das misturas processadas sem inclusão de aditivos. Os dados obtidos através de TG mostraram que tanto o início da degradação, como a temperatura na qual ocorre a velocidade máxima de degradação, diminuía em função do tempo de biodegradação. As energias aparentes de ativação diminuía com o tempo de contato da amostra com os microorganismos. De uma forma geral, o grau de cristalinidade do PE aumentou até 2 meses de biodegradação. Ao final deste tempo, o grau de cristalinidade do polímero diminuiu principalmente para amostras que foram previamente termooxidadas em um forno.[73]

A preparação de misturas gera frequentemente uma morfologia heterogênea especialmente, se os sistemas poliméricos forem imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A estrutura multifásica parece contribuir para o aumento da velocidade de degradação das misturas, devido tanto ao aumento dos coeficientes dos processos de transporte (permeabilidade, sorção e difusibilidade dos agentes bioativos e corrosivos como água, eletrólitos, como a maior acessibilidade dos grupos funcionais aos agentes de degradação). Sendo assim, as propriedades de transporte determinam não só as características de desempenho dos materiais como também a resistência das misturas aos efeitos ambientais. O fluxo de água através das misturas é significativamente afetado pela morfologia do componente que compõem a fase contínua. A geometria, a distribuição, assim como a orientação do componente disperso também influenciam as propriedades de transporte dos materiais.

Iordanskii e colaboradores em um estudo envolvendo misturas de PEBD e PHB verificaram que o meio contínuo é preferencialmente formado pelo PEBD. O mapeamento em 3-D da permeabilidade da água através de filmes de PEBD/PHB, nas quais o teor de PHB foi variado de 0 a 32% p/p, apresentou um máximo que se tornou mais pronunciado em altas concentrações de PHB, mas que é ausente nos filmes de polietileno. Em baixas concentrações de PHB (2-4% p/p), a resistência da mistura ao fluxo de água é máxima e é maior do que a do polietileno puro. Em teores maiores de PHB, a permeabilidade decresce e no limite, atinge o valor do PHB puro. Segundo os autores, as elevadas propriedades de barreira à água dos materiais pode ser atribuída a orientação perfeita do PHB nas misturas. O biopolímero encontra-se na matriz na forma de fibrilas bem orientadas na direção normal ao fluxo. A conclusão é que o comportamento de transporte da água nos filmes das misturas é substancialmente afetado pela orientação dos segmentos poliméricos na fase contínua (PEBD) e pelos defeitos ou poros formados na interfase.[74]

Ol'khov e colaboradores preparam misturas de PEBD/PHB através do processo de extrusão. A concentração do PHB nas misturas foi variada de 0 a 32% p/p. Os pesquisadores verificaram que os componentes da mistura são incompatíveis do ponto de vista termodinâmico. A morfologia apresentada é caracterizada por uma fase contínua (PEBD) e por uma fase dispersa (PHB). A interface entre os polímeros é bastante visível. Foi verificado que a presença de um dos componentes da mistura, seja o PHB ou o PEBD, afeta o comportamento do outro componente, como verificado pela redução do grau de cristalinidade de ambos os polímeros. Análise de infravermelho (dicroísmo) mostrou que os eixos das moléculas de PHB e PEBD estão presumivelmente localizados a 90° e que os eixos dos cristalitos de PHB estão orientados ao longo da matriz de extrusão. A matriz (PEBD) em todas as composições são reforçadas por fibrilas cilíndricas e por “bandas” de PHB. A arquitetura de tais elementos morfológicos foi cuidadosamente analisada por microscopia eletrônica de varredura. As características mecânicas (resistência à tração, módulo de elasticidade) das misturas se mostraram superiores as dos polímeros puros.[75]

3. METODOLOGIA

Neste item, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desse trabalho serão descritos.

3.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste estudo encontram-se relacionados a seguir

3.1.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O polímero utilizado foi o polietileno de baixa densidade (PEBD), de código TS 7028, fornecido pela Petroquímica Triunfo (Brasil), de código TS 7028, aditivos, índice de fluidez e propriedades apresentadas são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Especificações do PEBD. (*)

Densidade (ASTM D 1505)	0,922 a 0,924 g/cm ³
Índice de Fluidez (ASTM D 1238)	2,2 – 2,9 g/10min
Tensão no Escoamento (ASTM D 638)	11 MPa
Tensão na Ruptura (ASTM D 638)	12,5 MPa
Antioxidante	Octadecil 3 – (3,5 – di- terc- butil- 4 – hidroxifenil) propionato
Antibloqueio	Dióxido de Silício
Deslizante	Eurocamida

(*) Dados fornecidos pelo fabricante.

3.1.2. Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)

O PHB utilizado (lote 103) foi fornecido pela PHB Industrial, em forma de pó. O polímero apresenta segundo o fabricante, densidade de 1,23 g/cm³ e índice de fluidez de 18 g/10 min (ASTM D-1238 , 190°C , 2,160Kg).

3.1.3. Torta de Mamona (TM)

A torta de mamona foi fornecida na forma de farelo pela empresa EMBRAPA, localizada na cidade do Rio de Janeiro. De acordo com informações recebidas pela EMBRAPA, a composição da torta de mamona é a apresentada na Tabela. 3.2

Tabela 3.2 - Composição bromatológica da torta de mamona.[76]

Matéria seca	91,5 %
Proteína bruta	42,5 %
Fibra	20,04 %
Cálcio	0,68 %
Fósforo	0,78 %
Extrato etéreo	4,23 %

3.2. Método de Preparação das Misturas de PEBD/ PHB /TM

Antes da preparação das misturas, a torta de mamona foi destoxicada em autoclave, *Modelo Lutz Ferrando*, (Figura 3.1), por 30 minutos, a temperatura de 130°C. A contagem do tempo foi iniciada quando a pressão atingiu 1,1 kg/cm².



Figura 3.1 - Autoclave – Lutz Ferrando.

Subsequentemente, o material foi levado ao moinho de facas *Modelo Marconi* por um período de 20 minutos (Figura 3.2) e colocado em estufa *Marconi, Modelo MA 035*, (Figura 3.3), com circulação de ar, a temperatura de 60 °C por 24 horas. Após este período, o farelo de

mamona foi peneirado utilizando-se um jogo de peneiras, *Modelo ABMA 0800 - A BRONZINOX*. As partículas menores que 150 μm (100 mesh) foram selecionadas para utilização nesse estudo.



Figura 3.2 – Foto ilustrativa do moinho de facas.



Figura 3.3 – Foto ilustrativa da estufa com circulação de ar.

O polietileno de baixa densidade, o poli(3-hidroxibutirato) PHB e a torta de mamona (Figura 3.4), depois de pesados em uma balança *Modelo BG 4000 - GEHAKA* (Figura 3.5) foram misturados em concentrações pré-determinadas, em um misturador mecânico, *Modelo WAB Turbula T2F*, durante 10 minutos. As formulações utilizadas são apresentadas na Tabela 3.3. Antes desta etapa, todos os materiais foram secos em estufa. Após o processo de pré-mistura, os materiais foram processados em extrusora de rosca dupla, *Modelo DRC 22 D, $L/\Phi=36,4\text{mm}$ e $\Phi=22\text{mm}$ - EXTRUSÃO BRASIL* em uma velocidade de rotação igual a 100 rpm. O perfil de temperatura adotado nas fases da extrusora, desde a zona de alimentação até a zona de dosagem, foi 90/140/140/140/140 °C. A configuração dos parafusos da extrusora é apresentada na figura 3.7.



Figura 3.4 – Ilustração da torta de mamona peneirada.



Figura 3.5 – Ilustração da balança analítica utilizada.



Figura 3.6 - Ilustração da extrusora de rosca dupla, *Modelo DRC 22*.

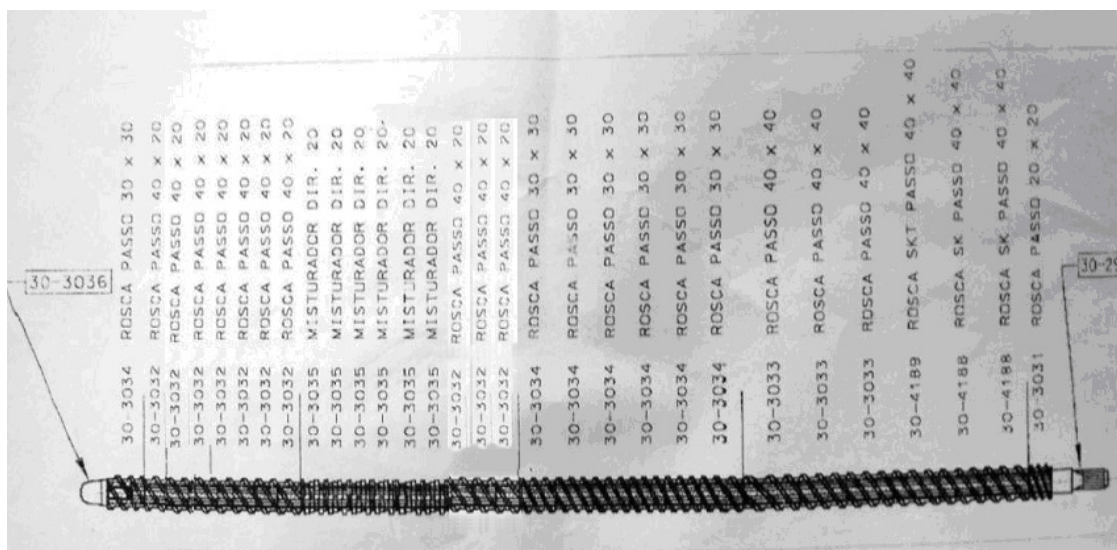


Figura 3.7 – Ilustração da configuração dos parafusos da extrusora utilizada.

As misturas PEBD/PHB/ torta de mamona (500g de massa total) foram preparadas em formulações apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Formulação das misturas: PEBD/PHB/TM

Código da mistura	PEBD		PHB		TM	
	%	gramas	%	gramas	%	gramas
1	90	450	10	50	0	0
2	80	400	0	0	20	100
3	70	350	20	100	10	50
4	80	400	10	50	10	50
5	70	350	30	150	0	0
6	80	400	20	100	0	0
7	100	500	0	0	0	0
8	70	350	10	50	20	100
9	70	350	0	0	30	150
10	90	450	0	0	10	50

Estas formulações foram definidas através do software Minitab utilizado para o planejamento e o tratamento estatístico dos dados, de acordo com as restrições fornecidas e apresentadas na Tabela 3.4

Tabela 3.4 – Restrições dos componentes das misturas de PEBD, PHB, TM.

Componentes	Restrições	
	Mínimo (%)	Máximo (%)
PEBD	70	100
PHB	0	30
TM	0	30

As concentrações foram definidas usando o software Minitab 15, modo Planejamento de Misturas, considerando as restrições para o máximo e mínimo de cada componente da mistura e optando-se pelo método modelagem de misturas simplex lattice.(Figura3.8).

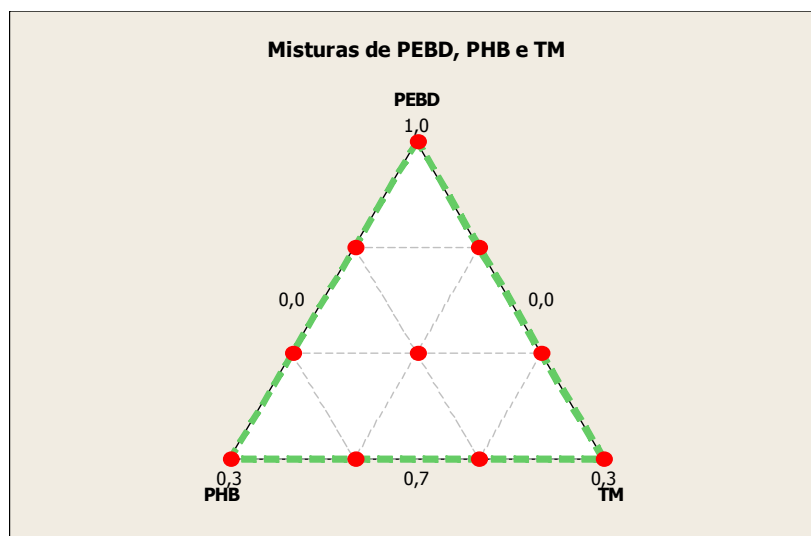


Figura 3.8 - Planejamento de experimentos rede simplex Lattice.

3.3. Caracterização dos materiais obtidos

A caracterização dos materiais obtidos foi efetuada através de determinações de índice de fluidez, dos ensaios mecânicos (impacto, tração e flexão), através de técnica de análise termogravimétrica – TG) e através da análise da microscopia eletrônica de varredura. A biodegradação dos materiais foi avaliada através da perda de massa das amostras após terem sido enterradas em solo simulado por um período de 120 dias.

3.3.1. Índice de fluidez (MFI)

As determinações do índice de fluidez foram efetuadas em um plastômetro de extrusão padronizado, *Modelo MP993a – Controller/Time TINUS OLSEN*, (Figura 3.9) de acordo com a Norma padrão ASTM-D 1238. [77]



Figura 3.9 – Ilustração do Plastômetro de extrusão.

3.3.2 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande interesse científico e tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigência que os diversos polímeros existentes no mercado devem atender na maior parte de suas aplicações. A determinação de propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura, entre outras, pode servir para quantificar efeitos decorrentes da modificação do polímero-base e de suas misturas, para especificar materiais, assim como para avaliar a ação dos reforços, cargas, aditivos, plastificante. Em termos práticos, a análise das propriedades mecânicas é uma das considerações essenciais do processo de seleção dos materiais poliméricos para o projeto de uma peça ou de um produto. Os valores de propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos padronizados, dentre os quais se destacam os ensaios de solicitação mecânica em tração, flexão e impacto.

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente dos plásticos. A capacidade de um material polimérico suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação.

O comportamento dúctil-frágil dos materiais pode ser amplamente caracterizado através de ensaios de impacto. A carga nesses ensaios é aplicada na forma de esforços por

choque (dinâmicos), sendo o impacto obtido por meio da queda de um martelo ou pendulo, de uma altura determinada, sobre um corpo-de-prova de dimensões padronizadas. O pendulo é elevado a uma certa altura, apresentando uma energia potencial inicial. Ao cair, colide com o corpo-de-prova, que se rompe. A trajetória continua até certa altura, que corresponde à posição final, onde o pêndulo apresenta uma energia potencial final.

No ensaio de impacto, a massa do martelo e a aceleração da gravidade local são conhecidas. A posição inicial do pendulo é conhecida, A única variável desconhecida é a posição da altura final, que é obtida pelo ensaio. A diferença entre as energias inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material, ou seja, a sua resistência ao impacto.

3.3.2.1. Ensaio de resistência ao impacto.

A unidade adotada é o Joule de acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI). Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina de ensaios para plásticos, *Modelo 92 T- Tinius Olsen*, de acordo com a Norma ASTM D 256.[78] Cinco corpos-de-prova entalhados em V, *Modelo PME-03 – EMIC* foram preparados para ensaios tipo Izod. Antes da realização dos testes, a profundidade do entalhe e a espessura dos corpos-de-prova foram medidas, sendo estes, então, submetidos a uma temperatura de $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 48h.

3.3.2.2. Ensaio de resistência à flexão.

O método mais comum de ensaios de flexão é o que utiliza o carregamento em um sistema com três pontos, tal como o realizado nesta dissertação. Nos ensaios de flexão em três pontos, o corpo-de-prova é ajustado em dois apoios fixados a um suporte (travessa fixa), e o carregamento é realizado por meio de um terceiro apoio (travessa móvel), posicionado a uma distância média entre os apoios fixados ao suporte. Na Figura 3.10, é representado esquematicamente o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

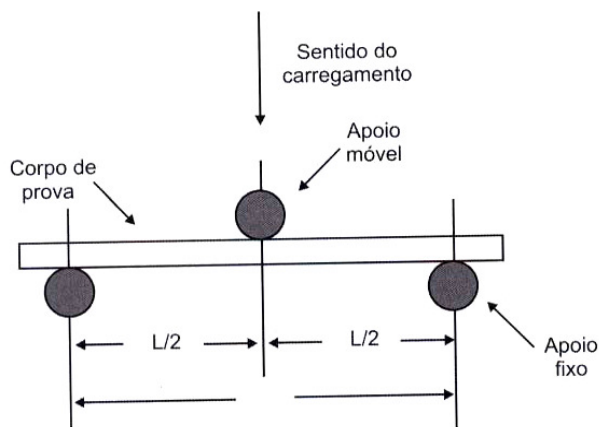


Figura 3.10 - Representação do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

Os ensaios de flexão foram realizados no Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ) em uma Máquina de Ensaio Universal *Shimadzu AG-I*. (Figura 3.11) de acordo com a Norma ASTM D 790.[79] A célula de carga utilizada foi de 5 kN. A velocidade do ensaio foi calculada de acordo com o procedimento padrão. A velocidade da travessa fixa foi calculada a partir da taxa de deformação a ser utilizada, por meio da equação 1.

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (1)$$

onde:

- R = velocidade da travessa fixa (mm/min);
- L = distância entre os apoios = 40mm;
- d = profundidade do corpo-de-prova = 3,2mm;
- Z = taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento



Figura 3.11 - Máquina de Ensaio Universal - Modelo AG-I.

A partir dos valores adotados para as variáveis envolvidas, o valor obtido para R foi de 10 mm/min. Antes do teste, as medidas dos corpos-de-prova foram determinadas com o uso de um paquímetro.

Para um ensaio de flexão em três pontos, a deflexão na qual a máxima deformação permitida (5,0%) irá ocorrer pode ser calculada através da equação 2, adotando r igual a 0,05 mm/mm:

$$D = \frac{rL^2}{6d} \quad (2)$$

onde:

- D = deflexão no ponto médio entre os apoios (mm);
- r = deformação;
- L = distância entre os apoios (mm);
- d = profundidade dos corpos-de-provas (mm).

Em ensaios de flexão em três pontos, a tensão máxima de flexão (σ_f) ocorrerá na superfície oposta ao carregamento, em um ponto médio entre os apoios. Este valor pode ser calculado a partir de qualquer ponto da curva carga *versus* deflexão através da equação 3.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

onde

- σ_f = tensão na superfície oposta ao carregamento no ponto médio entre os apoios (MPa);
- P = carga (N) - valor fornecido pelo ensaio em condições limites de deformação.
- L = distância entre os apoios (mm);
- b = largura do corpo-de-prova (mm);
- d = espessura do corpo-de-prova (mm).

Neste projeto σ_f foi calculada utilizando a força no limite de deformação de 5% e a força máxima aplicada (no escoamento).

O módulo de elasticidade tangente (E_f) também chamado módulo de elasticidade é a razão dentro do limite de elasticidade entre a tensão de flexão e a deformação correspondente. Esta propriedade foi calculada traçando uma tangente na porção linear inicial da curva carga *versus* deflexão, e aplicando-se a equação 4:

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (4)$$

onde

- E_f = módulo de elasticidade (MPa);
- m = inclinação da tangente da curva carga *versus* deflexão, em sua porção inicial (N/m);
- L = distância entre os apoios (mm);
- b = largura do corpo-de-prova (mm);
- d = espessura do corpo-de-prova (mm).

Cinco (5) corpos-de-prova foram preparados através da moldagem por injeção injetora piloto *Modelo Battenfeld plus 35*, (Figura 3.12), em uma temperatura de 168 °C, pressão de injeção de 175 bar, pressão de recalque de 80 bar, tempo de injeção de 20s e de

resfriamento de 40s. A temperatura do molde foi igual à temperatura ambiente e o tempo de resfriamento de 30 segundos. A média e o desvio padrão de cada determinação foram calculados.



Figura 3.12 – Ilustração da injetora modelo Battenfeld Plus 35.

3.3.2.3 Ensaio de tração.

Nos ensaios de tração, os corpos-de-prova são fixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da máquina universal de ensaios. A taxa de deformação em tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração suportada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa. Na Figura 3.13, é representado esquematicamente o dispositivo utilizado em ensaios de tração uniaxial.

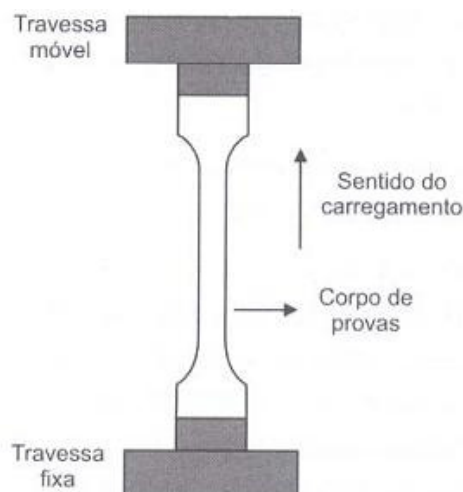


Figura 3.13 - Representação esquemática do dispositivo de ensaios de tração uniaxial.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal *Shimadzu AG-I*. (Figura 3.11). A velocidade do ensaio define a taxa de deformação que será aplicada ao polímero. A velocidade é escolhida dentro de um intervalo fornecido pela norma técnica, de acordo com o comportamento mecânico do polímero (rígido ou semi-rígido) durante o ensaio e da geometria do corpo-de-prova a ser ensaiado. Os ensaios foram realizados segundo a Norma padrão ASTM D 638. Esta recomenda a utilização de uma velocidade que promova a ruptura do corpo-de-prova dentro de um intervalo de tempo compreendido entre meio e cinco minutos a partir do início do teste. Assim, foram feitos testes em três diferentes velocidades: 10, 50 e 100 mm/min. A velocidade de afastamento das garras que estava de acordo com a norma foi a de 10 mm/min. A célula de carga utilizada foi de 5 kN. Os gráficos apresentando os resultados do teste se encontram no anexo A.

Para a realização dos ensaios foram preparados 5 corpos-de-prova através de moldagem por injeção sob temperatura controlada. As áreas transversais dos corpos-de-prova foram calculadas utilizando-se a média de três medidas de espessura e de largura, determinadas com um paquímetro.

Os valores do módulo de elasticidade ou módulo de Young, E , (equação 5) foram determinados a 0,05% de deformação (tangente, σ/ϵ , onde ϵ é obtido pela equação 6). A resistência à tração no ponto de escoamento, σ_y , (equação 7) e a energia na força máxima foram calculadas com o auxílio do programa de computador da Shimadzu. A média e o desvio padrão foram calculados para cada um dos sistemas sob análise através da equação 5.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{A \times \varepsilon} \quad (5)$$

onde:

- σ = tensão (N/m²);
- F = força (N);
- A = área da seção transversal do corpo-de-prova (m²);
- ε = deformação % (alongamento, %), calculada segundo a equação 6:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (6)$$

onde:

- ΔL = diferença entre o comprimento da amostra, em um determinado ponto da região linear da curva tração-deformação e o comprimento inicial do corpo-de-prova; retirado diretamente do gráfico.

A tensão de escoamento σ_y foi calculada através da equação 7.

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A} \quad (7)$$

onde:

- F_y = força no ponto de escoamento (N);
- A = área da seção transversal do corpo-de-prova (m²).

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos materiais foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura (Zeiss DSM 960), localizado na Pontifícia Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro. Antes da análise, seções fraturadas dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de impacto foram revestidas por uma película de ouro, durante 250 segundos, em um metalizador *Modelo Balzers SCD-050*.

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica através da qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. Esta técnica possibilita a obtenção de informações sobre as modificações causadas na amostra pelo fornecimento de calor. Sendo assim, possibilita a determinação da faixa de temperatura nas quais as amostras adquirem composição química fixa, definida e constante; a determinação da temperatura de decomposição; fornece informação sobre a estabilidade térmica das amostras, entre outras. Apenas o PHB foi submetido à análise termogravimétrica. As análises foram efetuadas na presença de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, respectivamente, no Instituto de Química da UERJ, equipamento modelo *TA Instruments modelo 2050*.

3.3.5 Determinação da biodegradação

A biodegradação dos materiais foi avaliada através da perda de massa das amostras após terem sido enterradas em solo simulado por períodos de 30, 80 e 120 dias.

