

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALONSO WOLLMERSHEISER PERIM SANCHES

**ESTUDO DA BLENDAS PHB/NR E A INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS DE
VULCANIZAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

ALONSO WOLLMERSHEISER PERIM SANCHES

**ESTUDO DA BLENDAS PHB/NR E A INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS DE
VULCANIZAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rosário

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA BLENDAS PHB/NR E A INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS DE VULCANIZAÇÃO

Por

ALONSO WOLLMERSHEISER PERIM SANCHES

Monografia apresentada no dia 30 de maio de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)

Profa. Dra. Elisangela Corradini

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)

Prof. Dr. Francisco Rosário

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)
Orientador

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

Na verdade, as fronteiras permanentemente em expansão da ciência e da tecnologia contribuíram para a proliferação de novos tipos de materiais. A economia dos materiais dos dias de hoje está ocupada com a competição, tanto internacional, como intermaterial, e com a crescente exigência pública da necessidade de diminuir os rejeitos e a poluição. (Louis J. Souza).

RESUMO

SANCHES, A. W. P; 2016. 46 p. Trabalho de Conclusão de Curso 2. Estudo da blenda PHB/NR e a influência dos aditivos de vulcanização – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Os polímeros biodegradáveis surgem com uma alternativa diante do acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente. O Polihidroxibutirato (PHB) é uma das opções para a substituição dos plásticos oriundos de reservas fósseis, porém existem fatores que limitam seu uso, como o alto custo de produção, e o fato de que algumas de suas propriedades estão aquém dos requisitos necessários para algumas aplicações. Para melhorar seu desempenho, foi proposto a mistura mecânica do PHB com 5% de Borracha Natural (NR) e Aditivos de vulcanização. Os corpos de prova foram obtidos por extrusão seguida de injeção. Os materiais foram caracterizados por ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto, análise termogravimétrica e índice de fluidez, para verificar as mudanças físicas e químicas que ocorrem no PHB, devido a adição destas cargas. Os resultados mostram que os aditivos de vulcanização agregam pequeno aumento no valor de resistência à tração, deformação na ruptura e resistência ao impacto a mistura, porém não sendo possível afirmar a formação de ligações cruzadas. O ensaio de tração, impacto e fluidez indicam que o PHB utilizado para este trabalho já estava parcialmente degradado.

Palavras-chave: Polihidroxibutirato (PHB). Borracha Natural (NR). Ligações Cruzadas.

ABSTRACT

SANCHES, A. W. P; 2016. 46 p. Trabalho de conclusão de curso 2. Study of PHB/NR blend and the influence of vulcanization additives – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Biodegradable polymers arises as an alternative for the accumulation of waste plastics in the environment. The polyhydroxybutyrate (PHB) is an option to replace plastic derived from fossil reserves, but there are factors that limit their use, as the high cost of production, and the fact that some of its properties, are below requirements for some applications. To improve his performance, it is propose the mechanical mixture of PHB with 5% of natural rubber and vulcanization additives. The specimens were obtained by extrusion followed by injection. The materials were characterized by tensile strength tests, impact resistance, thermal analysis and flow rate to check the physical and chemical changes that occur in PHB, due addition of these charges. The results show that the vulcanization additives add small increase in the tensile strength value, elongation at break and impact resistance to the blend, but it wasn't possible to affirm the formation of crosslinking. The tensile test, the impact test and flow test indicate that PHB used for this work was already partially degraded.

Key-words: Polyhydroxybutyrate (PHB). Natural Rubber (NR). Crosslinks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de degradação térmica do PHB	6
Figura 2: Estrutura química do PHB.....	9
Figura 3: Fotomicrografia eletrônica do PHB no interior da bactéria.	10
Figura 4: Estrutura química da borracha natural poli (cis-1,4-isopreno).....	13
Figura 5: Curvas tensão-deformação da borracha vulcanizada e não vulcanizada ..	14
Figura 6: Reações de vulcanização de elastômero utilizando enxofre.....	15
Figura 7: Misturador aberto de cilindros.....	17
Figura 8: Curvas de decomposição térmica de um material	19
Figura 9: Processo de mistura dos componentes	23
Figura 10: Perfil de rosca da extrusora dupla rosca	24
Figura 11: Ceast MF10 – Ensaio de fluidez	25
Figura 12: TG e DTG do PHB puro	28
Figura 13: TG e DTG da borracha natural.....	28
Figura 14: TG e DTG da blenda PHB/NR 95/5.....	29
Figura 15: TG e DTG da blenda PHB/NR 95/5 ampliada	30
Figura 16: Comparação entre os valores de resistência ao impacto.....	33
Figura 17: Tensão x Deformação do PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização ...	35
Figura 18: Tensão x Deformação do PHB/NR 95/5 com aditivos de vulcanização ...	36
Figura 19: Curva média das blendas.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulação da borracha natural contendo aditivos de vulcanização	22
Tabela 2: Condições de extrusão.....	23
Tabela 3: Condições de Injeção	24
Tabela 4: Resultados do índice de fluidez.....	31
Tabela 5: Comparação entre índice de fluidez medido e teórico.....	31
Tabela 6: Valores energia absorvida ensaio de impacto.....	32
Tabela 7: Valores de resistência ao impacto das blendas	32
Tabela 8: Propriedades do PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização	35
Tabela 9: Propriedades do PHB/NR 95/5 com aditivos de vulcanização	36
Tabela 10: Variação das propriedades mecânicas geradas pela adição dos aditivos de vulcanização na blenda PHB/NR 95/5	38
Tabela 11: Comparativo entre as propriedades das blendas com o PHB	38
Tabela 12. Cronograma de atividades	44

LISTA DE SIGLAS

ABIPLAST	Associação brasileira da indústria do plástico
ASTM	American Society for Testing and Materials
DTGA	Termogravimetria Derivativa
GEB	Granulado escuro brasileiro
LTDA	Sociedade Limitada
MBTS	Dissulfeto de 2,2' – dibenzotiazol
MFI	Medida do Índice de Fluides
NR	Borracha natural
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PHR	Per hundred rubber
PRI	Índice de retenção de plasticidade
S/A	Sociedade anônima
TGA	Termogravimetria
TMTD	Dissulfeto de tetrametil tiuram

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo de elasticidade
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão cristalina
T _g	Temperatura de transição vítrea
V _r	Viscosidade Mooney
σ _e	Tensão de escoamento
σ _m	Tensão máxima suportada
ε _{max}	Deformação máxima

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	3
1.2 OBJETIVO	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 HISTÓRICO E PERSPECTIVAS DOS POLÍMEROS	4
2.2 CONCEITO DE POLÍMERO	5
2.3 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	5
2.3.1 Degradação Térmica	6
2.3.2 Biodegradação	7
2.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	8
2.4.1 Polihidroxibutirato (PHB)	9
2.5 BLENDS POLIMÉRICAS.....	11
2.6 BORRACHA NATURAL (NR)	12
2.7 VULCANIZAÇÃO	14
2.7.1 Conceitos de Vulcanização	14
2.7.2 Aditivos de Vulcanização.....	15
2.8 MÉTODOS DE MISTURA E PROCESSAMENTO.....	16
2.9 CARACTERIZAÇÕES	18
2.9.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	18
2.9.2 Índice de Fluidadez (MFI)	19
2.9.3 Ensaio de resistência ao impacto Izod	20
2.9.4 Ensaio de resistência à tração.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	21
3.1.1 Polihidroxibutirato (PHB)	21
3.1.2 Borracha Natural (NR)	21
3.1.3 Aditivos de Vulcanização.....	21
3.2 MÉTODOS.....	22
3.2.1 Obtenção das Blends	22
3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	24
3.2.2 Índice de Fluidadez (MFI)	25
3.2.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod.....	26
3.2.4 Ensaio de Resistência à Tração	26

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 PROCESSAMENTO	27
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	27
4.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	30
4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	32
4.4.1 Ensaio de Impacto	32
4.4.2 Ensaio de Tração.....	34
5 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41
APÊNDICE A – Cronograma de atividades	44
ANEXO A – Ficha técnica do PHB – Lote FE-147	45

1 INTRODUÇÃO

Atualmente as constantes agressões ao meio ambiente, vêm sendo motivo de inquietação mundial. O plástico possui uma versatilidade de características que fazem dele o material de escolha para várias aplicações. O problema se encontra ao final da vida útil dos mesmos, a sua inércia inerente permite que persistam no ambiente por longos períodos, e seu baixo custo faz com que sejam altamente descartáveis, gerando um acúmulo de resíduos plásticos sólidos que contribuem para degradação ambiental. Outra vertente do problema é o uso de matéria prima de fonte não renovável, ou seja, esgotável. (ROSÁRIO, 2009) (AGNELLI, ROSARIO, *et al.*, 2015) (JUNIOR, 2008)

Os plásticos não biodegradáveis se acumulam no meio ambiente a uma razão de 25 milhões de toneladas por ano, indicando que há uma dificuldade no tratamento deste resíduo (COELHO, GÓIS, *et al.*, 2010). Sendo assim, busca-se um material alternativo, de fonte renovável, que contenha durabilidade durante o uso, e degradabilidade após o descarte, requisito que é atendido pelos polímeros biodegradáveis. (AGNELLI, ROSARIO, *et al.*, 2015) (FALCONE, AGNELLI e FARIA, 2007)

Dentre os tipos de polímeros biodegradáveis, destaca-se a família dos polihidroxialcanoatos (PHA's), no qual faz parte desta o polihidroxibutirato (PHB). O PHB apresenta alguns entraves quanto sua utilização, pois exhibe fragilidade a solicitações mecânicas, tem baixa extensão na ruptura, baixa resistência ao impacto, preço elevado e estreita janela de processamento, já que sua termólise (degradação térmica) ocorre já em sua temperatura de fusão, além do efeito de cristalização remanescente, sendo que com o tempo o material cristaliza. Portanto não é realista esperar que os PHA's de hoje substituam os polímeros derivados de petróleo, sem que eles sejam competitivos em propriedades. Novos materiais com as mesmas propriedades dos polímeros a base de petróleo tem que ser desenvolvidos. (COELHO, GÓIS, *et al.*, 2010) (JUNIOR, 2008)

Para obter PHAs a um preço baixo e com propriedades mecânicas desejáveis, várias abordagens têm sido propostas. O desenvolvimento de novos compostos

através da mistura do PHA com outros materiais é uma delas. (COELHO, GÓIS, *et al.*, 2010)

As misturas poliméricas têm atraído a atenção dos pesquisadores que estudam o desenvolvimento de novos materiais, pois existe a possibilidade de obter materiais com desempenhos diferentes, aumentando seu espectro de uso, sem investimentos em novas rotas de síntese de polímeros. (MENDES, 2009)

A borracha natural (NR) tem sido usada para modificar as propriedades mecânicas de muitos materiais, por ser um polímero de fonte renovável, flexível e bem acessível, sendo financeiramente viável. Um aumento na tenacidade em materiais termoplásticos pode ser conseguido através da adição de borracha através de mistura mecânica. (COELHO, GÓIS, *et al.*, 2010) (JUNIOR, 2008)

A obtenção e caracterização de blendas de PHB com borracha natural foi estudada por JUNIOR, 2008, que utilizou a borracha ou o látex em sua forma crua, ou seja, aquela que não sofreu vulcanização, e observou que a presença de borracha não afetou a biodegradabilidade do composto. Este trabalho propõe a adição de aditivos de vulcanização na composição da blenda PHB/NR, supondo que ocorrerá a formação de ligações cruzadas na borracha, modificando as propriedades da mistura.

