



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PHB E  
MESOCARPO DE BABAÇU**

Pâmela Bento Cipriano

CAMPINA GRANDE  
ABRIL/2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PHB E  
MESOCARPO DE BABAÇU**

Pâmela Bento Cipriano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Laura Hecker de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Abril/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

C577p

Cipriano, Pâmela Bento.

Preparação e caracterização de compósitos de PHB e mesocarpo de babaçu / Pâmela Bento Cipriano. - Campina Grande, 2012.

75f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho e Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.

Referências.

1. Compósitos Biodegradáveis. 2. Fibra de Babaçu. 3. PHB. I. Título.

CDU 678.7-026.85 (043)

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PHB E  
MESOCARPO DE BABAÇU**

**Pâmela Bento Cipriano**

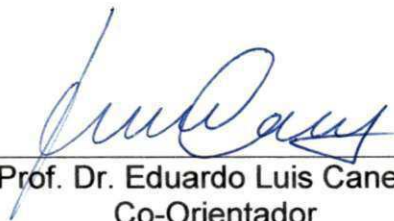
Dissertação aprovada em 26 de abril de 2012, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



---

Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Laura Hecker de Carvalho  
Orientadora  
UAEMa - UFCG



---

Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo  
Co-Orientador  
UAEMa - UFCG



---

Prof.<sup>ª</sup>. Dra. Suédina Maria de Lima Silva  
Examinador Interno  
UAEMa - UFCG



---

Prof. Dr. José Roberto Moraes D'Almeida  
Examinador Externo  
PUC - RJ



## DEDICATÓRIA

A Deus, pela força para alcançar todos os meus objetivos.

Aos meus pais, Olegário e Odete, pelo apoio diante das dificuldades.

Ao meu irmão, Felipe, pela compreensão e companhia ao longo da caminhada.

Ao meu namorado, Fernando, pela paciência e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus amigos que me deram coragem e incentivo durante esta trajetória.

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2010).

## **AGRADECIMENTOS**

A Prf<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho, pela orientação, apoio, transmissão de conhecimentos e vivência acadêmica.

Ao Prf<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Luis Canedo, pela co-orientação, incentivo e discussões de grande contribuição para este trabalho.

A todos os funcionários dos laboratórios do DEMa, pela ajuda.

A PHB Industrial S.A pelo fornecimento do polímero em estudo.

A MAPA Comércio e Representações Ltda pelo fornecimento da carga usada no compósito.

A secretária, Márcia, que sempre está disposta a ajudar e orientar com paciência.

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PHB E MESOCARPO DE BABAÇU

## RESUMO

Compósitos 100% naturais e biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato) (PHB) comercial e fibra do mesocarpo do fruto da palmeira babaçu foram preparados utilizando 5, 10 e 20% em massa de fibra vegetal de duas granulometrias diferentes, processados em misturador interno. A carga, a matriz e os compósitos foram caracterizados pelo índice de fluidez (MFI), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise térmica por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia ótica (MO). Foi comprovada a instabilidade térmica da matriz nas temperaturas de processamento. O teor e tamanho de partícula da carga afetam significativamente os processos de cristalização e fusão, tanto em suas características termodinâmicas (temperaturas de mudança de fase, cristalinidade) quanto cinéticas (taxa de cristalização), sugerindo que a carga de mesocarpo de babaçu atua como agente nucleante. A análise das microfotografias permitiu estabelecer que a carga foi bem dispersa na matriz. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada e o efeito do teor e granulometria da carga no tamanho médio e na amplitude da distribuição estabelecido. Verificou-se que processo de mistura diminui significativamente o tamanho médio de partícula, que é função do teor de carga.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHB/ MESOCARP OF BABAÇU COMPOSITES

### Abstract

Fully natural and biodegradable composites of commercial poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and fiber of the mesocarp of the fruit of the babaçu palm were prepared with 5, 10, and 20% of vegetable fiber of two different granulometries, processed in an internal mixer. Matrix, load, and composites were characterized by melt flow index (MFI), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and optical microscopy (OM). The matrix (PHB) was found thermally unstable at processing temperatures. The load level and particle size significantly affected the melting and crystallization processes of PHB in the composites, in both its thermodynamic (melting temperature, crystallinity) and kinetic (crystallization rate) characteristics, suggesting that the mesocarp of babaçu acted as a nucleating agent. Analysis of microphotographs showed that the load was well dispersed during processing. Particle size distribution was determined and the effect of loading level and granulometry was found to affect the mean particle size and breadth of the size distribution. It was found that the mixing process significantly decreases particle size, which becomes a function of the loading level.

## PUBLICAÇÕES

- Cipriano, B. P.; Carvalho, H. L.; Canedo, E. L. Effect of loading level and particle size on the crystallization of poly(3-hidroxybutyrate)/vegetal fiber composites. In: PPS Americas Conference. Ontario – Canadá. May, 2012.
  
- Cipriano, B. P.; Carvalho, H. L.; Canedo, E. L. Effect of loading level and granulometry on phb/babaçu fiber ecocomposites. 1ST Brazilian conference on composite materials – BCCM1. Natal-RN, July, 2012. Accepted abstract.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	ii
Abstract .....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO .....	v
ÍNDICE DE TABELAS .....	vii
INDICE DE FIGURAS .....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Biodegradabilidade .....	2
2.2. PHB.....	3
2.2.1. Estabilidade térmica.....	8
2.2.2 Cristalinidade .....	10
2.3. Fibras Vegetais .....	11
2.4. Babaçu.....	14
2.5. Compósitos .....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
3.1. Materiais.....	18
3.2. Métodos .....	19
3.2.1. Análise granulométrica.....	19
3.2.2. Preparação dos compósitos.....	20
3.2.3. Preparação dos filmes .....	20
3.2.4. Caracterização .....	21
3.2.4.1. Índice de fluidez (MFI).....	21
3.2.4.2. Energia específica.....	21
3.2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	22
3.2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA) .....	22
3.2.4.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	22
3.2.4.6. Microscopia ótica (MO) .....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
4.1. Análise granulométrica.....	30
4.2. Processamento .....	30

4.3. Índice de Fluidez .....	34
4.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	37
4.5. Análise termogravimétrica (TGA) .....	39
4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	42
4.7. Microscopia ótica (MO) .....	54
5. CONCLUSÕES .....	63
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
Anexos .....	70



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do PHB .....	19
Tabela 2: Composição química da fibra do mesocarpo de babaçu [22]. .....	20
Tabela 3: Análise granulométrica da fibra do mesocarpo de babaçu in natura. 31	
Tabela 4: Energia específica obtida no misturador interno para o PHB. ....	34
Tabela 5: Índice de fluidez do PHB como recebido. ....	35
Tabela 6: Perda de massa em função da temperatura.....	43
Tabela 7: Parâmetros de fusão obtidos por DSC para o PHB.....	46
Tabela 8: Parâmetros de cristalização obtidos por DSC para o PHB.....	46
Tabela 9: Parâmetros de fusão para os compósitos.....	50
Tabela 10: Temperatura de cristalização do PHB nos compósitos.....	52
Tabela 11: Diâmetro médio e desvio padrão da distribuição em imagens avulsas. Amostra: PHB5%/MB #200 – Magnificação: 50x.....	59
Tabela 12: Diâmetro médio e amplitude da distribuição nos diferentes compósitos. ....	59
Tabela 13: Parâmetros do modelo log-normal para a distribuição de tamanho de partícula nos diferentes compósitos. ....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo de vida de polímeros biodegradáveis para manter o equilíbrio de CO <sub>2</sub> no ambiente [8].....	3
Figura 2: Estrutura molecular genérica dos PHA [5].....	3
Figura 3: Cadeia linear do polímero do ácido 3-hidroxidobutírico (PHB) [5].....	4
Figura 4: Ciclo de vida do PHB (Biocycle). Adaptado [7].....	5
Figura 5: Formação bacteriana do poliéster (PHB) durante a fermentação por microorganismos [8]. .....	5
Figura 6: a) Braçadeiras para crescimento monitorado e b) Tubetes para reflorestamento.....	7
Figura 7: Fórmula estrutural dos comonômeros que formam o PHBV [6]. .....	7
Figura 8:A) Mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica do PHB por eliminação cis e B) Reação de condensação entre oligômeros formados [5].....	9
Figura 9: Formação dos ácidos crotônico e isocrotônico a partir da cisão dos monômeros terminais dos oligômeros de PHB [5].....	10
Figura 10: Estrutura química da celulose .....	12
Figura 11: Pontes de Hidrogênio nas moléculas de celulose [14]. .....	12
Figura 12: Estrutura química da lignina [8]. .....	13
Figura 13: Participação das grandes regiões do país na produção dos principais produtos da extração vegetal. ....	15
Figura 14: a) Planta (palmeira) e b) frutos (cocos) de babaçu.....	16
Figura 15: Partes constituintes do fruto do babaçu.....	16
Figura 16: Gráfico do aproveitamento das partes do babaçu [3]. .....	17
Figura 17: a) Torque versus tempo a duas temperaturas e b) Temperatura medida na câmara de processamento.....	32
Figura 18: Torque durante o processamento (PHB). .....	33
Figura 19: Torque durante o processamento (PHB e compósitos PHB/babaçu). .....	35
Figura 20: Índice de fluidez do PHB processado em diferentes temperaturas. ....	36
Figura 21: Gráfico do logaritmo do índice de fluidez em função da temperatura de processamento. ....	37

Figura 22: Espectro de infravermelho do PHB.....	38
Figura 23: Espectro de infravermelho da fibra do mesocarpo de babaçu.....	39
Figura 24: Espectros de absorção no infravermelho (deslocados verticalmente) dos compósitos de PHB/babaçu em termos no teor e granulometria da carga.....	40
Figura 25: Curvas TGA da amostra de PHB obtidas sob razão de aquecimento 10°C/mim em atmosfera de: a) ar e b) nitrogênio.....	41
Figura 26: Curvas TGA da amostra de mesocarpo de babaçu obtidas sob razão de aquecimento 10°C/mim em atmosfera de: a) ar e b) nitrogênio. ....	42
Figura 27: Curvas DSC do PHB sob razão de aquecimento 10°C/min. A amostra de PHB foi processado no misturador interno a 60 rpm e 160°C por 7 minutos.....	44
Figura 28: Curvas DSC do PHB sob razão de aquecimento 10°C/min: a) primeiro aquecimento, b) resfriamento, c) e d) segundo aquecimento. A escala das temperaturas é mesma em todos os gráficos, mas a escala dos fluxos é diferente. ....	45
Figura 29: Curva DSC da amostra de PHB sem processar (conforme recebido do fornecedor) obtido sob razão de 2,5°C/min. ....	47
Figura 30: Fração de polímero fundido em função da temperatura para PHB conforme recebido do fornecedor.....	47
Figura 31: Curva DSC dos compósitos PHB/babaçu obtida sob razão de aquecimento 10°C/min. ....	49
Figura 32: Temperatura do pico de fusão no segundo aquecimento em função do teor de carga e tamanho de partícula.....	51
Figura 33: Cristalinidade determinada na segunda fusão em função do teor de carga e tamanho de partícula. ....	51
Figura 34: Temperatura de cristalização a partir do fundido em função do teor de carga e tamanho de partícula. ....	52
Figura 35: Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para todos os compósitos PHB/babaçu: a) em função do tempo a partir do início da cristalização e b) em função da temperatura. ....	53

Figura 36: Taxa média de cristalização do PHB (entre 10 e 90% de cristalinidade relativa) durante a cristalização a partir do fundido, em função do teor de carga.....	54
Figura 37: Tempo para obter 50% de cristalinidade relativa (half-crystallization time) durante a cristalização a partir do fundido, em função do teor de carga.....	54
Figura 38: Micrografias típicas (magnificação: 50x) de todas as formulações testadas.....	56
Figura 39: Micrografias que apresentaram inclusões (magnificação: 50x). .....	57
Figura 40: a) microfotografia e b) traço das partículas identificadas. Amostra: PHB/20%MB #200; magnificação: 50x. O software identificou nesta imagem 875 partículas com áreas entre 5 e 292 pixel <sup>2</sup> (diâmetro equivalente entre 9.8 e 75.2 $\mu\text{m}$ ).....	58
Figura 41: a) Diâmetro médio e b) desvio padrão da distribuição de tamanho como funções do teor e granulometria original da carga.....	60
Figura 42: Distribuição de tamanho de partículas para todas as formulações testadas (histogramas na mesma escala horizontal).....	61
Figura 43: Histograma da distribuição de tamanho de partículas para o compósito com 5% de carga passante em malha 200 e distribuição log-normal (linha vermelha) ajustada aos dados. ....	63
Figura 44: a) Diâmetro médio DLG e b) desvio padrão $\sigma_{LG}$ da distribuição log-normal como funções do teor e granulometria original da carga. ....	64

## SÍMBOLOS E ABREVIações

A	área projetada de uma partícula ( $\mu\text{m}^2$ )
B	parâmetro da distribuição log-normal (mg)
c	taxa de cristalização ( $\text{s}^{-1}$ )
D	diâmetro equivalente de uma partícula ( $\mu\text{m}$ )
$D_{LN}$	diâmetro médio previsto pela distribuição log-normal ( $\mu\text{m}$ )
$D_n$	diâmetro médio em número ( $\mu\text{m}$ )
$D_w$	diâmetro médio em massa ( $\mu\text{m}$ )
$D_0$	parâmetro da distribuição log-normal ( $\mu\text{m}$ )
EE	energia específica (J/g)
$I_D$	índice de dispersão (= $D_w/D_n$ )
J	fluxo de energia, sinal do DSC (mW)
$J_0$	linha de base no DSC (mW)
m	massa de material na câmara de processamento do mixer (g)
$m_S$	massa de amostra no DSC (mg)
M	número de partículas (em uma ou mais imagens)
MFI	índice de fluidez (dg/min)
N	velocidade de rotação dos rotores do mixer (rpm)
t	tempo (segundos ou minutos)
$t_p$	tempo de processamento (min)
$t_1, t_2$	tempo inicial e final de um evento de mudança de fase (s)
T	temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_c$	temperatura de cristalização ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_m$	temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_0$	temperatura de referência ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{1/2}$	temperatura em que a amostra perde 50% da massa ( $^{\circ}\text{C}$ )
w	fração mássica de carga no compósito
x	cristalinidade relativa
$X_c$	cristalinidade (%)
$X_0$	cristalinidade inicial (%)

Z	torque (Nm)
$\beta$	coeficiente exponencial de temperatura do MFI ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$\Delta H_c$	calor latente de cristalização (J/g)
$\Delta H_m$	calor latente de fusão (J/g)
$\Delta H_m^0$	calor latente de fusão do polímero 100% cristalino (J/g)
$\phi$	taxa de aquecimento/resfriamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
$\sigma_n$	desvio padrão da distribuição de tamanho (mg)
$\sigma_{LN}$	desvio padrão previsto pela distribuição log-normal (mg)
$\tau_{1/2}$	tempo em que a mostra cristaliza 50% (s)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DSC	calorimetria exploratória diferencial
FTIR	espectrometria no infravermelho
MB	mesocarpo de babaçu
PHA	polihidroxialcoanato
PHB	poli(3-hidroxibutirato)
PHBV	poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
TGA	análise termogravimétrica

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por polímeros sintéticos esteve baseada em sua relativa inércia e resistência a biodegradação, mas este cenário tende a mudar devido aos grandes impactos ambientais que estes materiais produzem. Por esse motivo, estudos sobre o uso de polímero natural biodegradável como alternativa para a substituição dos polímeros sintéticos têm sido intensificados [1].

Vários estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de tecnologia para a produção de plásticos biodegradáveis e biocompatíveis empregando matéria-prima renovável agrícola, como os derivados da cana-de-açúcar. Os polihidroxialcanoatos (PHA) podem ser produzidos por bactérias em biorreatores a partir de carboidratos. Tais polímeros, em condições apropriadas de cultivo bacteriano, são acumulados na forma de grânulos intracelulares, os quais podem ser separados e removidos após a destruição da célula para obtenção de grânulos de PHA, gerando uma resina com propriedades semelhante às dos plásticos de origem petroquímica. A grande vantagem desses polímeros é poderem ser biodegradados no ambiente por microrganismos nele existentes em curto espaço de tempo após o descarte. O tempo de degradação também pode ser influenciado por outros materiais (aditivos, cargas) adicionados à resina considerada biodegradável [1].

Apesar dos polímeros biodegradáveis ainda não serem muito utilizados, sua mistura com outros polímeros biodegradáveis, naturais ou sintéticos e de baixo custo aumenta a possibilidade de se obter melhores propriedades físicas e condições de processamento, além de reduzir o custo do produto final [2].

O babaçu representa uma importância socioeconômica para as famílias extrativistas principalmente as mulheres, que tem neste fruto a principal fonte de renda em uma das regiões mais pobres do país. De todas as partes da planta, o fruto é a que apresenta o maior potencial econômico, onde o mesocarpo do fruto produz carvão de excelente qualidade, sendo empregado como fonte de energia em siderurgias. As fibras vegetais do coco do babaçu vêm sendo estudadas na obtenção de compósitos utilizando matriz poliéster insaturada e algumas resinas biodegradáveis [3].

A utilização das fibras vegetais como substitutas parciais de diversos reforços sintéticos ou de cargas minerais em compósitos poliméricos tem apresentado um grande potencial de aplicação tecnológica. Neste projeto, compósitos biodegradáveis de poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e mesocarpo de babaçu foram produzidos visando agregar valor econômico à fibra vegetal e ampliar a área de pesquisa da mesma. Embora o fruto tenha uma variedade de aplicações o uso desta fibra em compósitos é restrito quando comparado a outras fibras vegetais. Foram obtidos sistemas pertencentes ao grupo dos materiais "ecofriendly" - materiais considerados ecologicamente corretos ou menos agressivos ao meio-ambiente - e biodegradáveis minimizando os problemas ambientais acarretados pelos materiais poliméricos sintéticos.

Este trabalho foi realizado com o objetivo geral de preparar compósitos biodegradáveis de PHB e fibra do mesocarpo do babaçu, moldados por compressão, na forma de filmes, com teores de fibra variando de 5 a 20% em massa. Os efeitos das condições de processamento, teor e tamanho de partícula da carga incorporada no tocante à degradação, morfologia, cristalinidade e propriedades térmicas dos sistemas foram avaliados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

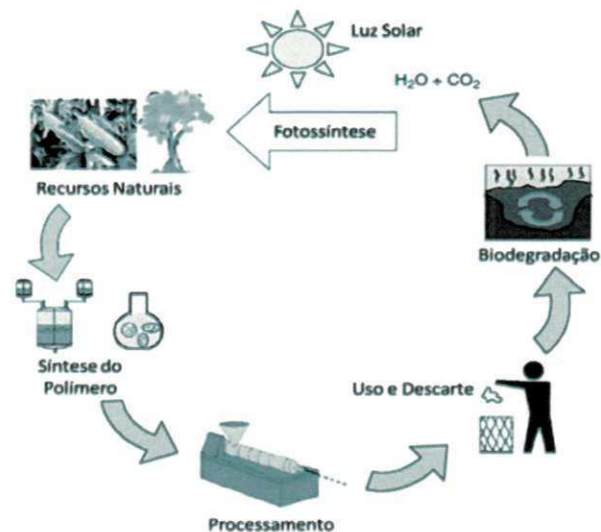
### **2.1. Biodegradabilidade**

Um dos maiores desafios ambientais da atualidade é buscar alternativas para reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte de materiais plásticos. É grande o volume de plásticos presentes nos lixões e a poluição dos oceanos causada por esses resíduos não renováveis produzidos, principalmente, pelo setor de embalagens. Estes problemas têm incitado a realização de estudos visando a utilização de polímeros biodegradáveis em substituição parcial aos sintéticos derivados do petróleo [1].

A biodegradação ocorre quando micro-organismos vivos rompem as cadeias poliméricas consumindo o polímero como fonte de alimento. Uma vez que é necessário um ambiente propício para sua degradação, os polímeros biodegradáveis não devem ser descartados indiscriminadamente na natureza



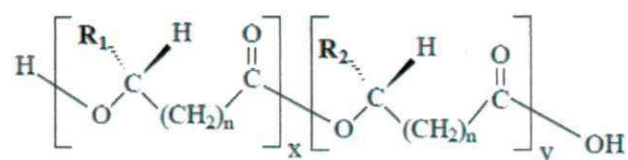
ou em aterros, sendo o destino mais adequado a estes plásticos a compostagem. Uma classe importante de polímeros biodegradáveis é a dos poliésteres, que apresentam em sua estrutura ligações ésteres hidrolisáveis e facilmente atacadas por fungos [4]. A Figura 1 mostra o ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis no ambiente.



**Figura 1:** Ciclo de vida de polímeros biodegradáveis para manter o equilíbrio de CO<sub>2</sub> no ambiente [8].

## 2.2. PHB

Os poli(hidroxicanoatos) (PHA) são polímeros poliésteres alifáticos biodegradáveis sintetizados por microorganismos a partir de fontes de carbono renováveis. Esses microorganismos estocam os PHA no interior de suas células e os utilizam como sua reserva energética. A Figura 2 mostra a estrutura molecular genérica dos PHA [5].

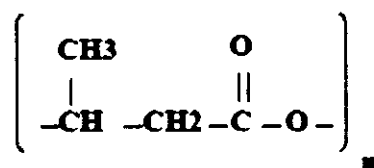


**Figura 2:** Estrutura molecular genérica dos PHA [5].

A biodegradabilidade e a biocompatibilidade são as principais propriedades apresentadas pelos PHA e que os diferencia dos demais plásticos sintéticos obtidos da indústria petroquímica. Esses polímeros podem apresentar-se desde rígidos altamente cristalinos a dúcteis. Como suas propriedades mecânicas são semelhantes às de plásticos convencionais como o polipropileno e o polietileno, estes polímeros podem ser processados em equipamentos convencionais para termoplásticos [5].

Os PHA apresentam potencial para contribuir na redução do acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente, visto que a estrutura desse material é facilmente atacada por fungos através de hidrólise e podem ser completamente degradados a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em condições aeróbicas ou a CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sob condições anaeróbicas [5,6].