Cinco corpos-de-prova do tipo I, conforme Norma ASTM D-638, foram preparados através da moldagem por injeção. Estes corpos-de-prova foram enterrados em solo previamente preparado com pH 7. O pH do solo foi determinado após processo de secagem de uma amostra em estufa por um período de 2 horas. Uma solução de 0,1g/mL do solo em água foi preparada e agitada com barra magnética por 5 minutos. Após um descanso de 20 min, a amostra foi novamente agitada por 5 min. Em seguida, o pH da amostra foi determinado utilizando-se o pHmetro de bancada digital *Modelo PHS-3B PHtek*. O solo foi composto de uma mistura homogênea, mas seguintes proporções: areia (23%), esterco (23%) e terra preta (23%) e água de nascente (31%). Os corpos-de-prova foram previamente pesados em balança analítica *Modelo Bel Mark 1003*, antes de serem enterrados. As amostras foram desenterradas após 30, 80 e 120 dias, lavadas em água corrente e submetidas a processo de secagem em estufa a 40^o C por 24 horas. Após esta etapa as amostras foram novamente pesadas para verificação da perda de massa dos corpos em estudo.

3.4. Análise Estatística

Quando se objetiva avaliar variáveis de processo sobre uma dada propriedade, como por exemplo, temperatura, concentração etc, a metodologia estatística utilizada é denominada planejamento fatorial de experimentos.

O planejamento de experimentos pode ser utilizado para otimizar o tempo de realização de experimentos e vem sendo amplamente empregado por pesquisadores e grandes centros de pesquisa. Além de permitir uma análise com um menor número de experimentos, esta metodologia fornece resultados mais precisos, uma vez que possibilita a detecção de efeitos de interação entre as variáveis, gerando então uma avaliação confiável sobre a influência da variável de entrada sobre uma determinada propriedade.

Por meio do planejamento experimental podem-se analisar todas as combinações possíveis de variáveis em seus respectivos níveis, para um experimento específico. A variável pode ser, por exemplo, uma condição experimental do processo ao qual o material foi submetido, como temperatura, pressão, entre outras. Os dados de saída desse planejamento são os efeitos principais dos fatores que afetam diretamente a variável de resposta e os efeitos de interação entre as variáveis. [80]

Por outro lado, quando variáveis de mistura estão envolvidas em uma otimização, o resultado depende da proporção em que esses componentes se encontram e seus níveis não podem ser variados sem levar em conta os outros componentes. Em outras palavras, misturas são sistemas cujas propriedades dependem das proporções relativas dos seus componentes e não de suas concentrações. Não há restrições quanto ao estado físico, de modo que os componentes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, desde que as propriedades do sistema químico sejam definidas pela sua proporção na mistura. [80]

As metodologias, planejamento fatorial de experimentos e modelagem de misturas, são descritas de forma detalhada a seguir.

3.4.1 -Planejamento Fatorial de Experimentos

O planejamento fatorial é utilizado no estudo dos efeitos de duas ou mais variáveis de influência. É classificado como método do tipo simultâneo, em que as variáveis que apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

As variáveis são escolhidas e os experimentos são realizados em diferentes valores destes fatores para todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável selecionada. Diz-se que

há interação dessas variáveis quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis.

Quando se estuda o mesmo número de níveis para todos os fatores, o planejamento pode ser representado por b^a , onde a é o número de fatores e b é o número de níveis escolhidos.

Um tipo particular de planejamento experimental, o planejamento fatorial de dois níveis, pode ser de grande valia em investigações preliminares quando, por exemplo, o intuito é determinar a influencia ou não de determinados fatores sobre a variável resposta. Nesse tipo de planejamento, cada um dos fatores deve adquirir dois níveis – superior e inferior. Desta forma, o objetivo de empregar a metodologia do planejamento fatorial de experimentos é determinar as condições ótimas de processamento.[81]

3.4.2 -Modelagem de misturas

O modelamento de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida segundo um planejamento experimental específico, conhecido como planejamento estatístico de misturas. Essa denominação é utilizada para diferenciá-lo do planejamento fatorial de experimentos, empregado no modelamento de variáveis de processo. O planejamento estatístico de misturas empregado irá depender da complexidade do modelo matemático que se deseja ajustar e do número de componentes da mistura. Esse planejamento envolve a execução de um número exato de experimentos, necessários para ajuste do modelo matemático selecionado e que permita determinar os parâmetros com o mínimo de erro.[82]

Experimentos com misturas são empregados em várias áreas, como no desenvolvimento de novos produtos. Nestes experimentos, dois ou mais componentes (ingredientes) são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são determinadas. As respostas dependem das proporções dos componentes presentes na mistura.

Em experimentos com misturas não é possível variar a concentração de um componente, enquanto se mantêm todos os demais constantes. Assim que a proporção de um componente é alterada, isto ocorre também com a dos outros componentes, uma vez que a soma das frações mássicas de todos os componentes é sempre 1,0.(equação 8) [80]

No modelamento de misturas, o produto resultante tem características que estão diretamente relacionadas à natureza e às proporções dos ingredientes, não dependendo da quantidade total da mistura. Sendo; assim a soma das proporções dos diversos componentes é

sempre 100%. Desta forma, em uma mistura de q componentes e definindo-se x_i como a proporção do i -ésimo componente pode-se escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1,0 \quad (8)$$

O espaço experimental, denominado “simplex”, terá dimensão de uma unidade a menos do que o número de componentes (q) usado na formulação, ou seja, igual a ($q-1$). Esta restrição é consequência da interdependência dos componentes da mistura (Equação 8) portanto, para misturas de três componentes, ($q = 3$), o simplex é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal contido em um cubo , onde a soma das proporções x_1 , x_2 e x_3 em qualquer ponto do triângulo também é igual a 1 (Figura 3.14).

Os pontos situados sobre os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros, e os situados sobre os lados, correspondem às misturas binárias. Os pontos contidos no interior do triângulo correspondem às possíveis misturas ternárias. As respostas provenientes das propriedades das misturas podem ser representadas por uma superfície acima do triângulo, que é mais facilmente analisada, fazendo-se sua projeção no plano e mostrando-se as linhas de contorno.

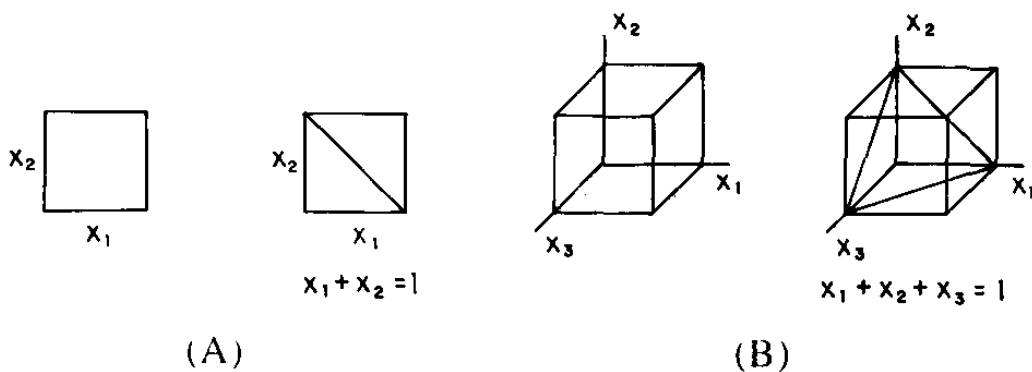


Figura 3.14 Representação do espaço experimental, “simplex”, para variáveis independentes e misturas : (A) duas variáveis , (B) três variáveis .

Em um experimento do tipo mistura, as proporções de cada elemento estão restritas por uma fronteira. Combinando-se estas fronteiras cria-se o que se denomina “Região Simplex”. Nestes experimentos, não é admissível que um ponto experimental ultrapassasse a região Simplex. Os tipos principais de “Designs Padrões para Misturas” são: “Simplex-lattice”, “Simplex-Centroid”, “Simplex com pontos axiais” e “Simplex com extreme-vertices”. No projeto “Simplex-Lattice”, os pontos são distribuídos uniformemente por to da a região compreendida pelo Simplex. Para pesquisar o comportamento das misturas no interior

da região simplex, o projeto precisa ser incrementado com “pontos interiores”. O “Simplex-centroid”, diferentemente do “Simplex-lattice”, inclui observações para as misturas nas quais os componentes sempre aparecem em iguais proporções. O Simplex com pontos axiais contém pontos das misturas dos q componentes dentro da região Simplex e são recomendados quando se deseja explorar a superfície de resposta através das misturas. O “Simplex com extreme vértices” é utilizado quando existem restrições às proporções dos componentes das misturas.

A base do modelamento de experimentos do tipo “Mistura” é a regressão múltipla. Um modelo de primeira ordem é descrito da seguinte forma:

$$E(y) = b_0 + \sum b_i b_i$$

Os modelos de ajuste possíveis para o “Simplex- Centróide” e o “Simplex-Lattice” são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Tipos de ajustes

Tipo de Simplex		Modelo de ajuste possível	
		Simplex	Incrementado
Centróide		Cúbico especial	Ajuste parcial em cúbico completo
Lattice	Grau 1	Linear	Quadrático parcial
	Grau 2	Quadrático	Cúbico especial parcial
	Grau 3	Cúbico completo	Cúbico completo

O modelo quadrático, além dos termos do modelo linear, possui termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes, e geralmente consegue reproduzir satisfatoriamente os valores da resposta nos vértices e nas arestas do triângulo de concentrações que representam respectivamente os componentes puros e suas misturas binárias. Os efeitos não lineares, envolvendo a presença simultânea de três componentes, são importantes para descrever a resposta (propriedade) de determinadas composições de misturas ternárias representadas pelos pontos no interior do triângulo. [80]

Como mencionado acima, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. Por este motivo, delineamentos experimentais convencionais não podem ser aplicados, pois nestes, as variáveis são independentes umas das outras.

O modelo mais simples é o modelo linear ou aditivo, que procura explicar o comportamento de uma propriedade apenas com os resultados obtidos com a utilização de cada componente individualmente, isto é, prever o comportamento de qualquer mistura sem efetuar nenhuma mistura. Numa mistura de três componentes, pode-se ter além deste,

modelos quadráticos que consideram o efeito da interação de dois componentes e modelos cúbicos que consideram o efeito da interação dos três componentes.[83]

Os modelos utilizados são expressos nas equações derivadas 8, 9 e 10 respectivamente.

$$Y_i = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 \quad (8)$$

$$Y_i = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (9)$$

$$Y_i = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + b_{123} X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (10)$$

Onde: Y_i = variável de resposta; b_i = coeficientes das proporções ; X_i = proporção de cada componente na mistura.

Os resultados obtidos (determinação das propriedades) são usados para calcular (iterativamente, até serem obtidos modelos estatisticamente significativos) os coeficientes das equações de regressão que relacionam as variáveis de resposta com as proporções dos componentes da mistura, escolhendo-se as equações que satisfazem um nível de significância de 5%.

A avaliação da eficiência do modelo é efetuada através de métodos estatísticos. A probabilidade de significância,- valor p é a primeira análise a ser efetuada para verificar a eficiência de um modelo. Em geral considera-se que um valor de p menor ou igual a 0,05 indica que o modelo selecionado é apropriado. Se mais de um modelo apresentar um valor de p satisfatório é recomendável a utilização de duas outras estatísticas: obtenção do coeficiente de determinação, R^2 . e o VIF.[83]

A análise de variância (ANOVA) possibilita a obtenção do coeficiente de determinação, R^2 . Este coeficiente é utilizado para julgar a adequação de um modelo de regressão. O parâmetro R^2 descreve a quantidade de variação nas respostas observadas que é explicada pelo modelo. A estatística R^2 deve ser usada com cuidado, porque é sempre possível obter um aumento de R^2 adicionando termos ao modelo, o que não necessariamente melhora a informação na resposta. [83]

Outra estatística que deve ser analisada é o VIF. O VIF é uma importante medida da extensão da presença da multicolinearidade. Multicolinearidade está presente em situações onde há forte correlação entre os regressores. Quanto maior for o valor do VIF maior será a multicolinearidade. Em geral, valores de VIF menores que 5 são desejáveis.[83]

Na escolha de modelos com valores similares do parâmetro p deve-se escolher o que apresenta o maior valor de R^2 . desde que este apresente valores de VIF satisfatórios.

É importante analisar os gráficos e tabelas obtidas com a finalidade de decidir qual modelo melhor se ajusta ao problema. A forma como são expressos os resultados facilita a análise. O gráfico de contorno, onde a superfície de resposta é vista em um plano bidimensional,

mostra todos os pontos, que possuem a mesma resposta, conectados pela mesma linha de contorno. Este tipo de gráfico é muito útil para se estabelecer valores desejáveis para as respostas e as proporções dos elementos na mistura. Já o gráfico de superfície, que é o gráfico representativo da superfície de resposta propriamente dita, mostra o experimento em um plano tridimensional e dá uma visão melhor dos valores ótimos desejáveis para a variável dependente. Nesta dissertação, utilizou-se o planejamento de experimentos para a modelagem das misturas produzidas. O software utilizado foi o Minitab 15.

4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. - Determinação das condições de processamento

Utilizando o planejamento fatorial 2^2 , pode se determinar tanto o efeito de um fator sobre uma dada variável de resposta, como também se há efeito de interação entre os fatores.

Nesta dissertação, os efeitos da velocidade de rotação dos parafusos e o perfil de temperatura no índice de fluidez do PHB foram avaliados através de planejamento fatorial 2^2 . Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da determinação do MFI nas condições experimentais analisadas.

Tabela 4.1 - Planejamento fatorial 2^2 .

Ensaio	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	MFI (g/10min)
1	80/150/150/150	150	51,4
2	80/155/160/160	150	87,3
3	80/150/150/150	50	29,1
4	80/155/160/160	50	112,4

O efeito principal da temperatura, por definição, é a média dos efeitos da temperatura nos dois níveis de rotação (Equação 11)

$$T = (1/2) (x_2 - x_1) + (x_4 - x_3) \quad (11)$$

Onde: x_1 = valor da variável de resposta (MFI) correspondente ao ensaio 1

x_2 = valor da variável de resposta (MFI) correspondente ao ensaio 2

x_3 = valor da variável de resposta (MFI) correspondente ao ensaio 3

x_4 = valor da variável de resposta (MFI) correspondente ao ensaio 4

O valor principal obtido foi ($T = 59,15$). Este valor mostra que o MFI aumenta de 59,15 g/10 min em média quando a temperatura passa do nível inferior 80/150/150/150°C para o superior 80/155/160/160/160°C, isso se deve ao efeito da temperatura que provoca a degradação do material processado em temperatura mais altas.

O efeito principal da rotação é determinado segundo a Equação 12.

$$R = (1/2) (x_4 + x_3) - (x_1 + x_2) \quad (12)$$

O resultado ($R = -1,4$) demonstra que a rotação exerce um efeito menos significativo na variação do MFI do que a temperatura, e este fato foi comprovado através da determinação do MFI do PHB extrusado em diversas condições. O MFI do PHB e do PEBD processado nas diversas condições é apresentado na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – MFI em diversas condições experimentais

Temperatura (°C)	Rotação (RPM)	MFI (g/10min)
PHB 80/155/160/170	150	262,8
PHB 80/155/160/160	150	87,3
PHB 80/155/160/160	100	54,4
PHB 80/150/150/150	100	28,3
PHB 80/140/140/140	100	23,1
PEBD 80/140/140/140	100	2,1
PHB 80/150/150/150	50	29,1
PHB 80/150/150/150	150	51,4
PHB 80/155/160/160	50	112,4

Há um efeito de interação entre as variáveis igual a -23,70 g/10 min, o que mostra que os efeitos da temperatura e da rotação não devem ser interpretados de forma isolada. A medida que a temperatura aumenta, a utilização de velocidades de rotação mais baixas tende a causar a degradação do polímero, possivelmente devido ao aumento do tempo de residência do material dentro da extrusora. Analisando a Tabela 4.2 pode-se observar que pequenas variações na temperatura de processamento causa uma grande modificação no MFI, isso se deve a pequena janela de processabilidade do PHB.

O valor de MFI do PHB fornecido pelo fabricante do PHB é igual a 16 g/10 min, e o obtido antes do processamento foi de 18,6 g/10min, com um perfil de temperatura da zona de alimentação até a zona de dosagem da extrusora igual a 80/140/140/140/140 °C e velocidade de rotação dos parafusos igual a 100rpm. Nestas condições, o valor de MFI do PEBD encontrado, depois do processamento foi de 2,1 g/10 min demonstrou que o PEBD não sofreu reações de degradação ou de reticulação. Observando na Tabela 4.2 o MFI do PHB nas condições acima citadas mostra um valor de 23,1 g/min indicando que não houve uma grande degradação. O índice de fluidez um parâmetro que avalia as condições de processo, portanto o perfil de temperatura da zona de alimentação até a zona de dosagem da extrusora igual a 90/140/140/140/140 °C e velocidade de rotação dos parafusos igual a 100rpm foi escolhido para processar as demais misturas.

4.2 Determinação do índice de fluidez dos polímeros puros (PHB ePEBD) e das misturas PEBD/PHB/TM

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios do índice de fluidez dos polímeros puros e das misturas PEBD/PHB/TM efetuadas em várias composições.

Tabela 4.3 – Determinação do índice de fluidez (MFI) dos polímeros puros e das misturas PEBD/PHB/TM

Composição (%)	MFI	Estimativa do Desvio-Padrão
PHB (100)	23	2
PEBD (100)	2,1	0,2
PEBD/PHB (90/10)	2,4	0,2
PEBD/PHB (80/20)	3,6	0,3
PEBD/PHB (70/30)	4,4	0,3
PEBD/TM (90/10)	2,2	0,2
PEBD/TM (80/20)	1,9	0,2
PEBD/TM (70/30)	1,5	0,1
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	3,8	0,3
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	3,4	0,3

O PEBD utilizado é um grade adequado na obtenção de filmes para a indústria de embalagens. As misturas binárias (PEBD/PHB) apresentaram valores de índice de fluidez próximos aos apresentados pelo PEBD, e estes valores do MFI aumentaram à medida que o teor de PHB na mistura era aumentado. As misturas binárias PEBD/TM apresentaram valores de índice de fluidez mais baixos do que os apresentados pelo PEBD e estes valores diminuíram à medida que o teor de torta de mamona na mistura é aumentado. Este resultado pode ser atribuído à maior viscosidade da torta de mamona. As misturas ternárias apresentaram valores de índice de fluidez mais altos do que os do PEBD. A mistura ternária com teor de TM mais elevado apresentou índice de fluidez mais elevado, como esperado. Os resultados apresentados na Tabela 4.3 sugerem que não houve degradação da matriz durante o processamento dos materiais, pois os valores do MFI obtidos se encontra próximo o da matriz para concentrações maiores de PEBD mostrando uma adequada processabilidade.

4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Nesse estudo, em virtude de problemas operacionais, só foi possível obter o termograma correspondente a análise do PHB puro. Este termograma é apresentado na Figura 4.1.

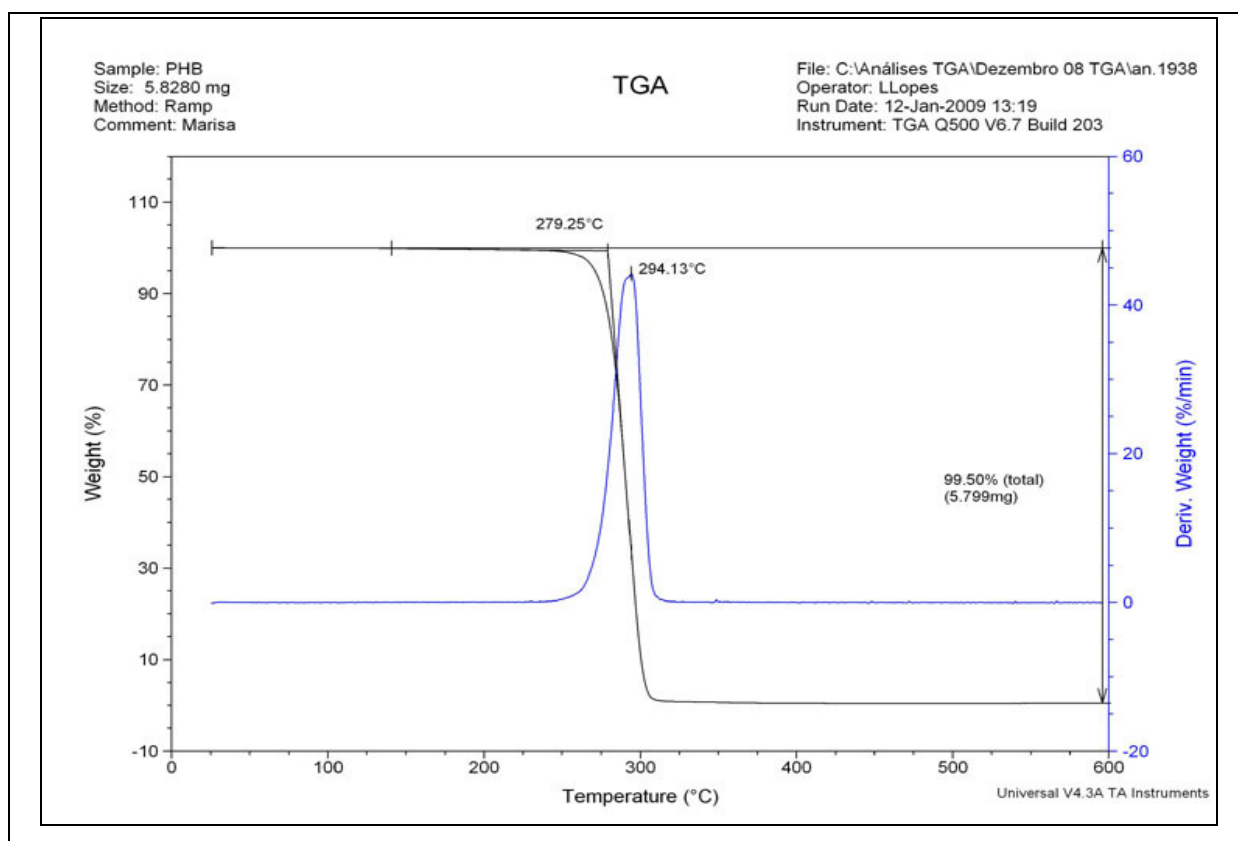


Figura 4.1 - Curva de TG de decomposição térmica do PHB.

Na curva obtida, observou-se que o PHB foi quase totalmente decomposto entre 279 e 325 °C. Através da curva de DTG verificou-se que a temperatura na qual ocorreu a maior velocidade de degradação do PHB foi aproximadamente igual a 294°C. curva de DTG não apresentou picos antes do pico de degradação do PHB mostrando que a amostra é pura.[84]

4.4. - Ensaios Mecânicos

Os resultados da determinação dos ensaios mecânicos em tração, flexão e de resistência ao impacto são apresentados a seguir.

4.4.1 Tração

Os resultados dos ensaios mecânicos em tração das amostras das misturas de PEBD/PHB/TM processados em extrusora dupla rosca em diferentes composições são apresentados abaixo:

4.4.1.1 Módulo de Young

Os valores de Módulo de Young obtidos para os materiais processados são apresentados na Tabela 4.4

Tabela 4.4 - Valores do Módulo de Young das formulações de misturas de PEBD/PHB/Torta de mamona

Composição (%)	Módulo de Young (MPa)	Estimativa do Desvio-Padrão
PHB (100)	1030	73
PEBD (100)	94	4
PEBD/PHB (90/10)	100	4
PEBD/PHB (80/20)	127	7
PEBD/PHB (70/30)	240	14
PEBD/TM (90/10)	119	9
PEBD/TM (80/20)	136	6
PEBD/TM (70/30)	149	9
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	85	10
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	144	9
PEBD/PHB/TM (70/10/20)	118	8

O PHB é considerado um material quebradiço devido aos seguintes fatores:

(1) cristalização secundária da fase amorfa durante o tempo de estocagem a temperatura ambiente, levando a um rápido decréscimo do alongamento na ruptura. Como resultado, a densidade, cristalinidade, tensão e módulo aumentam, enquanto o material torna-se duro e quebradiço com baixo alongamento na ruptura (2) a temperatura de transição vítrea (T_g), próxima a temperatura ambiente (3) baixa densidade de nucleação, que gera esferulitos grandes exibindo fissuras entre os esferulitos. [85]

O polietileno de baixa densidade é um material flexível que apresenta módulo de elasticidade na faixa de. 102-240 MPa, alongamento máximo na faixa de 100-800% e. tensão na ruptura ($\sigma = 12,5$ MPa).