1.1 MOTIVAÇÃO

Partindo do fato de que o PHB possui baixas propriedades mecânicas, o presente trabalho tem como motivação contribuir com estudos para melhorar seu desempenho mecânico, afim de que este possa ser útil ao meio ambiente, consequentemente reduzindo os impactos ambientais gerados pelo acúmulo de lixo plástico de origem não renovável.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a interação da borracha natural em pequenas quantidades no PHB e a influência dos aditivos de vulcanização nas propriedades da blenda PHB/NR 95/5, por meio de análises térmicas e ensaios mecânicos, confrontando os resultados com a literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO E PERSPECTIVAS DOS POLÍMEROS

Ao longo de sua história, o ser humano, busca melhorias em sua qualidade de vida, modificando o meio em que vive. Ao observar a natureza, os seres humanos começaram a trabalhar com os materiais nela existentes e construir instrumentos capazes de ajuda-los a executar suas tarefas diárias. (PIATTI e RODRIGUES, 2005)

Essa busca por novos materiais, impulsionado pelo conhecimento científico, fez com que surgissem, no início do século passado, os materiais poliméricos. O surgimento do polímero correspondeu a demanda da sociedade por ser um material com uma vasta gama de aplicações, com propriedades diversificadas, sendo econômicos e duráveis. Essa versatilidade mudou o consumo e, conseqüentemente, o estilo de vida das pessoas. (PIATTI e RODRIGUES, 2005) A grande requisição por este material, auxiliada pelo aumento populacional e a eficiência no processamento e fabricação, acarretou em problemas quanto a grande quantidade de lixo acumulado pelo descarte, e o uso de materiais de fonte não renovável, como o petróleo, para a obtenção de sua matéria prima. (JUNIOR, 2008)

Estima-se que a produção total de termoplásticos no mundo seja de 250 milhões de toneladas, e no Brasil, o volume de material plástico descartado em lixões representa 13,5% de todo o lixo, sendo o potencial econômico e ambiental desperdiçado com a destinação inadequada em média de R\$ 5,08 Bilhões de reais por ano. (ABIPLAST, 2014)

Devido as dificuldades encontrados com o tratamento e com a disposição final dos resíduos, atualmente muitos estudos estão voltados para os materiais biodegradáveis, ou seja, que em curto intervalo de tempo dispostos no ambiente são degradados, sendo em geral oriundos de fontes renováveis. A substituição dos polímeros de fonte não renováveis pelos polímeros biodegradáveis contribuirá para minimizar o impacto ambiental causado pela obtenção de matéria-prima e pelo descarte irregular de materiais plásticos. (JUNIOR, 2008)

2.2 CONCEITO DE POLÍMERO

Um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição ligadas por ligações covalentes, sendo a molécula que se repete denominada de monômero. Os polímeros podem ser de origem natural ou sintéticos, e dependendo do tipo de monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros podem ser divididos em: Plásticos, Borrachas e Fibras. (CANEVAROLO, 2002)

2.3 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de um polímero pode ser ocasionada por vários fatores, decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos. Geralmente na degradação do polímero ocorre a cisão da cadeia polimérica e a quebra do retículo cristalino, que resultam na perda de suas propriedades físicas. (JUNIOR, 2008)

É conhecido que os plásticos exigem mais de cem anos para degradação total, tendo em vista que sua alta massa molar média e a hidrofobicidade dificultam a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006)

Durante o produção, o processamento e uso, os materiais poliméricos estão expostos a diversos fatores que iniciam as reações de degradação, cada uma fornece energia ao sistema de modo a quebrar ligações químicas de maneiras diferentes. Qualquer que seja a forma de degradação, a iniciação está sempre relacionada ao fornecimento de energia necessária para a quebra de uma ligação química covalente, este rompimento gera espécies reativas (radicais livres) que são responsáveis pela degradação do processo. (PAOLI, 2009)

Alguns fatores influenciam na energia das ligações das cadeias poliméricas, como ramificações, blendas, estereoregularidade, morfologia, grau de cristalinidade, etc. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente pelo menor empacotamento das cadeias. (JUNIOR, 2008). (PAOLI, 2009).

2.3.1 Degradação Térmica

Os polímeros para serem conformados em sua forma final, devem passar pela etapa de processamento, que em sua maioria, envolve processos de aquecimento por um determinado período de tempo.

A sensibilidade térmica exibida pelos polímeros orgânicos é devido ao fato das ligações covalentes terem baixas energias de dissociação na faixa de 300 – 850kJ mol⁻¹, que podem ser quebradas se a energia fornecida ao polímero, durante aquecimento, for igual ou superior a essas. (PAOLI, 2009).

O grau de cristalinidade e a forma como a fase cristalina está presente no material processado influencia na mobilidade das macromoléculas, e esta tem forte influência sobre a estabilidade térmica do polímero. Portanto é necessário considerar as temperaturas de transição de fase de primeira e de segunda ordem do polímero. (PAOLI, 2009)

Segundo JUNIOR (2008), o mecanismo de degradação do PHB (Figura 1), é um processo baseado na cisão randômica de cadeia a partir do grupo éster, envolvendo um anel de seis membros como estado de transição, sendo esse evidenciado através da análise da variação da massa molar de PHB, indicando cisões próximas aos fins das macromoléculas. Os grupos oligômeros resultantes do início dessa degradação têm suas cadeias finalizadas em grupos carboxílicos ou vinílicos (crotonoatos). A degradação do PHB é rápida em temperaturas igual ou maiores que 190°C.

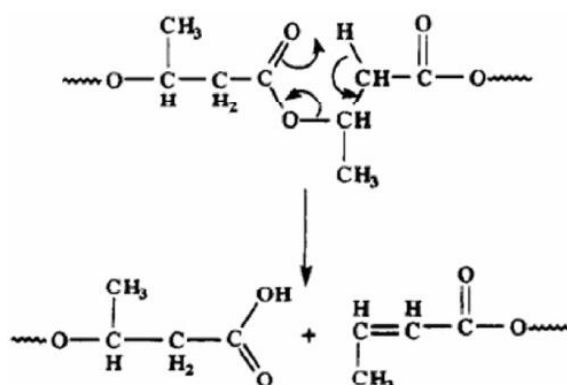


Figura 1: Processo de degradação térmica do PHB
Fonte: (JUNIOR, 2008)

2.3.2 Biodegradação

A biodegradação de um material acontece quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microorganismos (bactérias, fungos ou algas) que existem no meio ambiente onde o material vai ser degradado. A produção de enzimas pelas colônias de microorganismos quebram algumas ligações químicas presentes nos polímeros. (PAOLI, 2009)

Para que um polímero sintético seja biodegradável, é imprescindível que seja usado em um ambiente propício onde os microorganismos, que o utilizam como nutriente, estejam em condições nas quais eles possam se proliferar. Estando em condições que favorecem o crescimento, os microorganismos podem se adaptar a diferentes fontes de “nutrientes”, variando o tipo de enzima que produzem. (PAOLI, 2009)

A biodegradação de polímeros ocorre basicamente por dois mecanismos: Hidrólise biológica e oxidação biológica. (JUNIOR, 2008)

É possível considerar que a biodegradação é ocasionada por microorganismos que colonizam sua superfície, formando biofilmes constituídos por microorganismos embebidos em uma matriz de biopolímeros excretados por eles, e que causam mudanças estruturais e morfológicas no polímero em contato. (PAOLI, 2009)

A biodegradação é facilitada pela hidrofilicidade superficial do polímero, pelos processos prévios de luz ou calor na matriz polimérica, por uma estereoconfiguração correta e por uma flexibilidade conformacional. Sendo que a cristalização tem efeito sobre a difusão de água pelas camadas superficiais do polímero e conseqüentemente sobre a hidrólise enzimática. (JUNIOR, 2008) (PAOLI, 2009)

2.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis são aqueles que são degradados em ambiente biologicamente ativo, portanto são uma alternativa para o problema de acúmulo de resíduos no meio ambiente. (JUNIOR, 2008)

A degradação destes polímeros resulta da ação de microorganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos. (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006)

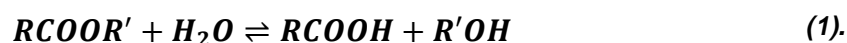
Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os plásticos biológicos ainda têm uma participação mínima no mercado, pois são mais caros, e são menos flexíveis que os materiais sintéticos. (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006)

As aplicações para os materiais poliméricos biodegradáveis incluem: O encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, e principalmente, embalagens descartáveis. (PAOLI, 2009)

Para a produção de embalagens a partir de polímeros biodegradáveis, este deve ter como requisitos: Biodegradabilidade, processabilidade, preço competitivo e compatibilidade com os microorganismos existentes. (PAOLI, 2009)

Os polímeros biodegradáveis naturais são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, sendo sua síntese realizada no interior das células por processos metabólicos complexos. Alguns polímeros biodegradáveis naturais são: Polissacarídeos, polipetídeos naturais e poliésteres bacterianos, no qual faz parte desta última o PHB. (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006)

O processo de biodegradação de poliésteres envolve o mecanismo de hidrólise, que são ativados por enzimas chamadas hidrolases. A hidrólise de ésteres é mostrada na equação (1):



2.4.1 Polihidroxibutirato (PHB)

Em 1926, o cientista francês Maurice Lemoigne descobriu o PHB quando observou grãos insolúveis inclusos no fluido citoplasmático de cultura de *Bacillus megaterium*. Estes grãos se tratavam de um poliéster com uma fórmula química (C₄H₆O₂), conforme mostrado na Figura 2. (JUNIOR, 2008)

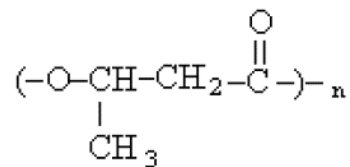
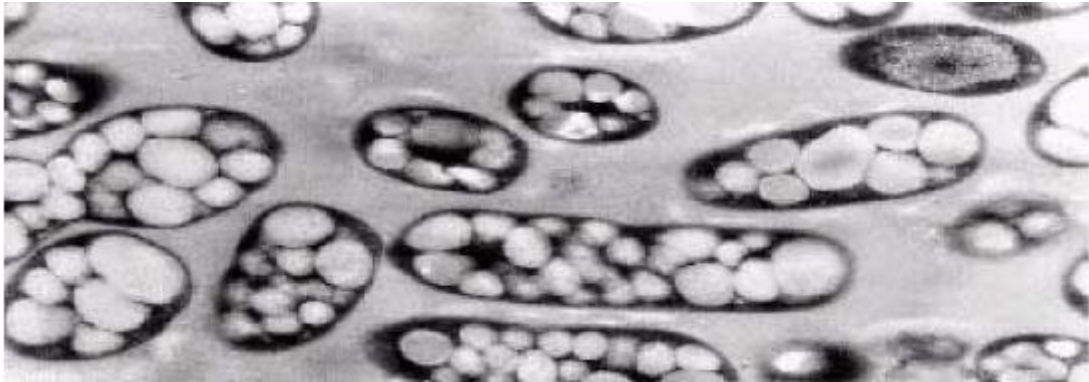


Figura 2: Estrutura química do PHB
Fonte: (MENDES, 2009)

O Polihidroxibutirato (PHB) é um polímero termoplástico biodegradável e biocompatível, pertencente a classe dos polihidroxialcanoatos (PHA's) que constituem uma família de polímeros naturais onde ésteres alifáticos são produzidos no interior das bactérias, como material de reserva intracelular. O PHB é um poliéster semicristalino de cadeia linear, hidrofóbico, possuindo boa resistência química, e pode ser processado como um termoplástico. O PHB é altamente cristalino e opticamente ativo devido sua estereoregularidade, e sua massa molar pode variar de 10.000 a 3.000.000 g/mol. (JUNIOR, 2008) (PAOLI, 2009) (MENDES, 2009)

O PHB isotático tem cristalinidade acima de 80%, temperatura de transição vítrea entre -5 e 9°C e uma temperatura de fusão de aproximadamente 178°C. Os pontos fracos do PHB, que limitam seu uso, são a alta cristalinidade, a estreita janela de processamento, a elevada rigidez e seu comportamento frágil. (MENDES, 2009)

Um processo para a produção industrial do PHB foi desenvolvido em 1982 pela *Imperial Chemical Industries* utilizando a bactéria *Alcaligenes eutrophus* crescida em glicose. A Figura 3 ilustra uma fotomicrografia eletrônica do PHB no interior desta bactéria. (JUNIOR, 2008)



**Figura 3: Fotomicrografia eletrônica do PHB no interior da bactéria.
Fonte: (JUNIOR, 2008)**

No início dos anos 90, teve início o desenvolvimento de tecnologia para a produção de plásticos biodegradáveis e biocompatíveis no Brasil, empregando como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar, a partir de um projeto cooperativo entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Copersucar e Universidade de São Paulo. (JUNIOR, 2008)

A rota mais econômica de síntese para o PHB é através da produção biotecnológica, empregando insumos da cana-de-açúcar, processo que acontece em duas etapas. A etapa fermentativa consiste no cultivo das bactérias, destacando-se a *Burkholderia sacchari*, em biorreatores empregando açúcares como matéria-prima, estes microorganismos alimentam-se do açúcar transformando-os em PHB no interior das células. Em seguida faz-se a extração e purificação do PHB acumulado no interior das bactérias com um solvente adequado, que rompe a parede celular dos microorganismos. (JUNIOR, 2008)

São consumidos 3 kg de sacarose para produção de 1 kg de PHB, sendo que o preço do açúcar representa 29% do custo final do produto. O custo final de produção do PHB varia em função do tipo de açúcar empregado, do seu respectivo preço, do microorganismo utilizado na biossíntese, e da capacidade produtiva da planta de produção. A produção do PHB torna-se mais viável quando sua unidade de produção atua em conjunto com uma usina sucroalcooleira, que fornece os insumos necessários como, o açúcar, o solvente a base de etanol, etc.