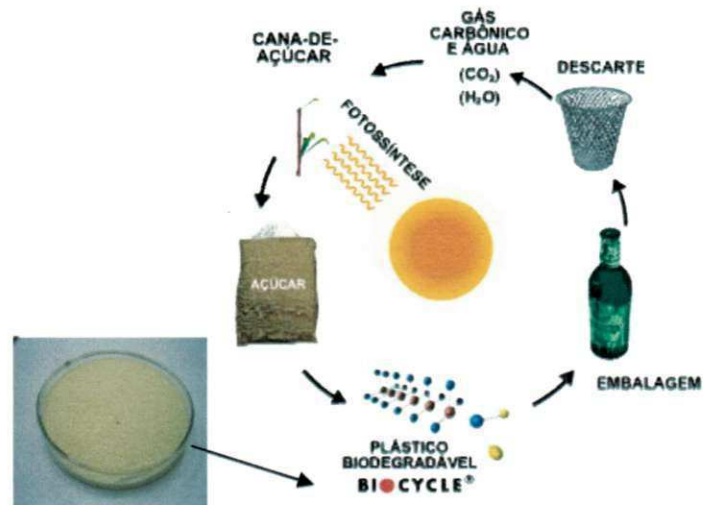
O polihidroxibutirato (PHB) é um poliéster termoplástico biodegradável pertencente à classe dos polihidroxicanoatos. Este polímero é sintetizado por microorganismos a partir de materiais renováveis como açúcares ou outra fonte de carbono e apresenta propriedades similares às dos plásticos sintéticos [6]. A Figura 3 mostra a estrutura química do PHB.



**Figura 3:** Cadeia linear do polímero do ácido 3-hidroxidobutírico (PHB) [5].

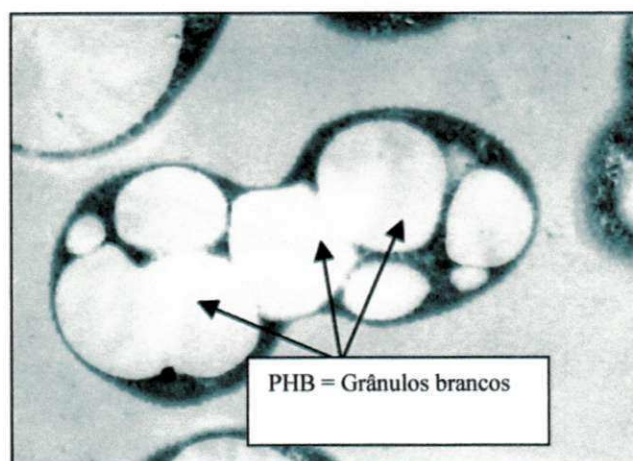
A matéria-prima para a produção do PHB (sacarose) surge da fotossíntese na cana-de-açúcar, sintetizada a partir da transformação do gás carbônico, presente na atmosfera, água, solo, energia solar e insumos agrícolas. A sacarose, oriunda da industrialização da cana-de-açúcar se transforma em um biopolímero, o polihidroxibutirato, por meio do processo de fermentação. Em contato com um ambiente biologicamente ativo que contém bactérias e fungos, associado à temperatura e à umidade, o material volta a ser

gás carbônico e água, fechando o ciclo [5]. A Figura 4 mostra o ciclo de vida do PHB.



**Figura 4:** Ciclo de vida do PHB (Biocycle). Adaptado [7].

A produção de PHB em plantas foi obtida modificando dois genes da bactéria *Alcaligenes eutrophus* de modo que os polipeptídeos fossem produzidos e acumulados no citoplasma de suas células na forma de grânulos com diâmetros entre 0,2 a 0,5 mm mostrados na Figura 5. A estrutura desses grânulos apresenta um núcleo hidrofóbico composto pelo PHB, envolvido por uma monocamada fosfolipídica [1,5].



**Figura 5:** Formação bacteriana do poliéster (PHB) durante a fermentação por microorganismos [8].

O PHB apresenta a característica de um pó branco amarelado com alto grau de pureza, sendo completamente biodegradável e renovável, com decomposição final em água e dióxido de carbono pela ação de microorganismos em ambientes naturais. Quando colocado em unidades de compostagem este se decompõe rapidamente e não afeta a qualidade do composto produzido [1].

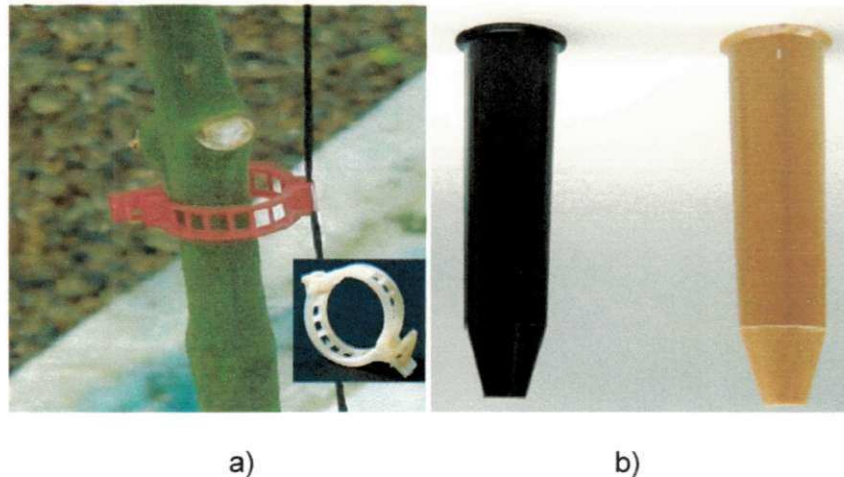
O PHB no estado sólido é um material semicristalino, que apresenta uma fase cristalina e outra amorfa. O grau de cristalinidade presente em filmes de PHB cristalizados a partir do estado fundido varia entre 60 e 90% [5]. Este polímero é mais frágil, possui baixa estabilidade térmica e estreita janela de processamento, resultando na degradação do fundido durante o processamento quando comparado com o polipropileno [6].

A empresa PHB Industrial S/A possui uma planta piloto localizada na Usina da Pedra, em Serrana, região de Ribeirão Preto, interior de São Paulo, onde está situado o principal pólo de produção de plástico derivado de cana-de-açúcar do país. A empresa resulta da associação do Grupo Irmãos Biagi, proprietário da usina, com o Grupo Balbo, também do setor sucroalcooleiro [9].

Esses bioplásticos, quando compostados, apresentam um tempo médio de degradação de 6 a 12 meses, enquanto os polímeros sintéticos variam de 40 a 50 anos ou até 200 anos. Apesar da vantagem no critério ambiental, os plásticos biológicos são mais caros. A importância do PHB está no fato de poder ser usado na fabricação de diversos produtos por apresentar um bom conjunto de propriedades mecânicas, embora seja duro e quebradiço, fato que limita suas aplicações. Na indústria as pesquisas têm visado principalmente produtos de rápido descarte, como barbeadores, embalagens de cosméticos, copos e talheres plásticos [10].

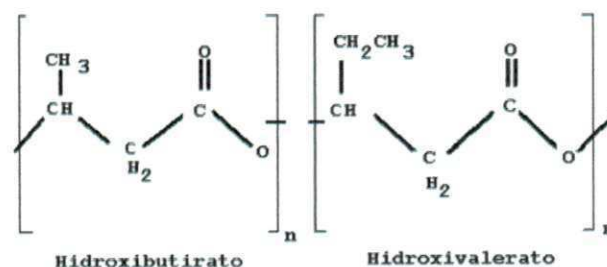
O PHB pode ser usado na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos. Além da fabricação de sacos e vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas, vasos para mudas e produtos injetáveis. Por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado no setor médico-farmacêutico,

prestando-se à fabricação de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea [1]. A Figura 6 mostra aplicações do PHB na área agrícola.



**Figura 6:** a) Braçadeiras para crescimento monitorado e b) Tubetes para reflorestamento.

O poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) é um copolímero do hidroxi-butirato com segmentos aleatórios de hidroxi-valerato, produzido em um processo fermentativo similar ao utilizado para obtenção do PHB do qual se difere pela utilização de ácido propiônico, juntamente com a glicose (fonte de carbono). A quantidade de ácido propiônico na alimentação da bactéria é responsável pela concentração de HV no copolímero, possibilitando a variação do tempo de degradação e propriedades térmicas e mecânicas. A Figura 7 mostra a fórmula estrutural do PHBV.



**Figura 7:** Fórmula estrutural dos comonômeros que formam o PHBV [6].

A produção de copolímeros visa diminuir o grau de cristalinidade do PHB através da introdução de meros diferentes (HV) ao longo das cadeias poliméricas do PHB, permitindo maior flexibilidade e dessa forma ocasionando um aumento na ductilidade, elasticidade e resistência ao impacto comparado com o homopolímero [6].

O PHBV apresenta menor temperatura de fusão cristalina, dureza, resistência a tração e taxa de cristalização do que o PHB puro. Suas propriedades físicas e térmicas podem ser modificadas variando o teor de HV no copolímero [6].

### **2.2.1. Estabilidade térmica**

O PHB apresenta boa estabilidade térmica em temperaturas abaixo de 160°C. Acima de 170°C a degradação térmica ocorre rapidamente, através do processo de cisão de cadeia, que ocorre de forma aleatória e causa a diminuição massa molar [6].

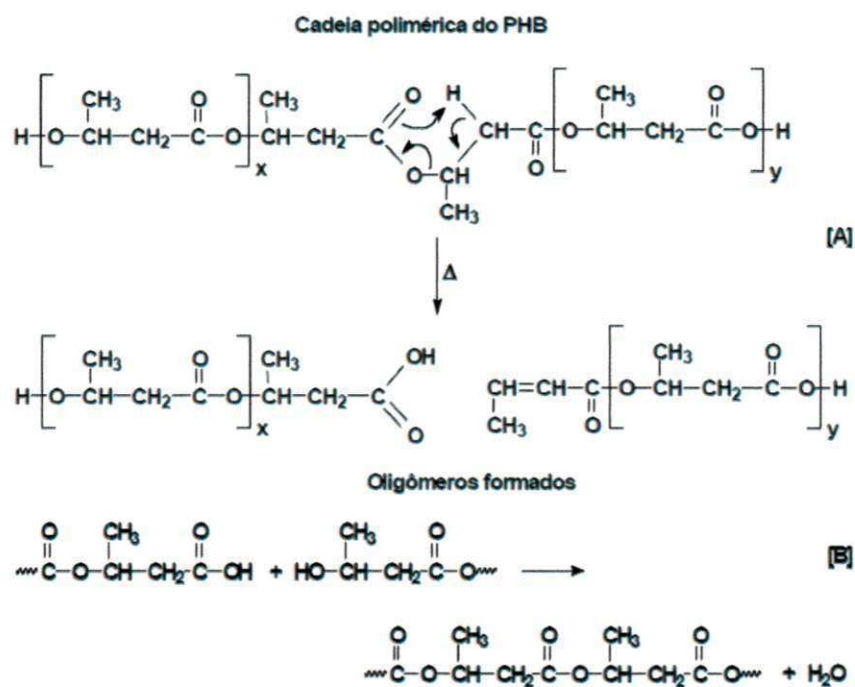
Os produtos formados na degradação térmica do PHB dependem da temperatura e do tempo de degradação, além da massa molar original do PHB. A degradação do PHB em temperaturas entre 170-200°C produz principalmente oligômeros. A degradação do PHB em temperaturas entre 250-300°C têm como produtos majoritários o ácido trans-1-butenóico (ácido crotônico) e dímeros do PHB. Além disso, são formados em menores quantidades o ácido cis-1-butenóico (ácido isocrotônico) e oligômeros de baixa massa molar (tetrâmeros e trimeros) [5].

Os oligômeros obtidos da degradação térmica do PHB são formados pela quebra aleatória das ligações C-O na cadeia polimérica, segundo o mecanismo de eliminação cis (Figura 8A). A cisão da cadeia polimérica do PHB produz dois tipos de oligômeros. No primeiro os grupos terminais são hidroxila e carboxílico e o segundo compreende oligômeros, que apresentam como grupos terminais um grupo vinílico e outro carboxílico [5].

Com o aumento do tempo de degradação térmica, a quantidade de oligômeros com grupos hidroxilas terminais diminui devido às reações de

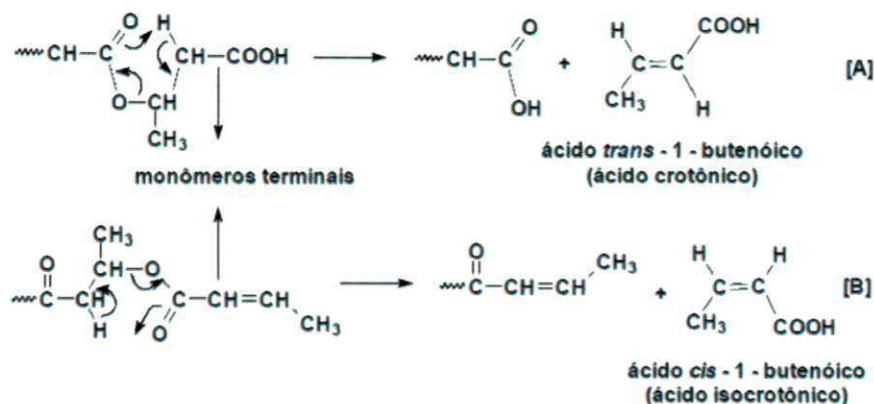


condensação entre esses grupos e os grupos carboxílicos dos oligômeros formados (Figura 8B). Essas reações de condensação são responsáveis pelo aumento da massa molar do PHB observado nos períodos iniciais do processo de degradação, prosseguindo até o consumo total dos grupos hidroxilas dos oligômeros [5].



**Figura 8:**A) Mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica do PHB por eliminação cis e B) Reação de condensação entre oligômeros formados [5].

Os produtos “monoméricos” produzidos preferencialmente em temperaturas de degradação entre 250-300°C (ácido crotônico e ácido isocrotônico) são formados pela cisão dos grupos terminais dos oligômeros de PHB, segundo o mecanismo de eliminação cis (Figura 9). O produto majoritário da cisão dos grupos terminais é o ácido crotônico [5].



**Figura 9:** Formação dos ácidos crotonico e isocrotonico a partir da cisão dos monômeros terminais dos oligômeros de PHB [5].

A diminuição da viscosidade e da tensão de cisalhamento do PHB fundido é resultado da diminuição da massa molar média do PHB e a consequente redução das dimensões de sua cadeia polimérica. Esses estudos sobre o comportamento de escoamento do PHB fundido em condições de degradação térmica levam à conclusão que o tempo de residência do PHB no estado fundido é uma variável importante no controle do escoamento desse poliéster em equipamentos de extrusão ou de injeção [5].

### 2.2.2 Cristalinidade

Na presença de picos duplos de fusão ou cristalização deve-se avaliar o calor latente incluindo os dois picos na área considerada. A possibilidade de interpretação dos picos duplos não é apenas que cada pico represente um componente em particular, ou seja, uma indicação da existência obrigatória de componentes ou populações diferentes na amostra original, mas também um ou mais picos podem ser resultado direto de mudanças estruturais que ocorreram no material analisado durante o ensaio do DSC [11].

Quando um polímero fundido é resfriado rapidamente, existe a possibilidade de que não haja tempo suficiente para que a cristalização ocorra. Nestas condições, há formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra, porém o crescimento dos cristais é desprezível, particularmente se o



resfriamento ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea, onde cessa a mobilidade macromolecular. Durante o aquecimento posterior da amostra assim resfriada, os núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada, dando origem a um processo de recristalização rápida (cristalização a frio), que ocorre em temperatura inferior à de fusão do polímero [12].

A carga pode mudar a estrutura cristalina e as propriedades dos compósitos. O principal efeito observado das cargas na estrutura cristalina dos polímeros é o efeito nucleante. De forma geral, menores tamanhos de partículas tendem a ter uma maior capacidade de nucleação. Portanto, quanto menor a granulometria da carga, maior será a temperatura de cristalização do material, visto que a área superficial da partícula é inversamente proporcional a sua granulometria [13].

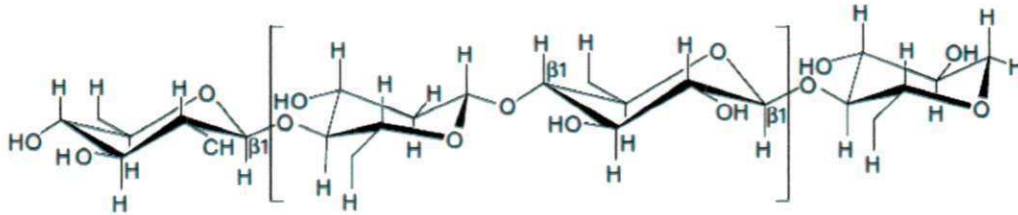
### **2.3. Fibras Vegetais**

As fibras naturais são classificadas de acordo com sua diversidade e características inerentes à sua origem, podendo ser animais, vegetal e mineral. No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Esta diversidade permite a utilização destas fibras em várias aplicações e aumenta a importância para a realização de pesquisas visando obter materiais com as propriedades desejadas. As fibras naturais podem ser denominadas fibras celulósicas ou lignocelulósicas, onde a celulose e a lignina, respectivamente, são os principais componentes químicos [14].

As fibras vegetais são basicamente compostas por: celulose (60-80%), hemicelulose (20-30%), lignina (5-20%) e outros constituintes (20%) que são formados por compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em menor quantidade, os compostos inorgânicos. O teor e a proporção dos componentes variam de acordo com o tipo de fibra e espécie de árvores que determinam as propriedades da fibra [15].

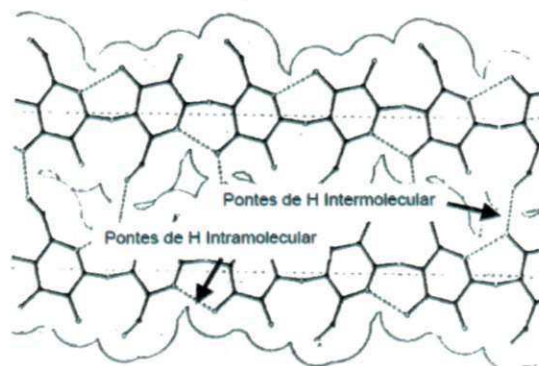
A celulose é um polímero de alta massa molar, constituído exclusivamente de poli( $\beta$ -D-glucose), que se ligam entre si através dos

carbonos 1 e 4, dando origem a um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar. A celulose apresenta regiões cristalinas e amorfas e corresponde ao principal componente da parede celular da fibra. A Figura 10 mostra a estrutura química da celulose [15].



**Figura 10:** Estrutura química da celulose

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares, entre unidades de glucose da mesma molécula, determinando a rigidez das cadeias unitárias e intermoleculares, entre unidades de glucose de moléculas adjacentes, responsável pela formação da fibra vegetal. Portanto, as moléculas de celulose alinham-se formando as microfibrilas, em seguida as fibrilas que se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras [14]. A Figura 11 mostra as pontes de hidrogênio formadas em moléculas de celulose.

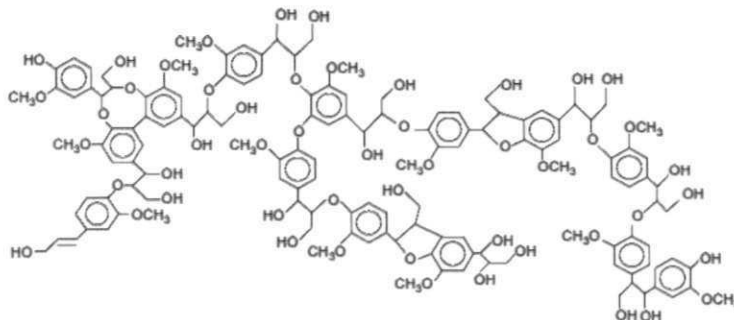


**Figura 11:** Pontes de Hidrogênio nas moléculas de celulose [14].

Materiais gasosos, água e outros líquidos podem penetrar facilmente nas fibrilas e nas micro-fibrilas devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular e através da superfície das regiões cristalinas [14].

A hemicelulose é constituída por uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar que varia entre 25.000 a 35.000 g/mol, e esta associada com a celulose e a lignina nos tecidos vegetais. É o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas e aquosas. A hemicelulose apresenta uma estrutura semelhante à celulose, mas é constituída por vários tipos de unidade de açúcar (polioses), além de a cadeia polimérica ser mais curta e ramificada [15].

A lignina é um polímero amorfo de composição química complexa constituída de um sistema aromático composto por unidades de fenil-propano, que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose e atua como um agente permanente de ligação entre as células. A lignina não apresenta uma composição química definida, apenas um conjunto de compostos correlatos cujo teor e identidade variam nas plantas [15]. A Figura 12 apresenta a estrutura química da lignina.



**Figura 12:** Estrutura química da lignina [8].

As fibras naturais vegetais apresentam como vantagens: a) serem materiais renováveis e de disponibilidade ilimitada; b) serem menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, gerando um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento; c) serem biodegradáveis; d) possuírem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com outros materiais de aplicação semelhante; e) terem baixo custo em relação aos reforços atualmente empregados. Além disso, compósitos de matriz biodegradável reforçados por fibras vegetais podem ser

compostados ao final de sua utilização, representando uma nova fonte de renda para a população local [14]. Por esses motivos, compósitos reforçados com fibras naturais utilizando matrizes biodegradáveis são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente.

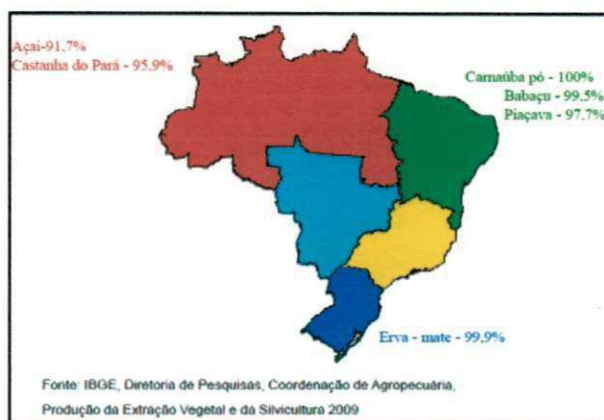
O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras naturais é bastante complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas. Estas fibras apresentam a tendência de absorver umidade que pode formar vapores durante o processamento o que torna fundamental sua secagem adequada antes da moldagem. Para artigos moldados pelo processo de injeção, a formação de gases resultará em um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural. Esta distribuição de porosidade é influenciada pelas condições de processamento, afetando às propriedades mecânicas do material modificado. A presença de água absorvida pode também agravar a degradação térmica do material celulósico. A liberação de substâncias voláteis ocorre em 200°C devido à degradação hidrolítica das fibras vegetais e estas apresentam início perda de massa em aproximadamente 220°C, fato que limita sua temperatura de processamento. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície oriundos da celulose, hemicelulose e lignina que os compõe e, por isso, têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares [14].