Os valores de Módulo de Young mostram que o PHB ($E = 1030$ MPa) apresenta uma rigidez muito maior à deformação na região elástica do que o PEBD ($E = 94$ MPa), como mostra a Tabela 4.4. Sendo assim, a adição de teores crescentes de PHB à matriz de PEBD causa um aumento dos valores de módulo de elasticidade das composições poliméricas. O PHB é um polímero altamente cristalino apresentando um Módulo de Young bastante elevado. Portanto, a medida que o teor de PHB na mistura aumenta ,é esperado que o Módulo de Young da mistura aumente,[86][87].

O gráfico 4.1 apresenta o efeito da adição de PHB no Módulo de Young. Pode ser visualizado que a adição do PHB causa um aumento no módulo da poliolefina, que se torna mais pronunciado com o aumento do teor de PHB.

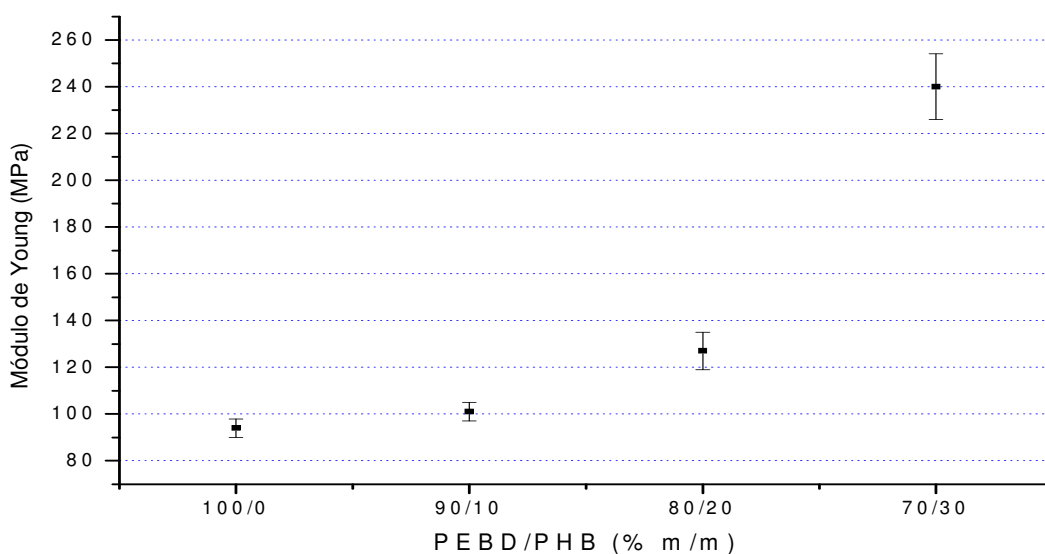


Gráfico 4.1- valores do modulo de Young para as mistura de PEBD/PHB.

A torta de mamona apresenta cerca de 50% de fibras em sua composição. Estudo de compósitos de PEBD com torta de mamona demonstrou que esta carga atua como elemento de reforço para o polímero levando à obtenção de valores mais altos de Módulo de Young e das propriedades em flexão.[5] As propriedades de impacto e a resistência à tração, entretanto, sofreram deterioração. De uma forma geral, as características de um compósito com fibras naturais dependem da intensidade com que a carga aplicada ao material é

transmitida através da matriz para a fase fibra. Portanto, o sinergismo matriz-fibra é muito importante para a obtenção de boas propriedades de desempenho.

Os dados obtidos nesse estudo mostram que a adição da torta de mamona ao PEBD causa um aumento do módulo elástico do polímero. O efeito da incorporação da torta de mamona ao PEBD pode ser visualizado no gráfico 4.2.

As fibras lignocelulósicas, de uma forma geral, causam um aumento da rigidez de matrizes termoplásticas, entretanto, o material deve ser processado abaixo da temperatura de degradação das fibras, situada geralmente entre 200 e 220 °C. [88]

Freitas [89] e autores verificaram que a casca de mamona pode ser utilizada para confecção de painéis que requeiram maior estabilidade dimensional e resistência mecânica. Ao acrescentar a torta de mamona houve um aumento do módulo de Young em relação ao polietileno puro e, conseqüentemente, uma diminuição do alongamento na ruptura do material. Estes resultados demonstram que o material ficou mais rígido e se tornou mais quebradiço.

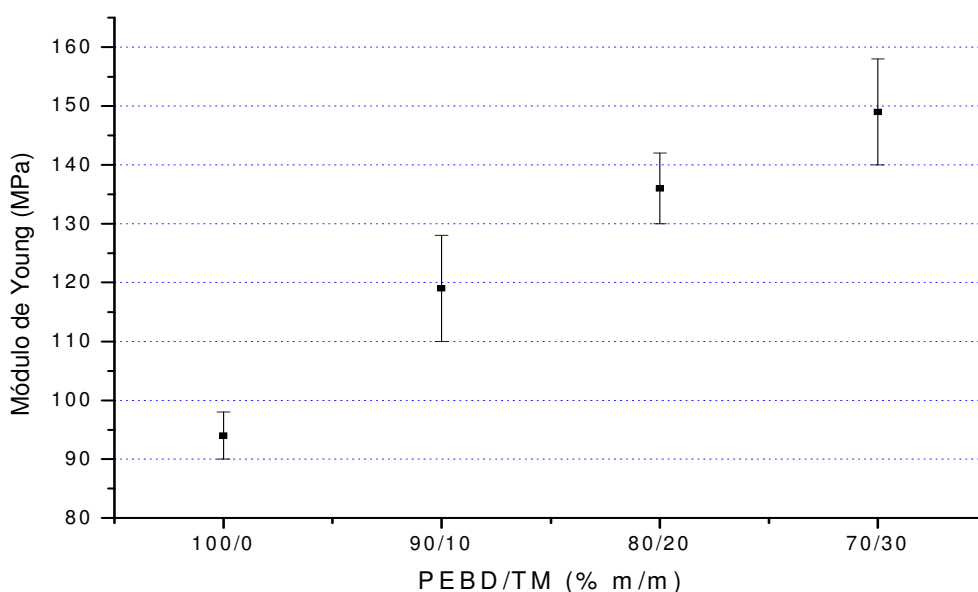


Gráfico 4.2- valores do modulo de Young para as mistura binárias de PEBD/TM.

A substituição parcial do PHB por torta de mamona nas misturas ternárias, entretanto, causou uma queda nos valores do Módulo de Young. O módulo da torta de mamona não foi determinado assim como não foi avaliado o efeito da adição da torta de

mamona nas propriedades do PHB, o que não possibilita uma análise mais profunda dos resultados obtidos.

Com a utilização do software Minitab foi possível obter as superfícies de resposta (Figura 4.2) derivadas do planejamento estatístico efetuado para avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre o Módulo de Young.

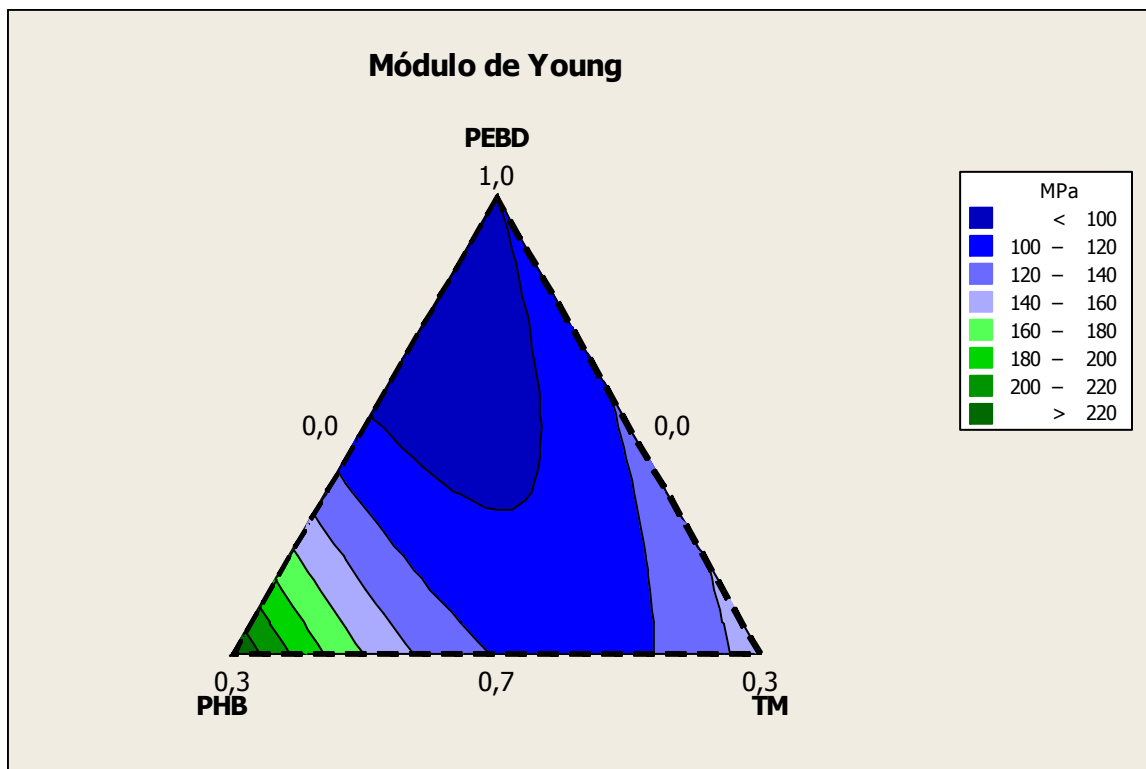


Figura 4.2 – Ilustração da superfície de resposta para o módulo de Young - visão bidimensional - do modelo quadrático (Minitab - opção pseudo componentes).

Pode ser verificado que valores mais altos de Módulo de Elasticidade são obtidos quando o PEBD é reforçado com o PHB. A torta de mamona, entretanto, pode ser utilizada nas composições ternárias para reduzir o custo, embora esta medida possa ocasionar uma queda “pequena” do módulo ou como elemento de reforço do PEBD.

Agnelli e colaboradores (análise térmica da mistura PHB/PCL) verificaram que a adição de carga lignocelulósica, farinha de madeira, as misturas de PHB/PCL causou um aumento no módulo de elasticidade, mas causou à redução da resistência à ruptura e da deformação da ruptura. Esta redução das propriedades quando da adição da farinha de madeira é segundo os autores da falta de interação da matriz (PHB / PCL) com a carga o que corrobora com os observados nesta dissertação. [90]. A fraca adesão interfacial entre a matriz

(PEBD/PHB) e a torta de mamona e a dispersão não satisfatória da carga na matriz (PEBD/PHB) pode ser responsável pela perda de propriedades mecânicas.

O fator-p para o modelo quadrático utilizado (Tabela ANOVA, ANEXO D), entretanto, apresentou valor igual a 0,006 , o que indica que esse modelo é um bom modelo de regressão para esta situação. Ambos os modelos quadrático e linear apresentaram valor de p menor que 0,05. O valor de R^2 para o modelo linear foi igual a 33,25 e para o modelo quadrático foi igual a 93,10 , o que indica que o modelo quadrático é o modelo de regressão mais adequado para o problema. Todos os valores de VIF obtidos são menores que 5 , mostrando que a presença da multicolinearidade não é severa. Sendo assim, o módulo de Young (E) pode ser expresso por meio da seguinte equação:

$$E = 99,4[\text{PEBD}] + 2613,5[\text{PHB}] + 326,4[\text{TM}] - 2928,3[\text{PEBD}][\text{PHB}] - 75,2[\text{PEBD}][\text{TM}] - 3394[\text{PHB}][\text{TM}] \quad (13)$$

Através da equação 13 pode se verificar que a contribuição do PHB para o aumento do módulo de Young é maior do que a contribuição da torta de mamona, uma vez que o coeficiente para a proporção de PHB (2613,5) é muito maior que o coeficiente para a torta de mamona, embora ambos os componente isoladamente contribuam para este aumento. Apesar do coeficiente para a proporção $[\text{PEBD}][\text{PHB}]$ ser negativo e alto (-2928,3) pode se verificar que o aumento da concentração de PHB na mistura binária PEBD-PHB tende a promover o aumento do módulo da mistura. Este mesmo raciocínio aplicado as misturas binárias de PEBD e torta de mamona demonstra que a adição de TM causa também um aumento no módulo de elasticidade das misturas. Como os coeficientes para todos termos envolvendo as proporções de dois dos componentes da mistura são negativos $[\text{PEBD}][\text{PHB}]$ pode se dizer que os componentes PEBD e PHB, PEBD e TM e PHB e TM interagem de forma antagônica tendendo a causar uma diminuição do módulo de elasticidade.

4.4.1.2. - Resistência à tração

Os valores de resistência à tração dos polímeros PEBD e PHB e das misturas PEBD/PHB/TM são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores da Resistência máxima à tração (tensão máxima) para as diversas composições.

Composição (%)	Tensão máxima (MPa)	Desvio-padrão
PHB(100)	25,4	1,4
PEBD (100)	12,2	0,3
PEBD/PHB (90/10)	10,0	0,2
PEBD/PHB (80/20)	8,9	0,4
PEBD/PHB (70/30)	8,9	0,3
PEBD/TM (90/10)	10,4	0,2
PEBD/TM (80/20)	8,9	0,1
PEBD/TM (70/30)	7,6	0,1
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	8,3	0,4
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	6,6	0,3
PEBD/PHB/TM (70/10/20)	7,2	0,2

A análise da Tabela 4.5 mostra que o PHB apresenta resistência a tração superior a apresentada pelo PEBD. Pode ser verificado que a adição de PHB ao PEBD causa uma redução da resistência à tração deste polímero. Resultados similares foram obtidos por Silva e colaboradores [86]. Com o acréscimo de PHB, uma fase rígida, um aumento da resistência à tração, seria esperado, o que não ocorreu. Silva interpretou este fato, sugerindo que a mistura PEBD/PHB era imiscível, assim o aumento do teor de PHB na mistura, causa um aumento da concentração das tensões interfaciais e consequentemente uma maior nucleação de trincas. Efeitos como a dispersão insatisfatória da carga e a formação de aglomerados podem também ter contribuído para a diminuição da resistência do material.[92]

Neste trabalho, não se observou uma redução significativa da resistência do material com o aumento do teor de PHB. A incorporação de 10% de PHB ao PEBD causou uma redução na resistência do material que se manteve aproximadamente constante com a adição de teores mais elevados de PHB

A adição de TM ao PEBD causou também uma redução da resistência mecânica da poliolefina. A substituição do PHB pela torta de mamona parece não alterar significativamente a resistência à tração do material em concentrações baixas de PHB e TM, em concentrações maiores de PHB e TM pode-se observar uma redução da resistência.

A superfície de resposta derivada do planejamento estatístico efetuado para avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre a resistência mecânica do polímero puro e dos materiais é apresentada na Figura 4.3.

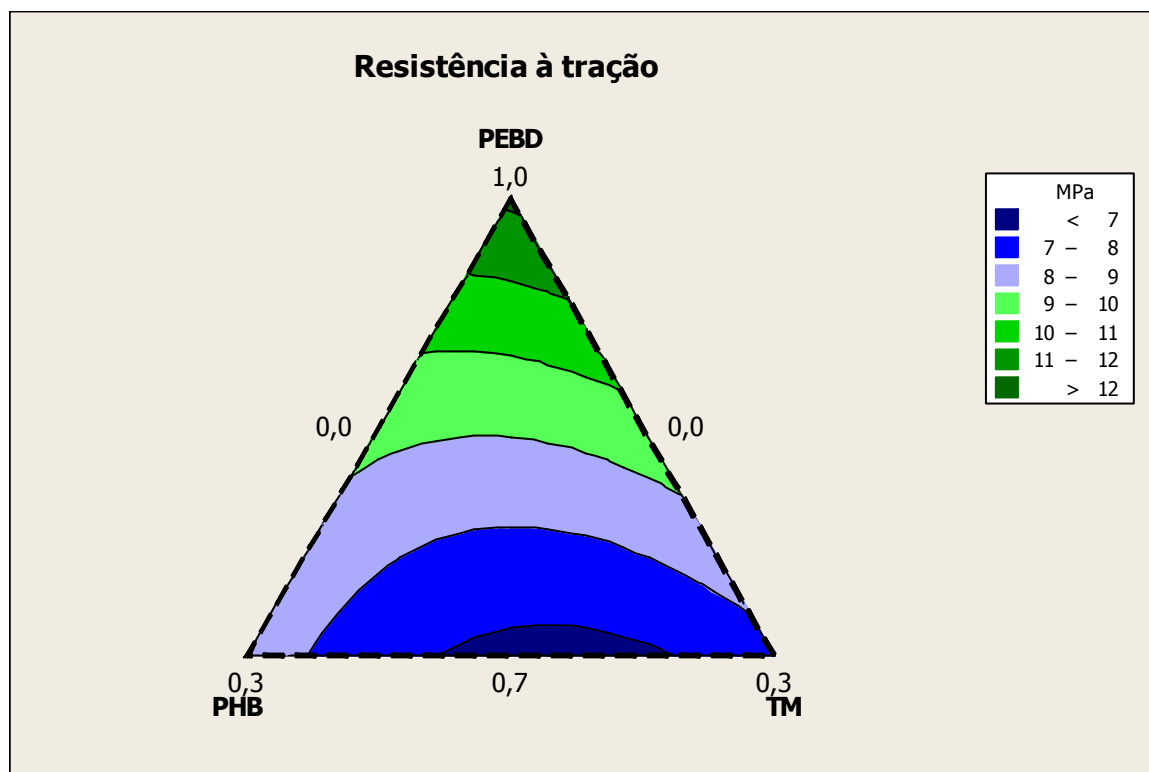


Figura 4.3 – Ilustração da superfície de resposta para a resistência à tração - visão bidimensional - do modelo quadrático (Minitab- opção pseudo componentes).

Pode-se observar que tanto a adição da torta de mamona como do PHB causaram perda da resistência mecânica do PEBD. A adição de compatibilizantes no caso da mistura PHB/PEBD ou o tratamento da torta de mamona através de processos de acetilação pode contribuir para aumentar a resistência à tração dos materiais.[92]

O modelo quadrático foi o que representou melhor a relação entre a resistência à tração e a composição das misturas. O valor do parâmetro p obtido foi igual a 0,045 que é menor que 0,05. O coeficiente de ajuste (R^2) obtido foi igual a 95,3% e os valores de VIF se situaram em torno de 2, ou seja, foram menores que 5 (anexo D). Com base nos coeficientes obtidos, a relação entre a resistência à tração σ e o teor dos componentes da mistura é apresentada na equação 14:

$$\sigma = 12,2[\text{PEBD}] + 36,0[\text{PHB}] + 6,9 \text{ TM} - 50,6[\text{PEBD}][\text{PHB}] - 13,8[\text{PEBD}][\text{TM}] - 65,1[\text{PHB}][\text{TM}] \quad (14)$$

A análise da equação 14 permite verificar que a resistência à tração diminui com o aumento do teor de TM. Pode ser verificado na equação que o coeficiente para a proporção de TM tem um valor menor que os coeficientes derivados para PEBD, mostrando que a TM não promove melhoria desta propriedade. Além disso, pode ser observado que os coeficientes para as proporções [PHB][TM] e [PEDB][TM] são mais elevados do que o correspondente a proporção TM e negativos. O mesmo fato pode ser observado quando é aumentado o teor de PHB na mistura, onde há redução da propriedade devido aos valores dos coeficientes das proporções [PEDB][PHB] e das proporções [PHB][TM]

4.4.1.3 Alongamento na ruptura

Os dados de alongamento na ruptura do PEBD, do PHB e de suas misturas são apresentados na tabela 4.6

Tabela 4.6 - Alongamento na ruptura do PEBD, do PHB e de suas misturas

Composição (%)	Alongamento(%)	Desvio-padrão
PHB (100)	3,07	0,29
PEBD (100)	106,36	6,88
PEBD/PHB (90/10)	144,30	19,80
PEBD/PHB (80/20)	81,73	7,24
PEBD/PHB (70/30)	21,72	5,7
PEBD/TM (90/10)	78,08	5,74
PEBD/TM (80/20)	50,89	2,87
PEBD/TM (70/30)	39,48	3,72
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	80,47	6,84
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	26,07	4,34
PEBD/PHB/TM (70/10/20)	45,95	5,23

A inspeção da Tabela 4.6 mostra que o alongamento na ruptura do PEBD é muito maior do que o do PHB. A adição de 10% de PHB causou um aumento do alongamento na ruptura do polietileno e relação ao PEBD puro, ou seja, tornando-o mais tenaz e flexível. Esta composição deverá ser analisada com maior profundidade de forma, que este resultado possa ser explicado. Adição de teores crescentes de PHB causou a redução do alongamento na ruptura. No estudo efetuado por Silva e colaboradores, os valores de alongamento na ruptura do PEBD diminuíram com a adição de PHB, como esperado.

A adição da torta de mamona causou um decréscimo do alongamento na ruptura do PEBD menor do que o provocado pela adição do PHB, principalmente em teores mais baixos.

A superfície de resposta derivada do planejamento estatístico efetuado para avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre o alongamento na ruptura do polímero puro e dos materiais são apresentadas na Figura 4.4.

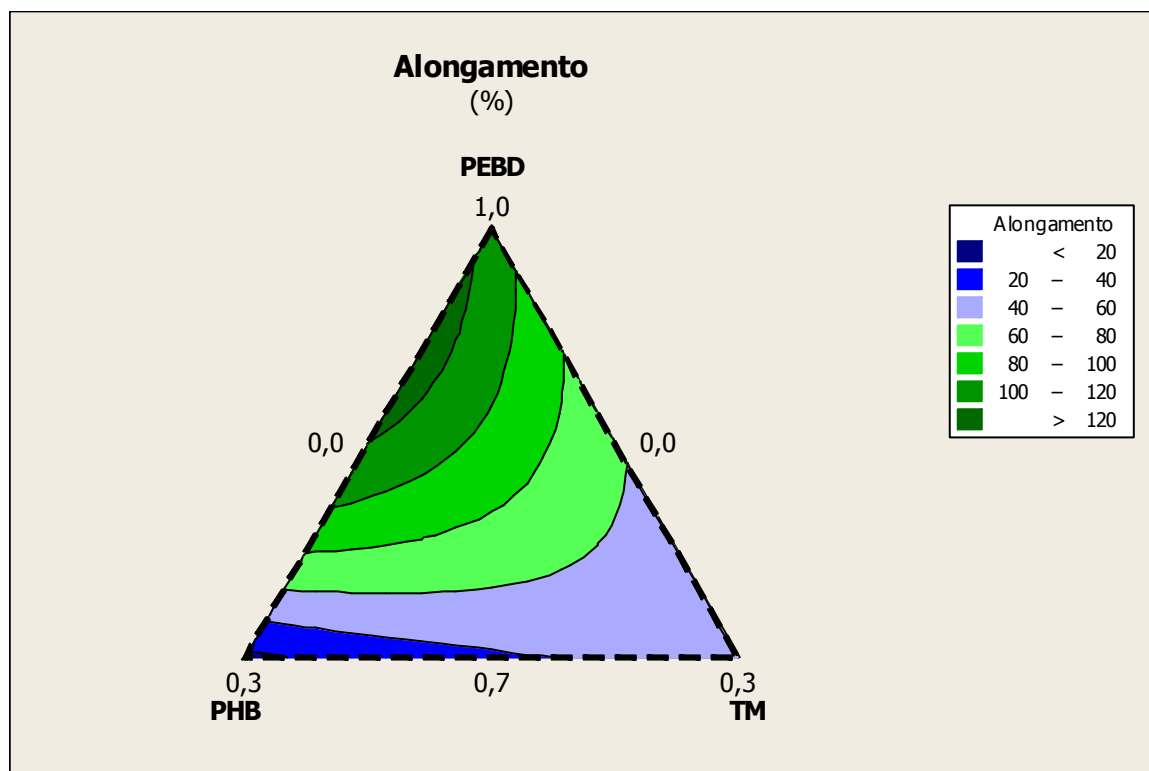


Figura 4.4 – Ilustração da superfície de resposta alongamento na ruptura - visão bidimensional do modelo quadrático (Minitab- opção pseudo componentes).