O PHB possui propriedades semelhantes de alguns plásticos convencionais, porém possui alta cristalinidade, apresentando baixa resistência à tração, sendo um fator limitante para certas aplicações. (JUNIOR, 2008)

O PHB degrada em 6 a 12 meses em ambiente biologicamente ativo, contra 40 a 200 anos dos polímeros sintetizados a partir do petróleo, sendo sua aplicação viável para vários artigos como na fabricação de embalagens, vasos para mudas, produtos injetados, etc. E por ser também biocompatível, pode ser empregado na área medico-farmacêutica, como fios de sutura, e cápsulas de liberação controlada de medicamentos. (JUNIOR, 2008)

2.5 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são uma mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, com baixo grau de reações químicas entre os constituintes. É considerado uma blenda quando o segundo componente está presente com pelo menos 2% em massa na composição. (ROJAS, 2010)

O interesse por blendas surge pela necessidade de melhorar algumas propriedades deficientes de um polímero puro para algumas aplicações. A formação de blendas é uma rota conveniente para o desenvolvimento de materiais poliméricos, pois é possível obter materiais com propriedades dimensionadas, que podem ser tanto uma combinação das propriedades dos constituintes do sistema, quanto pode haver o surgimento de novas propriedades. (JUNIOR, 2008) (ROJAS, 2010)

As blendas podem ser obtidas basicamente de três maneiras: A partir de soluções em solventes comuns (*casting*), pela mistura mecânica, e pela polimerização de um componente na presença de outro. *Casting* é mais utilizado para obtenção de filmes finos, e a mistura mecânica é um método mais econômico para produção em larga escala. (JUNIOR, 2008)

As blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis e/ou compatíveis. Miscibilidade é um termo relacionado com a capacidade dos constituintes da blenda se misturarem em escala molecular, formando uma fase única. A compatibilidade tem um caráter tecnológico, relacionado com a propriedades da mistura. A blenda é compatível quando ela apresenta as propriedades finais desejadas. Portanto uma blenda imiscível, que apresenta separação de fases, pode ser compatível. (JUNIOR, 2008) (ROJAS, 2010)

O comportamento mecânico do polímero tenacificado por borracha está relacionado com sua morfologia, que geralmente exibe uma baixa miscibilidade com o mesmo, apresentando um aspecto geral de partículas de borracha dispersas em uma matriz polimérica. (RABELLO, 2011)

Para se obter uma mistura com alta resistência ao impacto, a temperatura vítrea do componente elastomérico deve ser baixa, a borracha deve formar uma fase dispersa na matriz e deve haver uma boa adesão entre as fases. É importante que não haja miscibilidade total entre o polímero e o modificador, pois não haveria formação de partículas de borracha, o que inviabilizaria a tenacificação proveniente deste tipo de morfologia. (RABELLO, 2011)

O comportamento mecânico do polímero tenacificado por borracha está relacionado com a sua morfologia. O tamanho de partícula, a concentração e o grau de adesão entre as fases definem a eficiência do aditivo.

2.6 BORRACHA NATURAL (NR)

A borracha natural é um biopolímero sintetizado por mais de 2000 espécies de plantas. O gênero *Havea* conduz a 11 espécies, sendo que a *Havea Brasiliensis* (seringueira) é responsável por 99% da produção mundial de borracha natural, pois apresenta maior capacidade produtiva e variabilidade genética para resistência à doenças. (JUNIOR, 2008)

A *Havea Brasiliensis* apresenta crescimento rápido, com grande capacidade de reciclagem de carbono, pois o transforma em látex, madeira, etc., o que contribui para redução de problemas ambientais. A sua cultura é nobre, pois conserva o solo, gera emprego e riquezas e permite a atualização de áreas degradadas ou imprestáveis para o cultivo de culturas anuais. Elas são replantadas depois de 25-35 anos, devido à queda de produção. Depois de plantada, ela pode ser sangrada a partir do sexto ano e alcança o máximo de produção do quarto ano após a primeira sangria em diante. (DALL'ANTONIA, 2003)

O polímero natural sintetizado pela *Havea Brasiliensis* possui cadeia linear, peso molecular de aproximadamente 10^6 g/mol, e é essencialmente composto por poli(cis-1,4-isopreno), tendo resquícios de poli(trans-1,4-isopreno). As unidades

repetitivas da molécula estão arranjadas na configuração cabeça-cauda, como mostrado na Figura 4. As partículas de borracha possuem forma esférica com diâmetro entre 5 a 3000 nm, e são envolvidas por uma membrana protéica fosfolipídica, que confere carga negativa a partícula. O polímero tem características de elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes e impermeabilidade para líquidos e gases, sendo utilizada na indústria de artefatos leves, como luvas cirúrgicas, chupetas, preservativos, solados, na fabricação de pneus, na indústria de transportes e produtos bélicos, etc. (JUNIOR, 2008) (DALL'ANTONIA, 2003)

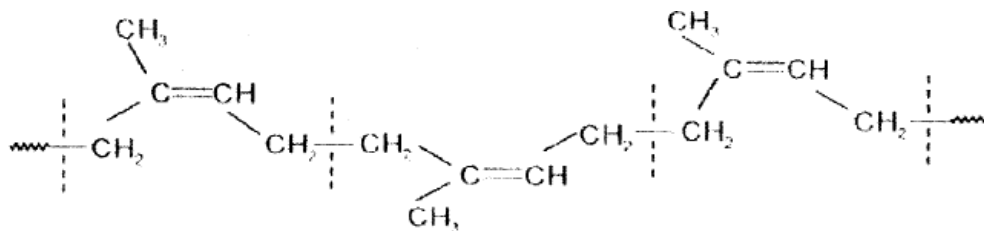


Figura 4: Estrutura química da borracha natural poli (cis-1,4-isopreno)
Fonte: (DALL'ANTONIA, 2003)

O látex extraído da casca das árvores por sangria, é uma dispersão coloidal, constituída de partículas de lutóides (não-borracha) e partículas de borrachas dispersas em um meio aquoso. O látex é constituído de 25-45% de massa de hidrocarbonetos e 3-5% de constituintes não borracha, com pH na faixa de 6,0 a 7,0, densidade entre 0,975 a 0,980 g/cm³ e viscosidade variável. (JUNIOR, 2008) (DALL'ANTONIA, 2003)

Depois de coletado o látex pode ser concentrado por processos de evaporação, cremagem, eletrodecantação e centrifugação. A centrifugação utiliza a força centrífuga, obtida com alta rotação, para extrair a maior parte das substâncias contidas no látex, restando apenas as proteínas e os lipídeos quimicamente ligado ao polímero. Este método é o mais utilizado por ser um processo contínuo e econômico. (JUNIOR, 2008)

Algumas propriedades da borracha se alteram com a variação de temperatura. Quando a borracha é resfriada para valores próximos a sua T_g (aproximadamente -63°C), ela torna-se quebradiça, devido a restrita mobilidade entre as cadeias. Quando aquecidas, as borrachas amolecem, e sua degradação inicia-se em temperaturas acima de 200°C. (DALL'ANTONIA, 2003)

2.7 VULCANIZAÇÃO

2.7.1 Conceitos de Vulcanização

A borracha crua possui poucas aplicações, pois não apresenta boa resistência a tração, são sensíveis às mudanças de temperatura e são atacadas por alguns líquidos. A vulcanização da borracha modifica as propriedades da borracha, permitindo obter um corpo elástico, que retoma suas dimensões originais depois de uma deformação, além de reduzir sua sensibilidade ao calor, e aumentar sua resistência química. (DALL'ANTONIA, 2003) (COSTA, VISCONTE, *et al.*, 2003)

A formulação com outros constituintes ou aditivos da borracha natural crua é que a torna aplicável para a maioria dos processos industriais, e o resultado desta mistura é chamado de composto de borracha. (DALL'ANTONIA, MARTINS, *et al.*, 2009)

A Figura 5 faz a comparação entre uma borracha crua e uma borracha vulcanizada no ensaio de tração. Nela é possível observar que a borracha vulcanizada possui melhores propriedades mecânicas e menor histerese. (LISBÃO, 2012)

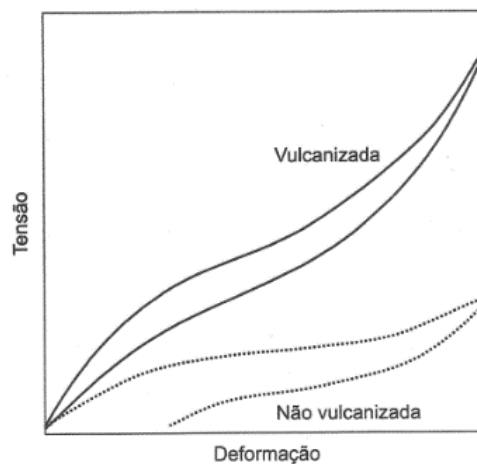


Figura 5: Curvas tensão-deformação da borracha vulcanizada e não vulcanizada
Fonte: (LISBÃO, 2012)

A vulcanização da borracha é um processo que consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas por meio de ligações cruzadas, visando obter

uma rede tridimensional que irá conferir as propriedades elastoméricas no produto final. A vulcanização de elastômeros utilizando enxofre sem a presença de aceleradores pode ocorrer conforme Figura 6: (ROJAS, 2010)

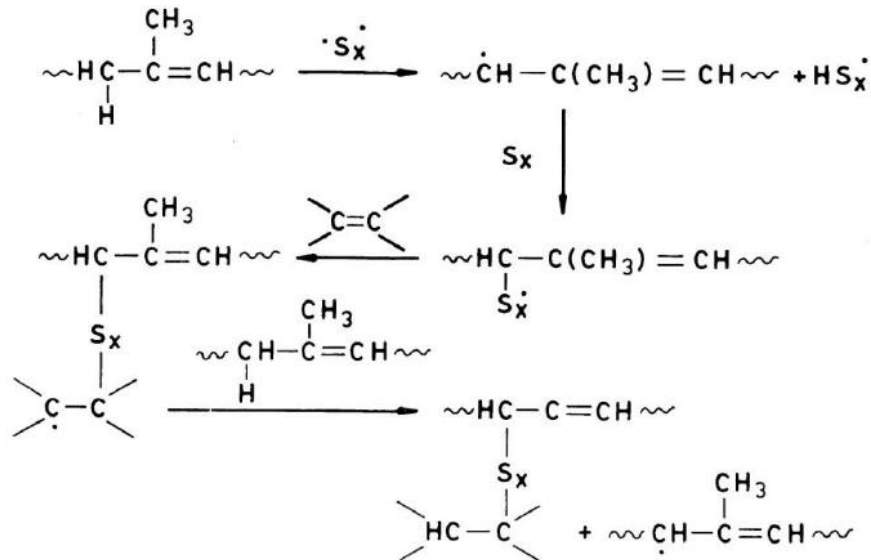


Figura 6: Reações de vulcanização de elastômero utilizando enxofre
Fonte: (ROJAS, 2010)

A densidade de ligações cruzadas deve ser controlada e bem distribuída, afim de restringir os escoamentos relativos entre as cadeias poliméricas, sem impedir a mobilidade dos segmentos de cadeia, para que grandes extensões de estiramento sejam possíveis. (DALL'ANTONIA, 2003)

Segundo ROJAS (2010), a vulcanização dos elastômeros ocorre devido à combinação dos aditivos de vulcanização, temperatura, pressão e tempo. Estes parâmetros podem ser avaliados através da reometria de discos oscilatórios, caracterizados através da curva reométrica.