Além de serem utilizadas na indústria têxtil, fibras naturais são empregadas como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas e, mais recentemente, como material absorvente de metais pesados no tratamento de resíduos industriais, entre outras aplicações [14].

#### **2.4. Babaçu**

No Brasil, o babaçu é encontrado nas regiões Nordeste, Norte e Centro-Oeste, principalmente na região Nordeste que atualmente apresenta a maior produção de amêndoas e área ocupada com cocais. Minas Gerais, na região Sudeste, o único estado fora das regiões citadas, que possui área expressiva

coberta com babaçu [15]. A Figura 13 mostra as grandes regiões do país na produção dos principais produtos de extração vegetal.

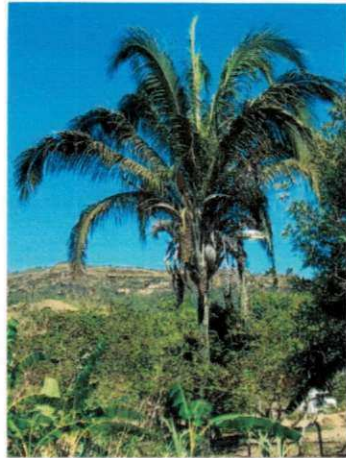


**Figura 13:** Participação das grandes regiões do país na produção dos principais produtos da extração vegetal.

O coco do babaçu extraído da planta *Orbignya phalerata*, da família *Arecaceae*, é a maior riqueza do extrativismo maranhense, pois trata-se do produto de exportação mais importante do Estado. Os maiores focos dos babaçuais encontram-se nos vales dos principais rios maranhenses, na mata de transição. O Maranhão apresenta a maior produção nacional de babaçu que é extraído pelo pequeno agricultor de forma bastante rudimentar, principalmente pela população feminina, onde a renda é obtida e trocada por gêneros de consumo nas quitandas [16].

O babaçu consiste em uma palmeira com um tronco de até 20 m de altura e de 25 a 44 cm de diâmetro, com 7 a 22 folhas medindo de 4 a 8 m de comprimento. Cada palmeira pode apresentar, até, seis cachos de cocos, sendo responsável por 80% da produção nacional de amêndoas. Quando o fruto do babaçu fica maduro apresenta coloração marrom, desprende-se e cai no solo. A época de frutificação do babaçu ocorre durante o ano todo, sendo que o pico da produção ocorre nos meses de agosto a janeiro [15-17]. A Figura 14 mostra a palmeira e os cocos de babaçu.





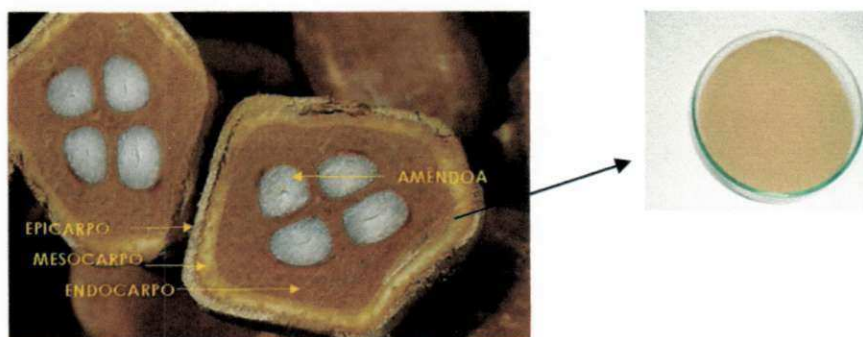
a)



b)

**Figura 14:** a) Planta (palmeira) e b) frutos (cocos) de babaçu.

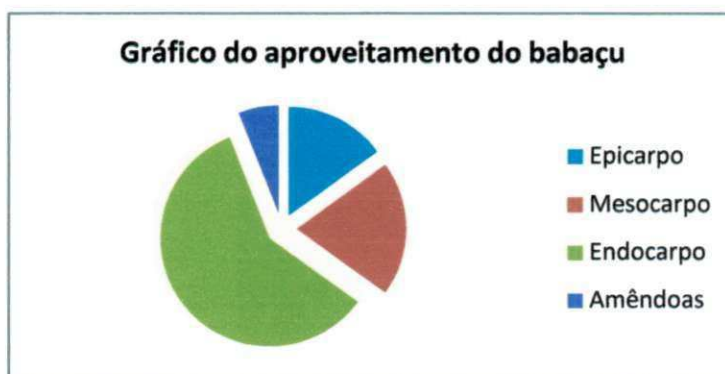
O fruto do babaçu é uma drupa contendo de 4 a 25 frutos por cacho. Os frutos apresentam um formato elipsoidal, pesando entre 90 a 280 g. Este fruto apresenta quatro partes principais: epicarpo (11%) que corresponde a camada mais externa e bastante rija, mesocarpo (23%) é rico em amido com 0,5 a 1,0 cm, endocarpo (59%) é rijo e apresenta de 2 a 3 cm e amêndoas (7%) que contém de 3 a 4 unidades por fruto com 2,5 a 6 cm de comprimento e 1 a 2 cm de largura [18]. Um esquema geral das partes constituintes do fruto é mostrado na Figura 15.



**Figura 15:** Partes constituintes do fruto do babaçu.

O babaçu fornece cerca de setenta subprodutos e, dele, tudo se aproveita. Com a palha seca trançada e a casca do coco são produzidos diversos objetos artesanais, decorativos e utilitários. Este fruto apresenta um

enorme potencial energético, pois a camada externa e a casca podem ser aproveitadas como fontes alternativas de combustível; o mesocarpo para produção de álcool; o endocarpo para produção de carvão e gases e a amêndoa para produção de óleo (rico em ácido láurico) é obtido através de extração mecânica a quente ou usando solventes com possível aplicação em motores a diesel [15]. A Figura 16 mostra o aproveitamento das partes do babaçu.



**Figura 16:** Gráfico do aproveitamento das partes do babaçu [3].

## 2.5. Compósitos

Compósitos são materiais heterogêneos multifásicos formados por dois ou mais constituintes que possuem uma combinação desejável das melhores propriedades de suas fases. Geralmente apresentam uma fase contínua (matriz) responsável pela transferência de esforços e outra dispersa (reforço) [19].

Podem ser processados de um modo geral por meio da mistura de polímeros com cargas ou outros aditivos através de métodos de processamento específicos, de forma que a dispersão na matriz seja realizada de maneira controlada para a obtenção das propriedades adequadas, visto que as propriedades do produto final são dependentes da forma como foram misturados [20].

As propriedades finais de um compósito polimérico reforçado com uma fibra vegetal dependerão fortemente das propriedades dos componentes individuais, da quantidade de reforço presente no compósito, da relação entre o

comprimento e o diâmetro das fibras e da adesão entre a matriz e o reforço. A interação química entre a matriz e o reforço determinará as propriedades mecânicas do compósito em serviço. Dependendo da relação entre as propriedades mecânicas das fibras e da matriz, e do tipo de interação na interface, as tensões localizadas nessa região podem funcionar como reforço, melhorando o desempenho do material, ou como pontos de tensão ocasionando a falha prematura no material [12].

Muitos polímeros biodegradáveis têm sido utilizados como matriz em combinações com fibras vegetais para o desenvolvimento de novos compósitos. Dentre esses polímeros temos: acetato de celulose, copoliéster, poli(ácido láctico) - PLA, policaprolactona - PCL, poli(hidroxicanoatos) - PHA, entre outros [21].

Em pesquisas realizadas na área acadêmica não foram encontrados trabalhos relacionados ao sistema PHB/mesocarpo de babaçu, indicando o caráter inédito da pesquisa. Muitos estudos referentes a biocompósitos vêm sendo realizados utilizando como matriz o PHB e, como reforço, fibras naturais de bambú, madeira e coco.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

##### *(a) Matriz polimérica.*

O PHB utilizado nesta pesquisa é um copolímero poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) PHBV com um teor nominal de 4,14 % de 3-hidroxivalerato (3HV). De nome comercial Biocycle 1000. Este material, aqui denominado PHB, é fornecido em forma de pó pela PHB Industrial S/A (Serrana, SP). Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 1.



**Tabela 1:** Propriedades do PHB

Propriedade	Valor
Pureza (%)	> 99,5
Cinzas (%)	< 0,25
Ponto de fusão (°C)	170-180
Cristalinidade (%)	70
Umidade (%)	< 0,3
Massa molar (g/mol)	600.000
MFI (dg/min) a 190°C; 2,16 kg	6,5

Fonte: [http://www.biocycle.com.br/dados\\_basicos.htm](http://www.biocycle.com.br/dados_basicos.htm)

(b) *Carga*.

A carga empregada foi a fibra do mesocarpo de babaçu fornecida pela MAPA Comércio e Representações Ltda (Maranhão, São Luiz) na forma de um pó fino, extraído da planta *Orbignya phalerata* da família *Arecaceae*. A composição química deste material foi determinada pelo grupo do Professor Jackson Rocha na Universidade Federal de Lorena e está apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2:** Composição química da fibra do mesocarpo de babaçu [22].

Componentes	Massa (%)
Celulose	44,89 ± 0,63
Hemicelulose	34,22 ± 0,20
Lignina	17,94 ± 0,18
Cinzas	3,43 ± 0,20

### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. Análise granulométrica

Foi seca em estufa a 60°C durante 4 horas 500 g de fibra do mesocarpo de babaçu e em seguida peneirada utilizando um conjunto de peneiras ABNT n° 80 (D = 0,177 mm), n° 100 (D = 0,149 mm), n° 200 (D = 0,074 mm) e n° 325

(D = 0,044 mm) que foram colocadas em série em um vibrador durante 40 minutos. Através da composição granulométrica nas peneiras foi determinada a distribuição percentual dos tamanhos de partículas da fibra *in natura*. Foram avaliadas as frações passantes e retidas em cada malha. Foram escolhidas duas granulometrias para preparar os compósitos e avaliar o efeito do tamanho da carga nas propriedades dos sistemas: a) a fibra passante na malha 100 e retida na malha 200 que apresenta partículas com dimensões entre 149  $\mu\text{m}$  e 74  $\mu\text{m}$  (codificada como #100), b) a fibra passante na malha 200 e retida na malha 325 que apresenta partículas com dimensões entre 74  $\mu\text{m}$  e 44  $\mu\text{m}$  (codificada como #200).

### **3.2.2. Preparação dos compósitos**

O PHB e a fibra do mesocarpo de babaçu (MB) foram secos em estufa a 60°C por 4 horas. O PHB foi processado em um misturador interno Haake Rheomix 600, com rotores do tipo “roller” operando a 60 rpm e temperaturas de 150, 160, 170, 180 e 190°C durante 10 minutos. Os compósitos contendo 5%, 10% e 20% em massa de carga passante em malha 100 (PHB/MB100) e em malha 200 (PHB/MB200) foram processados à mesma velocidade (60 rpm) e 160°C por 7 min. Os compósitos foram processados a 160°C visando reduzir a degradação térmica sofrida pelo PHB (observada durante o processamento preliminar da resina) e, ao mesmo tempo, manter uma fração significativa do material no estado fundido. Em seguida o material foi triturado em um moinho de facas.

Uma massa total de 50 g de material foi alimentada em todos os casos, o que assegura um fator de enchimento de 70% nas condições de processamento.

### **3.2.3. Preparação dos filmes**

Filmes do polímero puro e dos compósitos com espessura de aproximadamente 0,1 mm foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica da marca Marconi MA 098 aquecida a uma temperatura de 170°C. Foi realizada uma pré prensagem sem carga durante 2 minutos, em seguida

aplicada uma força de 7 toneladas por 3 minutos e os materiais assim obtidos foram resfriados à temperatura ambiente.

### **3.2.4. Caracterização**

#### **3.2.4.1. Índice de fluidez (MFI)**

O índice de fluidez foi medido num plastômetro DSM modelo MI-3 de acordo com a norma ASTM D1238. O PHB foi seco em estufa a 60°C durante 4 horas antes da realização do ensaio. Utilizou-se inicialmente a condição sugerida para o polietileno 2,160 kg e 190°C, mas devido a elevada degradação térmica do PHB a temperatura foi reduzida para 180°C; os demais parâmetros do teste foram mantidos.

#### **3.2.4.2. Energia específica**

O desempenho de um compósito depende, não só da sua composição e das propriedades dos componentes, mas da forma em que carga é dispersa na matriz, isto é, do processamento utilizado para preparar o compósito. Um parâmetro que sumariza, ainda que imperfeitamente, a complexa interação entre as características geométricas do equipamento, as propriedades materiais, e as condições operativas do processo, das quais depende o grau de mistura atingido, é a energia específica fornecida ao material durante o processamento [27].

A energia específica (EE) corresponde à energia mecânica dissipada na câmara de processamento. A energia específica foi medida no misturador interno usado para preparar os compósitos, através da expressão:

$$EE = \frac{2\pi\bar{N}}{m} \int_0^{t_p} Z(\xi)d\xi \quad (1)$$

Onde:

$Z(t)$  torque (Nm)

$m$  massa de material na câmara de processamento (kg)

$t_p$  tempo de processamento (s)

$\bar{N}$  velocidade média dos rotores (rps – voltas por segundo = rpm/60)

No reômetro de torque Haake utilizado neste trabalho um dos rotores se move à velocidade nominal ( $N$ ) e o outro à 2/3 da velocidade nominal, de forma que a orientação de um rotor em relação ao outro varia periodicamente no tempo. Portanto, a velocidade média está relacionada à velocidade nominal através da expressão:  $\bar{N} \approx 0,83N$ . A integral da Eq.(1) corresponde a área sob a curva torque em função do tempo obtida no reômetro de torque, e foi avaliada numericamente. Com as unidades indicadas, a Energia específica é obtida em kJ/kg. Uma unidade bastante comum na literatura técnica é kW-h/kg = (kJ/kg)/3600 [27].

A *EE* pode ser avaliada também nas extrusoras (monorosca, dupla rosca) e, portanto, permite comparar o processamento em equipamentos contínuos e descontínuos [27].

#### **3.2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) SPECTROMETER da PerkinElmer com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras da fibra de babaçu e do PHB foram analisadas na forma de pó peneiradas em peneira ABNT n° 200 e os compósitos na forma de filmes.

#### **3.2.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas do PHB e da fibra de mesocarpo de babaçu foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, utilizando cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio e ar (fluxo: 110 mL/min) com massa aproximada das amostras de 3 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25 a 500°C. As amostras da matriz e da carga foram peneiradas em malha 200.

#### **3.2.4.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Amostras de PHB e dos compósitos PHB/babaçu foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento da marca TA instrumentos, modelo Q20, utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa aproximada das amostras de 5 mg.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25°C a 200°C, resfriamento até 25°C, e reaquecimento novamente até 200°C. A taxa de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10 °C/min. Um teste preliminar com a matriz (PHB) pura como recebida foi aquecido a 2,5 °C/min (da ordem da taxa de aquecimento no mixer) para estudar o processo de fusão nas condições de processamento.

A fase cristalina dos polímeros semicristalinos funde em uma ampla faixa de temperaturas devido à distribuição de tamanho das macromoléculas e das regiões cristalinas presentes. Convencionalmente, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) é determinada no ponto em que a taxa fusão é máxima (isto é, no máximo do pico de fusão). Porém, alguns pesquisadores [23] preferem definir a temperatura de fusão no ponto final pico de fusão, onde toda a cristalinidade desaparece. A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) é universalmente determinada no ponto máximo do pico exotérmico da cristalização.

O calor latente de mudança de fase por unidade de massa é estimado como:

$$\Delta H = \frac{1}{m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (2)$$

Onde,

$\Delta H$  calor latente de mudança de fase (mJ/mg = J/g = kJ/kg)

$m_s$  massa da amostra (mg)

$J(t)$  sinal do DSC = fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança (mW)

$J_0(t)$  linha de base virtual durante o evento térmico (mW)

$t_1$  tempo no início do pico (s)

$t_2$  tempo no final do pico (s).

No caso de compósitos é conveniente expressar o calor latente por unidade de massa de *polímero cristalizável*; nesse caso a massa da amostra é substituída pela massa do polímero:

$$\Delta H = \frac{1}{(1-w)m_S} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (3)$$

Onde,  $w$  é a fração mássica de carga.

As equações anteriores são válidas tanto para eventos exotérmicos de cristalização ( $J > J_0$ ), onde é obtido o calor latente de cristalização ( $\Delta H_c$ ), quanto para evento endotérmicos de fusão ( $J < J_0$ ) onde é obtido o calor latente de fusão ( $\Delta H_m$ ).

Para obter uma estimativa razoável dos calores latentes de mudança de fase é necessário determinar o ponto inicial e final do evento, assim como a linha de base virtual.

Para determinar o ponto inicial e final do pico foram traçadas as linhas de base reais antes e depois do pico; o ponto inicial foi escolhido como o menor tempo em que o sinal do DSC se aparta da linha de base anterior; o ponto final o menor tempo em que o sinal do DSC se confunde novamente com linha de base posterior.

A prática usual para determinar a linha de base virtual  $J_0$  consiste em traçar uma reta entre o ponto inicial e final. Se as linhas de base antes e depois do pico divergem substancialmente ou o pico é marcadamente assimétrico é preciso determinar a chamada "linha de base sigmóide", tangente à linha de base anterior no ponto inicial e à linha de base posterior no ponto final [23].

A cristalinidade absoluta  $X$  (%) de uma amostra de PHB pode ser obtida a partir do calor latente de fusão  $\Delta H_m$ :

$$X = 100 \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (4)$$

Onde,  $\Delta H_m^0$  é o calor latente de fusão do PHB 100% cristalino (valor determinado experimentalmente em monocristais utilizado técnicas micro-

calorimétricas e tabelado na literatura no ponto de fusão ( $T_m = 165-175^\circ\text{C}$ ) [35].

Para o PHB:

$$\Delta H_m^0 = 146 \text{ J/g} \quad (5)$$

Para o copolímero com 5% de HV o resultado é idêntico dentro da incerteza associada à estimativa de  $\Delta H_m^0$ .

Para a cristalização a partir do fundido utiliza-se o mesmo procedimento levando em consideração a variação de  $\Delta H_m^0$  com a temperatura, devido a temperatura de cristalização ser menor que a temperatura de fusão:

$$X' = 100 \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0(T_c)} \quad (6)$$

O calor latente de fusão do PHB 100% cristalino à temperatura de cristalização  $T_c < T_m$  pode ser obtido através da expressão termodinâmica:

$$\Delta H_m^0(T_c) = \Delta H_m^0(T_m) - \Delta \bar{C}_p \cdot (T_m - T_c) \quad (7)$$

Onde,  $\Delta \bar{C}_p$  é a diferença entre os calores específicos do polímero 100% amorfo e 100% cristalino. Para temperaturas de cristalização na faixa de 70 a 90°C,  $\Delta \bar{C}_p \approx 0,20 \text{ J/g}$ , estimativa baseada nos métodos de contribuição de grupos funcionais como descritos na literatura [24].

$$\Delta H_m^0(T_c) = 128 \text{ J/g} \quad (8)$$

Para a cristalização “a frio” deve-se levar em conta a cristalinidade inicial da amostra sólida  $X_0$ :

$$X'' = X_0 + 100 \frac{\Delta H'_c}{\Delta H_m^0(T_c)} \quad (9)$$

Muitas vezes é conveniente estudar a dinâmica do processo de mudança de fase, através da evolução da fração cristalizada ou fundida. No caso da fusão:

$$x_m(t) = \frac{\int_0^t |J(t') - J_0(t')| dt'}{\int_0^{\Delta t_m} |J(t') - J_0(t')| dt'} \quad (10)$$

Onde,  $t' = t - t_1$  e  $\Delta t_m = t_2 - t_1$  é o tempo de fusão. Observa-se que  $0 \leq t \leq \Delta t_m$ ,  $0 \leq x_m \leq 1$ ,  $x_m(0) = 0$  e  $x_m(\Delta t_m) = 1$ . A linha  $x_m(t)$  é uma sigmóide estritamente crescente. Expressões semelhantes são obtidas para os processos de cristalização.

Um programa computacional (INTEGRAL) foi desenvolvido especialmente para facilitar a avaliação dos calores latentes e frações cristalizadas ou fundidas em função do tempo e da temperatura [34]. Utilizou-se este programa para analisar as curvas DSC da matriz e dos compósitos possibilitando avaliar a influência do teor e da granulometria da carga na cristalinidade dos sistemas. Através deste recurso computacional foi determinada a fração de material fundido em função da temperatura e a cristalinidade relativa em relação ao tempo.

Às vezes pode ser conveniente considerar o fluxo de energia  $J$  e cristalinidade relativa ou a fração fundida  $x$  como funções da temperatura, através da transformação (linear para taxa de aquecimento/resfriamento constante) da variável independente:

$$T = T_0 \pm \phi(t - t_0) \quad (11)$$

Onde,  $\phi = |dT/dt|$  é a taxa de aquecimento ( $dT/dt > 0$ ) ou resfriamento ( $dT/dt < 0$ ), constante durante o processo de fusão ou cristalização, e  $T_0$  é a temperatura no tempo  $t_0$ .

As duas representações, em função do tempo e da temperatura, são igualmente válidas e são utilizadas para visualizar diferentes características do sistema em estudo. A representação em função da temperatura permite visualizar as temperaturas e intervalos de temperatura em que ocorre a fusão ou cristalização. A representação em função do tempo permite avaliar os intervalos de tempo necessários para completar a fusão e cristalização, vinculados à *cinética* dos processos de mudança de fase.



Taxas médias de cristalização podem ser definidas em termos da variação de cristalinidade relativa:

$$\bar{c}_{a-b} = \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \quad (12)$$

Onde,  $x_a$  é a cristalinidade relativa no tempo  $t_a$  e  $x_b$  é a cristalinidade relativa no tempo  $t_b$ . Por exemplo, a taxa média de cristalização entre 10% e 90% de cristalinidade relativa é:

$$\bar{c}_{10-90} = \frac{0,8}{t_{90\%} - t_{10\%}} \quad (13)$$

Uma medida (inversa) da taxa de cristalização muito utilizada na literatura é o tempo necessário para obter uma cristalinidade relativa de 50% (*crystallization half-time*):

$$\tau_{1/2} = t_{50\%} - t_{0\%} \quad (14)$$

Proporcional à inversa da taxa média  $\bar{c}_{0-50}$ .