O modelo quadrático foi o que representou melhor a relação entre o alongamento na ruptura e a composição das misturas. O valor do parâmetro p obtido foi igual a 0,041 que é menor que 0,05. O coeficiente de ajuste (R^2) obtido foi igual a 89,67% e os valores de VIF se situaram em torno de 2, ou seja, foram menores que 5. Com base nos coeficientes obtidos, a relação entre o alongamento (ϵ) e o teor dos componentes da mistura é apresentada pela equação 15 :

$$\epsilon = 111,8 [\text{PEBD}] - 1965,1 [\text{PHB}] + 274,0 [\text{TM}] + 2504,4 [\text{PEDB}] [\text{PHB}] - 570,8 [\text{PEDB}] [\text{TM}] - 433,9 [\text{PHB}] [\text{TM}] \quad (15)$$

Através da análise da Equação 15 pode se verificar que a adição do PHB ao PEBD promove uma redução no alongamento deste polímero, uma vez que o coeficiente é - 1965,1 entretanto coeficiente relativo as proporções [PEDB] [PHB] apresente valor positivo (+ 2504,4).

4.4.2 Resistência à flexão

A Tabela 4.7 apresenta os resultados dos módulos de elasticidade e da tensão máxima de flexão para o polietileno (PEBD) puro e os compósitos PEBD/PHB/Torta de Mamona.

Tabela 4.7 –Propriedades em flexão do polietileno (PEBD) puro e dos compósitos PEBD/PHB/Torta de Mamona.

Composição (%)	Módulo de flexão MPa	Desvio- padrão	Tensão Máxima σ_f (MPa)	Desvio - padrão
PEBD (100)	143,6	11,7	9,04	0,37
PEBD/PHB (90/10)	203,3	10,8	10,56	0,42
PEBD/PHB (80/20)	278,0	20,2	11,77	0,46
PEBD/PHB (70/30)	560,0	48, 1	14,27	1,02
PEBD/TM (90//10)	188,8	8,5	10,46	0,25
PEBD/TM (80/20)	270,7	4,7	11,30	0,19
PEBD/TM (70//30)	339,5	6,4	11,00	0,16
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	173,7	21,32	9,32	0,50
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	375,0	18,2	11,95	0,33
PEBD/PHB/TM (70/10/20)	381,6	37,0	11,70	0,47

A análise da Tabela 4.7 mostra que a resistência à flexão do PEBD aumentou à medida que o teor de PHB na mistura binária (PEBD/PHB) foi aumentado. Este fato se deve provavelmente a maior resistência à flexão apresentada pelo PHB. A adição de torta de mamona ao PEBD também causou um aumento moderado da resistência à flexão do PEBD, aumento este menor do que o observado com a adição de PHB. Stork e colaboradores também verificaram que a adição da torta de mamona ao PEBD propicia a obtenção de propriedades em flexão superiores.[5]

Os principais fatores associados à obtenção de materiais compósitos com propriedades de desempenho significativas são: distribuição homogênea da cargas dentro da matriz polimérica e adesão interfacial entre carga e matriz. É difícil obter uma dispersão satisfatória de cargas particuladas em matrizes termoplásticas devido à tendência que estas cargas apresentam de formar aglomerados. Este fato talvez justifique o fato de não haver um aumento significativo da resistência do material em teores mais elevados da carga. O aumento da resistência à flexão tem sido verificado em sistemas de fraca adesão tais como nos compósitos HDPE/ farinha de madeira. [89]

A inspeção da Tabela 4.7 mostra que, embora valores mais altos do que a resistência á flexão do PEBD tenham sido obtidos, a resistência à flexão das misturas ternárias foi mais baixa do que a apresentada pelas misturas binárias. A torta de mamona apresenta compostos

com características polar. A acetilação desta carga pode promover melhor adesão interfacial entre a carga e a poliolefina (apolar). A adição de torta de mamona ao sistema PEBD/PHB em que a concentração de PEBD é maior pode ter contribuído para enfraquecer mais as ligações interfaciais. Por outro lado, a dispersão da torta de mamona na “matriz” PEBD/PHB pode ter sido mais deficiente.

Com a utilização do software Minitab foi possível obter as superfícies de resposta derivadas do planejamento estatístico efetuado para avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre a resistência à flexão. Através do planejamento experimental obteve-se a superfície de resposta apresentada na Figura 4.5.

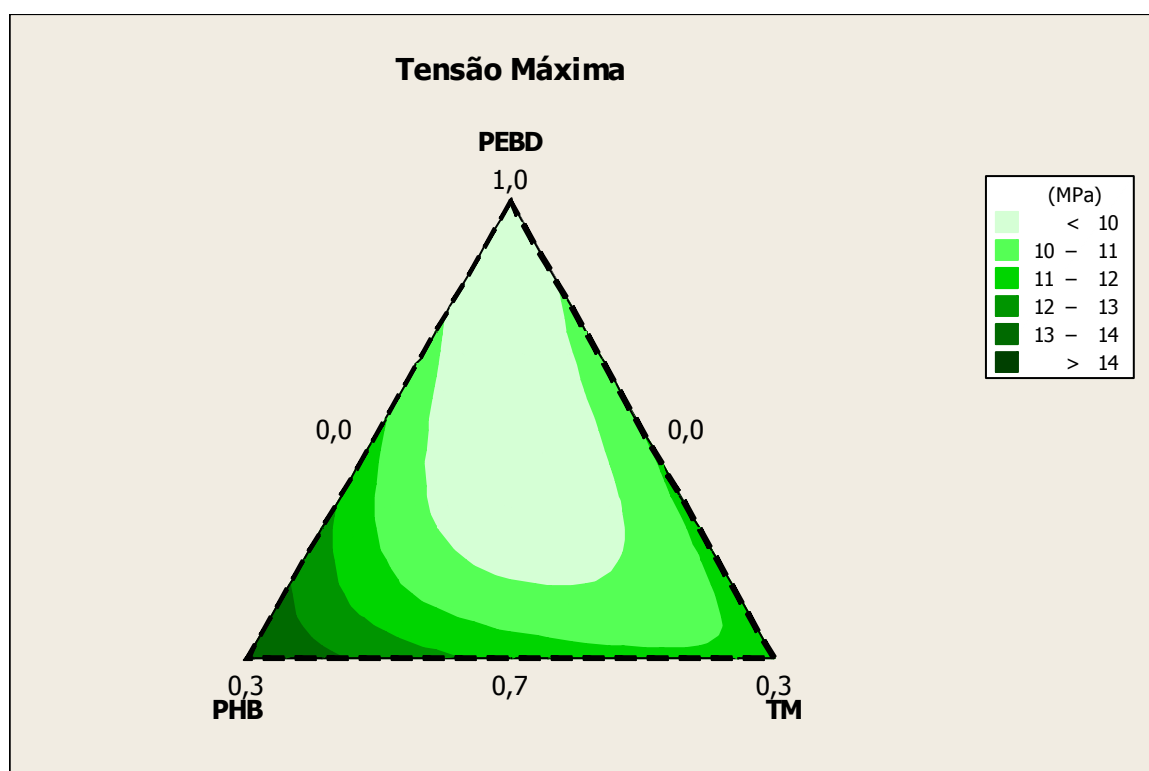


Figura 4.5 – Ilustração da superfície de resposta para a resistência à flexão - visão bidimensional - do modelo cúbico (Minitab - opção pseudocomponentes)

Os resultados mostram que há um aumento gradativo da resistência à flexão do PE com a adição do PHB e, ou da torta de mamona. Pode ser visualizado na Figura 4.5 que o PHB tem um efeito de reforço maior do que o da torta de mamona, possivelmente devido à maior tendência da torta de mamona à formação de aglomerados com uma fraca adesão interfacial. O valor mais alto de resistência à flexão do PEBD foi obtido quando o processamento do material foi efetuado com adição de 30% m/m de PHB. O modelo cúbico foi o que representou melhor a relação entre resistência à flexão e a composição das misturas.

O valor do parâmetro p obtido para o modelo quadrático foi igual a 0,129 e para o modelo cúbico foi de 0,025. Sendo assim, o modelo cúbico pareceu mais adequado para descrever o problema. O coeficiente de ajuste (R^2) obtido foi igual a 93,5 % e os valores de VIF se situaram em torno de 2, ou seja, foram menores que 5. Com base nos coeficientes obtidos, a relação entre a resistência à flexão (σ) e o teor dos componentes da mistura é expressa na equação 16:

$$\sigma = 9,1 [\text{PEBD}] + 40,2 [\text{PHB}] - 10,8 [\text{TM}] - 20,7 [\text{PEDB}] [\text{PHB}] + 38,27 [\text{PEDB}] [\text{TM}] + 1292,3 [\text{PHB}] [\text{TM}] - 1902,2 [\text{PEBD}][\text{PHB}][\text{TM}] \quad (16)$$

Através da análise da Equação 16 pode se verificar que a adição do PHB ao PEBD promove um aumento da resistência à flexão deste polímero, uma vez que o coeficiente 40,2 é maior do que o relativo a proporção de PEBD, respectivamente 9,1, além do fato do coeficiente relativo as proporções $[\text{PEDB}] [\text{PHB}]$ embora negativo, apresentar um valor relativamente baixo. A adição da torta de mamona promove o aumento da propriedade devido ao fato do coeficiente das proporções $[\text{PEDB}] [\text{TM}]$ ser positivo e maior do que o da proporção de PEBD e de TM. A interação entre os três componentes causa uma redução no módulo de flexão como pode ser inferido pelo alto valor negativo do coeficiente relativo a proporção $[\text{PEBD}][\text{PHB}][\text{TM}]$.

O comportamento do módulo de flexão em função da composição foi similar ao apresentado pela resistência à flexão. O PHB assim como a torta de mamona atua como elemento de reforço do PEBD. O PHB exerce um efeito de reforço mais acentuado. As misturas binárias apresentaram módulo de flexão mais alto do que as ternárias. A amostra PEBD/PHB com 30% de PHB apresentou o valor mais alto de módulo de flexão, respectivamente 560 MPa.

Utilização do Minitab para descrever avaliar o efeito da variação da composição das misturas sobre o Módulo de flexão mostrou que os valores de p obtidos para os modelos de regressão linear, quadrático e cúbico foram respectivamente: 0,006 , 0,11 e 0,20. O único modelo que apresentou significância do ponto de vista estatístico foi o modelo linear ($p < 0,05$). O coeficiente de ajuste, entretanto, foi $R^2 = 70,4$. Estes resultados indicam que outros modelos, como modelos de regressão não lineares devem ser testados na modelagem deste problema.

4.4.3. - Determinação da resistência ao impacto

Os valores da resistência ao impacto dos polímeros PEBD, PHB e das misturas PEBD/PHB/TM são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores da resistência ao impacto dos polímeros PEBD, PHB e das misturas PEBD/PHB/TM

Misturas	J/m	Desvio- Padrão
PEBD (100)	(não rompeu)	
PEBD/PHB (90/10)	311	21
PEBD/PHB (80/20)	187	19
PEBD/PHB (70/30)	37	4
PEBD/TM (90/10)	238	17
PEBD/TM (80/20)	134	7
PEBD/TM (70/30)	91	6
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	193	9
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	118	4
PEBD/PHB/TM (70/10/20)	132	8

A análise da Tabela 4.8 mostra que a resistência ao impacto do PEBD cai drasticamente com a incorporação de teores crescentes de PHB e da torta de mamona. Em teores mais baixos, a resistência ao impacto das misturas binárias de PEBD/PHB apresentaram resistência ao impacto superior aos apresentados pelas misturas PEBD/TM.

Como o PHB é um material muito frágil, este resultado aparentemente não é explicável. Stork[5] e colaboradores verificaram que a adição de torta de mamona ao PEBD causa uma drástica redução das propriedades de impacto. Este resultado foi atribuído à fraca adesão interfacial entre a carga e a matriz e à dispersão insatisfatória da carga na matriz. As misturas ternárias PEBD/PHB/TM (70/20/10) apresentaram resistência ao impacto superior ao das misturas binárias PEBD/PHB e PEBD/ TM. Os resultados do ensaio da resistência ao impacto podem também ser observados nas gráfico 4.3.

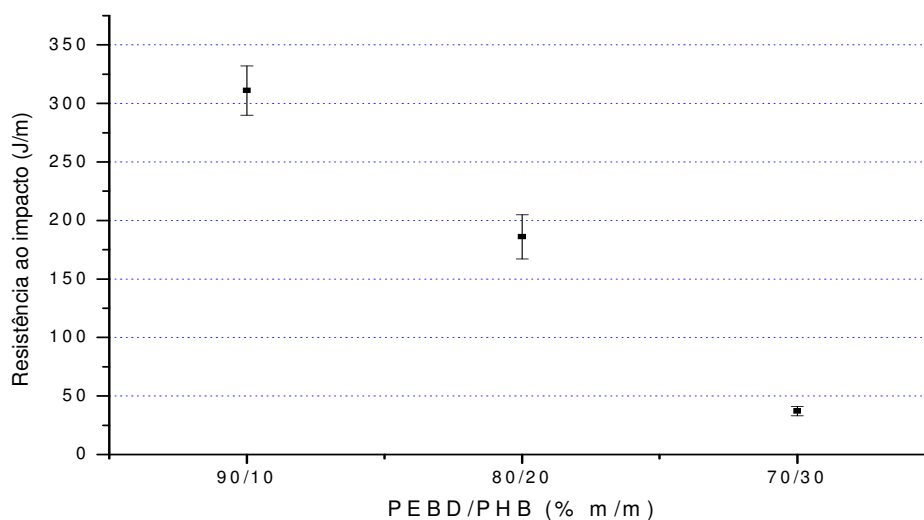


Gráfico 4.3 – Resultados do ensaio da resistência ao impacto para as misturas de PEBD/PHB.

Como não foi possível se obter a resistência ao impacto do PEBD nas condições experimentais utilizadas, a modelagem da variação da resistência ao impacto em função da composição das misturas não foi efetuada.

4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nesta seção serão discutidas as morfologias de algumas das misturas poliméricas estudadas. A caracterização morfológica foi realizada por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), nas superfícies fraturadas dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de impacto. Os ensaios no MEV foram realizados com o intuito de estudar a influencia da concentração dos componentes da mistura na morfologia final da mistura PEBD/PHB e as alterações morfológicas causadas no PEBD pela adição do PHB e da torta de Mamona na morfologia do PEBD.

A maioria dos polímeros é imiscível, entre si. Sendo assim, a mistura mecânica prevalece sobre a mistura química. Durante o processamento das misturas, os componentes poliméricos formam um sistema multifásico na mistura com vários tipos de morfologia na forma de gotas, fibras, lamelas e estruturas co-continuas. Vários são os fatores que interferem na morfologia final das fases, como por exemplo, razão da concentração, razão de viscosidade, tensão interfacial dos componentes, assim como as condições de processamento da mistura.[92]

A microscopia eletrônica de varredura tem sido aplicada para se obter informações sobre a morfologia de misturas de polietileno e poli (3-hidróxi-butirato)[87]. A análise de um

modo geral é efetuada através da inspeção de corpos de prova, submetidos a processo de fratura criogênica, e subsequentemente revestidos com ouro. Em alguns estudos, o microscópio é acoplado a um EDS[87]. Em outros estudos, como o efetuado por Olkov, as análises microscópicas foram efetuadas em corpos de prova fraturados tanto na direção da linha de extrusão, como na direção normal.[75]

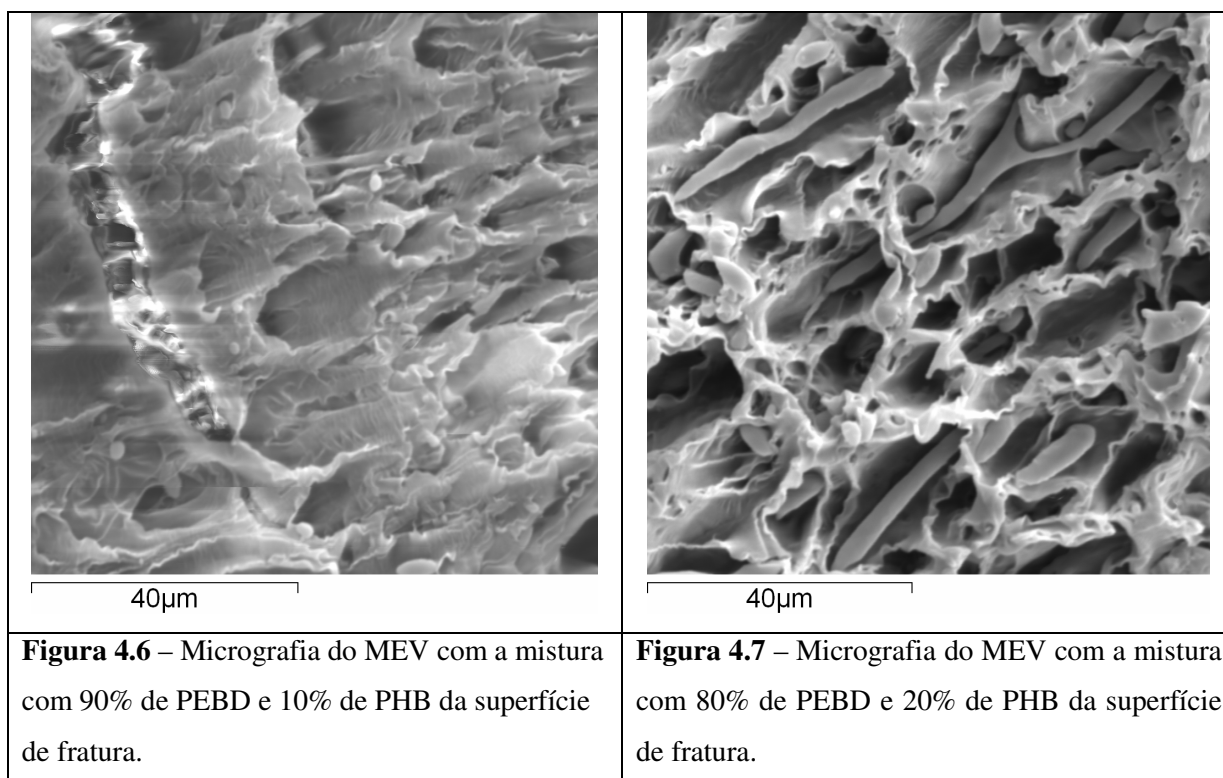
Estes estudos de uma forma geral demonstraram que independentemente da natureza da matriz (PHB ou PE), as misturas apresentam características morfológicas típicas de sistemas imiscíveis. A fase dispersa não é homogênea e a adesão interfacial com a matriz é fraca. Poros cilíndricos, onde os polímeros estavam previamente situados, assim como elementos morfológicos cilíndricos e fibrosos têm sido observados.

Segundo Marteli [87], em estudo de misturas de PHB/PE, as superfícies das fraturas criogênicas devem apresentar comportamento distinto dependendo da natureza da matriz, uma vez que os polímeros apresentam comportamento mecânico bastante diferente. As misturas constituídas com polietileno como matriz apresentarão fratura dúctil, enquanto que as constituídas com PHB como matriz apresentarão comportamento típico de material quebradiço. O aspecto da fase dispersa, segundo a autora, segue o mesmo comportamento da matriz, ou seja, a superfície da fratura quando a fase dispersa é o PHB é macia, enquanto que a superfície da fratura quando o PE é a fase dispersa é rugosa. Os autores observaram, entretanto, comparando misturas de PHB/PE processadas com mesmo teor de fase dispersa, que as amostras preparadas com o PHB como fase dispersa, pareciam apresentar um menor teor de fase dispersa ou melhor miscibilidade. Este fato foi atribuído ao comportamento quebradiço do PHB. Sob fratura parte deste material sai da matriz, enquanto a outra parte permanece embedida na matriz.[87]

A microscopia eletrônica de varredura também tem sido utilizada como ferramenta de acompanhamento dos processos de biodegradação. Correa e colaboradores[91] observaram através da análise morfológica dos polímeros puros e dos submetidos ao ataque microbiano durante 5 meses, a presença de fissuras, poros e riscar nas amostras. Estas características, entretanto, não foram observadas nos polímeros que não foram submetidos a biodegradação. Este resultado, segundo os autores corroboram a hipótese que a biodegradação ocorre por um processo em camadas.

Nesta dissertação, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da morfologia das misturas de PHB/PEBD/torta de mamona. À medida que a concentração do PHB nas misturas PHB/PEBD aumenta há diferenças significativas na morfologia das misturas. A micrografia referente à mistura com 10% de PHB mostra um processo de fratura

dúctil, com partículas aparentemente de PHB “soltas” e descoladas da matriz. Informações sobre a forma dos domínios de PHB, entretanto, não puderam ser obtidas a partir desta micrografia, uma vez que estes podem ter sido deformados pelo processo de deformação (fratura dúctil) (Figura 4.6). Na mistura com 20% de PHB é possível observar formas mais alongadas de PHB dispersas na matriz. As formas cilíndricas podem ter sido provenientes de escoamento causado pela energia de impacto. De qualquer forma, percebe-se a fraca adesão interfacial entre o PEBD e o PHB. Este resultado é similar aos encontrados por outros autores.[92]



A Figura 4.8 apresenta a morfologia da mistura PEBD/ 10% TM. A morfologia apresentada é bastante diferente da apresentada pelas misturas PEBD/ 10%PHB. O tamanho dos domínios da torta de mamona neste caso são bastante visíveis e o processo de fratura não parece ser tão dúctil. Este fato talvez possa justificar o fato das misturas de PEBD/PHB apresentarem melhor resistência ao impacto do que as misturas PEBD/torta de mamona. A torta de mamona parece estar bem dispersa no PEBD, porém é evidente a fraca adesão interfacial entre a carga e o polímero. Pode se observar a presença de vazios e cavidades. A existência de formas côncavas nos compósitos são provavelmente resultantes da extração da carga durante a fratura.

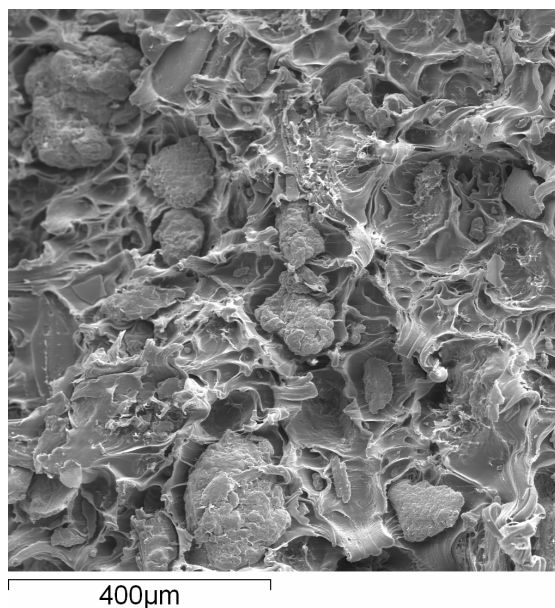


Figura 4.8 – Fotomicrografia do MEV com a mistura com 90% de PEBD e 10% de torta de mamona da superfície de fratura.

A baixa afinidade entre a matriz às cargas de torta de mamona pode ser responsável por uma elevada absorção de umidade [92]. Apesar da superfície da carga apresentar bastante irregularidade, o que poderia favorecer a adesão interfacial da matriz isso não é percebido nas micrografias.