2.7.2 Aditivos de Vulcanização

A vulcanização com enxofre, sem a presença de aceleradores é um processo ineficaz. De acordo com ROJAS (2010), além do agente de vulcanização, os aceleradores, como sulfenaminas ou sulfitos de tiurano, em combinação com

ativadores, como óxido de zinco ou ácido de esteárico, são utilizados para diminuir o tempo de vulcanização e prevenir a degradação termo-oxidativa do elastômero.

No processamento da borracha natural, o enxofre é utilizado juntamente com outros compostos que cedem enxofre, portanto não há necessidade de grandes concentrações de enxofre elementar para que ocorra a vulcanização da borracha natural. (ROJAS, 2010)

Os aceleradores, em conjunto com os agentes de vulcanização, aumentam a taxa de vulcanização, reduzindo o tempo de cura. Dentre os tipos de aceleradores, o 2,2-ditiobis(benzotiazol) (MBTS) e o dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD) se destacam. (ROJAS, 2010)

Os ativadores dos aceleradores formam complexos com os aceleradores, e aumentam sua ação efetiva. (ROJAS, 2010)

Alguns aceleradores ocasionam em uma vulcanização muito rápida, o que pode gerar problemas de “scorch” (vulcanização prematura durante a composição). Com o passar do tempo, surgiram vários aceleradores com o intuito de obter um controle do tempo de pré cura, sem interferir na velocidade de cura. (COSTA, VISCONTE, *et al.*, 2003)

Misturas de aceleradores são usadas, o efeito da combinação de dois tipos de aceleradores é sinérgico, sendo que um acelerador ativa o outro, e com isso melhores velocidades de formação de ligações cruzadas podem ser obtidas. (COSTA, VISCONTE, *et al.*, 2003)

Para a incorporação das matérias primas na borracha, esta deve ser submetida a um tratamento prévio de “mastigação”, onde a borracha, trabalhada em um misturador, amolece, podendo então receber com facilidade outros materiais. (DALL'ANTONIA, 2003)

2.8 MÉTODOS DE MISTURA E PROCESSAMENTO

A incorporação dos aditivos é um processo importante, pois o desempenho do produto está associado ao grau de dispersão e homogeneidade dos aditivos presentes. (RABELLO, 2011)

Existem três maneiras para incorporação de aditivos: adicionados durante a polimerização; durante a composição; e durante o processamento. (RABELLO, 2011)

Em 1820, Thomas Hancock inventou o primeiro misturador de borracha sólida, o qual ele denominou de mastigador, pois tornava a borracha mais macia após mastigada. (DALL'ANTONIA, MARTINS, *et al.*, 2009)

Este equipamento simples de mistura dispersiva de aditivos com borrachas é denominado misturador aberto de cilindro ou também moinho de rolos, que consiste de dois cilindros metálicos girando em sentido contrário e com velocidades diferentes. Os componentes são cisalhados no espaço entre os cilindros, tendendo a aderir a um dos rolos (Figura 7). O misturador de cilindros dispersa apenas na direção da máquina, isso resulta em uma mistura bem dispersa porém fracamente distribuída. Para sanar esta deficiência de mistura, o operador corta a massa aderida e a dobra sobre si mesma, melhorando a distribuição dos aditivos. Existem também os misturadores internos, tipo Banbury, que não serão utilizados neste trabalho. (RABELLO, 2011)

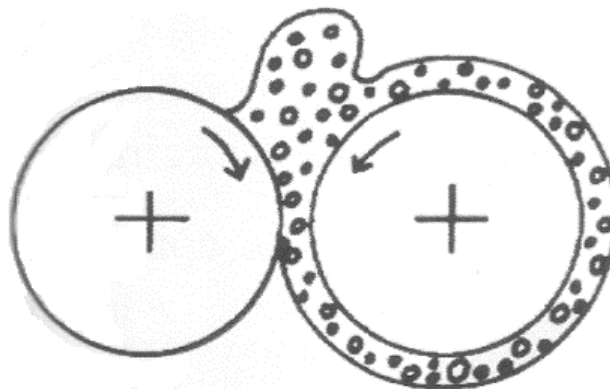


Figura 7: Misturador aberto de cilindros
Fonte: (RABELLO, 2011)

O processo de mastigação pode ser explicado como sendo uma sequência de repasse de placas de borracha em um misturador, aberto ou fechado, em presença de ar. A indústria utiliza a mastigação como um processo de plastificação, pois ocorre uma queda de viscosidade que possibilita a agregação dos outros componentes da formulação. (GALIANI, 2010)

São muitos os métodos de processamento, que realizam a moldagem dos polímeros. A escolha do método utilizado depende se o material é termoplástico ou termorrígido, da estabilidade do material formado, da geometria e tamanho do componente final. O processamento normalmente ocorre a temperaturas elevadas e

com a aplicação de pressão, e estes valores dependem do tipo de polímero que será processado. (ADAMIAN, 2009)

Na extrusão, um termoplástico é introduzido em uma extrusora, onde um parafuso mecânico empurra o material sucessivamente compactado, amolecido e transformado numa carga contínua de fluido viscoso, sendo forçado através de uma matriz aberta. (ADAMIAN, 2009)

Na extrusão, o material polimérico, as cargas e os aditivos são fundidos, e por efeito de fricção viscosa, ocorre o cisalhamento do material entre a rosca e as paredes do cilindro, ocasionando em uma intensa mistura. A mistura dispersiva é muito mais eficiente quando se utiliza roscas duplas ao invés de roscas simples. As extrusoras de dupla rosca podem ser do tipo contra-rotativos ou co-rotativos, que indicam o sentido em que as roscas giram. O sistema co-rotativo proporciona uma melhor dispersão. (RABELLO, 2011)

Na moldagem por injeção, o polímero é amolecido sob efeito do calor e um parafuso sem fim empurra o material para dentro de um molde, que tem a forma oca do objeto a ser conformado. O contato com as paredes frias do molde promove a solidificação do material na sua forma final. A mistura polímero/carga pode ser alimentada na máquina injetora, que auxilia na dispersão da mesma durante a moldagem. (ADAMIAN, 2009) (RABELLO, 2011)

2.9 CARACTERIZAÇÕES

2.9.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica dinâmica determina a variação de massa da amostra em função da temperatura ou tempo. A perda de massa pode ser medida enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante, ou alternativamente, medida como uma função do tempo a uma temperatura constante. (MENDES, 2009) (LISBÃO, 2012)

A termogravimetria aplicada a polímeros fornece informações sobre a estabilidade e decomposição térmica da amostra, e sobre a composição dos compostos intermediários. Para facilitar a leitura dos fenômenos que ocorrem, é obtido

uma curva diferencial da taxa de perda de peso (dW/dT) *versus* temperatura, que corresponde a derivada primeira da curva obtida por TG, conhecida como DTG (IONASHIRO e GIOLITO, 2004). Um termograma típico de TG em conjunto com a derivada de sua curva é apresentado na Figura 8.

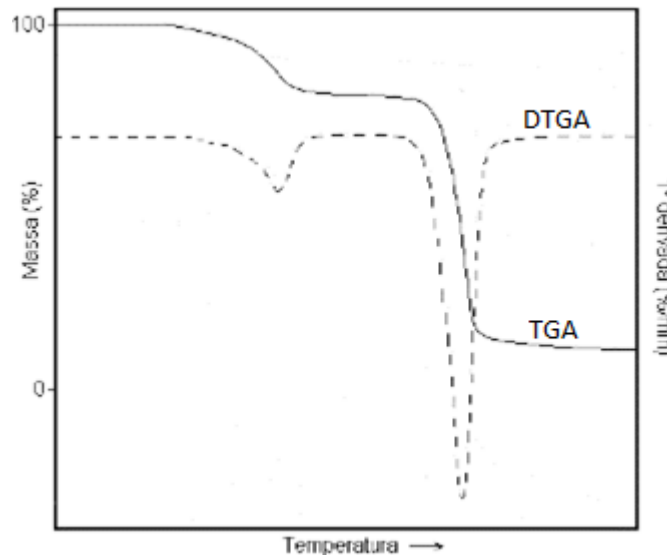


Figura 8: Curvas de decomposição térmica de um material
Fonte: (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001)

2.9.2 Índice de Fluidez (MFI)

A medida do índice de fluidez foi desenvolvida, com a intenção original de determinar um índice de processabilidade, para fins de controle de qualidade. O procedimento para determinação do MFI é descrito pela norma ASTM 1238, que diz respeito à medida da taxa de fluxo de um polímero através de um orifício, sobre condição de carga e temperatura. O peso do polímero extrudado em dez minutos de experimento é o índice de fluidez do polímero. (CANEVAROLO, 2002)

De acordo com (ROCHA, COUTINHO e BALKE, 1994), o índice de fluidez é um parâmetro definido empiricamente, sendo inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificadas pelas condições de medida, e sendo assim, é dependente das propriedades moleculares, como peso molecular, ramificações e distribuição destas propriedades.

Segundo (ROSÁRIO, 2005), de um modo indireto, a análise da massa molar de um material polimérico sem aditivos assim como sua degradação torna-se possível através do ensaio de índice de fluidez. Partindo deste contexto, nos estudos em que há uma variação da massa molar do polímero a avaliação pode ser estendida aos polímeros que sofrem um processo de reticulação.

2.9.3 Ensaio de resistência ao impacto Izod

O estudo do comportamento dos materiais poliméricos sob impacto é importante, devido ao grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações desta ordem. (CANEVAROLO, 2002)

O principal parâmetro para quantificar a resistência ao impacto é a energia de impacto. O ensaio de impacto Izod, consiste em liberar um pêndulo de uma altura pré-determinada que oscila pra bater e quebrar uma amostra, com entalhe, posicionada no ponto mais baixo da oscilação, e que depois continua seu movimento até uma altura medida no final da oscilação, sendo possível calcular a energia necessária para romper o corpo de prova. (CANEVAROLO, 2002)

2.9.4 Ensaio de resistência à tração

No ensaio de tração uma amostra é deformada até sua fratura, mediante a uma carga de tração crescente aplicada uniaxialmente ao longo do maior eixo do corpo de prova.

A medição das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos é de grande importância, devido aos requisitos necessários que os polímeros devem atender em suas aplicações. Os valores obtidos das propriedades mecânicas, servem como parâmetro de comparação de desempenho para diferentes polímeros, como também para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero base, por meio de reforços, cargas, aditivos, etc. (MENDES, 2009)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Polihidroxitirato (PHB)

O PHB utilizado foi fornecido pela PHB Industrial S/A, na forma de pó, proveniente do lote FE-147, sintetizado através de produção biotecnológica, a partir de insumos da cana-de-açúcar. A ficha técnica deste PHB, contendo suas propriedades e características de quando foram fabricados, estão presentes no anexo A.

3.1.2 Borracha Natural (NR)

A borracha natural comercial utilizada foi do tipo GEB-10 (Granulado Escuro Brasileiro), na forma de blocos, obtida a partir de coagulados diversos de diferentes clones, produzida pela empresa V.O.F. Borrachas Industriais Eireli, fornecida pela Indústria e Comércio de Juntas Universal Ltda para realização deste trabalho.

3.1.3 Aditivos de Vulcanização

Os aditivos de vulcanização utilizados foram: o antioxidante Banox, os aceleradores Dissulfeto de 2,2' – dibenzotiazol (M.B.T.S.) e o dissulfeto de tetrametil tiuram (T.M.T.D.), o ativador óxido de zinco, o co-ativador ácido esteárico e como agente de vulcanização, o enxofre. Todos os aditivos foram cedidos pela Indústria e Comércio de Juntas Universal, e foram utilizados sem tratamento prévio, na

quantidade especificada na Tabela 1. Os reagentes foram adicionados em *phr* (quantidade em função de cem partes de borracha).

Tabela 1: Formulação da borracha natural contendo aditivos de vulcanização

Componentes	Quantidade (phr)
Borracha natural	100
Ácido esteárico	2
Óxido de zinco	5
Antioxidante (Banox)	1
M.B.T.S.	2
T.M.T.D.	1
Enxofre	2,5

Fonte: Adaptado de (DALL'ANTONIA, MARTINS, *et al.*, 2009)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção das Blendas

A pesagem das matérias primas foi realizada com auxílio da balança analítica *STANTON* modelo F4P, e a secagem das mesmas foi realizada em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 60°C por 24 horas.