#### 3.2.4.6. Microscopia ótica (MO)

Os filmes obtidos com os compósitos foram analisados em um microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX51 operando no modo de transmissão e com uma magnificação de 50x e 100x. Para cada formulação foram registradas imagens em diferentes regiões do filme (centro e borda) para serem analisadas posteriormente. Estas micrografias foram utilizadas para avaliar qualitativamente e quantitativamente o estado de dispersão das fibras em função do teor e granulometria da carga.

O equipamento disponível (combinação microscópio/câmera digital) permite o registro das imagens em arquivos JPG de 600×512 pixels. As imagens obtidas foram analisadas utilizando o software Pixcavator 6.0 (Intelligent Perception) para reconhecimento automático de partículas visíveis por contraste. Para cada partícula identificada na imagem 2D, o diâmetro equivalente é avaliado como:

$$D_i = k \sqrt{\frac{4A_i}{\pi}} \quad (15)$$

Onde,  $A_i$  é a área (pixel<sup>2</sup>) da partícula  $i$  e  $k$  é o fator de escala linear (mm/pixel) correspondente à magnificação utilizada. O tamanho mínimo de uma partícula reconhecível nas imagens foi estimado em 10 pixels, que corresponde diâmetros mínimos observáveis nas imagens equivalentes de 6.8 μm (em 100×) e 13.9 μm (em 50×).

Para cada imagem, o diâmetro médio  $D_n$  e o desvio padrão  $\sigma_n$  podem ser avaliados como:

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^M D_i}{M} \quad (16)$$

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (D_i - D_n)^2}{M - 1}} \quad (17)$$

Onde,  $M$  é o número de partículas identificadas na imagem. O diâmetro médio assim avaliado corresponde à média “em número” (*number-average*), que privilegia as partículas pequenas. O desvio padrão é uma medida da amplitude da distribuição de tamanho de partículas.

Para corrigir a ênfase nas partículas menores no valor do diâmetro médio “em número”  $D_n$  é possível definir um diâmetro médio “em volume” utilizando como fator de peso a fração volumétrica  $v_i$  das partículas com diâmetro  $D_i$ :

$$v_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^N V_i} = \frac{D_i^3}{\sum_{i=1}^N D_i^3} \quad (18a)$$

Onde,  $V_i = \pi D_i^3 / 6$  é o volume de uma partícula (suposta de forma esférica) de diâmetro  $D_i$ . O diâmetro médio em volume  $D_v$  resulta então:

$$D_v = \sum_{i=1}^M v_i D_i = \frac{\sum_{i=1}^M D_i^4}{\sum_{i=1}^M D_i^3} \quad (18b)$$

Se todas as partículas tiverem a mesma densidade o diâmetro médio em volume é igual ao diâmetro médio “em massa” (*weight-average*),  $D_w = D_v$ . O diâmetro médio em massa privilegia as partículas maiores. O índice de dispersão:

$$I_D = \frac{D_w}{D_n} \quad (19)$$

Corresponde a uma medida alternativa da amplitude da distribuição de tamanhos.

A distribuição de tamanhos pode ser visualizada através de histogramas e modelada correlacionando os dados experimentais. Uma função recomendada na literatura [25] para representar distribuições de tamanho de partículas em materiais é a distribuição *log-normal*:

$$f(D) = A \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(D/D_0)}{B} \right]^2 \right\} \quad (20)$$

Onde,  $A$ ,  $B$  e  $D_0$  são parâmetros obtidos por regressão não-linear dos dados experimentais. Os parâmetros  $D_0$  e  $B$  estão ligados à média e a variância da distribuição:

Mediana:  $D_0$

Média:  $D_{LG} = D_0 \exp\left(\frac{1}{2}B^2\right)$  (21)

Desvio padrão:  $\sigma_{LG} = D_0 \exp\left(\frac{1}{2}B^2\right) \sqrt{\exp(B^2) - 1}$  (22)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análise granulométrica

A Tabela 3 mostra a análise granulométrica realizada com a fibra de babaçu *in natura*.

**Tabela 3:** Análise granulométrica da fibra do mesocarpo de babaçu *in natura*.

Peneira ABNT #	Orifício ( $\mu\text{m}$ )	Retido		Passante	
		(g)	(%)	(g)	(%)
80	177	106,01	21,20	393,99	78,80
100	149	39,90	7,98	354,09	70,82
200	74	146,61	29,32	207,48	41,50
325	44	144,16	28,83	63,32	12,66
Fundo	-	42,66	8,53	-	-
Total	-	479,34	95,86	-	-

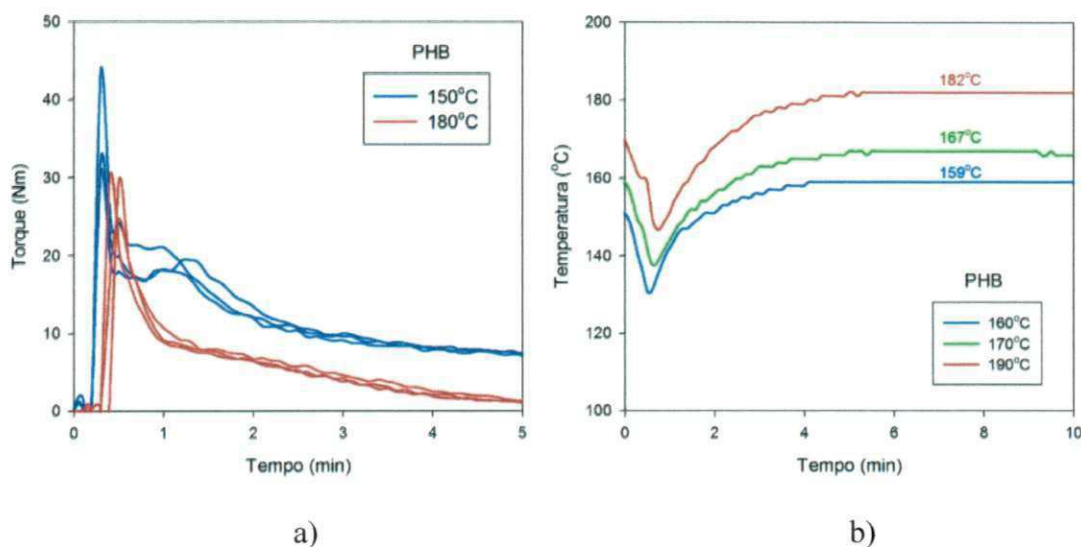
De acordo com a Tabela 3 foi observado que a fibra vegetal moída fornecida apresenta partículas com tamanho entre 44 e 149  $\mu\text{m}$  correspondente a carga passante nas malhas ABNT n° 100 e n° 200 e retida na malha n° 325. A fração passante em cada uma dessas peneiras foi de aproximadamente 29%, representando as quantidades mais significativas de fibra após o peneiramento. Portanto, visando obter um maior aproveitamento da carga em estudo foram escolhidas para a preparação dos compósitos as duas granulometrias predominantes em função da quantidade passante nas peneiras.

Durante o peneiramento obteve-se uma perda em relação à quantidade inicial de 4,14% de fibra.

### 4.2. Processamento

A Figura 17a mostra as curvas de torque versus tempo no misturador interno para três testes de processamento de PHB puro a 60 rpm e duas temperaturas. Nos primeiros minutos de processamento o torque depende da

forma em que o material é alimentado. Porém, observa-se uma boa reprodutibilidade do torque a partir de 2 a 3 minutos de processamento.



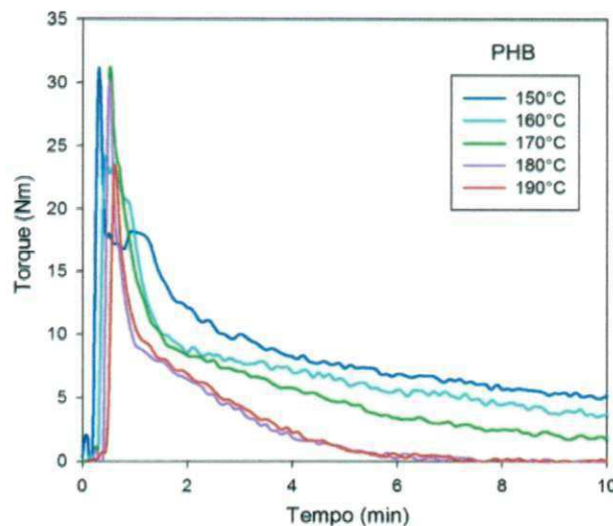
**Figura 17:** a) Torque versus tempo a duas temperaturas e b) Temperatura medida na câmara de processamento.

Segundo o uso nos misturadores internos de laboratório, consideramos neste trabalho que a temperatura de processamento é o valor (constante) escolhido para a parede da câmara de mistura e mantido pelo sistema de controle automático do equipamento. O misturador fornece também o valor medido da temperatura num ponto no interior da câmara de mistura (na chamada “janela de interação entre os rotores”) como função do tempo. Essa temperatura é apresentada na Figura 17b para três valores da temperatura designada na parede da câmara de mistura.

Observa-se inicialmente uma queda acentuada da temperatura relacionada com a alimentação do PHB na câmara de mistura, atribuída à troca de calor com o ambiente ocorrido durante a abertura da câmara e a absorção de calor do PHB durante a sua fusão. Em seguida, a temperatura aumenta e atinge um platô em aproximadamente 5 min. Os valores da temperatura limite se mostram no topo das curvas na zona do platô; a temperatura do material na câmara de mistura é menor que a temperatura designada (*set temperature*),

sendo observada uma diferença de 1°C para  $T_{set} = 160^{\circ}\text{C}$  e 10°C para  $T_{set} = 190^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 18 mostra a curva do torque em função do tempo para o PHB durante o processamento no misturador interno em diferentes temperaturas de processamento.



**Figura 18:** Torque durante o processamento (PHB).

A partir desta curva pode-se avaliar a processabilidade do material, estabilidade térmica e comportamento reológico. O torque está diretamente relacionado com a viscosidade do material. Observou-se no início da curva quando o material está sendo alimentado em  $t=0$  um aumento rápido do torque, relacionado à temperatura próxima da fusão do polímero atingido após ser aquecido através do calor transmitido pela parede da câmara e do atrito entre as partículas. A partir de 1 min o polímero começa a fundir e a viscosidade diminui acarretando uma redução no torque ao longo do tempo a medida que o sólido funde. Nas temperaturas entre  $150^{\circ}\text{C}$  e  $170^{\circ}\text{C}$  não houve diminuição no torque ao atingir o platô de temperatura em tempos maiores que 5 min, mostrando que o polímero submetido a estas condições de processamento durante 10 min não sofreu mudanças significativas, indicando que não houve degradação do polímero. Para os sistemas processados a  $180^{\circ}\text{C}$  e  $190^{\circ}\text{C}$ , após 5 minutos de processamento, quando a temperatura atinge um valor



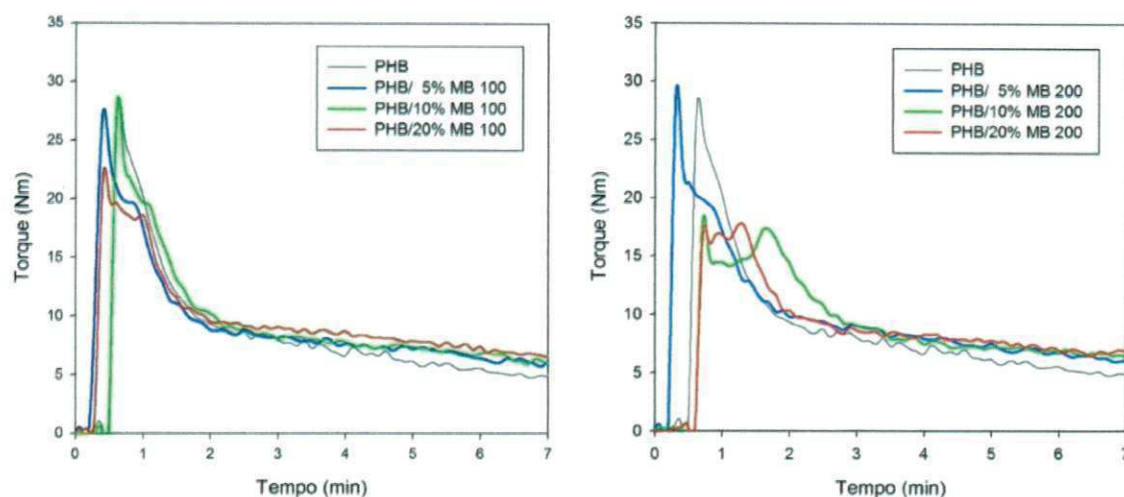
constante, o torque foi reduzido a zero, indicando uma redução da viscosidade e da massa molar ocasionado pela degradação do polímero que pode estar relacionado à cisão das cadeias poliméricas. Devido à sua baixa estabilidade térmica, o PHB em temperaturas acima da temperatura de fusão cristalina, apresenta elevada degradação térmica proveniente do processo de cisão aleatória de cadeias, com a formação principalmente de oligômeros, o que faz com que apresente uma estreita janela de processamento. Portanto, quanto maior a temperatura de processamento, maior sua tendência à degradação. Como os principais produtos formados a partir da degradação do PHB são compostos de baixa massa molar, ocorre redução da viscosidade e do torque [26,27].

Na Tabela 4 podemos observar que, quanto maior a temperatura de processamento, menor a energia mecânica dissipada na câmara. Na medida em que a temperatura aumenta, a viscosidade do polímero diminui, reduzindo a energia necessária para movimentar o material viscoso na câmara de processamento.

**Tabela 4:** Energia específica obtida no misturador interno para o PHB.

Temperatura (°C)	EE (J/g)
150	554,8
160	452,9
170	353,1
180	176,1
190	174,5

A Figura 19 mostra a curva do torque em função do tempo para a matriz e para os compósitos processados a 160°C. O comportamento inicial é semelhante ao da Figura 18 correspondendo às mesmas etapas durante o tempo de processamento.



**Figura 19:** Torque durante o processamento (PHB e compósitos PHB/babaçu).

O torque para os compósitos foi maior do que o do polímero puro, visto que a adição de carga à matriz polimérica aumenta a viscosidade do sistema oferecendo maior resistência ao processamento. Observa-se um patamar após 4 min de processamento tanto para o polímero como para os compósitos indicando que a fibra do mesocarpo de babaçu não contribuiu para a degradação do polímero [26]. Após 5 min de processamento, o polímero nos sistemas processados 160°C encontra-se parcialmente fundido, pois esta temperatura é menor que o ponto de fusão do PHB existindo, portanto uma fração de PHB cristalino disperso no fundido.

#### 4.3. Índice de Fluidez

A Tabela 5 apresenta o índice de fluidez (MFI) obtido para o PHB puro em pó, sem processar. Os ensaios foram realizados a 180°C e 190°C utilizando a mesma carga 2,16 kg.

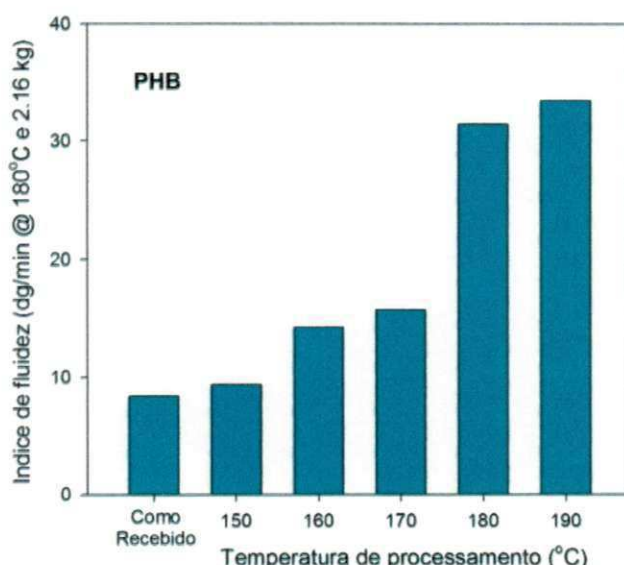
**Tabela 5:** Índice de fluidez do PHB como recebido.

Temperatura (°C)	MFI (dg/min a 2,16 kg)
170	não funde
180	8.4
190	15.2



Observou-se que o índice de fluidez medido a 180°C apresentou valor próximo ao da ficha técnica do polímero. A 190°C o valor obtido é quase duas vezes maior em relação ao resultado a 180°C, o que pode ser atribuído à baixa estabilidade térmica deste polímero. Como mostrado nos gráficos de torque na seção 4.2, à 190°C, após 6 min de mistura, ocorre uma drástica diminuição da viscosidade, sugerindo a decomposição do PHB. Portanto, o ensaio de índice de fluidez foi padronizado a 180°C.

A Figura 20 mostra o índice fluidez, medido a 180°C, para o PHB processado no misturador interno em diferentes temperaturas.



**Figura 20:** Índice de fluidez do PHB processado em diferentes temperaturas.

Observou-se que o MFI apresentou um valor mais de 3 vezes maior no material processado a 190°C do que no material processado a 150°C. Como o índice de fluidez (que é inversamente proporcional à viscosidade, que por sua vez é proporcional a uma potência positiva da massa molar – provavelmente 3,4) [29] foi medido nas mesmas condições, o aumento do MFI com a temperatura indica que houve degradação (diminuição da massa molar média) bastante significativa durante o processamento.

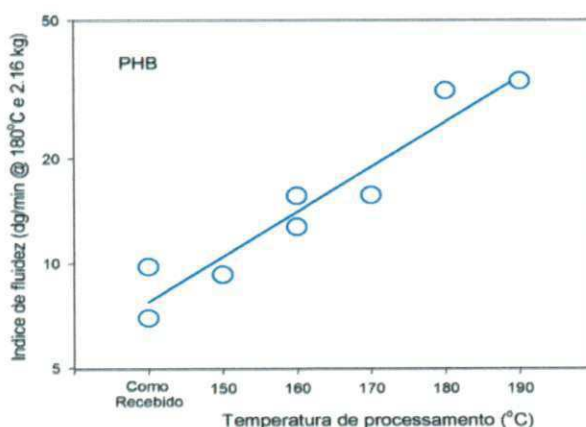
Observou-se que o efeito de degradação aumenta exponencialmente com a temperatura, mas não se trata de um fenômeno que ocorre só a

temperaturas elevadas: todo o material processado acima de 150°C (temperatura significativamente menor que o ponto de fusão do PHB) degrada. Visando reduzir a degradação térmica foi escolhida a temperatura de 160°C para o processamento, mesmo sendo um valor abaixo da temperatura de fusão. Processando as temperaturas mais baixas possíveis é possível minimizar, mas não impedir a degradação do PHB. O PHB é um polímero essencialmente instável à temperatura de processamento. Portanto, deve ser considerada uma degradação parcial, mas significativa, da matriz durante a preparação dos compósitos.

A Figura 21 apresenta o logaritmo do índice de fluidez como função da temperatura de processamento no misturador, utilizando como ponto de referência a temperatura de  $T_0 = 160^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos para o material processado foram razoavelmente correlacionados pela expressão:

$$MFI = MFI_0 \cdot \exp\{\beta(T - T_0)\} \quad (23)$$

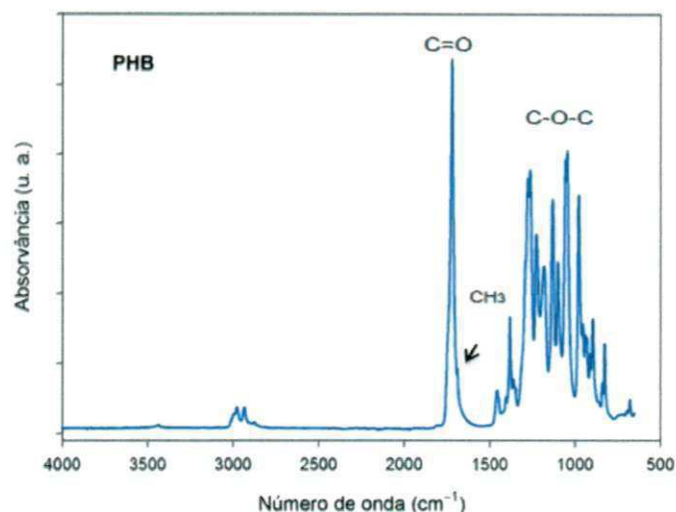
Onde,  $MFI_0$  é o índice de fluidez (expresso em dg/min e medido a 180°C com um peso de 2,16 kg) para o PHB processado à temperatura de referência  $T_0 = 160^\circ\text{C}$ , e  $\beta$  é um coeficiente exponencial de temperatura. A regressão linear dos resultados experimentais revela que  $MFI_0 \approx 14$  dg/min e  $b \approx 0,03$  °C<sup>-1</sup>. Considerando a relação entre índice de fluidez e massa molar média, a Eq.(23) pode ser a base de um estudo quantitativo da degradação do PHB durante o processamento.



**Figura 21:** Gráfico do logaritmo do índice de fluidez em função da temperatura de processamento.

#### 4.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

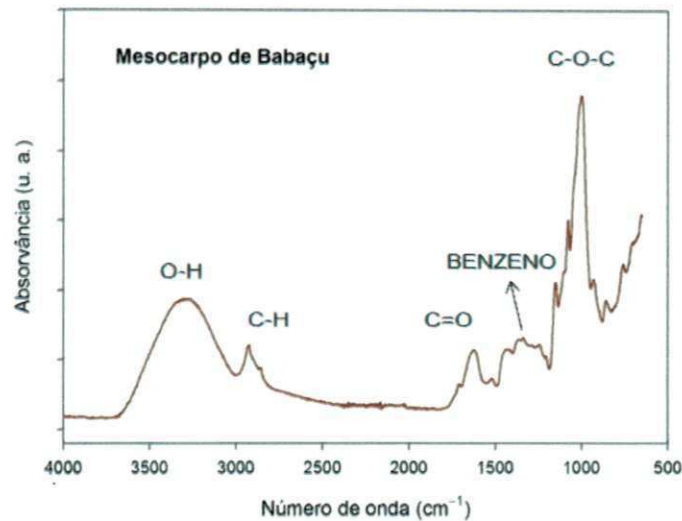
A Figura 22 mostra o espectro de FTIR do PHB puro em pó passado em malha 200.