A morfologia das misturas ternárias PEBD/PHB/TM (80/10/10 % m/m) é apresentada a seguir:

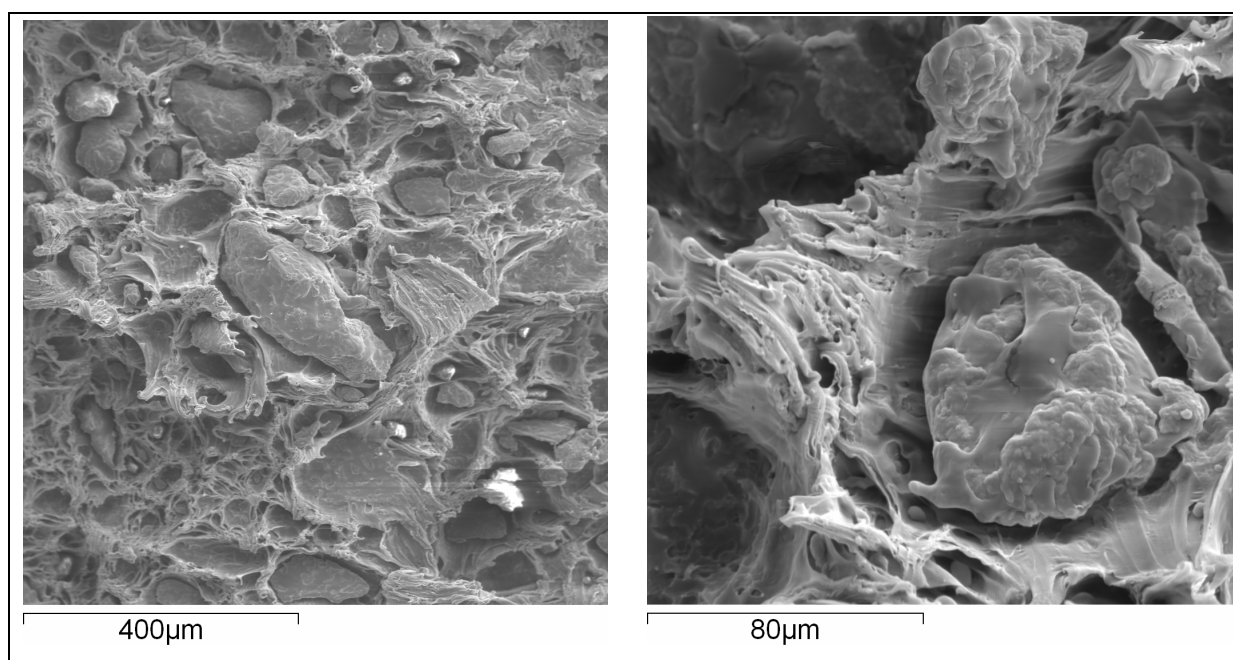


Figura 4.9 – Fotomicrografia do MEV com a mistura com 80% de PEBD, 10% de PHB e de 10% de torta de mamona.

As fotomicrografias das misturas ternárias sugerem que há formação de aglomerados da torta de mamona. As micrografias mostram claramente a presença de domínios menores de PHB e de domínios maiores de torta de mamona dispersos na matriz. A fraca adesão interfacial se torna visível pela presença de vazios entre as fases e pelo deslocamento das partículas de torta de mamona e do PHB.

Técnicas de microscopia têm sido utilizadas para obtenção de informações sobre o processo de biodegradação. As amostras resultantes de processo de biodegradação em solo simulado descrito no próximo item serão analisadas através de microscopia em trabalhos futuros.

4.6 Biodegradação em solo simulado

O gráfico 4.4 apresenta os resultados da avaliação da biodegradação das misturas: binárias PEBD/PHB(90/10), PEBD (80/20) e PEBD (70/30) através da determinação da perda de massa das amostras. Os valores da perda de massa de cada amostra encontram-se na Tabela 4.9.

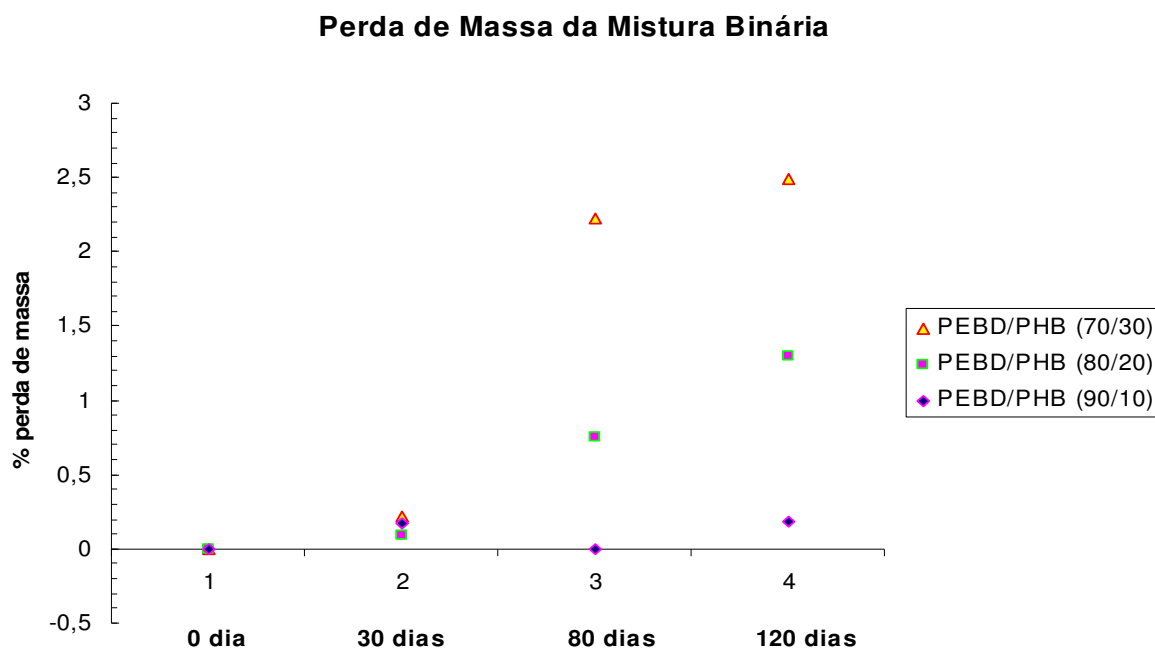


Gráfico 4.4 - Percentual da perda de massa em relação ao tempo.

A taxa de biodegradação nos primeiros 30 dias parece ter sido muito baixa se comparada com a dos períodos seguintes. Como a perda de massa foi muito pequena neste período a perda de massa observada pode estar derivada do erro experimental associado com

a pesagem. Quando as amostras foram enterradas para dar início aos testes de biodegradação, o solo o ainda estava com baixa atividade microbiana em virtude da metodologia usada na preparação do solo. Observado após 80 dias, constatou-se atividade intensa dos microorganismos sobre as amostras, como pode ser verificado através da inspeção da Figura 4.10.



Figura 4.10a - Corpos-de-prova formados pela mistura PEBD/PHB (70/30).



Figura 4.10b - Corpos-de-prova formados pela mistura PEBD/PHB (80/20).



Figura 4.10c - Corpos-de-prova formados pela mistura PEBD/PHB (90/10).

A análise dos corpos-de-prova mostra que em períodos maiores de tempo houve uma ação mais intensiva dos microorganismos que se torna visível pelo aparecimento das manchas e da rugosidade dos corpos-de-prova. Os dados obtidos (perda de massa versus tempo) mostram que o maior teor de PHB nas misturas intensificou a biodegradação destes materiais.

Tabela 4.9 – Porcentagem Perda de massa em das PEBD/PHB , PHBD/TM e PEBD/PHB/TM para 30, 80 e 120 dias em solo simulado.

Misturas	% Perda de massa (30 dias)	Desvio- Padrão	% Perda de massa (80 dias)	Desvio- Padrão	% Perda de massa (120 dias)	Desvio- Padrão
PEBD (100)	0	-	0	-	0	-
PEBD/PHB (90/10)	0,176	0,06	-0,001	0,08	0,183	0,02
PEBD/PHB (80/20)	0,088	0,03	0,746	0,38	1,300	0,26
PEBD/PHB (70/30)	0,221	0,04	2,227	0,82	2,485	0,70
PEBD/TM (90/10)	0,043	0,07	-0,140	0,06	-0,111	0,26
PEBD/TM (80/20)	-0,067	0,04	-0,403	0,05	-0,330	0,10
PEBD/TM (70/30)	-0,193	0,01	-0,689	0,16	-0,559	0,20
PEBD/PHB/TM (80/10/10)	0,169	0,07	-0,128	0,18	0,254	0,13
PEBD/PHB/TM (70/20/10)	-0,386	0,05	4,248	0,92	7,950	2,33
PEBD/PHB/TM (70/10/20)	-0,313	0,06	0,806	0,47	3,053	0,55

Os resultados das determinações de perda de massa das misturas binárias PEBD/TM (90/10), PEBD/ TM (80/20) e PEBD/TM (70/30) enterradas em solo simulado em condições idênticas as das misturas PEBD/PHB mostraram que houve um discreto ganho de massa durante o período de 120 dias. A superfície dos corpos-de-prova não apresentou nenhuma alteração visual ou rugosidade. Os resultados dos ensaios de biodegradação das misturas ternárias PEBD/PHB/TM (80/10/10) PEBD/PHB/TM (70/20/10) e PEBD/PHB/TM (70/10/20) são apresentados na no gráfico 4.5.

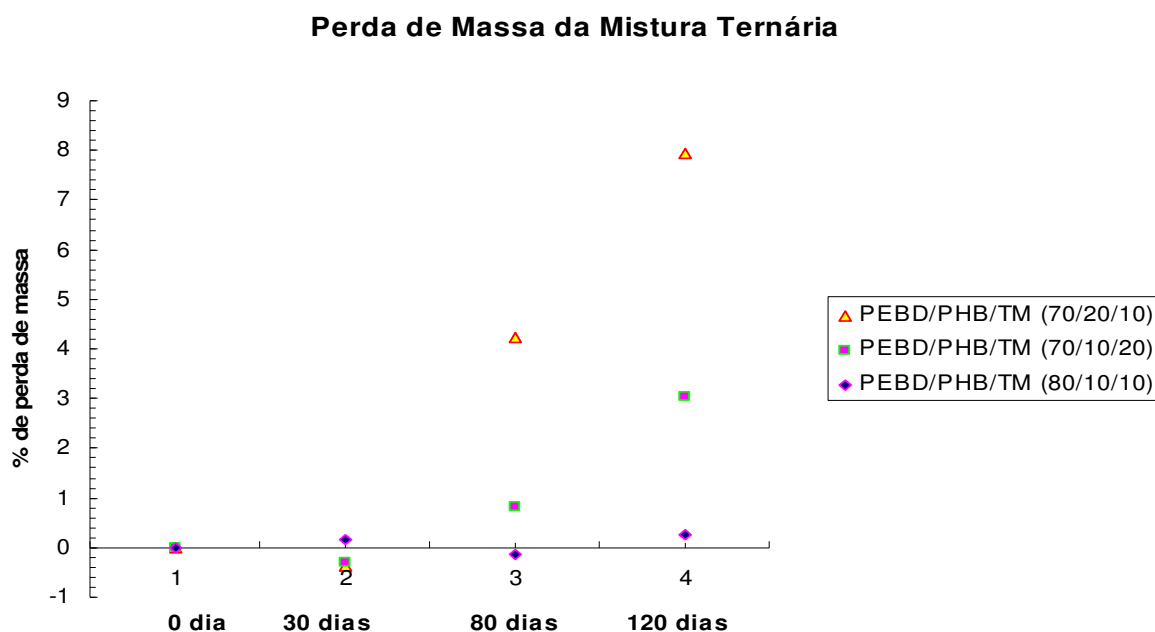


Gráfico 4.5 – Comparação da média de perda de massa das misturas ternárias.

A análise dos resultados mostra que a mistura ternária com teor mais alto de PHB foi a que apresentou maior biodegradação em 120 dias, como esperado. Pode ser observado comparando-se os resultados de perda de massa obtidos referentes a mistura binária PEBD/PHB (70/30) com os obtidos através da análise da perda de massa da mistura ternária PEBD/PHB/TM (70/20/10) que esta sofreu degradação mais acelerada do que a binária. Este fato sugere que a adição de torta de mamona ao sistema PEBD/PHB acelera a degradação deste sistema. Este fato pode ser atribuído à morfologia da mistura ternária PEBD/PHB/torta de mamona. A torta de mamona, em menor concentração na mistura e com domínios maiores, pode estar contribuindo para uma maior concentração de tensões que levariam a propagação de trincas como também a formação de vazios entre as fases o que poderia contribuir para permeação de água que pode dar origem às reações de hidrólise do PHB.

As fotografias dos corpos-de-prova das amostras das misturas ternárias desenterradas nos períodos de tempo analisados são apresentadas na Figura 4.11.



Figura 4.11a – Corpos-de-prova da mistura ternária PEBD/PHB/TM (70/20/10)



Figura 4.11b – Corpos-de-prova da mistura ternária PEBD/PHB/TM (70/10/20)

Pode ser observado que conforme, os corpos-de-prova são degradados há um clareamento das amostras. Silva e colaboradores notaram que as amostras de PEBD/PHB sem aditivos enterradas em solo simulado apresentaram manchas brancas em toda a superfície, e que estas manchas aumentaram em extensão com o aumento da concentração de PHB. A origem das manchas brancas, entretanto, não é mencionada no texto. Possivelmente, a presença de fissuras e vazios é responsável por este branqueamento devido à geração de regiões com índice de refração diferente.[86]

Capítulo 5

5. - CONCLUSÕES

A partir dos resultados observados neste trabalho chegaram-se as seguintes conclusões:

1. Valores mais altos de Módulo de Elasticidade são obtidos quando obtemos misturas de PEBD com proporções maiores de PHB, embora a resistência á tração diminua, Efeito similar embora menor foi observado com a adição da TM ao polímero.
2. A adição da TM as misturas de PHB e PEBD não promoveu melhoria desempenho mecânico das misturas.
3. O alongamento na ruptura do PEBD é muito maior do que o do PHB. A adição de 10% de PHB causou um aumento do alongamento na ruptura do polietileno e uma redução do módulo elástico e da resistência mecânica do PE, ou seja, tornando-o mais macio e flexível.
4. A resistência à flexão do PEBD aumentou à medida que o teor de PHB na mistura binária (PEBD/PHB) foi aumentado. Este fato se deve provavelmente a maior resistência à flexão apresentada pelo PHB. O mesmo efeito, embora menos intenso, foi observado em consequência da adição de TM às misturas PEBD/PHB.
5. Os resultados mostram que há um aumento gradativo da resistência à flexão do PEBD com a adição do PHB e da torta de mamona.
6. A adição de torta de mamona ao PEBD causa uma drástica redução das propriedades de impacto. Este resultado foi atribuído à fraca adesão interfacial entre a carga e a matriz e à dispersão insatisfatória da carga na matriz. Pode se observar à presença de vazios e cavidades entre as fases.

7. A análise dos resultados da biodegradação mostrou que a mistura ternária com teor mais alto de PHB foi a que apresentou maior biodegradação em 120 dias, como esperado. A mistura ternária PEBD/PHB/TM (70/20/10) sofreu degradação mais acelerada do que a binária. Este fato sugere que a adição de torta de mamona ao sistema PEBD/PHB acelera a degradação deste sistema.

Capítulo 6

6. – SUGESTÕES

O trabalho mostrou que a mistura PEBD/PHB com torta de mamona, apresenta potencial para biodegradação e o uso da torta de mamona pode servir como material de reforço. Neste capítulo serão apresentadas algumas sugestões que poderão ser utilizadas em trabalhos futuros.

- Aumentar as proporções em massa de PHB na matriz polietileno, até atingir um máximo de polímero biodegradável na matriz, produzindo assim, materiais com maior potencial de biodegradação;
- Utilizar polietileno modificado, como compatibilizante, possibilitando maior adesão entre as fases, PEBD/PHB;
- Acetilar as fibras da torta de mamona para obter uma maior interação entre a superfície da carga e da mistura;
- Estudar a biodegradação dos materiais formados utilizando o teste de “Sturm”. Com o objetivo de se obter resultados mais reprodutivos da biodegradação;
- Estudar a degradação dos materiais em outros meios, e com pHs diferentes;
- Utilizar um tempo maior no ensaio de biodegradação, visando assim, verificar a degradação da torta de mamona;
- Utilizar partículas menores da torta de mamona, a fim de melhorar a dispersão da carga na matriz.

Capítulo 7

7. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros** [online], v.11, n. 2, p. 82-88, 2001.
 - ² EL-HADI ABDEL GHAFAR, A.M. **Development of biodegradable material based on poly(3-Hydroxybutyrate) PHB**. 2002. Dissertation (Ph.D Thesis) - Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Saale, 2002
 - ³ FRANCHETTI, S.M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. Química Nova v. 29 nº4 811-816 2006
 - ⁴ COUTINHO, B.C. *et al.* A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, ano 20, dez. 2004
 - ⁵ STORK R. R.; ROCHA M. C. G. Compósitos de polietileno de baixa densidade e torta de mamona. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2009, Foz do Iguaçu. [Anais.]. Foz do Iguaçu, 2009.
 - ⁶ SILVA, C. E. R. **Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de Poli(3- hidroxibutirato) PHB e polietileno de Baixa densidade (PEBD)**. 2001. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
 - ⁷ ROSA, D. S. *et al.* Biodegradação de blendas de PHB/PEBD submetidas aos envelhecimentos natural e térmico. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, , Campina Grande, 2007. [Anais...]. Campina Grande, 2007.
 - ⁸ COATS, E.R. *et al.* Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2680–2686, 2008.
 - ⁹ ROWELL, R. M. Economic opportunities in natural fiberthermoplastic composites. In: PRASAD, Paras N. *et al.* **Science and technology of polymers and advanced materials**. New York: Plenum Press, 1998. P. 869.
 - ¹⁰ SANTOS V. P. *et al.* Potencial de aplicação de casca e da polpa de mamona na indústria de polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., Porto de Galinhas, 2008. [Anais...]. Porto de Galinhas, 2008.
 - ¹¹ JESUS, R. C. de. **Processamento e caracterização de biopolímeros de PHB com fibras naturais de coco sisal acetiladas e não acetiladas**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas , Campinas, 2008
 - ¹² MALMONGE S. M.; BELEM L. P. **Polímeros Biodegradáveis: Estrutura X Propriedades X Biodegradação**; disponível em <http://www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/4mostra/pdfs/103.pdf> acessado em 12/07/2009
 - ¹³ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D883-00: **Standard terminology relating to plastics**. West Conshohocken, 2000.

-
- ¹⁴ VAŠKOVÁ, I. *et al.* Biodegradable polymer packaging materials. **Acta Chimica Slovaca**, v. 1, n. 1, p. 301 – 308, 2008.
- ¹⁵ GABOARDI, F.; CALIL, M. R.; DERVAL, S. R. Avaliação de cera de polietileno oxidada (CPO) nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas de PHB/PEBD. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., Foz do Iguaçu, 2006. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2006.
- ¹⁶ ROSA, D. S. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. [São Paulo]: Ed. Universitária São Francisco ; Moara Editora, 2003.
- ¹⁷ SILVA, L. F. da *et al.* Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova** [online]. v.30, n.7, 2007.
- ¹⁸ EPOBIO; disponível em <http://epobio.net/biopolymers.htm> acessada em 15/01/10.
- ¹⁹ LENZ R. W.; MARCHESSAULT R. H. Biomacromolecules, bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **American Chemical Society**, v. 6, n. 1, 2005
- ²⁰ LEE, S.Y. Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. **Trends Biotechnol.**, v. 14, p. 431-438, 1996
- ²¹ PINTO, C. E.S. **Estudos do efeito da pressão e incorporação de fibras de cana-de-açúcar nas propriedades do PHB**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia - Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- ²² FORMOLO, M. C. *et al.* Polihidroxialcanoatos: biopoliésteres produzidos a partir de fontes renováveis. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 4, n. 2, 2003.
- ²³ BIOCYCLE. Disponível em: <http://www.biocycle.com.br> . Acesso em: 04 dez. 2009.
- ²⁴ INOVAÇÃO UNICAMP – PIPE / FAPESP. Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/pipe/report/061030-phb.shtml> . Acesso em: 19 dez. 2009.
- ²⁵ NASCIMENTO, J. F. **Estudo da processabilidade e da caracterização do Poli(3 hidroxibutirato) – obtido a partir de cana de açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- ²⁶ SAVENKOVA L. *et al.* Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 573–579, 2000.
- ²⁷ ROSA, Derval S. *et al.* The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-b-(hydroxybutyrate) and poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate), **Polym. Test.** Nº 23 2004.
- ²⁸ ROSA, Derval S. *et al.* Avaliação da biodegradação de Poli-β-(Hidroxibutirato), Poli-β - (Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-épsilon-(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 4, Out. 2002 .
- ²⁹ FARIA, Adriano Uemura de; *et al.* Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, São Carlos, 2010 .
- ³⁰ COUTINHO, F. M. B. *et al.* Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003

-
- ³¹ OLIVEIRA, L.D.; COSTA, A.O. **Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável**. Disponível em: <http://www.ivig.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf> . Acesso em: 29/07/2009
- ³² SANTOS, V.P. **Avaliação do potencial de aplicação da casca e da polpa da mamona na indústria de polímeros**. 2008. Projeto final de curso (Graduação) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2008.
- ³³ AMORIM, P. Q. R. **Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido Brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação**. 2005. Monografia - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- ³⁴ BRASIL ECODIESEL : Disponível em: <http://www.brasilecodiesel.com.br> acessada em 20/10/2009
- ³⁵ SILVA, W. S .D. **Mapeamento de variáveis mercadológicas para a produção de biodiesel a partir da mamona na região Nordeste do Brasil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- ³⁶ SANTOS V. P. *et al* . Potencial de aplicação de casca e da polpa de mamona na indústria de polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. [Anais...] Porto de Galinhas, 2008.
- ³⁷ CARTAXO, W.V. *et al*. **Cultivo da mamona no semi-árido brasileiro**. Campina Grande: EMBRAPA/CNPA, 2004. 20 p. Circular Técnica.
- ³⁸ GOVERNO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO – Rede de Comunicação. Disponível em: <http://www.es.gov.br/site/noticias/show.aspx?noticiaId=99676846> . Acesso em: 09/10/2009
- ³⁹ EMBRAPA. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona> Acesso em: 21/10/2009
- ⁴⁰ MENDES, R. A. **Diagnóstico, análise de governança e proposição de gestão para a cadeia produtiva do biodiesel da mamona**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transporte) - Programa de Mestrado em Engenharia de Transporte, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- ⁴¹ SEVERINO, L. S. *et al*. **O produtor pergunta, a EMBRAPA responde**. Brasília: EMBRAPA, 2006
- ⁴² EMBREPA algodão - Cultivo da Mamona
<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/torta.htm>
Acesso em: 05/10/2009
- ⁴³ COSTA P. R. Y. *et al*. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos PHB (polihidroxibutirato)/Pó de madeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., Foz do Iguaçu, 2006. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2006.
- ⁴⁴ CARASCHI, J. C.; RAMOS, U.M.; LEÃO, A.L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedade e degradação. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, Maringá, 2002.