Para obtenção das amostras, foi realizada a mistura mecânica do PHB com a borracha natural, em um misturador aberto da marca L. P. Cope, modelo MC2. A mistura ocorreu na seguinte ordem de processo: Primeiramente a borracha natural foi colocada no misturador, pelo fato dela possuir propriedade reológica suficiente para aderir no cilindro, em seguida, o PHB, na forma de pó, foi inserido lentamente sobre a massa de borracha até que a mistura dos componentes atingisse proporção em massa de 95% de PHB e 5% de NR, e se apresentasse homogênea. Após coleta de parte desta amostra, foram adicionados os aditivos de vulcanização mencionados na Tabela 1, para obtenção da blenda PHB/NR 95/5 contendo os aditivos de vulcanização. A Figura 9 ilustra este processo de mistura.

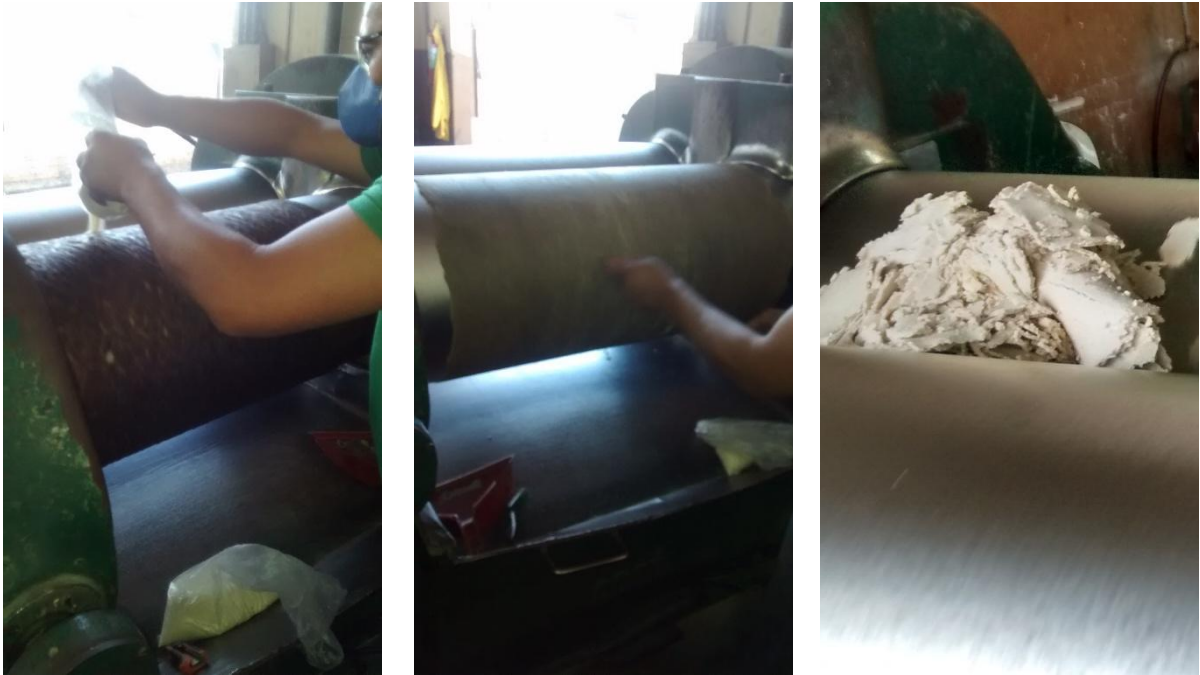


Figura 9: Processo de mistura dos componentes

Parte dos compostos preparados de PHB/NR 95/5, com e sem agentes de vulcanização, foram processados em uma extrusora de dupla rosca co-rotante intercalada ($L/D=30$), da marca Extrusão Brasil, com condições de extrusão registradas na Tabela 2:

Tabela 2: Condições de extrusão

Condições	Temperatura
Vazão(Kg/h)	3
Perfil de temperatura estabelecido (°C)	135; 150; 155; 160; 155; 165; 170; 170
Velocidade da rosca (rpm)	200
Torque (%)	50-60

Fonte: (ROSÁRIO, 2009)

Este tipo de extrusora foi escolhida por ser de dupla rosca, com perfil mostrado na Figura 10, pois utiliza pequenas quantidades de material, promove uma melhor homogeneização dos componentes e um menor tempo de residência do polímero na extrusora, minimizando sua degradação térmica. (ROSÁRIO, 2009)

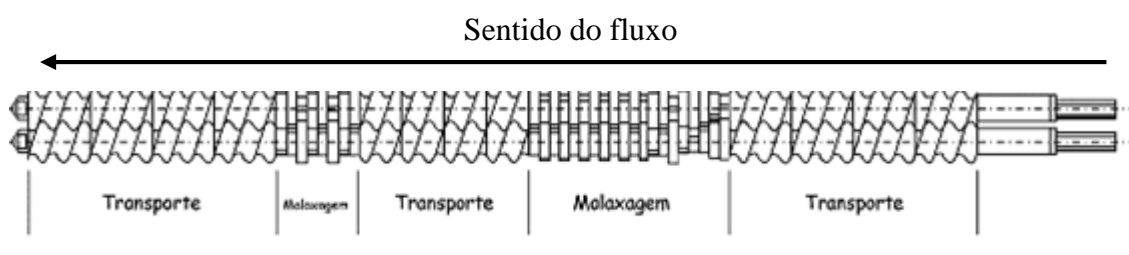


Figura 10: Perfil de rosca da extrusora dupla rosca
Fonte: Adaptado de (ROSÁRIO, 2009)

Logo após extrusão, todos os materiais foram granulados, gerando pellets de geometria cilíndrica. Posteriormente foi realizado a secagem dos pellets em estufa com circulação de ar em uma temperatura de 60°C. Os pellets foram alimentados na injetora Arburg All Rounder modelo 270V 300-120 para moldagem dos corpos de prova dos ensaios de tração, e impacto Izod, conforme normas ASTM D-638 e D-256, respectivamente, sendo obtidos dez corpos de prova para cada amostra. A Tabela 3 fornece as condições de injeção das blendas em estudo.

Tabela 3: Condições de Injeção

Condições	Valores
Perfil médio de temperatura (°C)	155/165/175/175/175
Contra Pressão (bar)	40
Pressão de Injeção (bar)	620
Velocidade de injeção (cm/s)	20
Pressão de recalque (bar)	560
Tempo de recalque (s)	12
Tempo de resfriamento (s)	60
Temperatura do molde (°C)	40

Fonte: (ROSÁRIO, 2009)

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica foi realizada para a caracterização das propriedades térmicas dos materiais puros (PHB e Borracha natural), e do composto 95/5 PHB/NR sem

aditivos de vulcanização. A mesma também teve o intuito de realizar uma análise composicional quantitativa da mistura PHB/NR.

A técnica foi realizada no laboratório de análises da UTFPR – *campus Londrina*, com o equipamento TGA-50, da marca Shimadzu. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (25°C) até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, usando nitrogênio como gás de arraste, com fluxo de 50ml/min, e porta amostra de platina.

3.2.2 Índice de Fluidez (MFI)

Medidas do índice de fluidez do PHB e das blendas 95/5 PHB/NR, com e sem aditivos de vulcanização, foram realizadas no laboratório de polímeros da UTFPR, *campus londrina*, em um aparelho Ceast MF10, como mostra a Figura 11, conforme norma ASTM 1238, afim de verificar a ocorrência da formação de ligações cruzadas na borracha natural. As condições utilizadas para medida do índice de fluidez de ambas as amostras foram: Temperatura de 190°C; Carga de 2,16Kg e um tempo de corte de 15 segundos. Os resultados foram obtidos a partir da média do índice de fluidez de cinco corridas.



Figura 11: Ceast MF10 – Ensaio de fluidez

3.2.3 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado para as composições de PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização e a mesma com aditivos de vulcanização, ambas provenientes da extrusão/injeção, afim de avaliar suas propriedades mecânicas.

Dez corpos de prova entalhados de cada amostra foram ensaiados na máquina de impacto Izod Ceast código 6545100, da UFSCar, com um martelo de 1J, a temperatura ambiente (23°C), com um entalhe de 2,5mm, de acordo com a norma ASTM D-256.

3.2.4 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios mecânicos de resistência à tração foram realizados na UFSCar, com auxílio da Máquina EMIC DL3000, com célula de carga Trd 24 de 50KJ, extensômetro com registro do módulo elástico a 0,8% de deformação, distância entre as garras (l_0) igual a 50mm, e com uma velocidade de ensaio de 5mm/min.

Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D-638 para medição das propriedades mecânicas dos compostos PHB/NR 95/5, com e sem aditivos de vulcanização, onde foi determinado o módulo de elasticidade (E), a tensão máxima suportada (σ_m) e a deformação máxima (ϵ_{max}), que é aquela em ocorre o rompimento do material, sendo que os resultados foram obtidos a partir da média de 10 valores amostrais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSAMENTO

O processo de mistura em misturador aberto de cilindros se mostrou eficiente, com boa homogeneização entre os componentes.

A alimentação da mistura PHB/NR 95/5 na extrusora teve que ser forçada, com dosagem manual, devido ao alto grau de adesão desta mistura. Durante o processo de extrusão dos componentes, ocorreu uma mudança de cor da mistura, passando da cor bege clara para o castanho escuro. Segundo (CAZARIN, AGNELLI, *et al.*, 2013), este escurecimento pode ser resultado de resíduos bacteriais ou solventes empregados no processo de extração, ou resultado de um processo termodegradativo do polímero, com o grau de escurecimento proporcional ao grau de degradação. A injeção dos copos de prova foi satisfatória, com boa homogeneidade e bom acabamento superficial.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 12 mostra a curva termogravimétrica do PHB puro (TGA) e sua derivada (DTGA). A partir dela é possível verificar que o PHB possui um único estágio de degradação entre 230°C e 309°C, sendo a máxima taxa de degradação na temperatura de 297°C. Este fato, segundo (MALMONGE e MALMONGE, 2015), se deve a dois fatores simultâneos: termólise (quebra da cadeia) e metanólise (formação de ácido crotônico).

Estes valores estão em conformidade com valores especificados na ficha técnica deste lote de PHB, presente no anexo A.

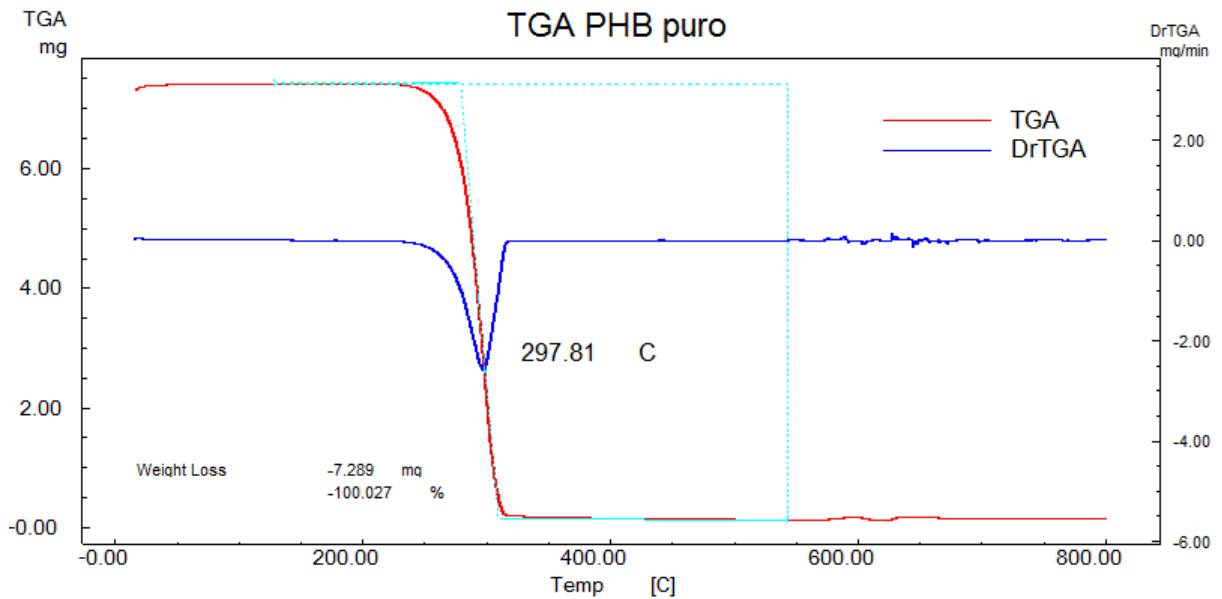


Figura 12: TG e DTG do PHB puro

Fica evidente que a degradação não isotérmica do PHB acarretou em uma perda efetiva (completa) do material, na temperatura de 310°C.