**Figura 22:** Espectro de infravermelho do PHB

Observa-se o intenso pico em aproximadamente 1720 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster. O pequeno pico característico do C=O em 1685 cm<sup>-1</sup> é atribuído à carbonila na região amorfa do PHBV. Os picos em aproximadamente 1100, 1048, 974 e 825 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a estiramentos simétricos C–O–C. A banda 1383 cm<sup>-1</sup> é associada à vibração do grupo CH<sub>3</sub> e em 1451 cm<sup>-1</sup> ocorre uma deformação assimétrica do grupo metileno. A intensidade destes picos é independente da cristalinidade. As bandas de absorção em 1277, 1220 e 974 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas com as regiões cristalinas e aquelas entre 1451 e 1174 cm<sup>-1</sup> com as regiões amorfas [32].

A Figura 23 mostra o espectro de FTIR da fibra do mesocarpo de babaçu onde foram observadas as bandas de absorção características das fibras ligninocelulósicas.

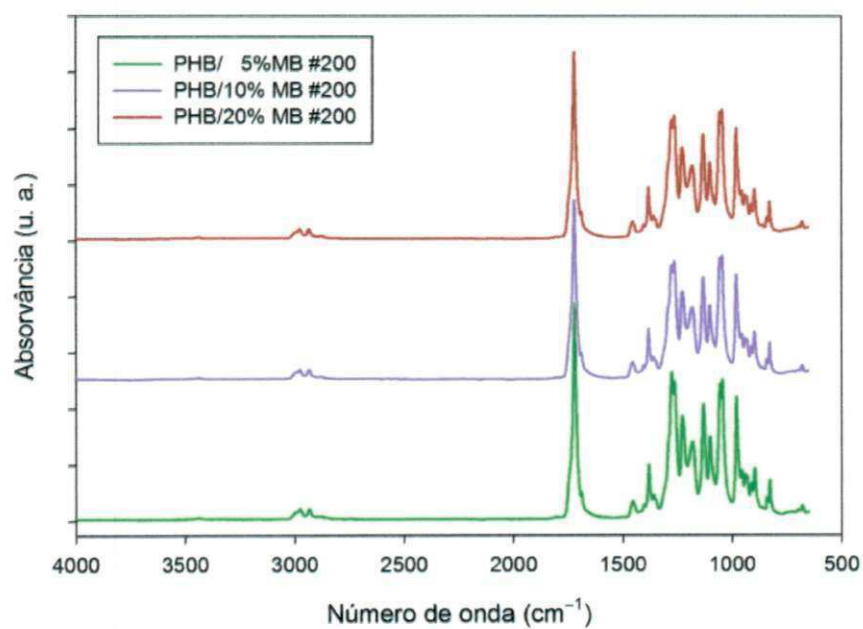
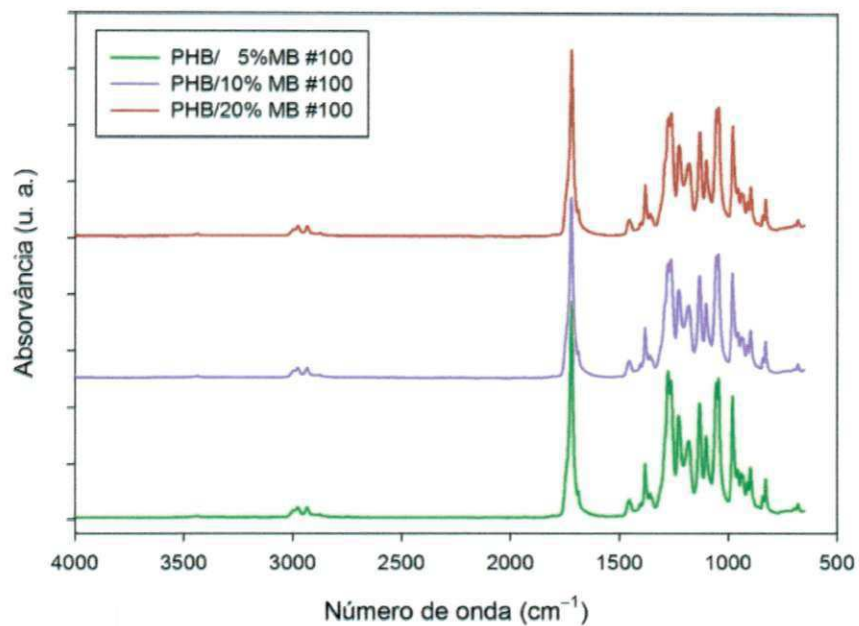


**Figura 23:** Espectro de infravermelho da fibra do mesocarpo de babaçu.

A banda larga de absorção em aproximadamente  $3315\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento do grupo O–H presente na celulose e na água; na região de  $2918\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento do C–H. O pico em  $1638\text{ cm}^{-1}$  é associado ao grupo carbonila (C=O) da hemicelulose presente nas fibras vegetais. As bandas atribuídas à lignina entre  $1448$  e  $1242\text{ cm}^{-1}$  são associadas à vibração do anel aromático do benzeno presente neste componente. A região em  $1006\text{ cm}^{-1}$  indica o movimento do grupo éter (C–O–C) [32].

A Figura 24 mostra os espectros de FTIR para os compósitos preparados com a fibra passante em malha 100 e 200. Observa-se a ausência da banda em aproximadamente  $3315\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento do grupo O–H presente na água das fibras lignocelulósicas, devido à evaporação da água durante o processamento realizado a  $160^{\circ}\text{C}$ . Os demais picos característicos do PHB foram observados sem alterações significativas.

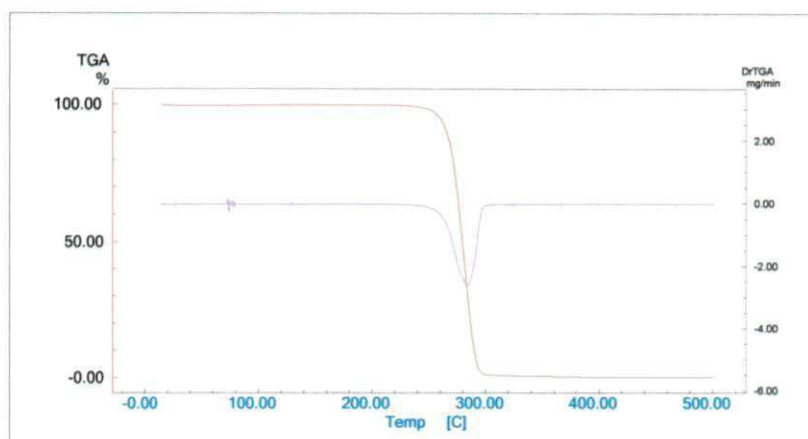




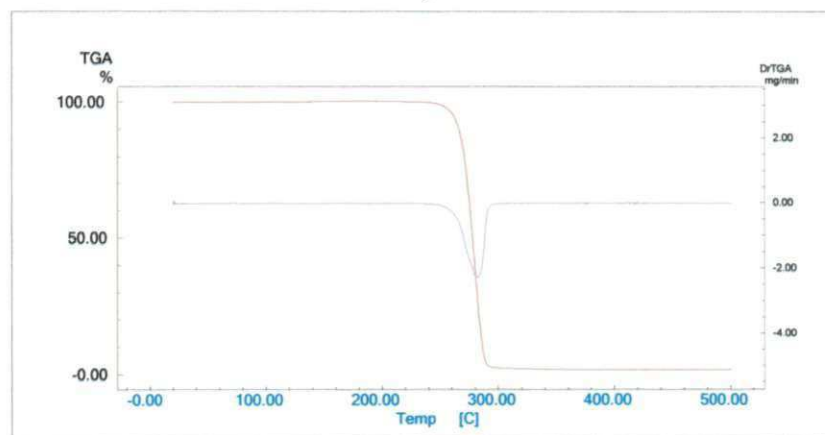
**Figura 24:** Espectros de absorção no infravermelho (deslocados verticalmente) dos compósitos de PHB/babaçu em termos no teor e granulometria da carga.

#### 4.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 25 mostra as curvas de perda de massa como função da temperatura para o PHB, obtidas em atmosfera de nitrogênio e de ar, para avaliar o efeito do tipo de atmosfera na degradação térmica do polímero.



a)

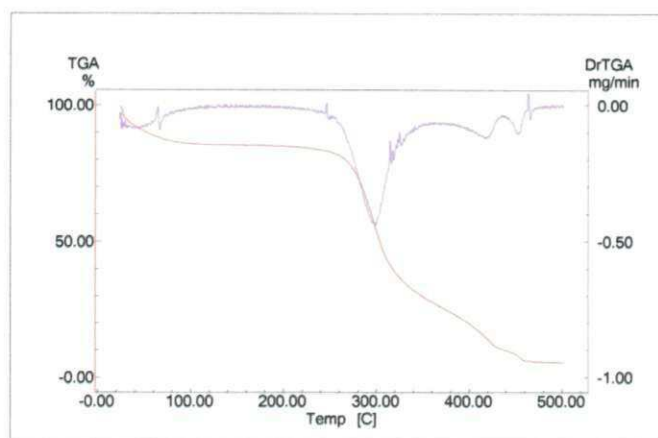


b)

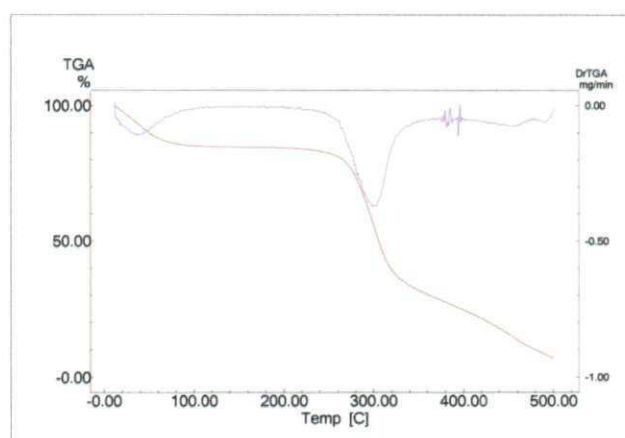
**Figura 25:** Curvas TGA da amostra de PHB obtidas sob razão de aquecimento 10°C/mim em atmosfera de: a) ar e b) nitrogênio.

A Figura 25 mostra que a perda de massa da amostra em função do tempo, para o PHB, é praticamente idêntica em atmosfera inerte (nitrogênio) ou oxidante (ar). A amostra perde 98 a 99% de sua massa entre 240 e 300°C, correspondente à completa decomposição do polímero. A pequena diferença na massa do resíduo carbonáceo para  $T > 400^{\circ}\text{C}$  (2,1% em atmosfera de nitrogênio, 0,5% em atmosfera de ar) reflete o fato de que o PHB é um polímero biodegradável, sensível ao oxigênio presente na atmosfera do ar.

A Figura 26 mostra as curvas perda de massa como função da temperatura para o mesocarpo de babaçu, obtidas em atmosfera de nitrogênio e de ar, para avaliar o efeito do tipo de atmosfera na degradação térmica do polímero.



a)



b)

**Figura 26:** Curvas TGA da amostra de mesocarpo de babaçu obtidas sob razão de aquecimento 10°C/mim em atmosfera de: a) ar e b) nitrogênio.

A Figura 26 mostra três estágios de decomposição. Os dois primeiros são independentes da atmosfera do teste. O primeiro estágio entre 20 e 80°C corresponde a uma perda mássica de 15% atribuída à perda da água presente na fibra. O segundo estágio entre 250 e 325°C corresponde a uma perda mássica de 48%, possivelmente relativo à decomposição da lignina contida nas fibras. O terceiro estágio na faixa de 325 a 460°C em atmosfera de ar corresponde uma perda de massa em torno de 32% que pode ser atribuída à

despolimerização da hemicelulose e clivagem das ligações glicosídicas da celulose [33]. Uma perda de 29% entre 325 e 500°C foi observada em atmosfera inerte. O resíduo a 500°C foi de 8% em atmosfera de N<sub>2</sub> e de 5% em atmosfera de ar.

Os resultados numéricos para cada estágio são apresentados na Tabela 6, incluindo a temperatura em que é realizada a metade da perda de massa correspondente ao estágio ( $T_{1/2}$ ) e que substitui vantajosamente a “temperatura pico” do DTG como indicador da temperatura média. Os gráficos fornecidos pelo equipamento (incluindo as curvas DTG) está no Anexo B.

**Tabela 6:** Perda de massa em função da temperatura.

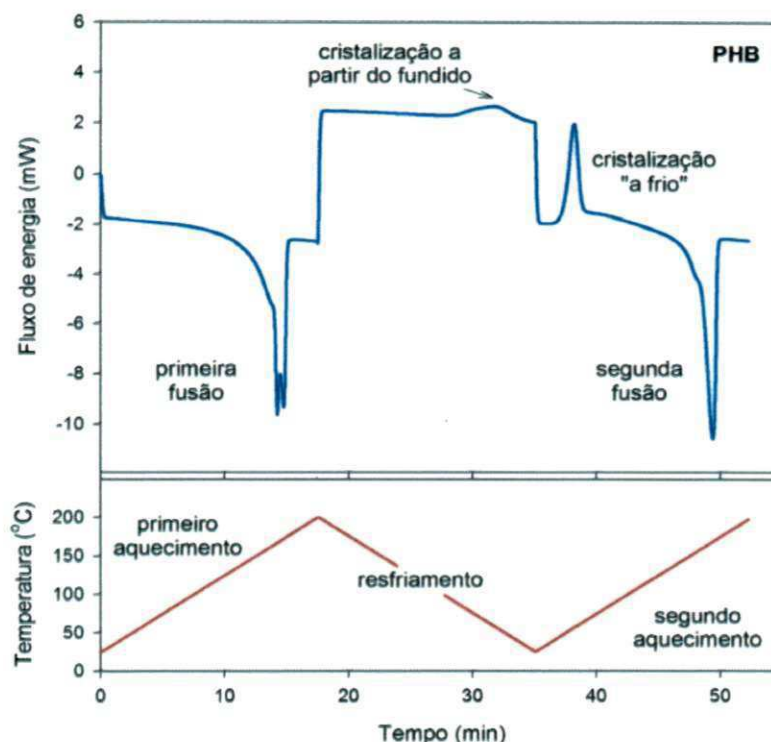
Estágio	Atmosfera	$T_1 \rightarrow T_2$ (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	$\Delta m$ (%)	Resíduo (%)
PHB					
único	N <sub>2</sub>	250 – 290	278,3	97,2	2,1
	Ar	245 – 300	277,8	98,8	0,5
Mesocarpo de Babaçu					
1	N <sub>2</sub> ou Ar	20 – 80	42,5	15	85
2	N <sub>2</sub> ou Ar	260 – 325	293,9	48	37
3	N <sub>2</sub>	325 – 500	416,3	29	8
	Ar	325 – 460	393,2	32	5

#### 4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 27 apresenta a curva do DSC mostrando o fluxo de energia ( $J$ ) em função do tempo ( $t$ ) em relação ao programa de temperatura ( $T$ ) em três estágios (primeiro aquecimento, resfriamento, segundo aquecimento) com taxa de aquecimento/resfriamento  $\phi = |dT/dt| = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  constante em cada estágio. Observam-se os picos de fusão (endotérmicos) durante o primeiro e segundo aquecimento, e os picos de cristalização (exotérmicos) a partir do fundido



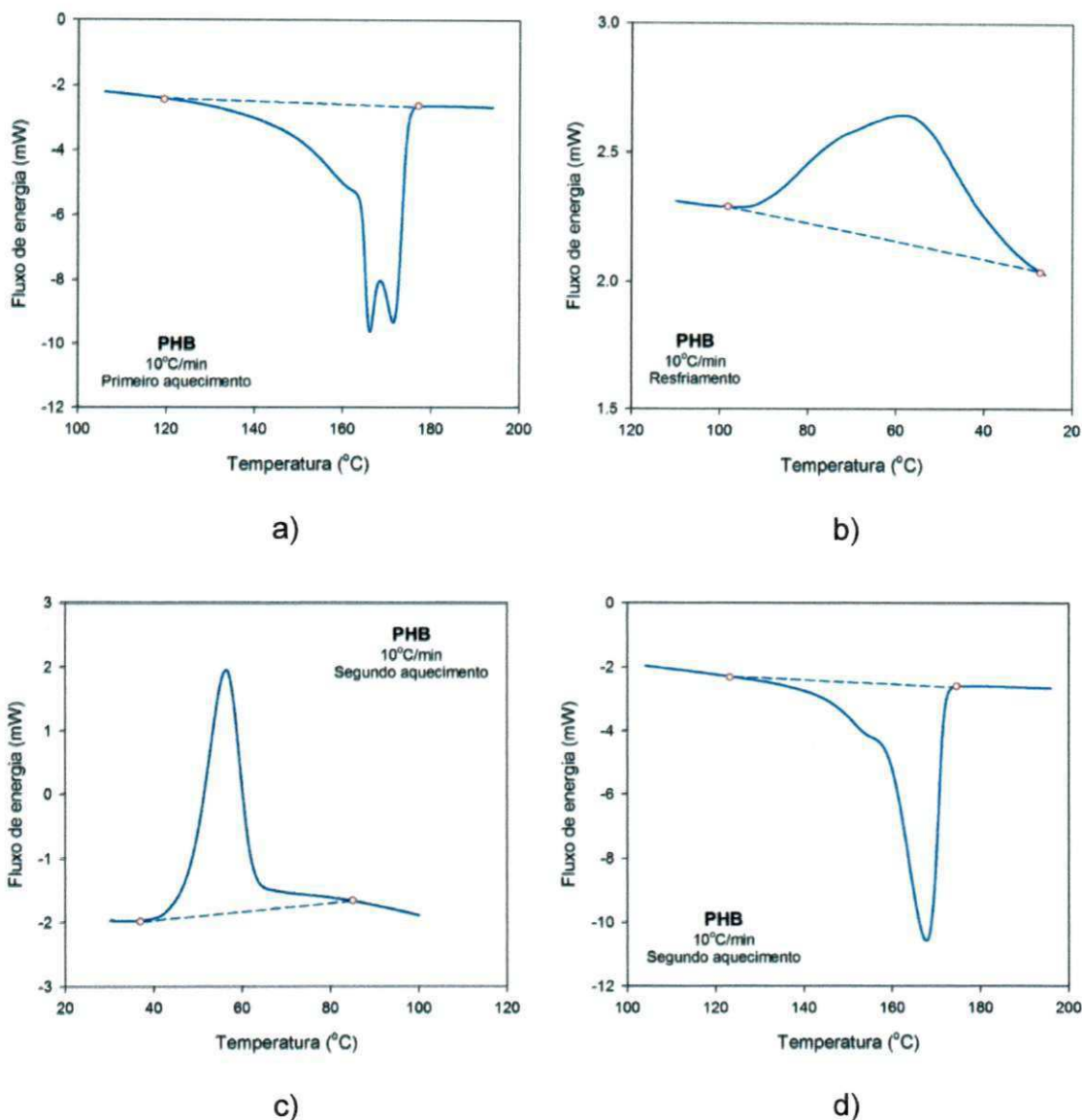
durante o resfriamento e durante o segundo aquecimento que corresponde à cristalização a frio.



**Figura 27:** Curvas DSC do PHB sob razão de aquecimento 10°C/min. A amostra de PHB foi processado no misturador interno a 60 rpm e 160°C por 7 minutos.

Outra forma de apresentar os mesmos dados da Figura 27, desta vez em termos da temperatura, é apresentada na Figura 28. Sempre que a taxa de aquecimento/resfriamento programada seja constante e que a temperatura da amostra reproduza fielmente (dentro do erro experimental admissível) o programa de temperatura, as duas representações são equivalentes, e é questão de preferência pessoal qual delas resulta em uma visualização mais intuitiva do processo.

As Figuras 27-28 não mostram a transição vítrea, pois a  $T_g$  do PHB se encontra na faixa de -5 a 8°C [28] e o teste de DSC foi conduzido a partir da temperatura ambiente (25°C).



**Figura 28:** Curvas DSC do PHB sob razão de aquecimento 10°C/min: a) primeiro aquecimento, b) resfriamento, c) e d) segundo aquecimento. A escala das temperaturas é mesma em todos os gráficos, mas a escala dos fluxos é diferente.

Na Figura 28a observa-se um pico (endotérmico) duplo em 166-172°C durante o primeiro aquecimento. A cristalinidade correspondente ao evento de fusão foi avaliada em 73%. Durante o resfriamento cristaliza uma parte do polímero a 58°C, como se percebe no largo e raso pico exotérmico (Figura 29b). O resto do polímero cristalizável cristaliza a frio a 57°C no início do segundo aquecimento. Finalmente, todo o material cristalino funde a 168°C, evento marcado no DSC num pico (endotérmico) simples, mas com um

pequeno ombro no início. A cristalinidade correspondente foi avaliada em 63%. A diferença entre a cristalinidade medida no reaquecimento e a cristalinidade inicial (10%) revela a cristalização incompleta durante o resfriamento e segundo aquecimento nas condições experimentais.

A Tabela 7 sumariza os resultados para os picos de fusão do PHB processado. A Tabela 8 apresenta dados correspondentes aos picos de cristalização a partir do fundido e posterior cristalização a frio. Observa-se que aproximadamente 1/3 do polímero cristalizável muda de fase durante o resfriamento; o resto só cristaliza durante o reaquecimento.

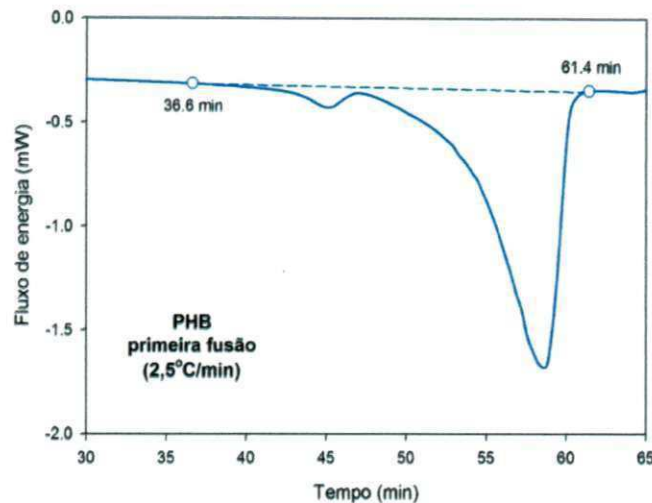
**Tabela 7:** Parâmetros de fusão obtidos por DSC para o PHB.