-
- ⁴⁵ CARMO, P. P. ; PEREIRA N.C. Reciclagem de compósitos PHB/ pó de madeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., Foz do Iguaçu, 2006. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2006.
- ⁴⁶ KOBAYASHI, M.; AGNELLI J.A.M. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos biodegradáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. [Anais...]. Campina Grande, 2007.
- ⁴⁷ FINKENSTADT V. L. Poly(lactic acid) green composites using oilseed coproducts as fillers. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 36–43, 2007.
- ⁴⁸ PEREIRA, L. *et al.* Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de PHB e resíduos do beneficiamento de café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10º, 2009, Foz do Iguaçu. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2009.
- ⁴⁹ DZIADUR, W. ; TABOR, A. The effect of wood filler behaviour on structure and fracture of polyethylene. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 17 Issue 1-2, 2006.
- ⁵⁰ ROSA, D. S. **Biodegradação - Um ensaio com polímeros** Ed. Universitária São Francisco e Moara Editora, 2003.
- ⁵¹ MARTELLI, S. M. **Environmentally Compatible Polymeric Blends and Composites Based on Oxo-Biodegradable Polyethylene**. PhD Thesis, Biomaterials, University of pisa
- ⁵² ANTUNES, Maria Cecília M.; FELISBERTI, Maria Isabel. Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) obtained from melting mixture. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 2, 2005 .
- ⁵³ CARA F. La *et al.* Biodegradation of poly- ϵ -caprolactone/poly- γ -hydroxybutyrate blend. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 37–43, 2003.
- ⁵⁴ VOGEL C.; HOFFMANN G. G.; SIESLER H. W. Rheo-optical FT-IR spectroscopy of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid) blend films. **Vibrational Spectroscopy**, v. 49, p. 284–287, 2009.
- ⁵⁵ CAMILO A. P. R. *et al.* Síntese e caracterização de poliuretanos envolvendo os homopolímeros poli(3-hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2009.
- ⁵⁶ PARRA D. F.; RODRIGUES K. M .S.; LUGAO A. B. Comparação da eficiência de dissolução de Matrizes de PHB e PCL imobilizadoras de teofilina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2009.
- ⁵⁷ VAŠKOVÁ I. *et al.* Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate. *Acta Chimica Slovaca*, Vol. 1, No. 1, 301 – 308, 2008.
- ⁵⁸ ROSA D. S., FRANCO B. L. M., CALIL M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n.2, p. 82-88, 2001.
- ⁵⁹ MEDEIROS, I. L. *et al.* Inovação em materiais: estudo para desenvolvimento de escova dental a partir de polímeros biodegradáveis. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, 2005.
- ⁶⁰ VOGELSANGER, N. *et al.* Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ϵ -caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Mat. Res.** [online], v. 6, n.3, p. 359-365, 2003

-
- ⁶¹ COELHO N. S., *et al.* Investigação das propriedades do PHB, PHB-HV e suas blendas com amido anfótero. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. [Anais...]. Campina Grande, 2007.
- ⁶² 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, p. 4338–4347, 2006.
- ⁶³ VINHAS, G. M. *et al.* Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, 2007 .
- ⁶⁴ ROA J. P. B. *et al.* Estudos das propriedades térmicas e Morfológicas das blendas PHB/PEG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2009.
- ⁶⁵ BRITO, A. C. Efeito da adição de PHB nas propriedades térmicas do PET. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2009.
- ⁶⁶ FALCONE D. M. B. ; AGNELLI J. M. Influência da incorporação de agentes nucleantes nas propriedades térmicas e mecânicas de blendas PHB/EVA-poli(hidroxibutirato)/copolímero etileno-co-acetato de vinila. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. [Anais...]. Campina Grande, 2007.
- ⁶⁷ BURLEIN G. A. D.; ROCHA M. C. G. Avaliação das propriedades mecânicas de misturas de polietileno de baixa densidade (pebd) e poli(β-hidroxibutirato) (phb). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2009.
- ⁶⁸ FOGACCIA, J.; ROSA, D.S. Avaliação do envelhecimento térmico e de agente pró-oxidante em blendas de PEBD/PHB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., Porto de Galinhas. [Anais...] Porto de Galinhas, 2008.
- .
- ⁶⁹ ROSA D. S. *et al.* Influence of oxidized polyethylene wax (OPW) on the mechanical, thermal, morphological and biodegradation properties of PHB/LDPE blends. **J. Mater. Sci.**, v. 42, p. 8093–8100, 2007.
- ⁷⁰ GABOARDI F.; CALI M. R.; ROSA D.S. Avaliação de cera de polietileno oxidada (cpo) nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas de PHB/PEBD. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17., Foz do Iguaçu, 2006. [Anais...]. Foz do Iguaçu, 2006.
- ⁷¹ GABOARDI F. *et al.* Avaliação da biodegradabilidade de blendas de PHB/PEBD com cera de polietileno oxidada(CPO) e estearato de manganês(Emn) em solo simulado e a identificação da microbiota fúngica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. [Anais...]. Campina Grande, 2007.
- ⁷² SILVA. C.R. da. **Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Polietileno de Baixa Densidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

-
- ⁷³ MARTELLI; S. M. *et al.* Thermal analysis of soil-buried oxo-biodegradable polyethylene Based blends. **J Therm Anal Calorim**, v. 97, p. 853–858, 2009.
- ⁷⁴ IORDANSKII; A. L. *et al.* Hydrophilicity Impact upon Physical Properties of the Environmentally Friendly Poly(3-hydroxybutyrate) Blends: Modification Via Blending. **Desalination**, v. 126, p. 139-145, 1999.
- ⁷⁵ OL'KHOV A. A. Morphologically special features of Poly(3-hydroxybutyrate)/low-density Polyethylene blends. **Polym.-plast. Technol. Eng.**, 39(5), 783–792, 2000.
- ⁷⁶ SOUZA, R.M. Efeito do farelo de mamona destoxicado sobre os valores hematológicos de suínos.. 43p. **Dissertação de Mestrado**. UFMG, Belo Horizonte. 1979
- ⁷⁷ ASTM D-1238: **Flexural properties of unreinforced and reinforced plastic and electrical insulating materials**. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1992.
- ⁷⁸ ASTM D 256: **Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**; Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 2000.
- ⁷⁹ ASTM D 790: **Tensile properties os plastics**. Annual Book of ASTM Standards, Part 35. Philadelphia, 2003.
- ⁸⁰ NETO, B. DE B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos**. 3ed. Campinas: Editora da Unicamp. 2007.
- ⁸¹ MACEDO Rose Meire P. R. ; **Aplicação da metodologia de experimentos para a formulação de massas cerâmicas para telhas**. Tese doutorado, Ciências dos matérias Universidade federal do Rio Grande do Norte – Natal - RN. 2007.
- ⁸² COSCIONE Aline R. *et al.* O Modelamento Estatístico de Misturas: Experimento Tutorial Usando Voltametria de Redissolução Anódica **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 6, 1116-1122, 2005
- ⁸³ SILVA; D. O. **Ajudando dona nina a fazer a melhor vitamina. Projeto de Experimento envolvendo mistura: um exemplo didático**. Trabalhos de formatura, Universidade Federal de Itajubá, 2003.
- ⁸⁴ FUZARI Junior, G.de C. Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural . Dissertação de mestrado Ciência dos Materiais– Universidade Estadual Paulista .Ilha Solteira 2008.
- ⁸⁵ STORK R. R.; ROCHA M. C. G. **Compósitos de polietileno de baixa densidade e Torta de mamona**. In 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.
- ⁸⁶ SILVA. C.R. da. **Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Polietileno de Baixa Densidade**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química UNICAMP. Campinas SP, 2001.
- ⁸⁷ MARTELLI; S. M. **Environmentally Compatible Polymeric Blends and Composites Based on Oxo-Biodegradable Polyethylene**. PhD Thesis, Biomaterials, University of Pisa
- ⁸⁸ HILLIG, D. M. *et al.* **Caracterização de compósitos de HDPE e serragem de Pinus sp confeccionados com dois tipos de extrusoras** in. “17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais”. Foz de Iguaçu, Brazil ,2006

⁸⁹ FREITAS, L. B. *et al.* **Avaliação de Características Físicas de Painéis Aglomerados de uma Mistura de Eucalipto (*Eucalyptus urophylla*) e Casca de Mamona (*Ricinus communis* L.)** <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/3.pdf> , Acesso em: 05/1/2010

⁹⁰ AGNELLI J.A. *et al.* **Análise térmica, comportamento mecânico e biodegradação da blenda PHB/PCL e do composto PHB/PCL/FM** 9º congresso Brasileiro de Polímeros.

⁹¹ CORRE M.C.S. *et al.* Surface composition and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) exposed to biodegradation *Polymer Testing* 27 (2008) 447–452

⁹² SONIA M.B. *et al.* **New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites.** *Polymer Testing*, Volume 26, Issue 5, August 2007, Pages 619-628.

ANEXO A

GRÁFICOS E TABELAS DAS ANÁLISES DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.

Ensaio de tração PEBD puro.

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 2	3,4400	3,2600	15,0000
1 - 3	3,4000	3,3500	15,0000
1 - 4	3,2300	3,2000	15,0000
1 - 5	3,2200	3,1800	15,0000
1 - 6	3,3400	3,2700	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 2	89,8661	7,83173	97,3267	11,9176	1,55314
1 - 3	99,0242	9,28446	101,220	11,9780	1,66452
1 - 4	90,2913	5,53814	112,773	12,2766	1,72930
1 - 5	96,4235	8,55136	107,987	12,5257	1,65324
1 - 6	91,9049	4,80475	112,493	12,4629	1,83622
Mean	93,5020	7,20209	106,360	12,2322	1,68728
Standard Deviation	4,03451	1,94095	6,88127	,27610	,10443

Name	YP_Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 2	,94117
1 - 3	1,03366
1 - 4	1,08843
1 - 5	1,02390
1 - 6	1,03649
Mean	1,02473
Standard Deviation	,05305

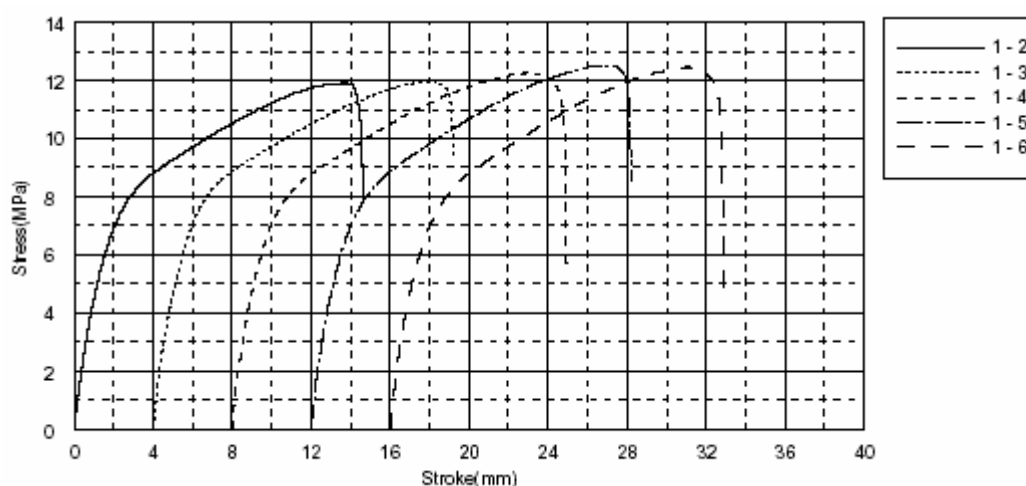


Figura A1 - Ensaio de tração PEBD puro.

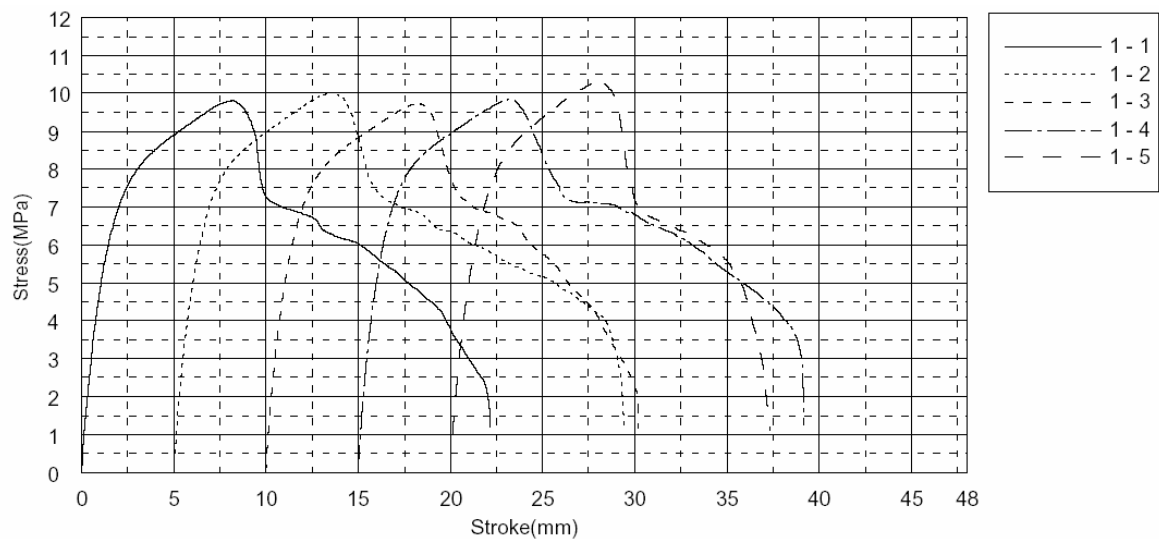
PE90%PHB10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,3000	3,1500	15,0000
1 - 2	3,3700	3,1800	15,0000
1 - 3	3,3700	3,1500	15,0000
1 - 4	3,4200	3,2000	15,0000
1 - 5	3,5200	3,1400	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	100,616	1,23181	147,707	9,81842	1,50311
1 - 2	98,7442	1,20214	162,680	10,0297	1,76858
1 - 3	105,427	1,17458	134,540	9,73297	1,43392
1 - 4	96,4270	1,29138	161,213	9,85272	1,82217
1 - 5	103,643	1,12669	115,373	10,3120	1,37672
Mean	100,971	1,20532	144,303	9,94916	1,58090
Standard Deviation	3,63071	,06174	19,7959	,22982	,20173

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,12208
1 - 2	1,10664
1 - 3	1,11791
1 - 4	1,12790
1 - 5	1,11468
Mean	1,11784
Standard Deviation	,00798



Comment

Figura A2 - Ensaio tração PEBD 90% e PHB 10%

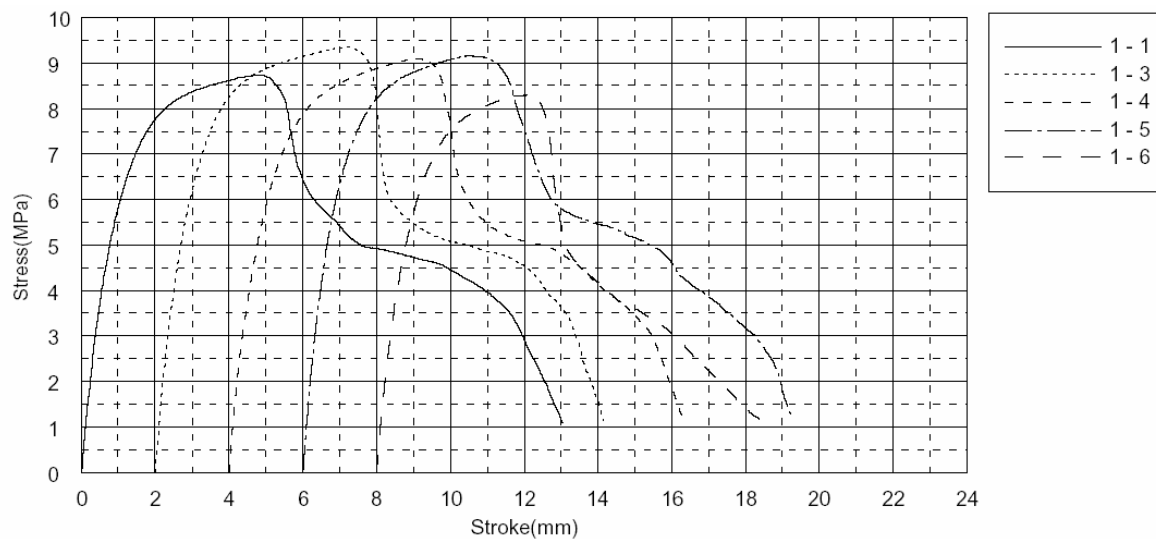
PE80%PHB20%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,5400	3,2000	15,0000
1 - 3	3,4200	3,1500	15,0000
1 - 4	3,4900	3,1300	15,0000
1 - 5	3,4000	3,1600	15,0000
1 - 6	3,6200	3,1900	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	115,598	1,10484	86,9933	8,75044	,83859
1 - 3	125,656	1,15958	81,0267	9,35643	,81194
1 - 4	133,025	1,14716	82,1000	9,10720	,80186
1 - 5	134,323	1,17580	88,4600	9,16791	,85681
1 - 6	125,836	1,08381	70,0733	8,31598	,58690
Mean	126,888	1,13424	81,7307	8,93959	,77922
Standard Deviation	7,46710	,03855	7,23715	,41190	,10968

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,39519
1 - 3	1,47794
1 - 4	1,41750
1 - 5	1,54519
1 - 6	1,40111
Mean	1,44739
Standard Deviation	,06375



Comment

Figura A3 - Ensaio tração PEBD 80% e PHB 20%

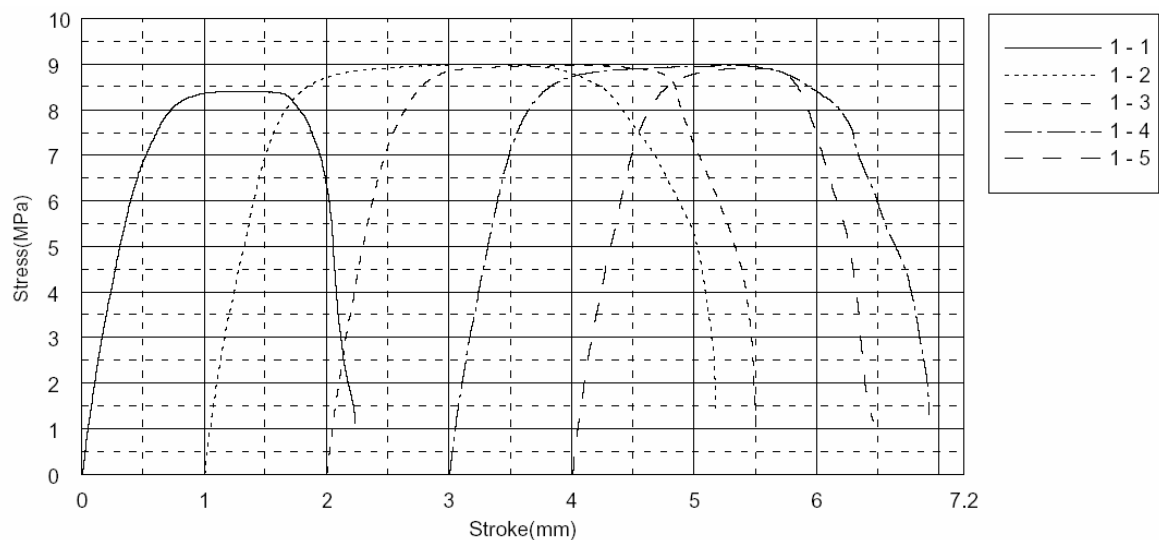
PE70%PHB30%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,4900	3,1300	15,0000
1 - 2	3,3800	3,1400	15,0000
1 - 3	3,4100	3,1400	15,0000
1 - 4	3,4000	3,1200	15,0000
1 - 5	3,4000	3,1300	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	233,837	1,13286	14,9267	8,40990	,16239
1 - 2	240,729	1,46560	27,8467	9,01001	,34076
1 - 3	260,483	1,17982	23,3733	8,98327	,28493
1 - 4	223,390	1,33375	26,1067	8,97834	,31166
1 - 5	243,337	1,18927	16,3800	8,92249	,18191
Mean	240,355	1,26026	21,7267	8,86080	,25633
Standard Deviation	13,6424	,13721	5,79175	,25406	,07964

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	2,63833
1 - 2	2,66325
1 - 3	2,78502
1 - 4	2,67045
1 - 5	2,73533
Mean	2,69848
Standard Deviation	,06019



Comment

Figura A4 - Ensaio tração PEBD 70% e PHB 70%

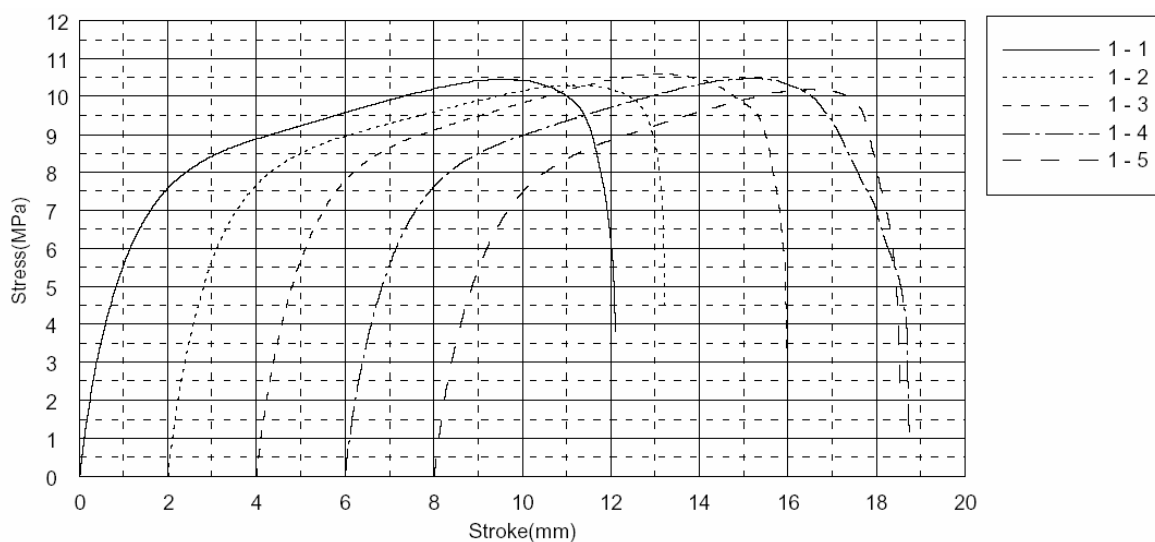
PE90%TM10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,5200	3,1700	15,0000
1 - 2	3,4300	3,1300	15,0000
1 - 3	3,4900	3,1300	15,0000
1 - 4	3,4300	3,1400	15,0000
1 - 5	3,4100	3,1300	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	117,054	3,83119	80,6600	10,4637	1,17888
1 - 2	119,445	4,31889	74,8267	10,3122	1,04781
1 - 3	127,665	3,15398	79,7933	10,6170	1,16186
1 - 4	125,666	1,17294	85,0133	10,4941	1,17285
1 - 5	105,985	2,35181	70,1067	10,2051	,93866
Mean	119,163	2,96576	78,0800	10,4184	1,10001
Standard Deviation	8,55512	1,24564	5,74064	,16124	,10501

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,37789
1 - 2	1,43284
1 - 3	1,41965
1 - 4	1,37170
1 - 5	1,32706
Mean	1,38583
Standard Deviation	,04204