A curva obtida por termogravimetria da borracha natural encontra-se na Figura 13.

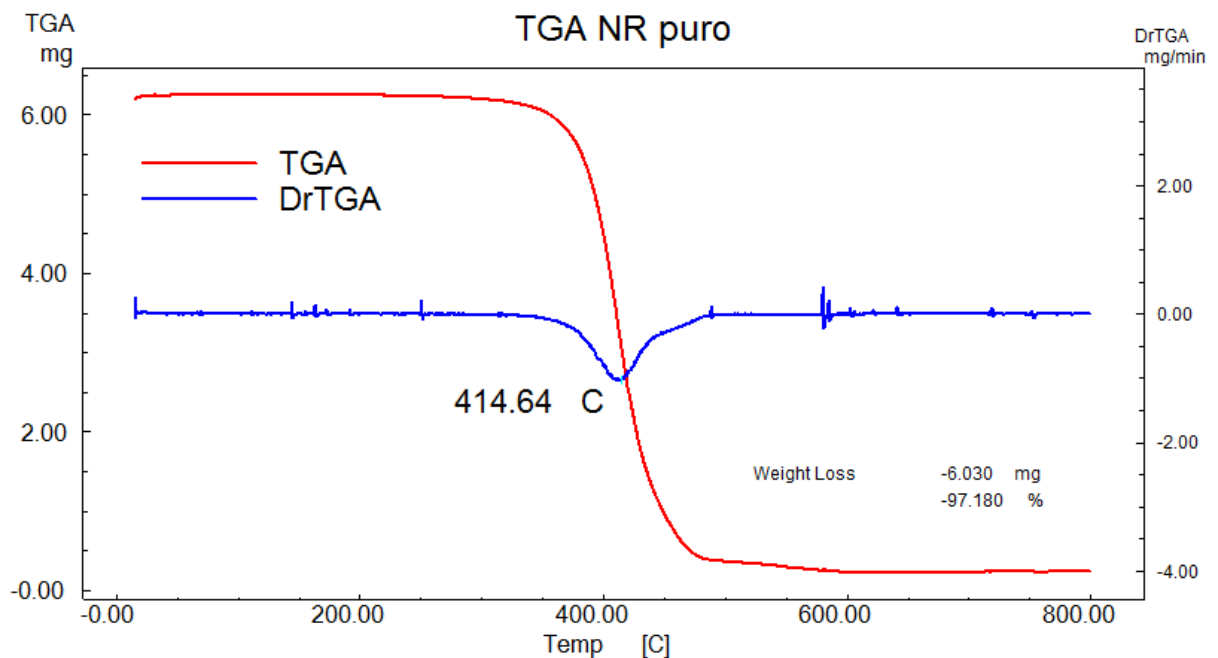


Figura 13: TG e DTG da borracha natural

A borracha natural também apresenta um único estágio de degradação, com perda de massa acentuada entre 381°C e 447°C, sendo o pico da degradação em

414°C, e perda de massa de 97% ao final do processo. Segundo (JUNIOR, 2008), essa perda de massa corresponde ao processo de pirólise ativa, com degradação estrutural da borracha.

O comportamento térmico do sistema PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização está mostrado na Figura 14.

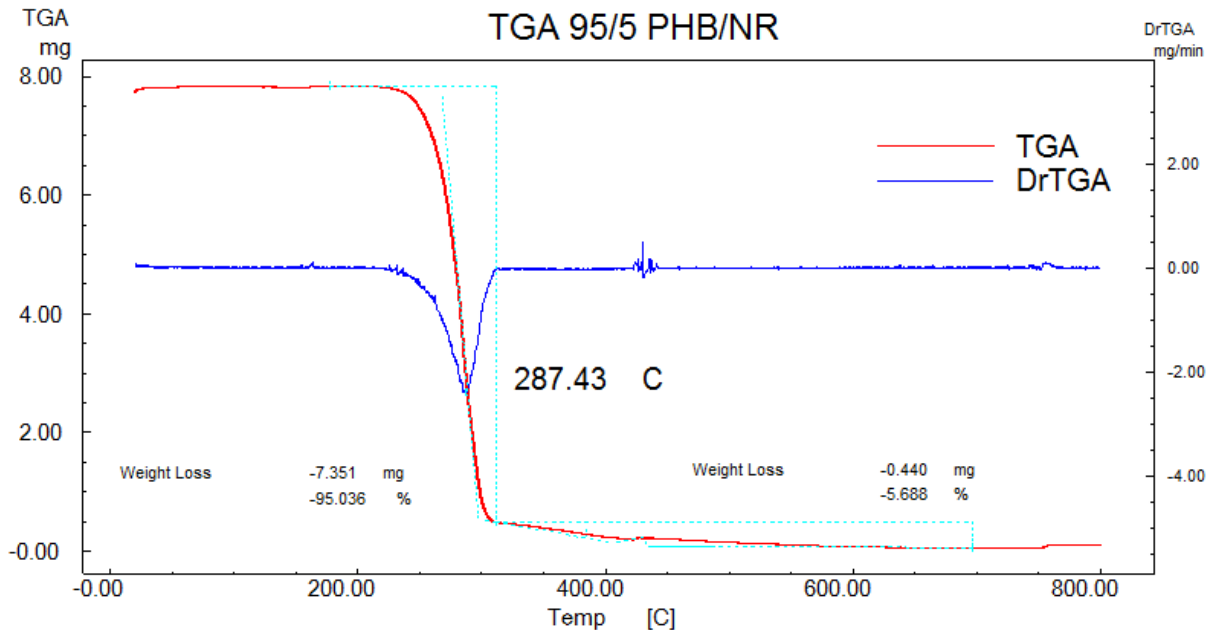


Figura 14: TG e DTG da blenda PHB/NR 95/5

Analisando a Figura 14, observa-se, aparentemente, dois estágios de degradação. O fato de o PHB e a borracha natural possuírem diferentes faixas de temperaturas de decomposição, implica na possibilidade de cálculo quantitativo da composição da blenda PHB/NR por termogravimetria.

O primeiro estágio de degradação, mais acentuado, apresenta uma queda entre 267° e 302°C, com pico em 287°C, que corresponde, aproximadamente, a faixa de temperatura de degradação do PHB, com uma perda de massa de 95,03%.

Para facilitar a interpretação do segundo estágio de degradação, esta mesma curva foi ampliada na faixa de temperatura entre 300 e 500°C, resultando na Figura 15.

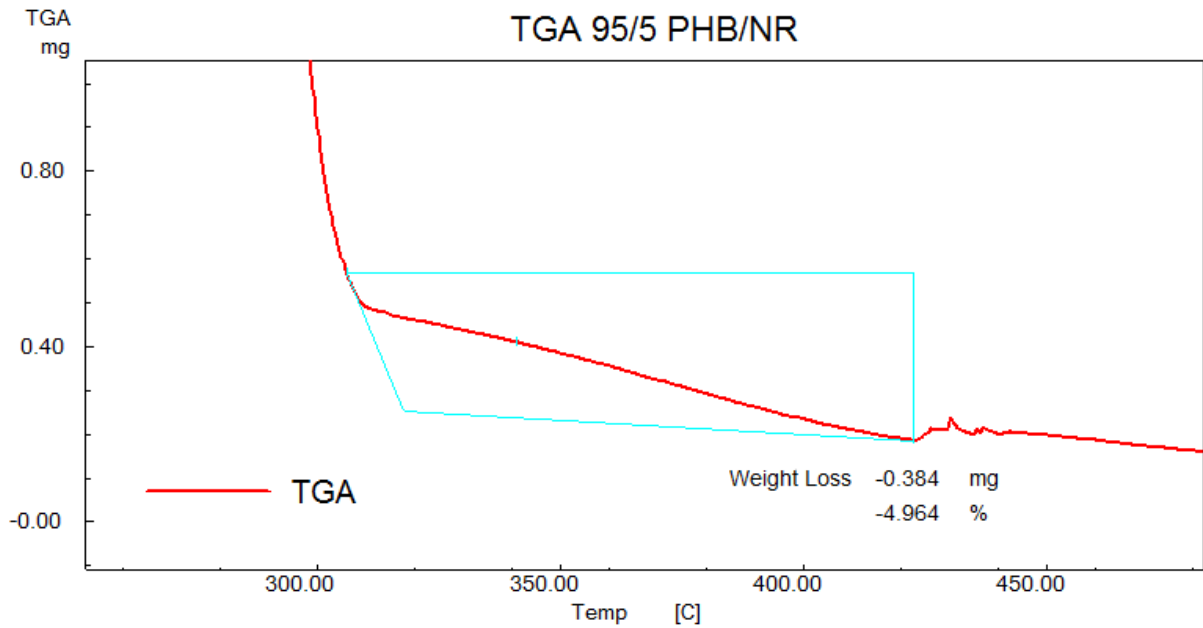


Figura 15: TG e DTG da blenda PHB/NR 95/5 ampliada

O segundo estágio de degradação, apresenta-se entre 306, a 430°C, com perda de massa de 4,96%, indicando ser a perda de massa da borracha natural

As perdas de massa de cada um dos estágios de degradação, indicaram que a composição nominal da blenda PHB/NR 95/5 está de acordo com o projetado.

4.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Este ensaio, foi realizado com o intuito de avaliar a formação de ligações cruzadas na blenda PHB/NR 95/5 contendo aditivos de vulcanização. A Tabela 4 apresenta os resultados das medidas de índice de fluidez para os sistemas em estudo, junto com sua média e desvio padrão.

Tabela 4: Resultados do índice de fluidez

Amostra	PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização (g/10min)	PHB/NR 95/5 contendo aditivos de vulcanização (g/10min)
1	67,8	67,2
2	59,7	48,8
3	65,4	72,7
4	59,7	63,0
5	61,2	64,8
6	48,0	69,1
Média (MFI)	60,3	64,3
Desvio padrão	6,86	8,30

Era esperado que, a formação de ligações cruzadas na borracha natural gerada pelos aditivos de vulcanização diminuíssem o valor do índice de fluidez, pois a reticulação funcionaria como ancoramento para as cadeiras, diminuindo o escoamento e a mobilidade entre as moléculas, aumentando a viscosidade do sistema polimérico modificado.

A Tabela 5 mostra apresenta uma comparação entre o resultado do índice de fluidez medido do PHB em pó, e o valor teórico presente na ficha técnica do PHB (anexo A), medido na época de sua fabricação, lembrando que ambos são do mesmo lote FE-147.

Tabela 5: Comparação entre índice de fluidez medido e teórico

Amostra	PHB medido (g/10min)	PHB teórico (g/10min)
Média (MFI)	57,68	19,9
Desvio padrão	6,74	-

O índice de fluidez para o PHB medido foi 190% maior que o valor do PHB teórico. Este fato indica que o PHB sofreu degradação acentuada ao longo do tempo, com cisão de suas cadeias poliméricas, que diminuiriam seu peso molecular, e conseqüentemente sua viscosidade.

Segundo (CANEVAROLO, 2002), a obtenção de dados nesta técnica deve ser interpretada cautelosamente, devido ao fato de o método estar sujeito a várias falhas. Uma delas, é o fato de que os resultados são muito sensíveis a detalhes do

procedimento de medida. A disparidade dos resultados obtidos despontam que houve dificuldades nas medições, evidenciado pelo alto valor do desvio padrão. Como as amostras se mostraram com um alto MFI, a precisão das medições foi afetada, e conseqüentemente, os resultados obtidos não foram satisfatórios para a determinação da formação de ligações cruzadas na borracha natural.

4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.4.1 Ensaio de Impacto

Os valores da energia absorvida no impacto foram obtidos a partir da média de 10 corpos de prova para cada uma das duas amostras. A Tabela 6 apresenta estes valores em conjunto com o desvio padrão.

Tabela 6: Valores energia absorvida ensaio de impacto

Amostra	Energia Impacto Absorvida (J)	Desvio padrão
PHB/NR 95/5 sem agentes vulcanizantes	0,034	0,003938
PHB/NR 95/5 contendo agentes vulcanizantes	0,0356	0,005316

A resistência ao impacto foi quantificada em termos da média aritmética das energias de impacto absorvidas por unidade de espessura do corpo de prova ao longo do entalhe. A Tabela 7 apresenta estes valores junto com seu respectivo desvio padrão.