Evento	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (kJ/kg)	$X_c$ (%)
1° Fusão	166,3	171,6	72,9
2° Fusão	-	167,7	63,3

**Tabela 8:** Parâmetros de cristalização obtidos por DSC para o PHB.

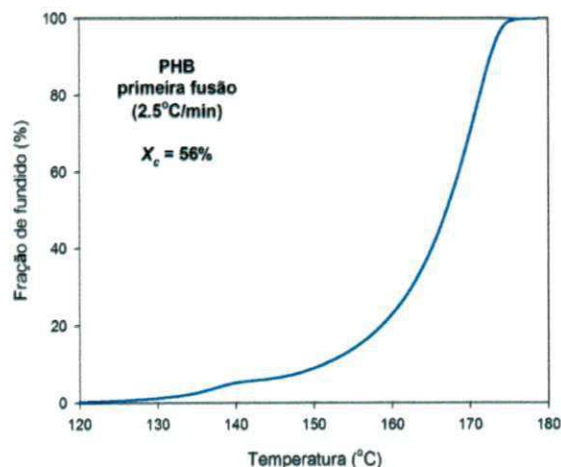
Evento	Fração (%)	$T_c$ (°C)
Cristalização a partir do fundido	36	58,3
Cristalização a frio	64	56,6

Os dados apresentados nas Figuras 27-28 e nas tabelas 7-8 correspondem ao PHB puro, mas processado no misturador em condições semelhantes às utilizadas para misturar os compósitos. Antes de analisar o comportamento térmico dos compósitos decidiu-se pesquisar o PHB em pó, como recebido fornecedor. A Figura 29 apresenta a curva DSC na zona do pico de fusão durante primeiro aquecimento para o PHB sem ser processado à taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. O ponto de fusão (temperatura à máxima taxa de fusão) foi determinado como sendo  $T_m = 171,3^\circ\text{C}$ ; um pequeno pico secundário (menor) a  $T'_m = 137,5^\circ\text{C}$  foi observado. A cristalinidade da amostra avaliada a partir dos dados foi de 56%, bastante inferior ao valor de 70% informado pelo fornecedor na folha técnica do material (Tabela 1).



**Figura 29:** Curva DSC da amostra de PHB sem processar (conforme recebido do fornecedor) obtido sob razão de 2,5°C/min.

A Figura 30 apresenta a fração de PHB fundida em função da temperatura, obtida a partir da integração do pico da fusão.



**Figura 30:** Fração de polímero fundido em função da temperatura para PHB conforme recebido do fornecedor.

Observa-se que a 160°C, temperatura escolhida para o processamento dos compósitos em razão da excessiva degradação do PHB a temperaturas superiores a essa, apenas 23% da fração cristalina de PHB fundiu. Considerando que o material original contém 56% de fase cristalina e 44% de fase amorfa, a 160°C o PHB pode ser considerado como uma suspensão de

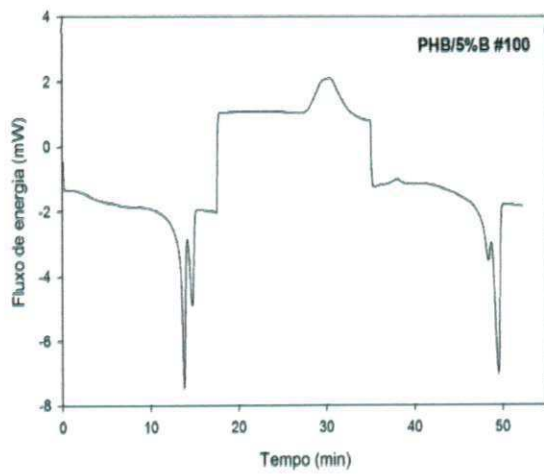


43% de cristais em 57% de polímero fundido (amorfo). É de se esperar que a dispersão da carga ocorra somente na fração amorfa da matriz.

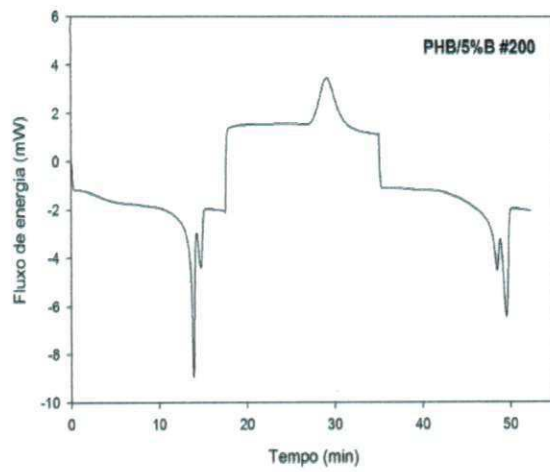
Os compósitos foram processados no misturador interno nas mesmas condições e submetidos ao mesmo programa de temperatura do PHB puro. A Figura 31 mostra as curvas do fluxo de energia em função do tempo. Os gráficos de fluxo de energia em função da temperatura fornecidos pelo software do instrumento são apresentados no Anexo A.

Observa-se na Figura 31 os compósitos com 10% e 20% de carga não apresentam cristalização a frio durante o segundo aquecimento como observado para a matriz pura; toda a cristalização ocorre durante o resfriamento indicando a elevada ação nucleante da fibra de babaçu nos compósitos. Nos compósitos com 5% de carga observa-se apenas um esboço de cristalização em frio.

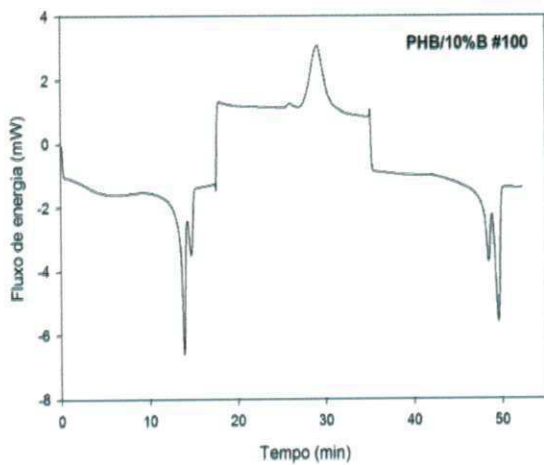
Na Figura 31 observa-se também uma interessante dinâmica nos picos de fusão. Os picos são duplos e fortemente assimétricos (especialmente na primeira fusão). O pico principal se apresenta a menor temperatura durante a primeira fusão e a maior temperatura durante a segunda fusão. Observa-se também que a assimetria dos picos correspondentes à segunda fusão diminui na medida em aumenta a carga fibrosa. A presença de picos duplos pode ser atribuída a reorganização e/ou segregação de partes cristalinas do material, resultado da presença de elementos estruturais de tamanhos diferentes e presença de materiais lamelares com espessuras distintas. Mas, até o momento não temos explicação clara com relação a dinâmica dos picos duplos nos sistemas [36].



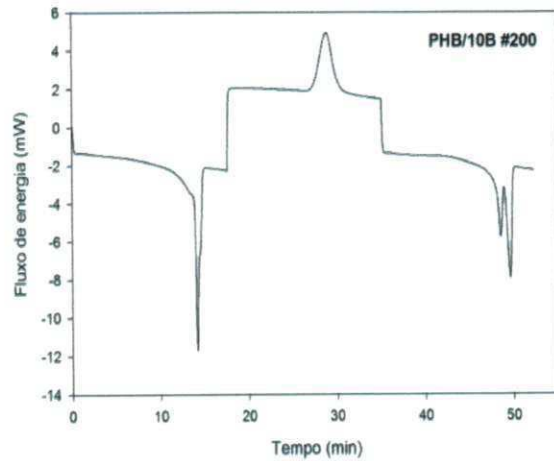
a)



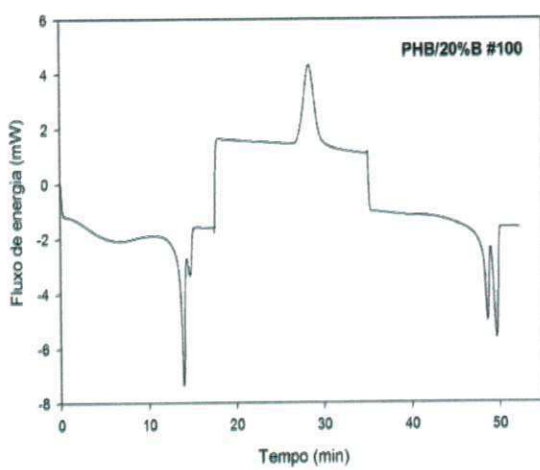
b)



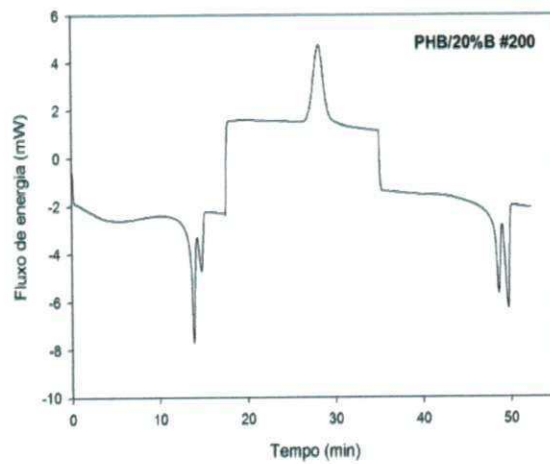
c)



d)



e)



f)

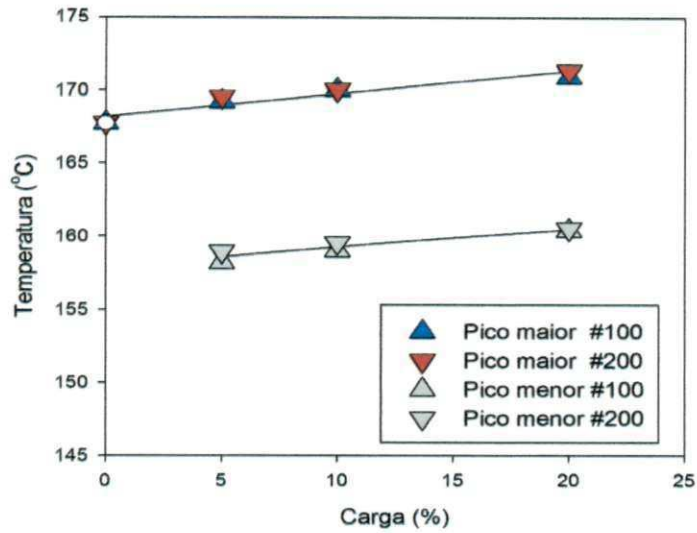
**Figura 31:** Curva DSC dos compósitos PHB/babaçu obtida sob razão de aquecimento 10°C/min.

A Tabela 9 sumariza os dados correspondentes à fusão do PHB nos compósitos, incluindo a fração mássica de carga ( $w_s$ ), a massa de amostra utilizada no teste de DSC ( $m_s$ ), a temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ) – tanto do pico principal quanto do pico secundário, o calor latente de fusão ( $\Delta H_m$ ) avaliado por integração dos picos, e a cristalinidade correspondente ( $X_c$ ).

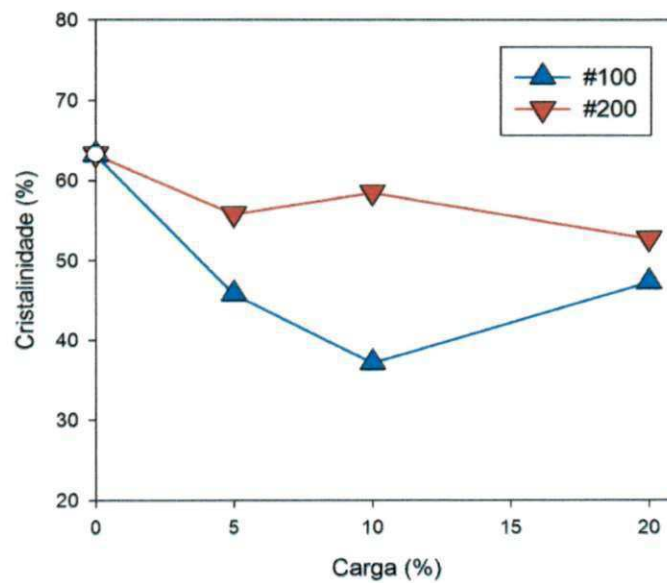
**Tabela 9:** Parâmetros de fusão para os compósitos.

<b>Amostra</b>	<b><math>w_s</math> (%)</b>	<b><math>m_s</math> (mg)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>		<b><math>\Delta H_m</math> (kJ/kg)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>Primeira Fusão</b>						
PHB/5%MB100	5	5,3	162,0	171,5	62,0	47,2
PHB/10%MB100	10	5,7	163,3	171,6	51,6	39,0
PHB/20%MB100	20	5,5	163,8	171,6	49,7	42,3
PHB/5%MB200	5	5,0	163,0	171,7	62,8	44,9
PHB/10%MB200	10	5,4	165,3	-	74,8	56,5
PHB/20%MB200	20	5,0	162,8	171,5	57	48,5
<b>Segunda Fusão</b>						
PHB/5%MB100	5	5,3	158,2	169,2	63,9	45,8
PHB/10%MB100	10	5,7	159,0	170,0	49,2	37,2
PHB/20%MB100	20	5,5	160,4	170,9	55,6	47,3
PHB/5%MB200	5	5,0	158,9	169,5	77,9	55,8
PHB/10%MB200	10	5,4	159,5	170,0	77,4	58,5
PHB/20%MB200	20	5,0	160,5	171,3	62,0	52,7

As Figuras 32 e 33 apresentam alguns destes resultados em forma gráfica. A Figura 32 apresenta a temperatura de fusão, tanto do pico principal (maior) quanto do pico secundário (menor), correspondentes à fusão durante o reaquecimento, em função do teor e granulometria da carga. Observa-se um discreto aumento do ponto de fusão com o teor de carga, mas uma completa independência do tamanho de partícula.



**Figura 32:** Temperatura do pico de fusão no segundo aquecimento em função do teor de carga e tamanho de partícula.



**Figura 33:** Cristalinidade determinada na segunda fusão em função do teor de carga e tamanho de partícula.

A Figura 33 apresenta a cristalinidade correspondente à fusão durante o reaquecimento em função do teor e granulometria da carga. Os resultados não são muito claros em relação ao teor de carga, mas o efeito do tamanho de partícula é significativo: compósitos contendo a carga com partículas menores apresentam maior cristalinidade. Estes resultados são consistentes com a ação nucleante atribuída à fibra de babaçu nos compósitos, que parece depender

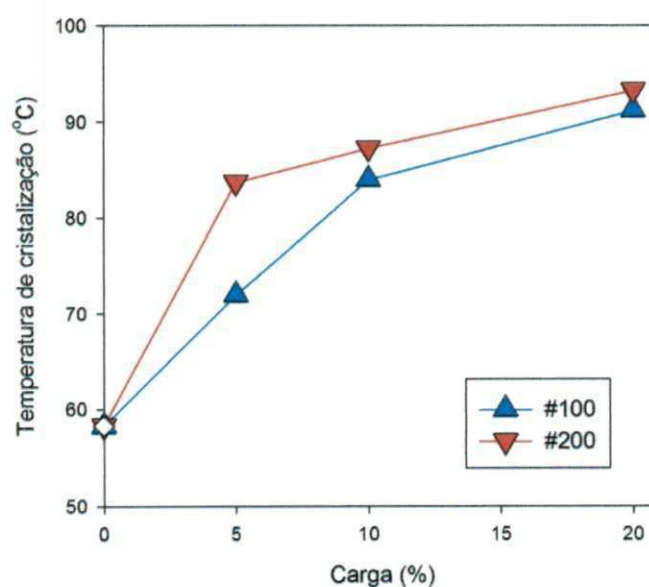


do número de partículas presentes (cargas de granulometria mais fina contém maior número de partículas para o mesmo teor de carga).

A Tabela 10 e a Figura 34 apresentam as temperaturas de cristalização a partir do fundido. Observa-se uma significativa dependência da mesma com o teor de carga e uma discreta dependência com o tamanho de partícula.

**Tabela 10:** Temperatura de cristalização do PHB nos compósitos.

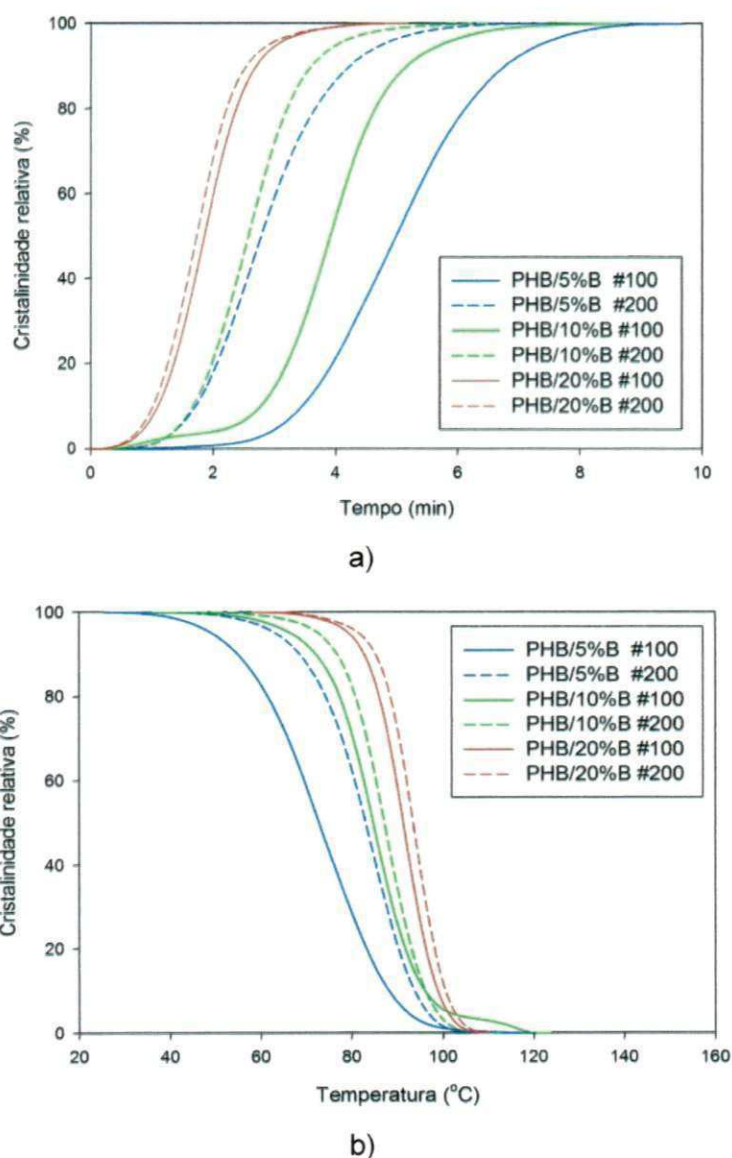
Amostra	$T_{c1}$ (°C)
PHB/5%MB100	72,0
PHB/10%MB100	84,0
PHB/20%MB100	91,2
PHB/5%MB200	83,7
PHB/10%MB200	87,3
PHB/20%MB200	93,6



**Figura 34:** Temperatura de cristalização a partir do fundido em função do teor de carga e tamanho de partícula.

Os resultados apresentados até agora correspondem à *termodinâmica* dos processos de mudança de fase do PHB nos compósitos com fibra de babaçu. A seguir vamos explorar a *cinética* do processo de cristalização a partir

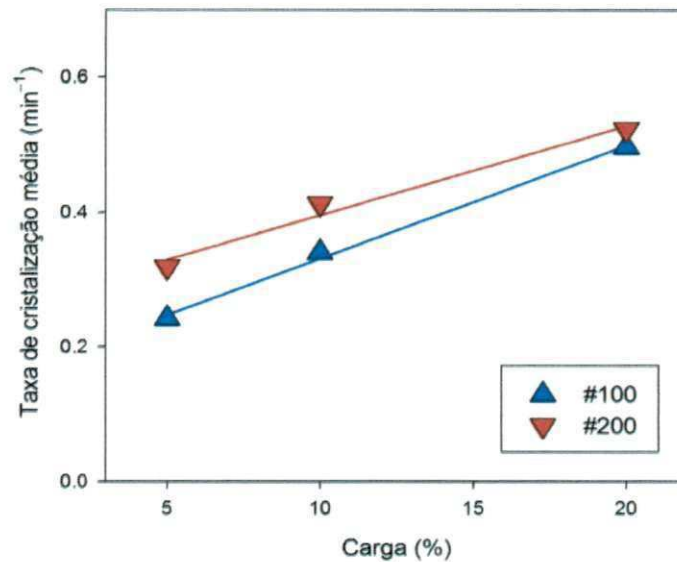
do fundido. Para isso é conveniente basear o estudo nos gráficos de cristalinidade relativa em função do tempo e da temperatura, Figura 35, obtidos por integração ponto a ponto dos picos de cristalização, como indicado na seção 3.2.4.5. Cabe assinalar que todos os dados foram obtidos com amostras da ordem de 5 mg, resfriadas à taxa padronizada de 10°C/ min.



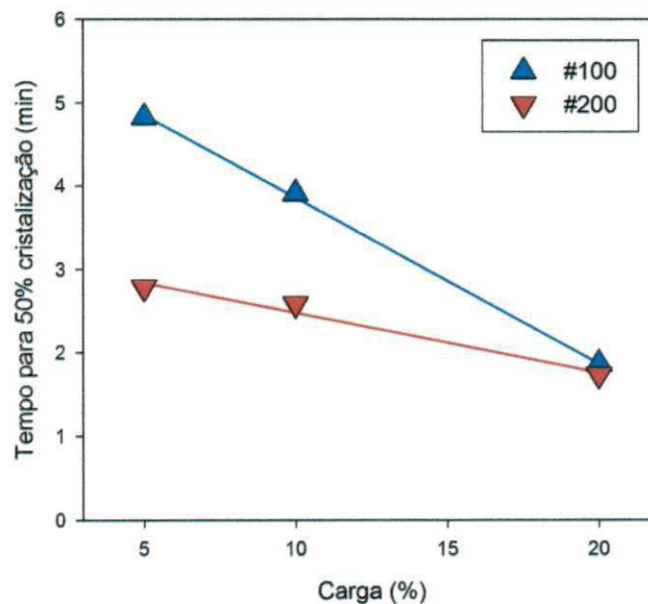
**Figura 35:** Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para todos os compósitos PHB/babaçu: a) em função do tempo a partir do início da cristalização e b) em função da temperatura.