Comment

Figura A5- Ensaio tração PEBD 90% e TM 10%

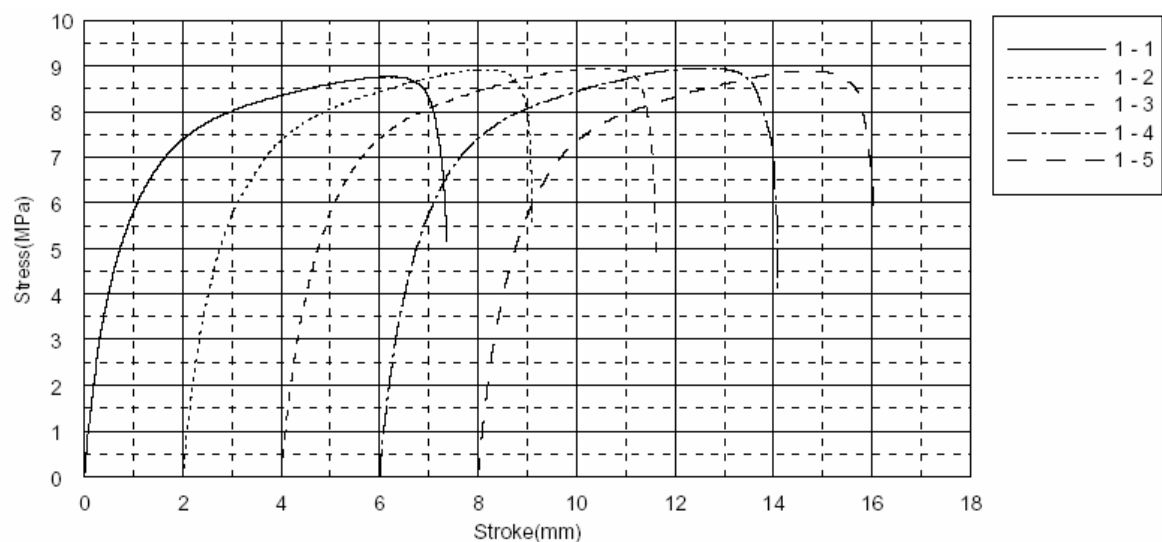
PE80%PHB0%TM20%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,2200	3,2000	15,0000
1 - 2	3,2000	3,1900	15,0000
1 - 3	3,3600	3,2100	15,0000
1 - 4	3,2300	3,2000	15,0000
1 - 5	3,3100	3,1900	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	133,741	5,17472	48,9533	8,77693	,56452
1 - 2	129,406	5,46370	47,2933	8,93218	,54315
1 - 3	130,762	4,75605	50,7133	8,95508	,62365
1 - 4	143,146	4,06800	53,8733	8,96896	,63853
1 - 5	142,055	5,66095	53,6067	8,90022	,64352
Mean	135,822	5,02468	50,8880	8,90667	,60267
Standard Deviation	6,39512	,63393	2,87223	,07705	,04581

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,61800
1 - 2	1,58577
1 - 3	1,61819
1 - 4	1,60316
1 - 5	1,61372
Mean	1,60777
Standard Deviation	,01373



Comment

Figura A6- Ensaio tração PEBD 80% e TM 20%

PE70%PHB0%TM30%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,1700	3,2100	15,0000
1 - 2	3,2100	3,2000	15,0000
1 - 4	3,1900	3,2000	15,0000
1 - 5	3,1800	3,1900	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	147,123	4,18199	37,9867	7,52328	,36787
1 - 2	156,025	4,77405	35,6000	7,50447	,34849
1 - 4	155,834	4,40907	39,9467	7,49259	,39360
1 - 5	136,726	2,80333	44,3800	7,67911	,44233
Mean	148,927	4,04211	39,4784	7,54986	,38807
Standard Deviation	9,13249	,86111	3,71986	,08709	,04062

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,71364
1 - 2	1,75842
1 - 4	1,81843
1 - 5	1,73899
Mean	1,75737
Standard Deviation	,04465

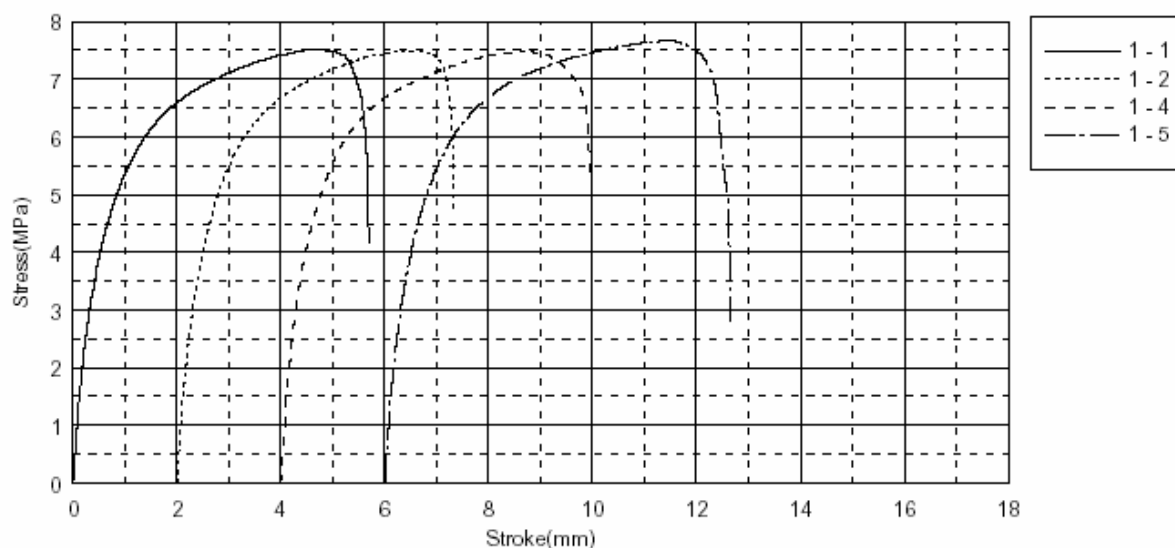


Figura A7- Ensaio tração PEBD 70% e TM 30%

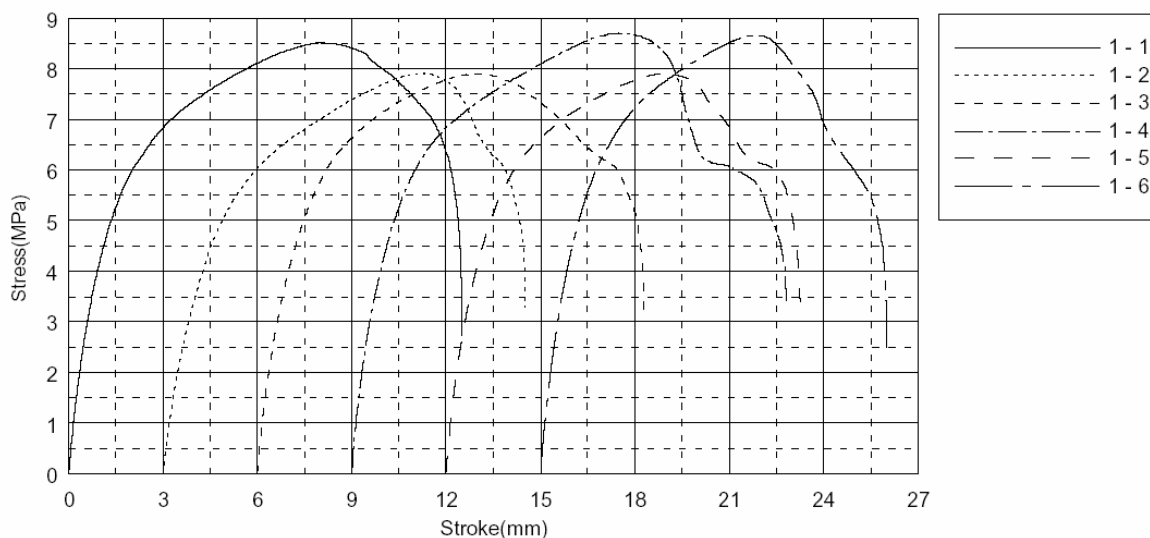
PE80%PHB10%TM10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,4900	3,2500	15,0000
1 - 2	3,4800	3,3300	15,0000
1 - 3	3,4000	3,3400	15,0000
1 - 4	3,5300	3,2800	15,0000
1 - 5	3,4700	3,3500	15,0000
1 - 6	3,4500	3,2600	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	84,1599	2,74273	83,4933	8,52642	,99733
1 - 2	67,3270	3,29869	76,7400	7,92886	,83437
1 - 3	85,9098	3,01878	81,9667	7,91363	,90509
1 - 4	87,1114	3,44661	91,9600	8,71437	1,09229
1 - 5	90,2292	3,39867	75,1267	7,92238	,83935
1 - 6	97,4266	2,51109	73,5133	8,66551	,84725
Mean	85,3606	3,06943	80,4667	8,27853	,91928
Standard Deviation	9,99311	,38060	6,84485	,39583	,10489

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,00287
1 - 2	,77799
1 - 3	,95902
1 - 4	1,04586
1 - 5	,98459
1 - 6	1,03430
Mean	,96744
Standard Deviation	,09811



Comment

Figura A8- Ensaio tração PEBD 80% , PHB 10% e TM 10%

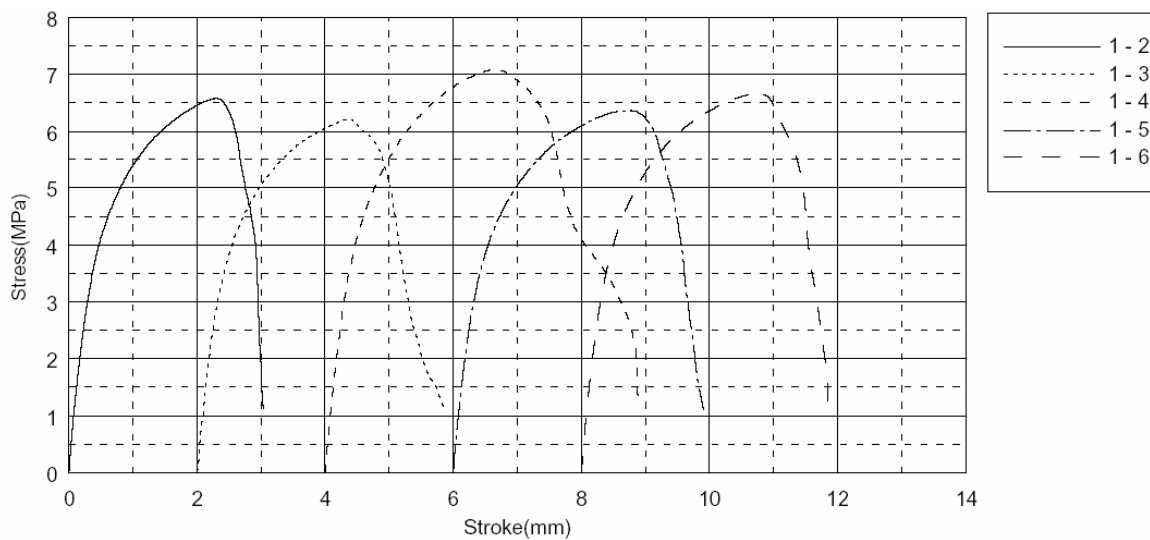
PE70%PHB20%TM10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 2	3,5000	3,1700	15,0000
1 - 3	3,5200	3,2100	15,0000
1 - 4	3,4900	3,2000	15,0000
1 - 5	3,5100	3,1900	15,0000
1 - 6	3,5100	3,1700	15,0000

Name	Tangent	Break_Stress	Break_Strain	Max_Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 2	160,017	1,13649	20,2467	6,58729	,17165
1 - 3	142,077	1,11111	25,8000	6,22693	,19570
1 - 4	141,016	1,22490	32,4933	7,09897	,28576
1 - 5	137,407	1,12126	26,0467	6,37453	,21549
1 - 6	137,567	1,13676	25,7667	6,67805	,22283
Mean	143,617	1,14610	26,0707	6,59315	,21829
Standard Deviation	9,39765	,04536	4,33979	,33354	,04262

Name	YP_Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 2	1,78501
1 - 3	1,60410
1 - 4	1,69150
1 - 5	1,66131
1 - 6	1,72446
Mean	1,69328
Standard Deviation	,06776



Comment

Figura A9- Ensaio tração PEBD 70% , PHB 20% e TM 10%

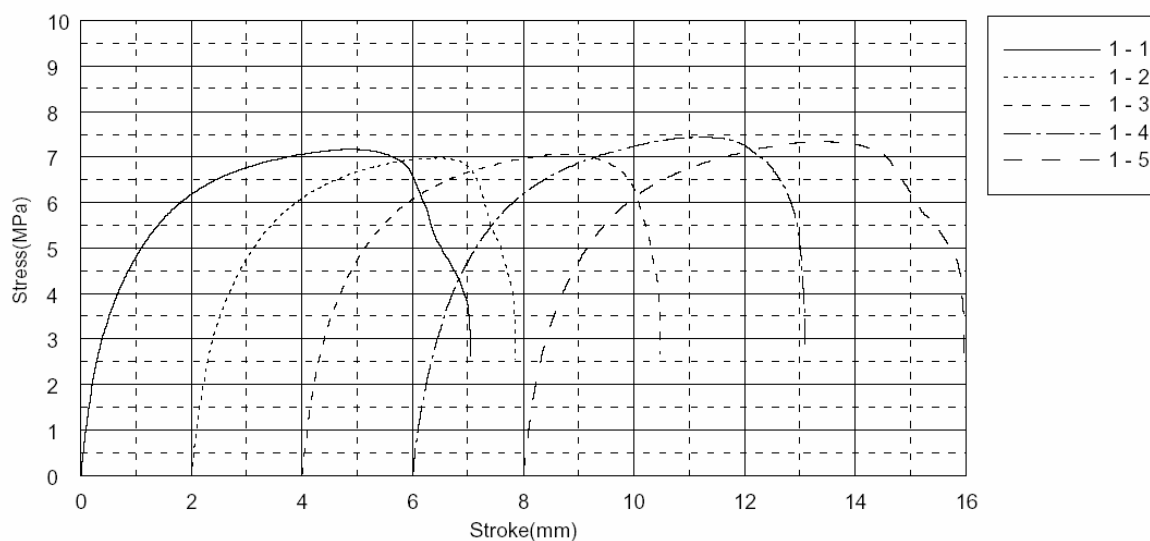
PE70%PHB10%TM20%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,4100	3,2000	15,0000
1 - 2	3,4100	3,1700	15,0000
1 - 3	3,4200	3,2200	15,0000
1 - 4	3,5600	3,2700	15,0000
1 - 5	3,3900	3,1600	15,0000

Name	Tangent	Break Stress	Break Strain	Max Stress	Energy
Parameter	1 %				
Units	N/mm2	MPa	%	MPa	J
1 - 1	128,872	2,64474	47,0200	7,18103	,45462
1 - 2	119,246	2,56786	39,0800	6,98880	,36297
1 - 3	118,407	2,68944	43,1867	7,07583	,42083
1 - 4	106,172	2,89986	47,3533	7,45332	,51208
1 - 5	116,971	2,65026	53,1267	7,34692	,52107
Mean	117,934	2,69043	45,9533	7,20918	,45431
Standard Deviation	8,07553	,12509	5,23096	,19087	,06569

Name	YP Stress
Parameter	1 %
Units	MPa
1 - 1	1,49491
1 - 2	1,51629
1 - 3	1,47916
1 - 4	1,39523
1 - 5	1,47901
Mean	1,47292
Standard Deviation	,04603



Comment

Figura A10- Ensaio tração PEBD 70% , PHB 10% e TM 20%

ANEXO B

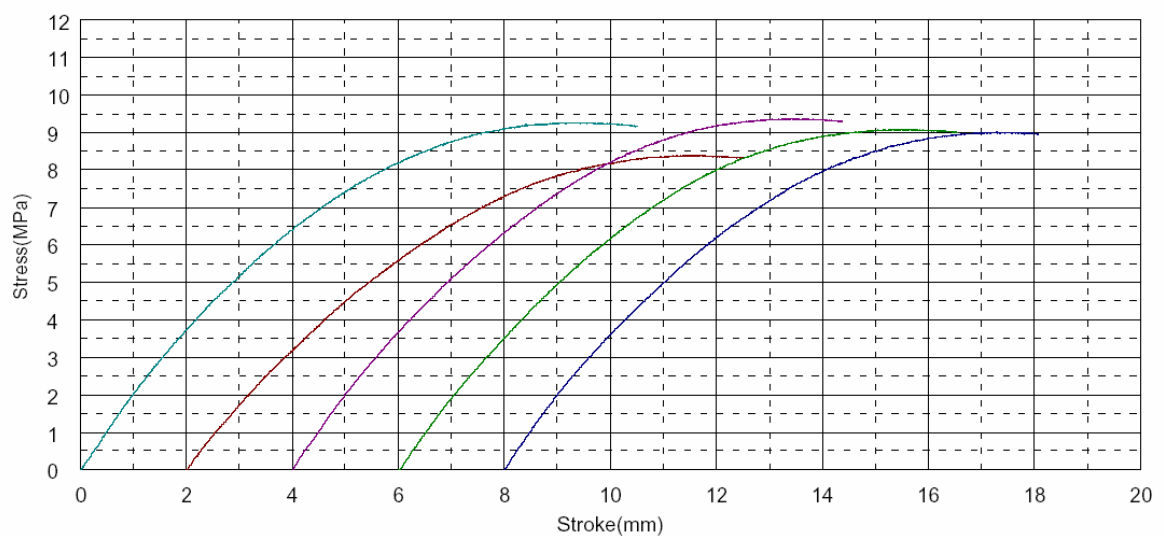
Ensaio de flexão: GRÁFICOS E TABELAS DAS ANÁLISES DOS ENSAIOS DE FLEXÃO.

PE100%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,2800	12,4900	40,0000
1 - 2	3,3500	12,4500	40,0000
1 - 3	3,4500	12,3600	40,0000
1 - 4	3,3000	12,4400	40,0000
1 - 5	3,3500	12,3800	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	20,7656	9,27227	11,6782	158,934
1 - 2	19,5938	8,41414	12,2949	125,852
1 - 3	23,0000	9,38042	12,5688	145,265
1 - 4	20,5234	9,08978	11,8039	143,594
1 - 5	20,8828	9,01841	11,6655	144,607
Mean	20,9531	9,03500	12,0023	143,650
Standard Deviation	1,25122	,37562	,40755	11,7675



Comment

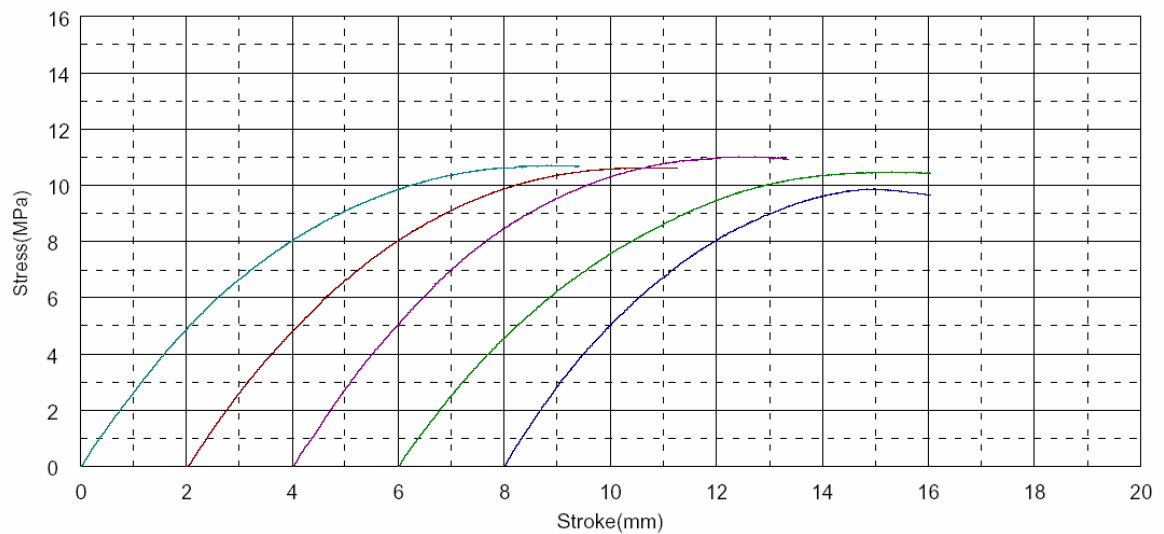
Figura B.1 - Dados obtidos para o polietileno sem adição de carga no ensaio de flexão.

PE90%PHB10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,4700	12,4900	40,0000
1 - 2	3,3700	12,4200	40,0000
1 - 3	3,4600	12,3100	40,0000
1 - 4	3,4100	12,3200	40,0000
1 - 5	3,4500	12,3000	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	26,8750	10,7221	11,5050	195,758
1 - 2	25,0313	10,6476	11,3535	207,678
1 - 3	27,0703	11,0213	11,1267	212,332
1 - 4	25,0469	10,4902	11,9064	188,242
1 - 5	24,1406	9,89365	9,01097	212,298
Mean	25,6328	10,5550	10,9805	203,262
Standard Deviation	1,27879	,41699	1,13710	10,7857



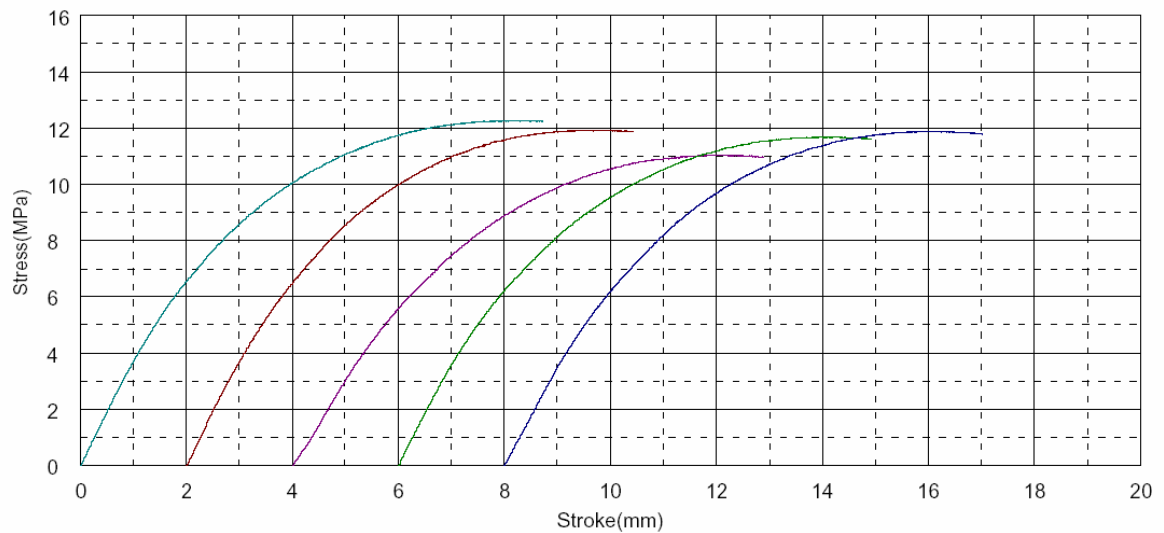
Comment

PE80%PHB20%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,3800	12,4100	40,0000
1 - 2	3,4500	12,3100	40,0000
1 - 3	3,4600	12,4600	40,0000
1 - 4	3,4400	12,3500	40,0000
1 - 5	3,4700	12,4900	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	29,0313	12,2860	10,3187	298,127
1 - 2	29,1563	11,9395	10,0000	292,572
1 - 3	27,4531	11,0426	10,4533	246,708
1 - 4	28,5078	11,7039	10,4877	279,789
1 - 5	29,8281	11,9002	10,3358	272,844
Mean	28,7953	11,7744	10,3191	278,008
Standard Deviation	,88556	,45971	,19270	20,1644