Tabela 7: Valores de resistência ao impacto das blendas

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)	Desvio padrão
PHB/NR 95/5 sem agentes vulcanizantes	10,49	1,21
PHB/NR 95/5 contendo agentes vulcanizantes	10,78	1,61

Pela Tabela 7 é possível observar que o valor da resistência ao impacto da blenda contendo os aditivos de vulcanização foi 0,29J/m maior, em média, com relação a blenda que não continha os aditivos de vulcanização, representando um aumento de 2,76%. Porém não é provável que este resultado comprove a formação de ligações cruzadas na borracha natural presente na blenda, pois o valor do desvio padrão é maior que o ganho de resistência ao impacto gerado pela adição dos aditivos de vulcanização

A Figura 16 mostra os valores da resistência ao impacto das blendas e os desvios padrões, comparados ao valor da resistência ao impacto do PHB puro, do lote FE 147, fornecido pela PHB Industrial S/A, de acordo com a ficha técnica do produto presente no anexo A.

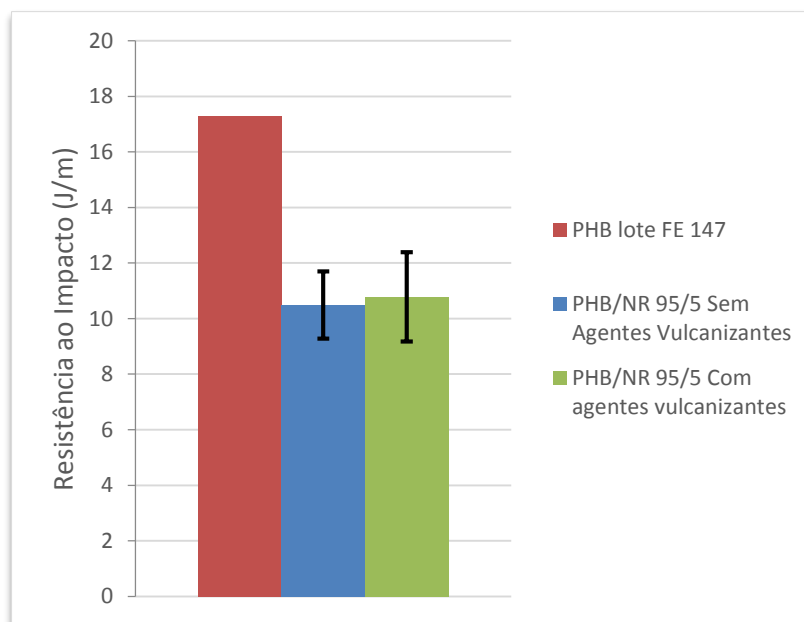


Figura 16: Comparação entre os valores de resistência ao impacto

Era esperado que borracha natural adicionada ao polímero na mistura mecânica atuasse como um modificador de impacto, aumentando a tenacidade do composto. No entanto, é possível observar uma grande disparidade, quando comparado os valores das amostras injetadas, com os dados do PHB puro fornecidos pelo fabricante do lote FE 147. Como este PHB foi fabricado em outubro de 2009, e os valores contidos em sua ficha técnica são provenientes de análises realizadas a época de sua fabricação, é possível que ele tenha sofrido degradação ao longo do tempo, com cisão de sua cadeia polimérica e a quebra do seu retículo cristalino,

gerando a diminuição de seu peso molecular, resultando na perda de suas propriedades físicas. Portanto, comparando estes resultados, não é possível afirmar que a adição de borracha e aditivos de vulcanização no PHB ocasionaram uma decadência em suas propriedades em relação ao PHB puro, mesmo que os dados mostrem este fato.

Entretanto, segundo (YOON, LEE, *et al.*, 1999), que realizou ensaio de impacto no PHB puro, na blenda PHB/NR 90/10, e na blenda PHB/NR 80/20, obtidas por *casting*, segundo a mesma norma ASTM D-256, mostra que o PHB puro obteve uma resistência ao impacto de 19,61 J/m, enquanto que o PHB contendo 10% de borracha em sua composição obteve uma resistência ao impacto de 18,63 J/m, e o PHB/NR 80/20 obteve uma resistência ao impacto de 17,65 J/m, indicando que a incorporação de borracha no PHB diminuiu sua resistência ao impacto em comparação ao PHB na sua forma pura. O autor ainda diz, que a resistência ao impacto de uma blenda contendo um polímero vítreo e um elastômero, depende fortemente do tamanho da partícula de borracha, assim a resistência ao impacto da blenda poderá ser aumentada caso exista esse controle.

4.4.2 Ensaio de Tração

Ensaio mecânicos de resistência à tração foram realizados para as amostras injetadas de PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização (Figura 17), e para as mesmas contendo os aditivos de vulcanização (Figura 18), afim de verificar quais foram as alterações nas propriedades da blenda, com a incorporação destes aditivos. As respectivas propriedades mecânicas com os valores obtidos estão presentes na Tabela 8 e na Tabela 9.

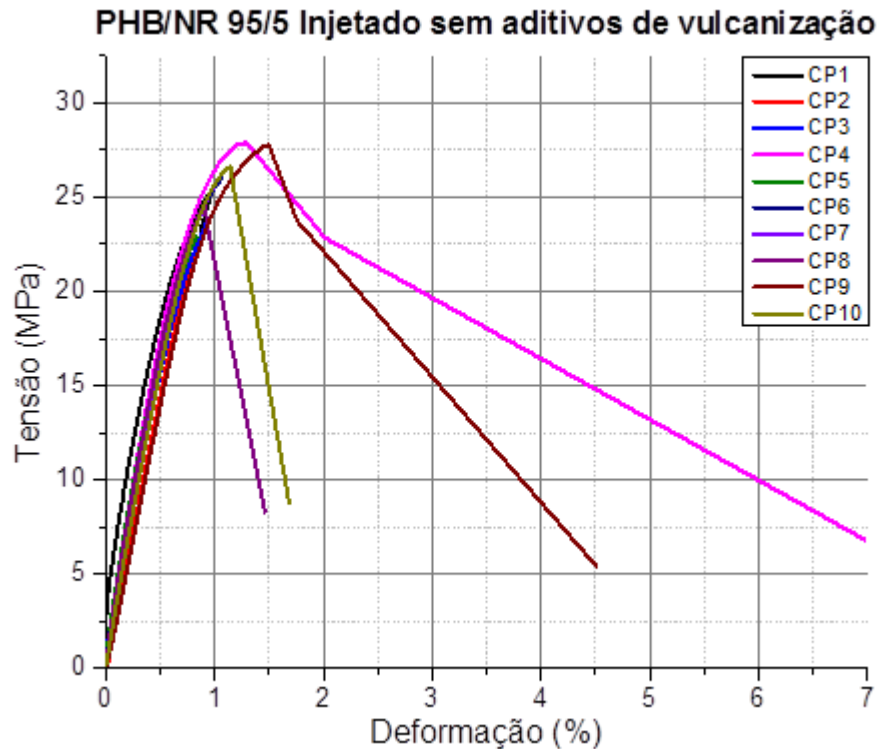


Figura 17: Tensão x Deformação do PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização

Tabela 8: Propriedades do PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização

Corpo de prova	Tensão máx (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Def. Específ. Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)
CP 1	25,35	25,31	0,97	2962,95
CP 2	23,25	23,14	0,89	3027,40
CP 3	23,87	23,87	0,94	3233,12
CP 4	27,87	27,87	1,29	4378,72
CP 5	22,90	22,84	0,83	4791,37
CP 6	26,04	26,00	1,06	4193,49
CP 7	26,03	25,99	1,04	3523,05
CP 8	24,65	24,59	0,90	4133,49
CP 9	27,78	27,76	1,49	2867,11
CP 10	26,62	26,59	1,14	3365,46
Média	25,44	25,40	1,054	3648
Desv. Pad.	1,757	1,777	0,2027	675,5

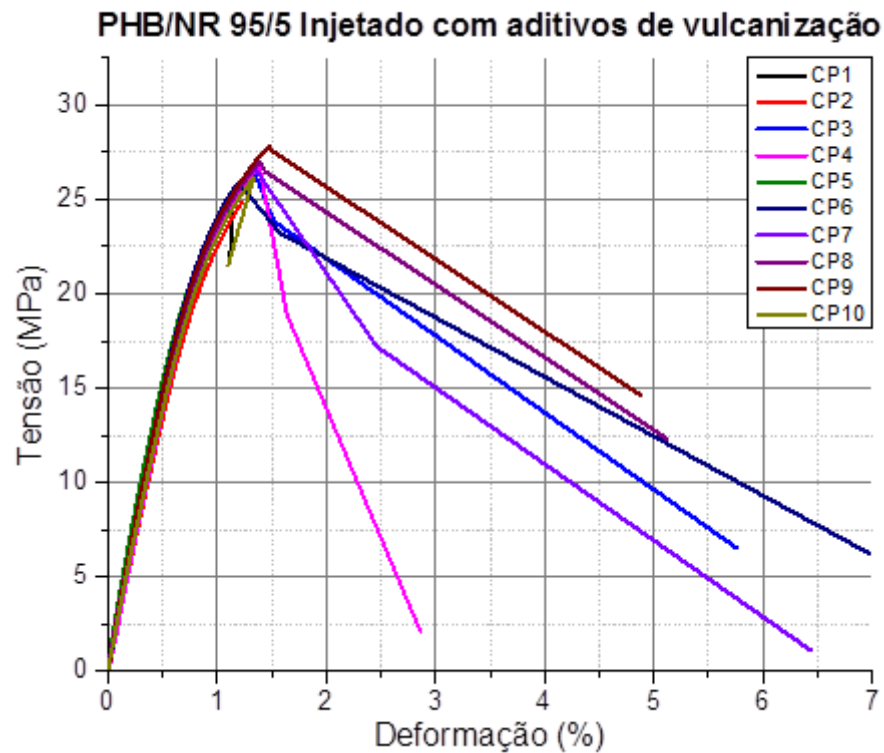


Figura 18: Tensão x Deformação do PHB/NR 95/5 com aditivos de vulcanização

Tabela 9: Propriedades do PHB/NR 95/5 com aditivos de vulcanização

Corpo de prova	Tensão máx (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Def. Específ. Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)
CP 1	24,69	24,62	1,13	3099,66
CP 2	24,87	24,79	1,22	2824,41
CP 3	26,39	26,34	1,33	2971,91
CP 4	26,76	26,70	1,37	2913,78
CP 5	24,58	24,58	1,09	4036,64
CP 6	25,90	25,87	1,19	3410,74
CP 7	26,60	26,56	1,34	3090,15
CP 8	26,97	26,97	1,40	3426,99
CP 9	27,82	27,82	1,48	3547,84
CP 10	26,14	26,08	1,32	2933,24
Média	26,07	26,03	1,286	3226
Desv. Pad.	1,073	1,084	0,1254	376,9

Para melhor visualização da influência dos aditivos de vulcanização, a Figura 19 mostra as curvas médias das blendas sobrepostas. Estas curvas foram obtidas eliminando-se os dados posteriores a ruptura, e descartando os dois corpos de prova com maiores valores de tensão e deformação, assim como os dois corpos de prova com menor valor.