As Figuras 36 e 37 apresentam duas medidas da taxa de cristalização. A figura 36 mostra a dependência da taxa média “global” de cristalização com o

teor de fibras e a granulometria das mesmas. A Figura 37 enfatiza a taxa de cristalização na primeira parte do processo. É evidente o forte efeito do nível de carga e tamanho de partícula na cinética de cristalização.



**Figura 36:** Taxa média de cristalização do PHB (entre 10 e 90% de cristalinidade relativa) durante a cristalização a partir do fundido, em função do teor de carga.



**Figura 37:** Tempo para obter 50% de cristalinidade relativa (half-crystallization time) durante a cristalização a partir do fundido, em função do teor de carga.

Observa-se na Figura 37 que a cristalização ocorreu mais rápida para a menor granulometria para os teores de 5% e 10% de carga, enquanto que em

20% de fibra o tempo para obter 50% de cristalização independe do teor de carga. Este comportamento pode ser atribuído a saturação do sistema devido a elevada quantidade de fibra no compósito tendendo a ocorrer aglomeração. Neste caso acima de 10% de carga a velocidade de cristalização não é influenciada pela granulometria.

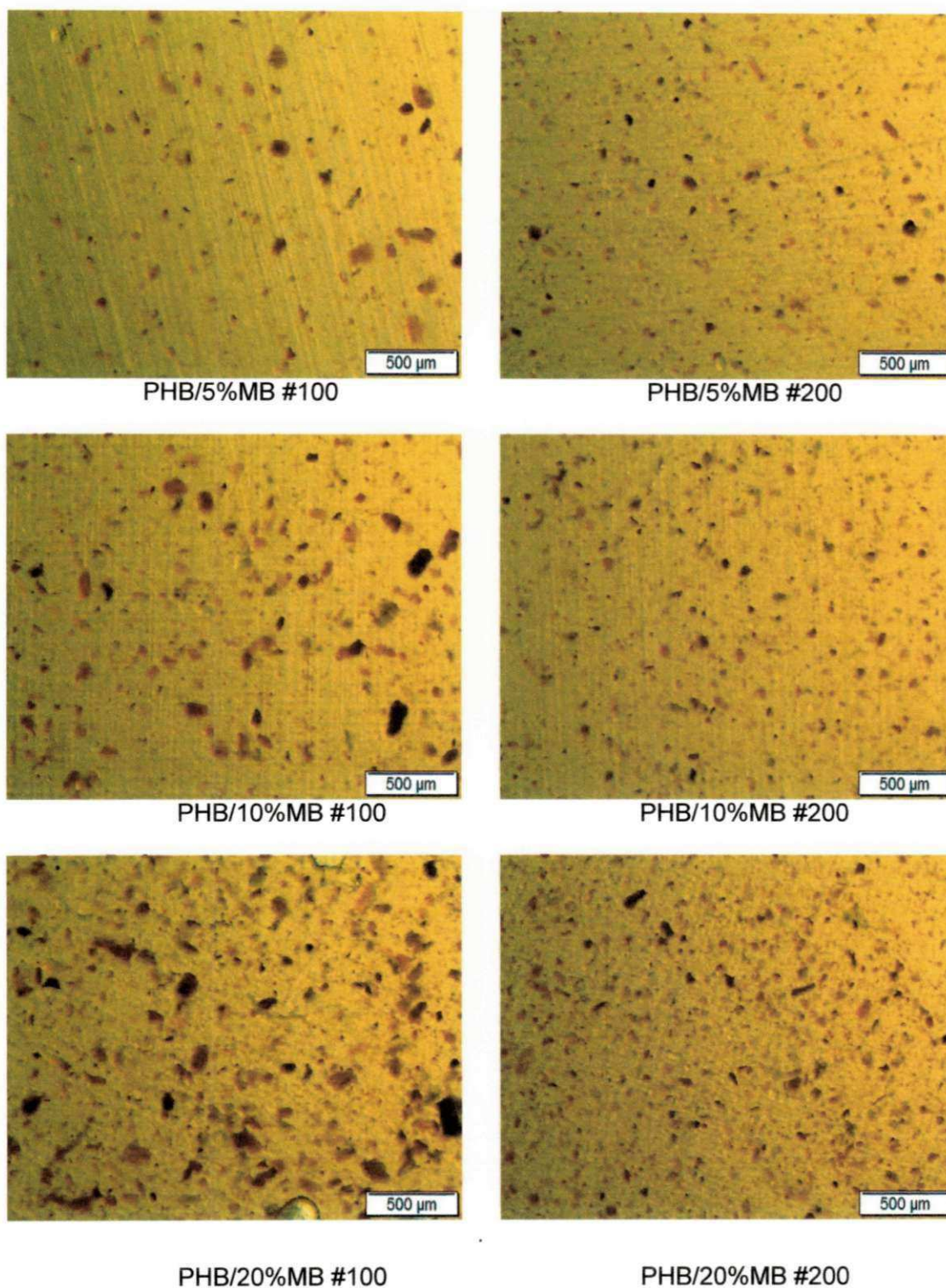
#### **4.7. Microscopia ótica (MO)**

Utilizado o equipamento e procedimento descritos na seção 3.2.4.6 foram registradas entre 5 e 15 imagens para cada uma das seis formulações testadas, em diferentes posições (centro e borda) dos filmes. A Figura 38 mostra as micrografias obtidas para os sistemas com magnificação 50x.

As micrografias mostram a boa dispersão e excelente distribuição da carga na matriz sem a presença de aglomerados grandes, mesmo no compósito com 20% de fibra.

A carga está presente em forma de partículas isométricas arredondadas ou ligeiramente alongadas, que se destacam pela cor castanho-chocolate sobre a matriz amarelo-laranja. Visualmente, é possível verificar de forma qualitativa, que a densidade de partículas aumenta quando o teor de carga passa de 5% a 10% e a 20%, e que o tamanho médio de partícula diminui quando a fibra passante em malha 100 é substituída pela fibra passante em malha 200. Estas observações serão quantificadas através da análise quantitativa do tamanho de partícula.

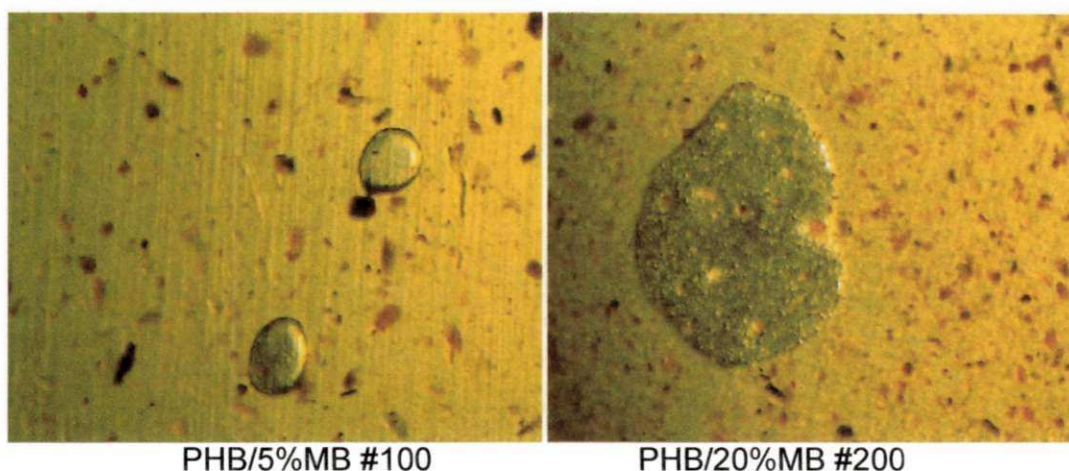




**Figura 38:** Micrografias típicas (magnificação: 50x) de todas as formulações testadas

Em algumas microscopias observou-se a presença de inclusões de cor clara e tamanho muito maior que as partículas da carga. O aspecto lustroso e forma arredondada dessas inclusões as fizeram parecerem gotas líquidas de

elevada tensão superficial. As inclusões foram observadas em todas as formulações, no centro e – preferencialmente – nas bordas dos filmes. A Figura 39 apresenta dois exemplos típicos.

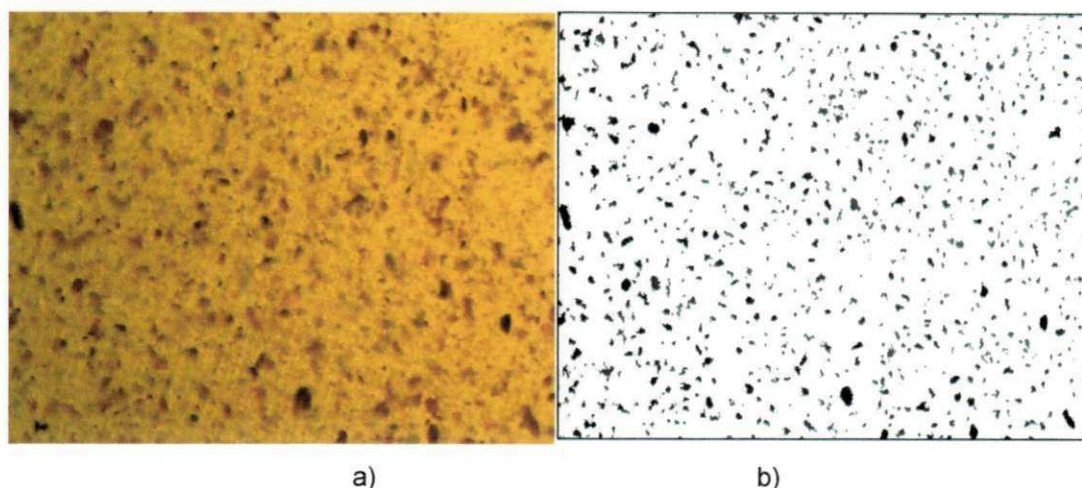


**Figura 39:** Micrografias que apresentaram inclusões (magnificação: 50x).

Sugere-se que as inclusões estejam formadas por PHB puro, que não fundiu durante o processamento no misturador interno, devido à baixa temperatura de processamento necessária para minimizar a degradação térmica da matriz. De fato, os compósitos foram misturados a 160°C, temperatura inferior ao ponto de fusão completa do PHB (que é aproximadamente 175°C). Não tendo fundido durante o processamento, o material das inclusões não contém partículas de carga dispersas em seu interior, o que explica sua cor mais clara. É possível que durante a prensagem para a preparação dos filmes as inclusões de PHB tenham fundido e resolidificado superficialmente, adquirindo assim a textura lustrosa e a forma de gotas líquidas. Esta explicação é consistente com o fato que as inclusões aparecem também nos filmes preparados com PHB puro (sem carga particulada) preparados a partir do material que foi processado no misturador em condições semelhantes às dos compósitos, mas não aparecem em filmes preparados a partir do PHB como recebido em pó (isto é, sem processar no misturador).



As micrografias disponíveis foram analisadas para determinar o tamanho de partícula e sua distribuição. Como foi indicado na seção 4.2.4.2, foi utilizado um programa computacional que identifica as partículas a partir do contraste entre carga e matriz e determina a área projetada pelas partículas no plano da imagem. A Figura 40 mostra um exemplo de identificação automática de partículas.



**Figura 40:** a) microfotografia e b) traço das partículas identificadas. Amostra: PHB/20%MB #200; magnificação: 50x. O software identificou nesta imagem 875 partículas com áreas entre 5 e 292 pixel<sup>2</sup>(diâmetro equivalente entre 9.8 e 75.2  $\mu\text{m}$ ).

Dessa forma foram identificadas entre 200 e 800 partículas em cada micrografia. O diâmetro equivalente (diâmetro da esfera com igual área projetada) foi estabelecido para cada partícula em cada imagem, o que permitiu avaliar o tamanho médio e a distribuição de tamanho de partícula em cada imagem.

A Tabela 11 mostra os resultados do número de partículas identificadas ( $M$ ), diâmetro equivalente médio ( $D_n$ ), e desvio padrão ( $\sigma$ ) em seis micrografias correspondentes a filmes de compósito com 5% de fibra de babaçu passante em malha 200; três fotografias correspondem à região das bordas, e três à região do centro do filme. Os resultados indicam que não existem diferenças significativas entre o tamanho médio ou a distribuição de tamanhos entre as amostras de diferentes regiões. Justifica-se então o tratamento unificado de todas as imagens correspondentes a cada formulação.

**Tabela 11:** Diâmetro médio e desvio padrão da distribuição em imagens avulsas.

Amostra: PHB5%/MB #200 – Magnificação: 50x

<i>M</i>	<i>D<sub>n</sub></i> (μm)	<i>σ</i> (μm)	<i>M</i>	<i>D<sub>n</sub></i> (μm)	<i>σ</i> (μm)
Bordas			Centro		
462	28.84	14.27	384	27.10	13.87
309	28.24	14.36	374	28.07	13.21
509	26.16	11.41	396	27.54	14.13
27.7 ± 1.4		13.3 ± 1.7	27.6 ± 0.5		13.7 ± 0.5

A Tabela 12 apresenta os resultados unificados por formulação para todos os casos estudados, incluindo o número total de partículas consideradas (*M*), os diâmetros equivalentes mínimo e máximo ( $D_{min}/D_{max}$ ), médios em número ( $D_n$ ) e em massa ( $D_w$ ), o desvio padrão da distribuição ( $\sigma$ ) e o índice de dispersão ( $I_D$ ), avaliados de acordo com as equações (15) a (18) da seção 4.2.4.2.

**Tabela 12:** Diâmetro médio e amplitude da distribuição nos diferentes compósitos.

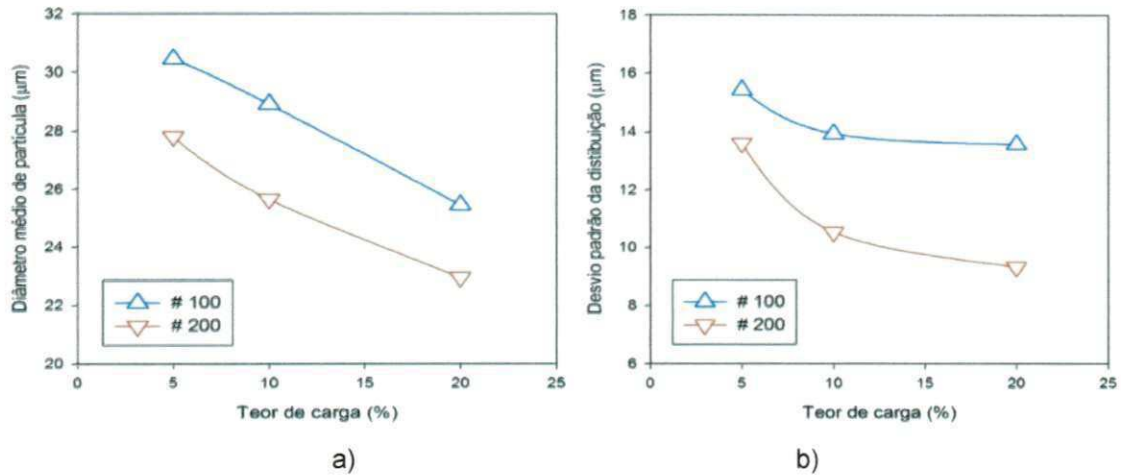
Compósito	<i>M</i>	$D_{min}/D_{max}$	$D_n$	$\sigma$	$D_w$	$I_D$
PHB/5% MB #100	576	13.9/114.2	30.46	15.44	58.83	1.93
PHB/10% MB #100	897	13.9/115.6	28.93	13.94	56.00	1.94
PHB/20% MB #100	681	13.9/140.5	25.46	13.58	62.31	2.44
PHB/5% MB #200	3125	13.9/141.9	27.81	13.61	54.72	1.96
PHB/10% MB #200	1090	13.9/ 94.7	25.65	10.53	40.54	1.58
PHB/20% MB #200	3250	13.9/108.6	22.95	9.32	38.62	1.68

(diâmetros e desvio padrão em μm)

Os resultados da Tabela 12 mostram que tanto o tamanho médio das partículas ( $D_n$ ) quanto à amplitude da distribuição, medida através do desvio padrão ( $\sigma$ ), são discretamente maiores para os compósitos preparados com carga mais grossa (#100), comparados com os valores para carga mais fina



(#200). Observa-se também a diminuição de tamanho médio de partícula e estreitamento da distribuição à medida que aumenta o teor de carga (Figura 41).



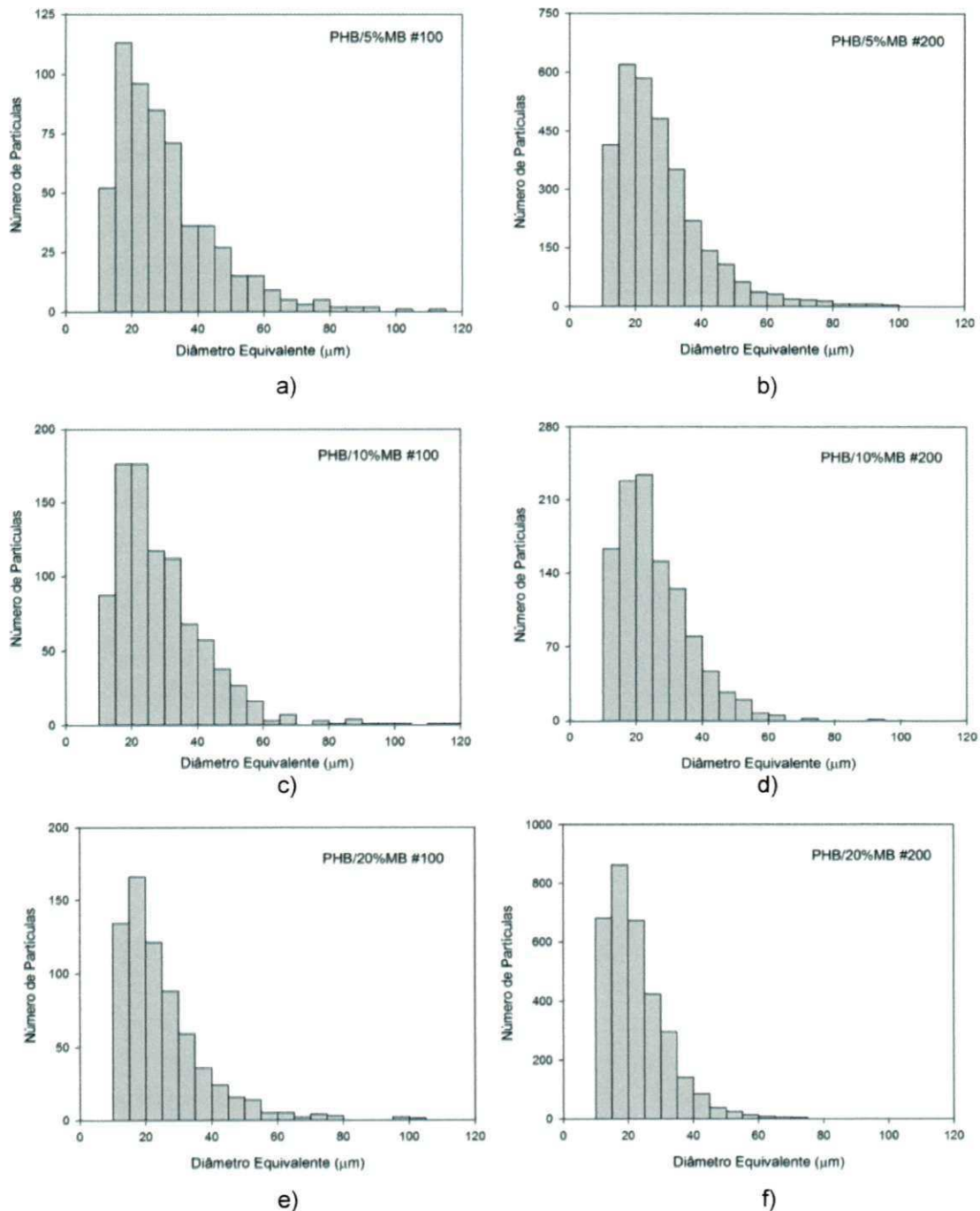
**Figura 41:** a) Diâmetro médio e b) desvio padrão da distribuição de tamanho como funções do teor e granulometria original da carga.

Observou-se que as partículas de carga originalmente com tamanhos entre 75 e 150  $\mu\text{m}$  (passantes em malha 100 e retidas em malha 200) e entre 45 e 75  $\mu\text{m}$  (passantes em malha 200 e retidas em malha 325) sofreram considerável redução de tamanho durante o processamento.

É provável que o maior atrito entre partículas em dispersões mais concentradas seja o responsável pela erosão das partículas e o aumento da fração mais fina. Isso resulta na diminuição do diâmetro médio e da amplitude da distribuição, especialmente quando estimados através de parâmetros que privilegiam as partículas menores (média em número e desvio padrão). Em termos dos parâmetros que privilegiam as partículas maiores (média em massa e índice de dispersão), a situação é mais ambígua. Isto parece confirmar a sugestão de que o mecanismo de *erosão* superficial das partículas maiores e não simplesmente a *quebra* em fragmentos iguais, é a causa predominante do fenômeno observado [30].

A Figura 42 apresenta os histogramas correspondentes a todos os compósitos estudados, com o mesmo intervalo (5  $\mu\text{m}$ ) para todos os intervalos

e plotados na mesma escala de tamanho de partícula. Esta representação permite visualizar mais claramente a distribuição de tamanhos e verificar os efeitos discutidos



**Figura 42:** Distribuição de tamanho de partículas para todas as formulações testadas (histogramas na mesma escala horizontal).