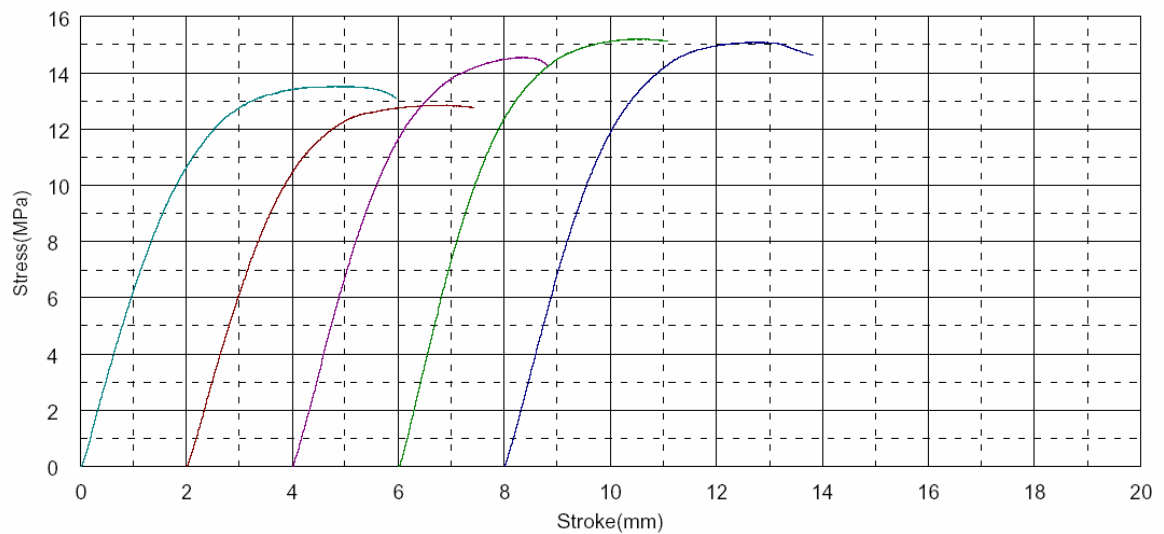
Comment

PE70%PHB30%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,3700	12,4600	40,0000
1 - 2	3,3900	12,3800	40,0000
1 - 3	3,3400	12,4200	40,0000
1 - 4	3,4000	12,3900	40,0000
1 - 5	3,3200	12,4400	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	31,9688	13,5550	6,15636	540,967
1 - 2	30,5313	12,8758	6,25328	505,102
1 - 3	33,6563	14,5748	5,47217	551,242
1 - 4	36,3438	15,2248	5,81528	635,568
1 - 5	34,5156	15,1033	5,95421	569,797
Mean	33,4032	14,2667	5,93026	560,535
Standard Deviation	2,25022	1,01906	,30786	48,1088



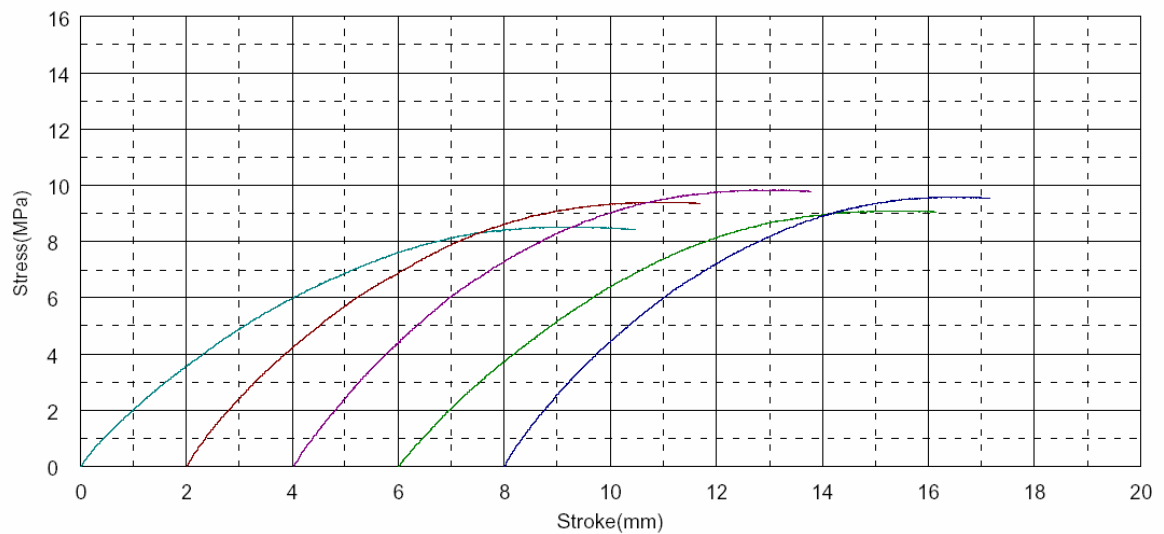
Comment

PE80%PHB10%TM10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,3000	12,3800	40,0000
1 - 2	3,3400	12,3500	40,0000
1 - 3	3,0400	12,4000	40,0000
1 - 4	3,0700	12,4700	40,0000
1 - 5	3,3700	12,4400	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	19,2109	8,54971	11,1313	143,580
1 - 2	21,6406	9,42456	11,2287	175,915
1 - 3	18,8438	9,86620	9,84960	200,602
1 - 4	17,8750	9,12545	10,8926	164,614
1 - 5	22,6328	9,61191	10,7191	183,700
Mean	20,0406	9,31557	10,7643	173,682
Standard Deviation	2,00562	,50635	,54898	21,3213



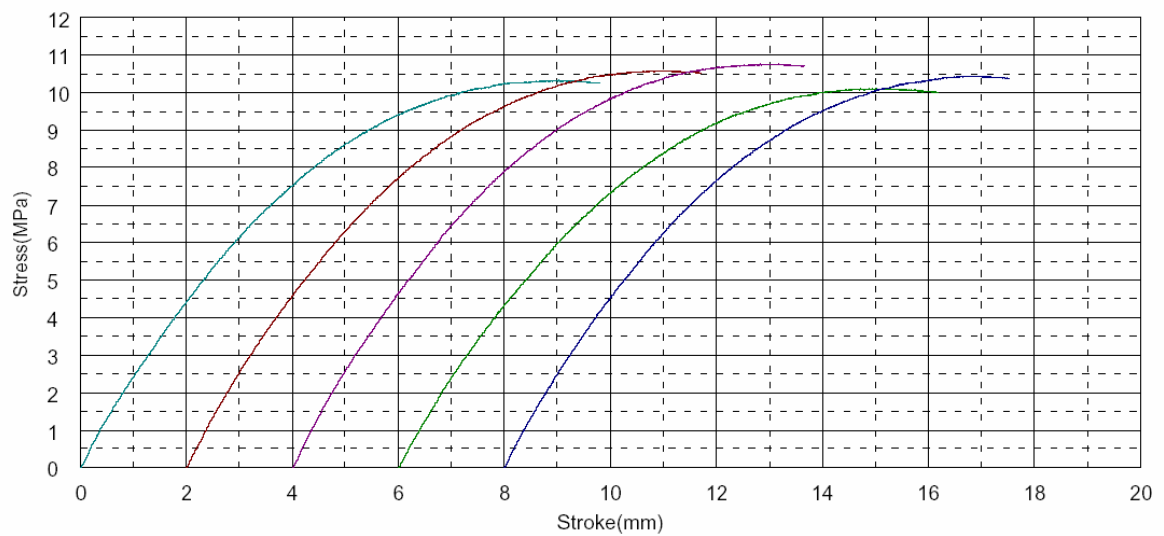
Comment

PE90%TM10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,2700	12,4200	40,0000
1 - 2	3,4100	12,4700	40,0000
1 - 3	3,2600	12,4500	40,0000
1 - 4	3,4000	12,4700	40,0000
1 - 5	3,2400	12,4300	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	22,9219	10,3558	11,0804	183,766
1 - 2	25,6328	10,6065	11,5663	190,527
1 - 3	23,7734	10,7805	10,9982	200,225
1 - 4	24,3125	10,1194	11,5821	177,767
1 - 5	22,7344	10,4538	10,6337	191,520
Mean	23,8750	10,4632	11,1721	188,761
Standard Deviation	1,17271	,25052	,40374	8,48487



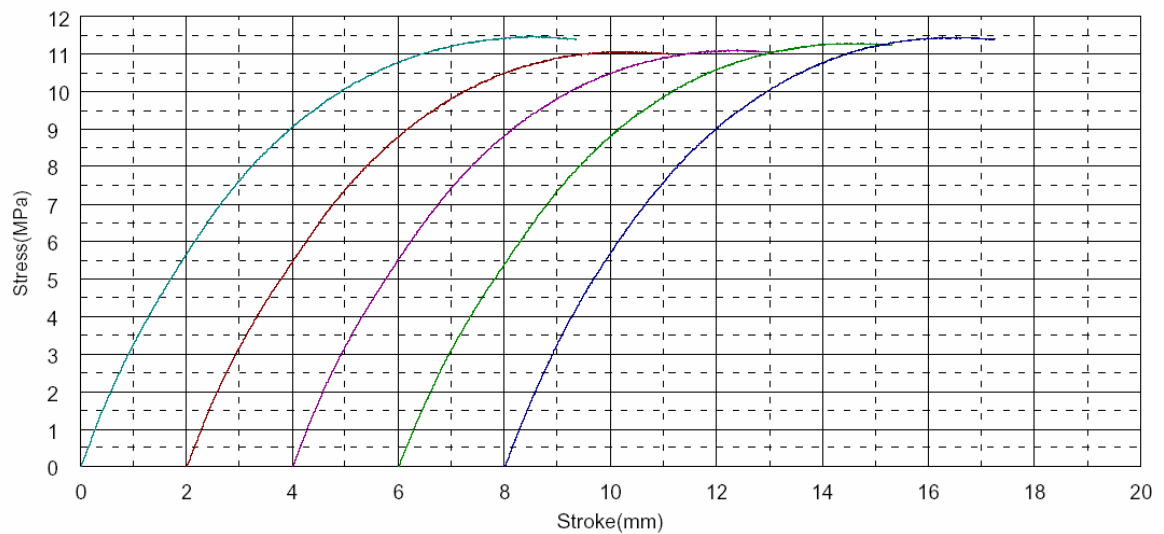
Comment

PE80%TM20%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,2200	12,4900	40,0000
1 - 2	3,0700	12,5200	40,0000
1 - 3	3,1500	12,4800	40,0000
1 - 4	3,1000	12,5000	40,0000
1 - 5	3,1400	12,4700	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	24,8125	11,4960	10,3000	270,515
1 - 2	21,7969	11,0832	9,61812	272,416
1 - 3	22,9766	11,1327	9,91069	269,055
1 - 4	22,6328	11,3046	9,89171	264,282
1 - 5	23,4922	11,4643	9,73204	277,208
Mean	23,1422	11,2962	9,89051	270,695
Standard Deviation	1,11906	,18732	,25855	4,72307



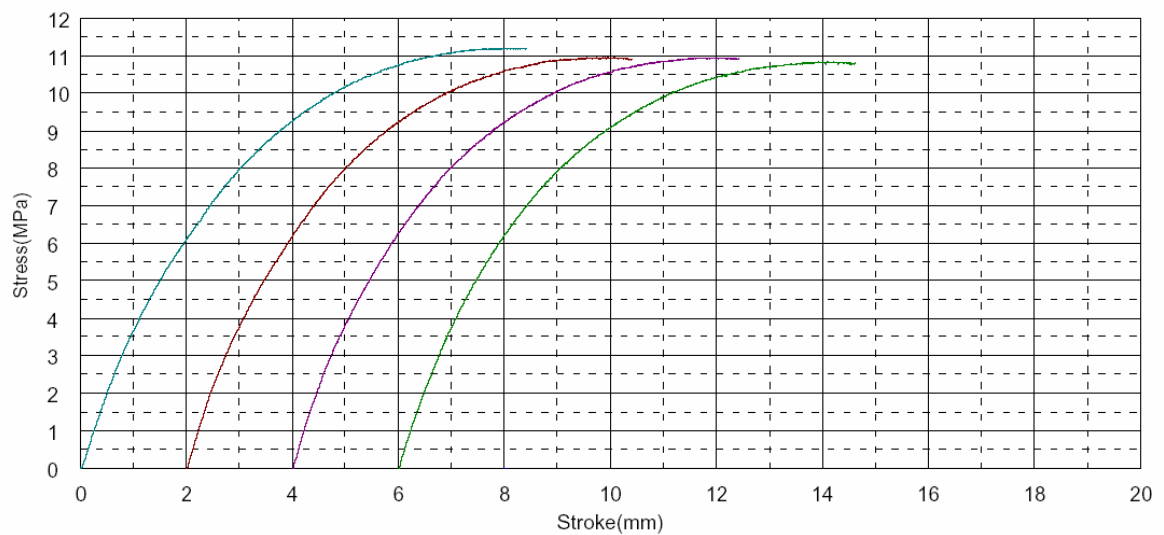
Comment

PE70%TM30%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,0700	12,5300	40,0000
1 - 2	3,0500	12,5200	40,0000
1 - 3	3,0900	12,5300	40,0000
1 - 4	3,0800	12,5700	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	22,0781	11,2172	9,43910	339,352
1 - 2	21,3125	10,9795	9,22434	343,148
1 - 3	21,8594	10,9628	9,15239	345,029
1 - 4	21,5391	10,8378	9,32201	330,689
Mean	21,6973	10,9993	9,28446	339,555
Standard Deviation	,33881	,15842	,12434	6,36453



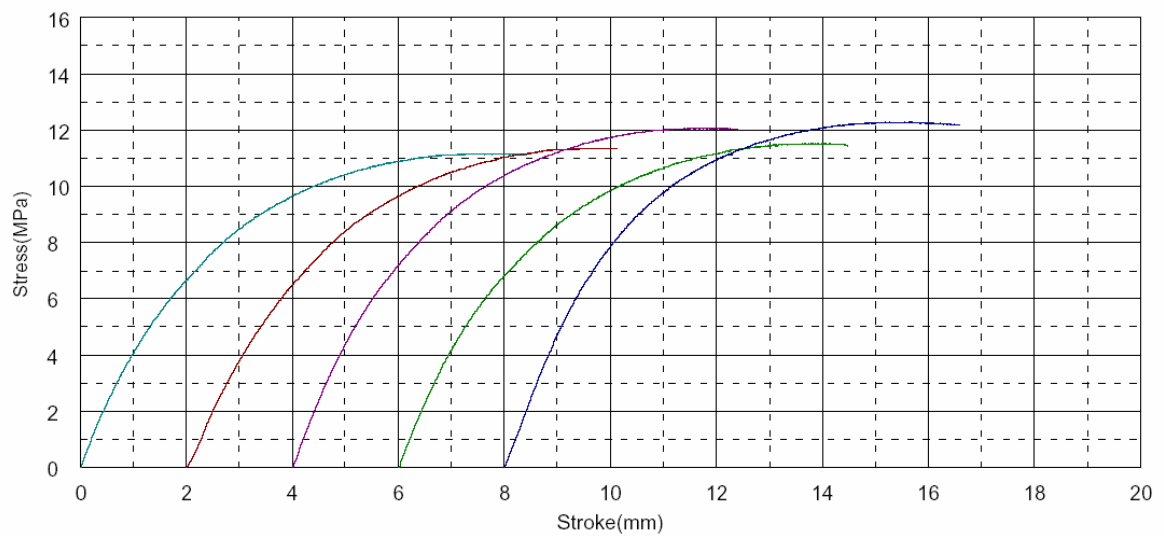
Comment

PE70%PHB10%TM20%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,1700	12,4900	40,0000
1 - 2	3,1500	12,4800	40,0000
1 - 3	3,1900	12,4200	40,0000
1 - 4	3,1400	12,4900	40,0000
1 - 5	3,0500	12,5000	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	23,4063	11,1893	9,36022	354,961
1 - 2	23,4844	11,3787	9,37913	347,524
1 - 3	25,4766	12,0945	9,61426	390,204
1 - 4	23,6484	11,5221	9,49654	374,852
1 - 5	23,8359	12,2991	8,79544	440,651
Mean	23,9703	11,6967	9,32912	381,638
Standard Deviation	,85802	,47702	,31528	37,0047



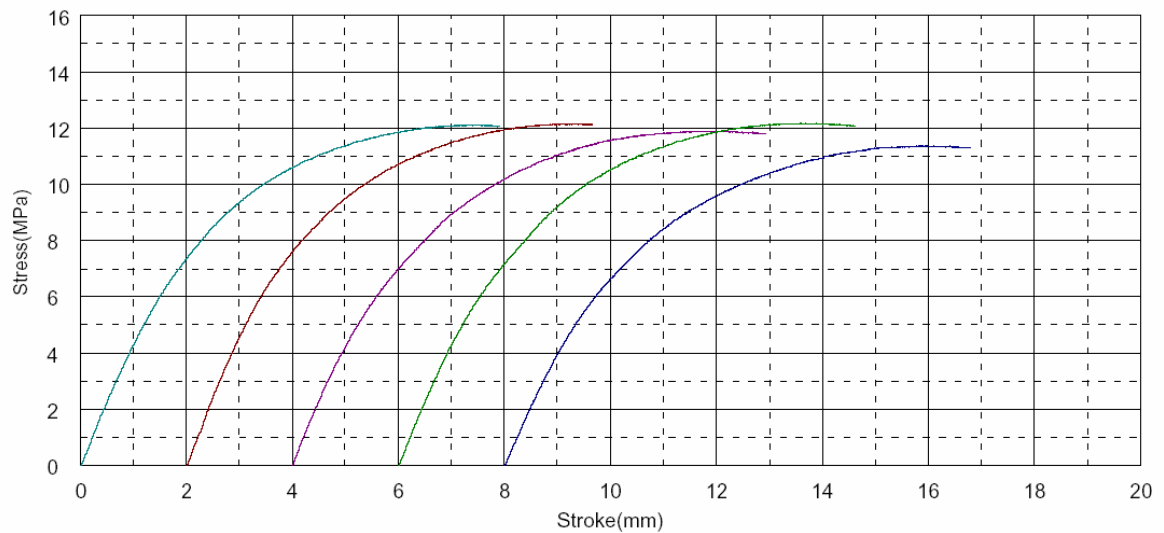
Comment

PE70%PHB20%TM10%

Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
1 - 1	3,1900	12,4800	40,0000
1 - 2	3,2500	12,3800	40,0000
1 - 3	3,1600	12,4200	40,0000
1 - 4	3,1600	12,3600	40,0000
1 - 5	3,1900	12,4000	40,0000

Name	Max_Force	Max_Stress	Max_Strain	Elastic
Parameter				0,7, 2,8 MPa
Units	N	MPa	%	N/mm2
1 - 1	25,6641	12,1250	8,56635	377,165
1 - 2	26,5078	12,1629	8,67263	398,310
1 - 3	24,6094	11,9057	9,48118	371,156
1 - 4	25,0547	12,1800	8,97875	380,501
1 - 5	23,9531	11,3897	9,50361	347,945
Mean	25,1578	11,9527	9,04050	375,015
Standard Deviation	,97999	,33343	,43950	18,2006



Comment

ANEXO C

A Tabela I apresenta os resultados de Resistência ao Impacto obtidos para as misturas de PEBD/PHB, PEBD/Torta de Mamona e PEBD/PHB/Torta de Mamona. Porém, não foram obtidos os resultados de Resistência ao Impacto para o Polietileno Linear de Baixa Densidade (PEBD) puro.

Tabela I - Valores de resistência ao impacto para as misturas PEBD/PHB/Torta de Mamona. (J/m)

Ensaio de Impacto					
90%PE 10% PHB		80%PE 20% PHB		70% PE 30% PHB	
Corpo-de-prova	(J/m)	Corpo-de-prova	(J/m)	Corpo-de-prova	(J/m)
1	330,47	1	199,08	1	36,29
2	330,47	2	203,66	2	32,29
3	311,93	3		3	
4	277,90	4	180,84	4	38,69
5	308,13	5	162,41	5	40,29
Média	311,78	Média	186,50	Média	36,89
Desvio Padrão	21,56	Desvio Padrão	18,84	Desvio Padrão	3,48

90% PE 10% TM		80% PE 20% TM		70% PE 30% TM	
Corpo-de-prova	(J/m)	Corpo-de-prova	SI(J/m)	Corpo-de-prova	(J/m)
1	228,58	1	145,67	1	97,83
2	222,17	2	131,22	2	84,92
3		3	132,15	3	85,84
4	239,56	4	132,15	4	89,16
5	260,61	5	127,03	5	94,74
Média	237,73	Média	133,64	Média	90,50
Desvio Padrão	16,86	Desvio Padrão	7,05	Desvio Padrão	5,62

80% PE 10% PHB 10% TM		70%PE 10%PHB 20% TM		70%PE 20%PHB 10% TM	
Corpo-de-prova	(J/m)	Corpo-de-prova	(J/m)	Corpo-de-prova	(J/m)
1	206,84	1		1	111,79
2	184,27	2	135,30	2	
3	192,64	3	123,97	3	120,53
4	184,66	4	140,99	4	118,07
5	196,00	5	125,65	5	120,21
Média	192,88	Média	131,48	Média	117,65
Desvio Padrão	9,31	Desvio Padrão	8,07	Desvio Padrão	4,06

ANEXO D

Regression for Mixtures: Modulo Yong versus PEBD; PHB; TM

Estimated Regression Coefficients for Modulo Yong (pseudocomponents)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
PEBD	99,4	10,80	*	*	1,968
PHB	238,7	10,80	*	*	1,968
TM	151,7	10,80	*	*	1,968
PEBD*PHB	-263,5	47,81	-5,51	0,005	1,929
PEBD*TM	-6,8	47,81	-0,14	0,894	1,929
PHB*TM	-305,5	47,81	-6,39	0,003	1,929

S = 11,4751 PRESS = 5007,96
R-Sq = 96,93% R-Sq(pred) = 70,84% R-Sq(adj) = 93,10%

Analysis of Variance for Modulo Yong (pseudocomponents)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	16648,4	16648,4	3329,68	25,29	0,004
Linear	2	8257,7	11554,8	5777,38	43,88	0,002
Quadratic	3	8390,7	8390,7	2796,90	21,24	0,006
Residual Error	4	526,7	526,7	131,68		
Total	9	17175,1				

Estimated Regression Coefficients for Modulo Yong (component amounts)

Term	Coef
PEBD	99,3657
PHB	2613,53
TM	326,368
PEBD*PHB	-2928,29
PEBD*TM	-75,2143
PHB*TM	-3393,93

Regression for Mixtures: Tensão Máxima versus PEBD; PHB; TM

Estimated Regression Coefficients for Tensão Máxima (pseudocomponents)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
PEBD	12,199	0,3388	*	*	1,968
PHB	8,721	0,3388	*	*	1,968
TM	7,702	0,3388	*	*	1,968
PEBD*PHB	-4,551	1,4997	-3,03	0,039	1,929
PEBD*TM	-1,247	1,4997	-0,83	0,452	1,929
PHB*TM	-5,863	1,4997	-3,91	0,017	1,929

S = 0,359960 PRESS = 5,26294
R-Sq = 97,92% R-Sq(pred) = 78,85% R-Sq(adj) = 95,31%

Analysis of Variance for Tensão Máxima (pseudocomponents)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	24,3645	24,3645	4,87291	37,61	0,002
Linear	2	21,6236	12,9742	6,48710	50,07	0,001
Quadratic	3	2,7409	2,7409	0,91364	7,05	0,045
Residual Error	4	0,5183	0,5183	0,12957		
Total	9	24,8828				

Estimated Regression Coefficients for Tensão Máxima (component amounts)

Term	Coef
PEBD	12,1994
PHB	36,0042
TM	6,90895
PEBD*PHB	-50,5714
PEBD*TM	-13,8571
PHB*TM	-65,1429

Regression for Mixtures: Alongamento versus PEBD; PHB; TM

Estimated Regression Coefficients for Alongamento (pseudocomponents)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
PEBD	111,78	11,60	*	*	1,968
PHB	14,64	11,60	*	*	1,968
TM	40,59	11,60	*	*	1,968
PEBD*PHB	225,39	51,34	4,39	0,012	1,929
PEBD*TM	-51,38	51,34	-1,00	0,374	1,929
PHB*TM	39,05	51,34	0,76	0,489	1,929

S = 12,3226 PRESS = 8337,35
R-Sq = 95,41% R-Sq(pred) = 36,97% R-Sq(adj) = 89,67%

Analysis of Variance for Alongamento (pseudocomponents)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	12620,4	12620,36	2524,07	16,62	0,009
Linear	2	9212,5	5902,64	2951,32	19,44	0,009
Quadratic	3	3407,8	3407,82	1135,94	7,48	0,041
Residual Error	4	607,4	607,38	151,85		
Total	9	13227,7				

Estimated Regression Coefficients for Alongamento (component amounts)

Term	Coef
PEBD	111,780
PHB	-1965,07
TM	274,071
PEBD*PHB	2504,36
PEBD*TM	-570,857
PHB*TM	433,929