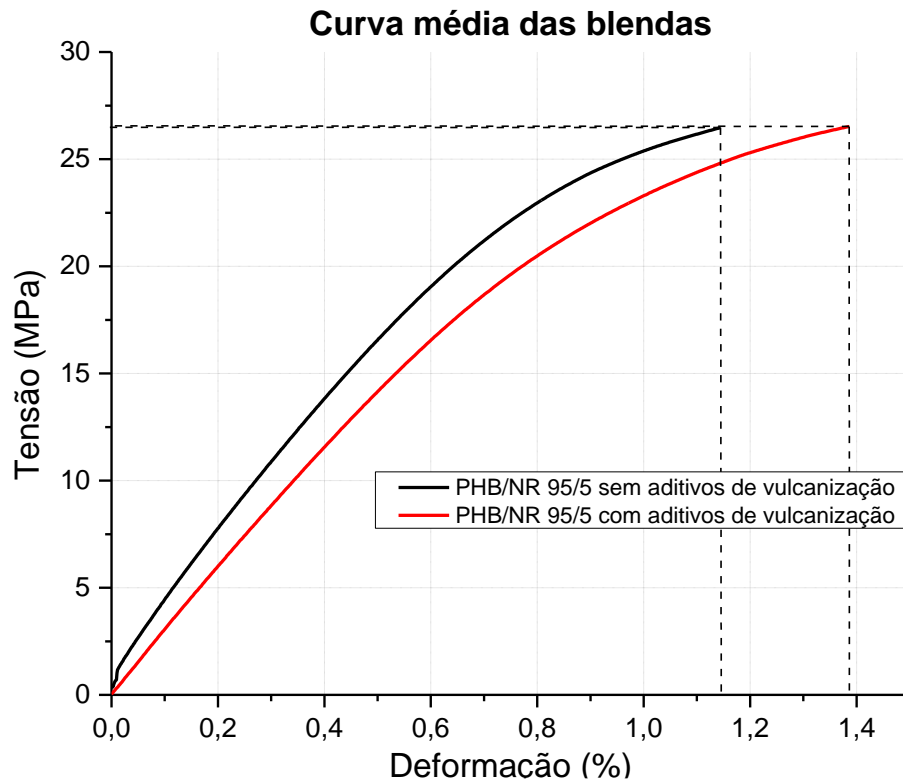


Figura 19: Curva média das blendas

Analisando as curvas médias, a adição de aditivos de vulcanização exibe uma redução no módulo de elasticidade, um aumento no valor da deformação na ruptura, e um aumento no valor da tenacidade da blenda.

A partir dos valores médios obtidos com a análise dos dados do ensaio de tração, foi possível a criação da Tabela 10, que mostra a variação percentual no valor das propriedades da blenda contendo aditivos de vulcanização, em relação com a blenda PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização.

Tabela 10: Variação das propriedades mecânicas geradas pela adição dos aditivos de vulcanização na blenda PHB/NR 95/5

Propriedades	Variação	Variação Percentual
Tensão Máxima	0,63 MPa	2,48%
Tensão Ruptura	0,63 MPa	2,48%
Deformação na Ruptura	0,232	22,01%
Módulo Elástico	-422 MPa	-11,57%

Era esperado que a blenda PHB/NR 95/5 sem aditivos de vulcanização fossem menos dúcteis, e que a adição destes aditivos promovessem um aumento no valor da tensão máxima, uma melhoria na deformação na ruptura, e uma redução do módulo elástico, devido a formação de ligações cruzadas que proporcionariam uma força para que as cadeias retornem às suas conformações não deformadas. Todos os resultados obtidos foram de acordo com o esperado, porém os valores dos desvios padrões foram altos, e ficaram acima da variação mostrados na Tabela 10. Portanto, não é possível afirmar que a adição dos aditivos de vulcanização realmente ocasionaram estas melhorias pretendidas nas propriedades mecânicas das blendas.

Apesar da inserção das cargas, continua-se observando o caráter rígido e frágil da blenda, caracterizados pela baixa deformação do material, sua repentina ruptura e alto módulo elástico sob tração.

A Tabela 11 mostra um comparativo entre os valores das propriedades mecânicas das blendas, com os do PHB puro (presentes no anexo A).

Tabela 11: Comparativo entre as propriedades das blendas com o PHB

Propriedades	PHB/NR 95/5 sem		PHB/NR 95/5 com
	PHB	agentes de vulcanização	agentes de vulcanização
Resistência à tração (MPa)	31,35	25,44 ± 1,76	26,07 ± 1,07
Alongamento na Ruptura (%)	1,69	1,05 ± 0,20	1,29 ± 0,12
Módulo de elasticidade (GPa)	2,99	3,65 ± 0,68	3,23 ± 0,38

Percebe-se que resistência a tração e o alongamento na ruptura das blendas decaíram em relação ao PHB puro, enquanto que o módulo de elasticidade aumentou. Era esperado que a presença de borracha natural nas blendas aumentassem o valor do alongamento na ruptura, pois as borrachas possuem condições de sofrer grandes

deformações. Também era esperado que o módulo de elasticidade diminuísse com a presença de borracha, pois o módulo de elasticidade da borracha é muito pequeno. Novamente, essa diferença de valores pode ser explicada pela degradação do PHB, devido ao longo tempo de armazenamento em ambiente não controlado, ou pelo fato da blenda ser imiscível, com pobre adesão superficial de carga, formando micro-poros que podem atuar como concentradores de tensão para propagação de trincas. Uma melhor comparação poderia ser obtida se fosse feito a injeção do PHB puro nas condições atuais, que serviria como um parâmetro, tanto para avaliação da degradação, quanto para a avaliação da influência das cargas.

5 CONCLUSÃO

A partir das análises termogravimétricas, foi possível concluir que a porcentagem real dos componentes foi muito próxima da porcentagem nominal (95/5).

O ensaio de fluidez se mostrou inconclusivo na tentativa de revelar a atuação da borracha natural e dos aditivos de vulcanização na blenda, devido a imprecisão das medições realizadas.

Os ensaios de tração e de impacto exibiram uma alteração nas propriedades das blendas com a adição de aditivos de vulcanização, que foram menores que os valores dos desvios padrões dos resultados obtidos. Sendo assim não foi possível confirmar a existência de ligações cruzadas na borracha natural após o processamento, nem a eficiência dos aditivos de vulcanização

A diferença acentuada de resultados do índice de fluidez, tensão máxima, alongamento na ruptura e resistência ao impacto das blendas, quando comparados ao do PHB puro, indicam uma provável degradação do PHB. Portanto não foi possível obter conclusões a respeito de como a borracha e os aditivos de vulcanização influenciaram nas propriedades do PHB.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2014**. Associação brasileira da indústria do plástico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf>.

Acesso em 06 out 2015;

ADAMIAN, R. **Novos materiais - Tecnologia e aspectos econômicos**. 1. ed. Rio de Janeiro: COPPE / UFRJ, 2009. 400 p. ISBN 978-85-285-0120-9.

AGNELLI, J. A. M. et al. Análise térmica, comportamento mecânico e biodegradação da blenda PHB/PCL e do composto PHB/PCL/FM. **9º Congresso brasileiro de polímeros**, São Carlos, 04 nov. 2015. 10. Disponível em: <<http://www.researchgate.net/publication/266165458>>.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.

CAZARIN, S. A. et al. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis - Biodegradação em solo. **Revista Polímeros**, São Carlos, 23, 2013. 115-122. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282013005000003>>. Acesso em: 03 maio 2016.

COELHO, J. F. J. et al. Modification of Poly(3-hydroxybutyrate)-co-Poly(3-hydroxyvalerate) with natural rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, Coimbra, 116, 21 ago. 2010. 718-726. Disponível em: <www.interscience.wiley.com>.

COSTA, H. M. D. et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.

DALL'ANTONIA, A. C. **Estudo do desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural (NR) de diferentes clones**. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 104. 2003. (8-2-001545).

DALL'ANTONIA, A. C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235, e RRIM 600. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 63-71, 2009.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2009. 285 p. ISBN 978-85-88098-44-2.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. D. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, p. 5-9, 2007.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química nova**, Rio Claro, v. 29, n. 4, p. 811-816, 24 mar. 2006.

GALIANI, P. D. **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 183. 2010. (G156ac).

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial; Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. ed. Araraquara: Editorial, v. 1, 2004. ISBN 85-8843-413-X. Acesso em: 18 nov. 2015.

JUNIOR, G. D. C. F. **Obtenção de caracterização de filmes de PHB e blendas de PHB com borracha natural**. Universidade estadual paulista. Ilha solteira, p. 72. 2008.

LISBÃO, A. S. **Estrutura e propriedade dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar, 2012. ISBN 620.192 (20º). Acesso em: 05 out. 2015.

LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. D. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**. 2. ed. São Leopoldo: SENAI, 2008. 333 p. ISBN 85-85710-14-4.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais Ltda, 2001. 219 p. ISBN 85-87922-25-4.

MALMONGE, J. A.; MALMONGE, S. M. Estudo da degradação térmica de filmes de phb e blendas de phb com borracha natural. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campinas, 25 ago. 2015. Disponível em: <<http://www.researchgate.net/publication/267707017>>. Acesso em: 05 abr. 2016.

MENDES, F. M. **Produção e Caracterização de Bioplásticos a partir de Amido de Batata**. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 198. 2009.

PAOLI, M. A. D. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2009. 285 p. ISBN 978-85-88098-44-2.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, p. 51. 2005.

RABELLO, M. S. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2011. Acesso em: 05 out. 2015.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de Fluidez: Uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, Rio de Janeiro, jul. 1994. 33 - 37. Acesso em: 19 maio 2016.

ROJAS, G. J. A. **Utilização da borracha natural no desenvolvimento de elastômeros termoplásticos**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 96. 2010. (620.192 (20)).

ROSÁRIO, F. **Estudo das modificações do PHB com PCL, com farinha de madeira e com plastificantes**. UFSCAR. [S.l.]. 2005.

ROSÁRIO, F. **Estudo da estrutura e propriedade da blenda biodegradável PHB-V/PCL irradiada com raios gama**. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. São Carlos, p. 42. 2009.

YOON, J. S. et al. Toughening of Poly(3-hidroxybutirate) with poly(cis-1,4-isoprene). **European Polymer Journal**, Seoul, 35, 1999. 781-788. Acesso em: 29 ago. 2015.

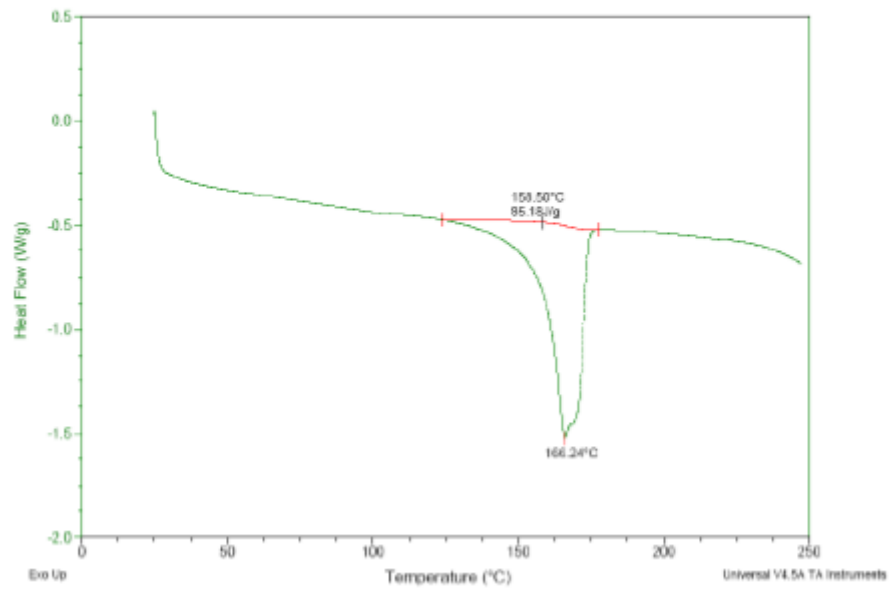
ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO PHB – LOTE FE-147**FICHA TÉCNICA FE-147**

1. Densidade1,22g/cm³.
(ASTM 792)
2. Índice de fluidez (MFI)*pó: 19,9 g/10min; extrudado: 45,3 g/10min.
(ASTM D 1238, 190°C / 2.160g)
3. Resistência à tração.....31,35 MPa.
(ASTM D 638)
4. Alongamento na ruptura..... 1,69 %.
(ASTM D 638)
5. Módulo de Elasticidade.....2,99 GPa
(ASTM D 638)
6. Resistência ao Impacto (Izod c/ entalhe).....17,3 J/m
(ASTM D 256, 23°C)
7. % de Cristalinidade (medida por DSC).....58,0 %
(valor de referência para o "PHB hipoteticamente 100% cristalino
 $\Delta H_{\text{fusão PHB 100\% cristalino}} = 146,0 \text{ J/g}$);
8. Temperatura de Fusão (T_m).....166,24 °C

Sample: PHB FE-147
 Size: 6.3000 mg
 Method: PHB FE-147

DSC

File: C:\TAData\DSC\PHBFE-147 extrudado.001
 Operator: Suzan
 Run Date: 20-Oct-2009 10:32
 Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303



Sample: PHB FE-147
 Size: 16.7400 mg
 Method: H207/min

TGA

File: C:\TAData\TGA\PHBFE-147-p0.001
 Operator: Suzan
 Run Date: 20-Oct-2009 13:59
 Instrument: TGA Q50 V20.10 Build 36