Um problema potencialmente importante que apresentam os resultados da análise de tamanho de partícula implementado neste trabalho se origina na relativamente baixa resolução das imagens fornecidas pelo equipamento disponível. Com imagens em magnificação 50x só é possível medir o tamanho de partículas de diâmetro equivalente igual ou maior que 13.9  $\mu\text{m}$ . Porém, os histogramas da Figura 42 sugerem a existência, em todos os casos, de uma fração de “finos” de tamanho menor do que o mínimo mensurável, ou ainda observável. É provável que a fração de finos não afete significativamente os diâmetros médios *em massa* apresentados na Tabela 11 e Figura 41, mas poderá afetar tal vez significativamente, o diâmetro médio *em número*, resultado em valores menores que os apresentados neste trabalho.

Não é possível resolver completamente este problema sem mudar a resolução das imagens geradas pelo equipamento (combinação microscópio/câmara digital). Porém, é possível amenizar o problema, ajustando os dados disponíveis (obtidos para  $D > 13.9 \mu\text{m}$ ), com um modelo de distribuição apropriado. Se o modelo representa fisicamente o fenômeno observado, pode ser extrapolada à região dos “finos” e obter assim uma representação mais realista da distribuição de tamanhos de partícula. A literatura [31] sugere que a distribuição *log-normal*, Eq.(20) na seção 3.2.4.6, amplamente utilizada em ciência de materiais e biologia para representar distribuições de tamanho, seja apropriada no caso presente. Os valores médios dos intervalos dos histogramas foram ajustados através de uma regressão não linear à Eq.(20), e avaliados a média e o desvio previstos pela distribuição, Eqs.(21)-(22). Os resultados são apresentados na Tabela 13.

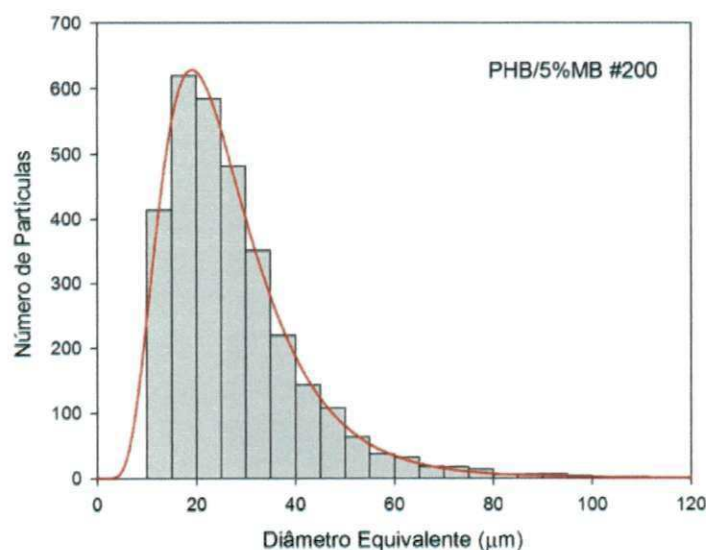


**Tabela 13:** Parâmetros do modelo log-normal para a distribuição de tamanho de partícula nos diferentes compósitos.

	$D_0$	$B$	$D_{LG}$	$\sigma_{LG}$
<b>PHB/5% MB #100</b>	20.59	0.47	23.02	11.52
<b>PHB/10% MB #100</b>	20.47	0.46	22.74	11.01
<b>PHB/20% MB #100</b>	16.31	0.49	18.35	9.45
<b>PHB/5% MB #200</b>	19.24	0.47	21.50	10.73
<b>PHB/10% MB #200</b>	18.77	0.46	20.83	10.02
<b>PHB/20% MB #200</b>	16.72	0.43	18.36	8.31

( $D_0$ ,  $D_{LG}$ ,  $\sigma_{LG}$  em  $\mu\text{m}$ )

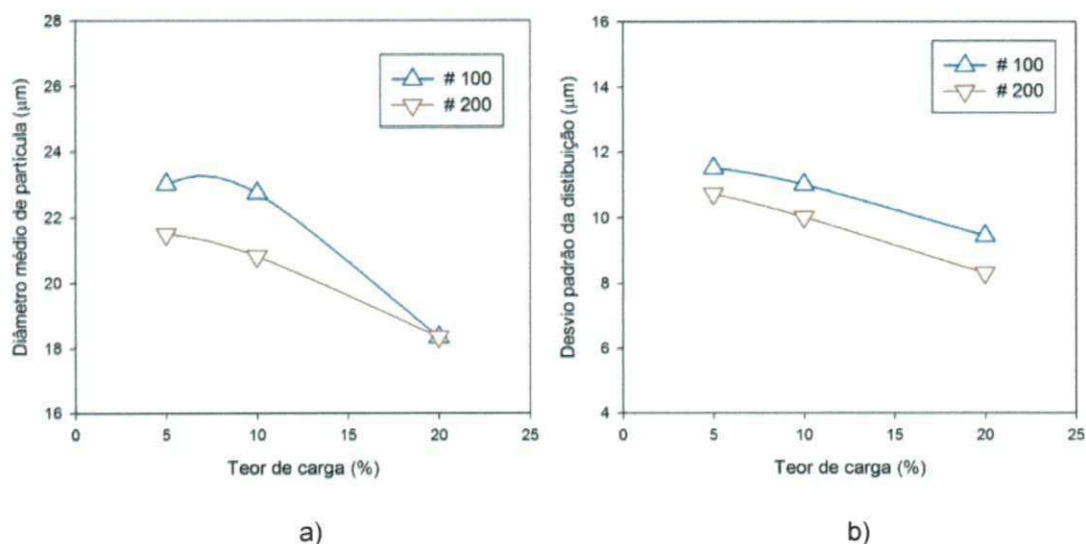
Um exemplo do gráfico superposto no histograma correspondente é apresentado na Figura 43.



**Figura 43:** Histograma da distribuição de tamanho de partículas para o compósito com 5% de carga passante em malha 200 e distribuição log-normal (linha vermelha) ajustada aos dados.

Observa-se que a distribuição log-normal ajustada aos dados para  $D > 13.9 \mu\text{m}$  prevê a existência de uma modesta (3 a 5%), mas não desprezível fração de partículas de diâmetros  $D < 13.9 \mu\text{m}$ . Os valores de diâmetro médio

( $D_{LG}$ ) e desvio padrão ( $\sigma_{LG}$ ) calculados a partir dos parâmetros da distribuição log-normal ajustada aos dados experimentais de cada compósito são de 20 a 40% menores do que os avaliados diretamente a partir dos dados ( $D_n$ ,  $\sigma$ ), e podem ser considerados como valores corrigidos pela presença de finos. As tendências em termos de teor e granulometria da carga são semelhantes em ambos os casos (Figura 44).



**Figura 44:** a) Diâmetro médio  $D_{LG}$  e b) desvio padrão  $\sigma_{LG}$  da distribuição log-normal como funções do teor e granulometria original da carga.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados evidenciaram que o PHB degrada ainda em temperaturas de processamento relativamente baixas, mesmo não ocorrendo fusão total dos cristais.

A análise térmica mostra que o teor e a granulometria da carga afetam a fusão e a cristalização do PHB nos compósitos, tanto em relação à termodinâmica (temperaturas de mudança de fase, cristalinidade) quanto à cinética (taxa de cristalização). A adição de mesocarpo de babaçu micronizado ao PHB resulta em moderado aumento da temperatura de fusão e diminuição da cristalinidade, e promove um significativo aumento da temperatura e da taxa de cristalização, o que sugere que a carga atua como agente nucleante.

As microcopias ópticas mostram uma ótima dispersão da carga na matriz polimérica nas condições de processamento para todos os teores e granulometrias estudados. O processo de mistura resultou na redução do tamanho médio das partículas da carga, dependente do teor de carga utilizado.

A incorporação da fibra de babaçu nos sistemas reduziu a cristalinidade aumentando a ductilidade do PHB e aumentou a velocidade de cristalização auxiliando o processamento. Neste compósito a adição de 20% de carga apresenta uma redução no custo do polímero, visto que a fibra tem um custo baixo.

## **6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS**

Algumas sugestões para continuar a pesquisa do presente trabalho:

- Estudo morfológico da interfase carga/matriz nos compósitos PHB/MB utilizado microscopia eletrônica de varredura;
- Estudo do efeito das condições de processamento, e do teor e granulometria da carga, na degradação do PHB durante o processamento dos compósitos PHB/ mesocarpo de babaçu;
- Determinação das propriedades mecânicas dos compósitos PHB/ mesocarpo de babaçu, e estudo do efeito das condições de processamento, e do teor e granulometria da carga, nessas propriedades;
- Determinação da biodegradabilidade dos compósitos PHB/mesocarpo de babaçu, e estudo do efeito das condições de processamento, e do teor e granulometria da carga, nessa propriedade.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B. C. Coutinho, G. B. Miranda, G. R. Sampaio, L. B. S. De Souza, W. J. Santana, H. D. M. Coutinho, A importância e as desvantagens polihidroxiбутирато (plástico biodegradável), *Holos*, Dezembro 2004.
2. P. R. Y. Costa, M. L. C. Machado, N. C. Pereira, L. F. Miranda, J. G. C. Pradella, Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos PHB(polihidroxiбутирато)/pó de madeira, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro 2006.
3. V. E. Santos e F. P. Júnior, Análise e crítica tecnológica: Babaçu. Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2003.
4. M. M. G. Vieira. Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, 2010.
5. E. S. Tada. Blendas com poli(3-hidroxiбутирато) (phb) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2009.
6. S. A. Casarin. Blendas de PHBV e PCL para uso em dispositivo de osteossíntese. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, 2010.
7. <http://www.biocycle.com.br>. Disponível em: 20/09/2011.
8. A. K. Mohanaty, M. Misra and L. T. Drzal (eds). Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, Boca Raton, 2005.
9. <http://www.inovacao.unicamp.br/pipe/report/061030-phb.shtml>. Disponível em: 19/03/2011.



10. A. L. Marinelli, M. R. Monteiro, J. D. Ambrósio, M. C. Branciforti, M. Kobayashi, A. D. Nobre. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.
11. I. L. Hosier, A. S. Vaughan, G. R. Mitchell, J. Siripitayananon, and Fred J. Davis, "Polymer characterization", chapter 1 in F. J. Davis (ed), *Polymer Chemistry – A Practical Approach*. Oxford University Press, Oxford, 2004.
12. S. V. C. Júnior, *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artliber Editora. São Paulo, 2003.
13. G. Dalpiaz. Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
14. T. R. Anunciado, Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo, Dissertação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2005.
15. M. P. Soler, A. A. Vitali, E. F. Muto. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciência Tecnológica Alimentícia*, 27(4): 717-722, 2007.
16. M. R. Silva. Distribuição do babaçu e sua relação com os fatores geoambientais na bacia do rio cocal, estado do Tocantins. Dissertação de Mestrado em Geografia, Universidade de Brasília, 2008.
17. V. Filho, *Babaçu: Aspectos Sócio-Econômicos e Tecnológicos*. Brasília, D. F.: Universidade de Brasília, 1968.
18. D. C. J Willian, *Ciências e Engenharia de Materiais*. Livros Técnicos e Científicos Editora. Rio de Janeiro, 2002.
19. S. Manrich, *Processamento de termoplásticos*. Artliber Editora. São Paulo, 2005. 98p.

20. J. M. Araújo. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, 2009.
21. A. K. Bledzki, V. E. Sperber and O. Faruk. Natural and Wood fiber reinforcement in polymers. Rapra Technology. Shawburu (UK), 2002.
22. E. R. Gouveia, R. T. Nascimento, A. M. Souto-Maior, J. G. M. Rocha, Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. Química Nova. 32: 1500-1503. 2009
23. J. D. Menczel, R.B. Prime (eds), *Thermal Analysis of Polymers*. Wiley, New York, 2009.
24. D. W. V. Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd. edition. Elsevier, Amsterdam, 1990.
25. D. M. Himmelblau, *Process Analysis by Statistical Methods*. Wiley. New York, 1970; p. 25.
26. A. P. Lemes. Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e lignosulfonatos. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2005.
27. C. K. Shi, M. D. Wetzel, Experimental simulation with a simple mixer and a real material, § 15.2.1 in I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Polymers*, 2a. edição. Hanser. Munique, 2009.
28. J. M. Mark (editor): *Polymer Data Handbook*. NewYork: Oxford University Press (1999); p. 593. B. Ellis e R. Smith (editores): *Polymers. A Property Database*, 2a. Ed. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA (2009); pp. 659-662.
29. H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters. *An Introduction to Rheology*. Elsevier. Amesterdam, 1989. p. 102.

30. I. Manas-Zloczower, D. L. Feke, "Dispersive mixing of solid additives", in I. Manas-Zloczower (ed), *Mixing and Compounding of Plastics*, 2nd. Ed. Hanser. Munich, 2009; pp 183-216.
31. L. N. Valsamis, E. L. Canedo, "Dispersion studies in the Farrel Twin-Screw Extruder". *World Compounding Congress*, Neuss (Germany), 1994.
32. S. Singh, A. K. Mohanty, T. Sugie, Y. Takai, H. Hamada. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites A* 39 (2008) 875–886.
33. C. G. Mothé; A. D. Azevedo. *Análise térmica de materiais*. São Paulo. Artliber Editora, 2009. 80-84p.
34. E. L. Canedo, comunicação pessoal (2011).
35. Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. L. & Holmes, P. A., *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 2781.
36. S. Gogolewski, M. Jovanovic, S. M. Perren, J. G. Dillon & M. K. Hughes. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. *Polymer Degradation and Stability* 40 (1993) 313-322.

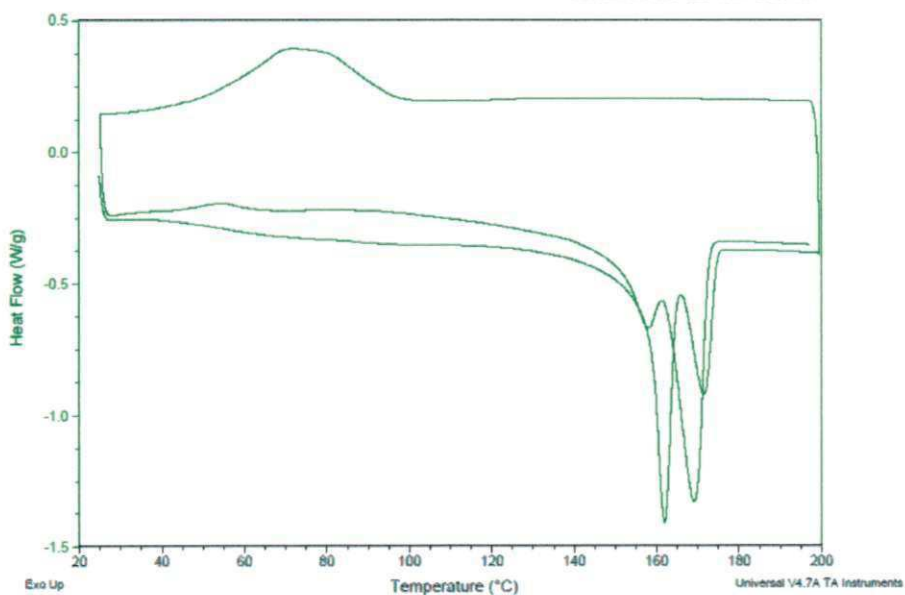
# Anexos

## ANEXO A

Sample: P5B100  
Size: 5.3000 mg  
Method: metodo

DSC

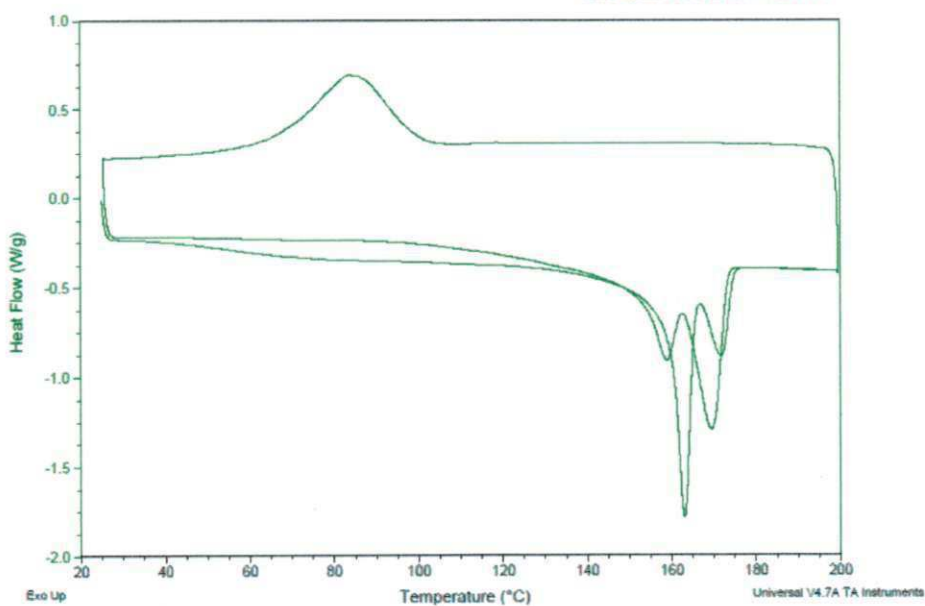
File: C:\TA\Data\DSC\Parameta\Novas\PSB100.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 22-Sep-2011 13:18  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



Sample: P5B200  
Size: 5.0000 mg  
Method: metodo

DSC

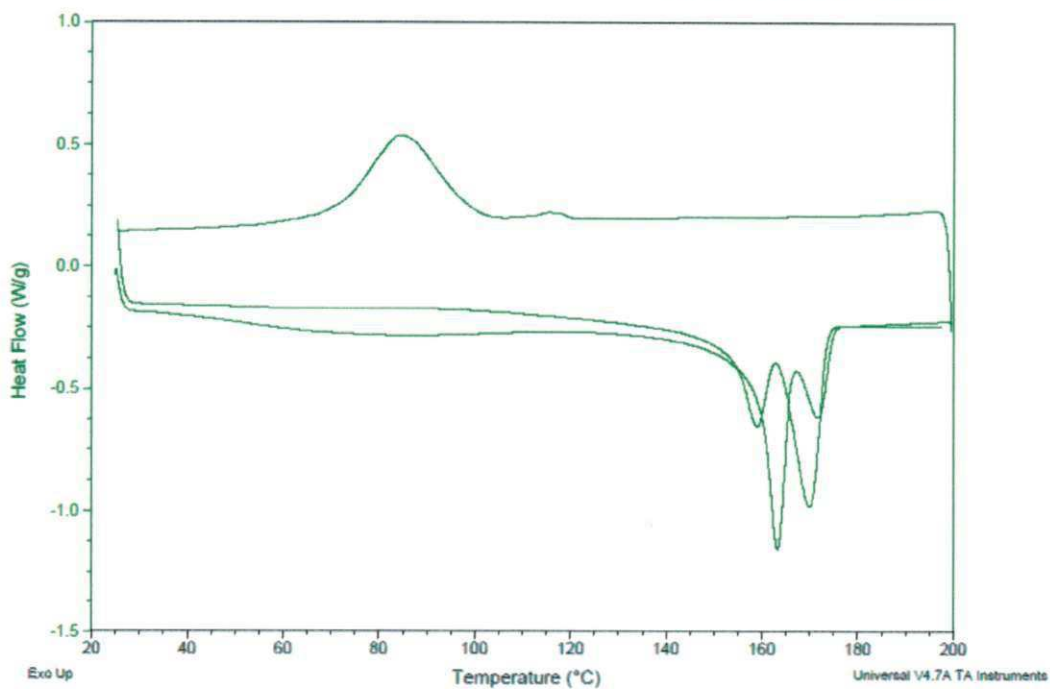
File: C:\TA\Data\DSC\Parameta\Novas\PSB200.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 22-Sep-2011 15:24  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



Sample: P10B100  
Size: 5.7000 mg  
Method: metodo

### DSC

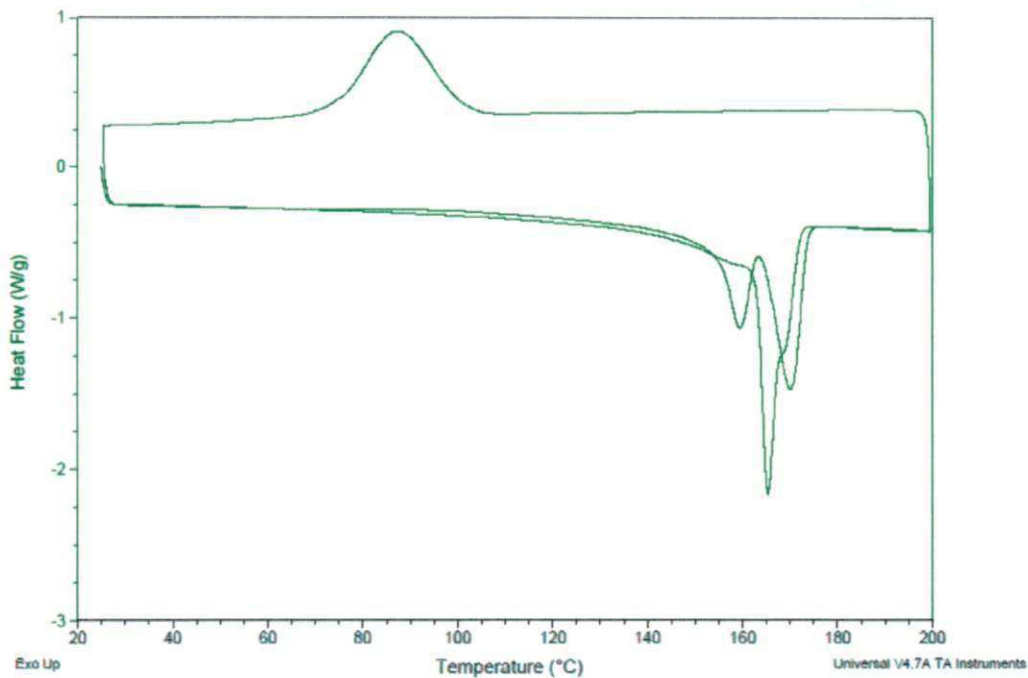
File: C:\TA\Data\DSC\pámeta\Novas\P10B100.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 22-Sep-2011 14:23  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



Sample: P10B200  
Size: 5.4000 mg  
Method: metodo

### DSC

File: C:\TA\Data\DSC\pámeta\Novas\P10B200.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 22-Sep-2011 16:19  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119

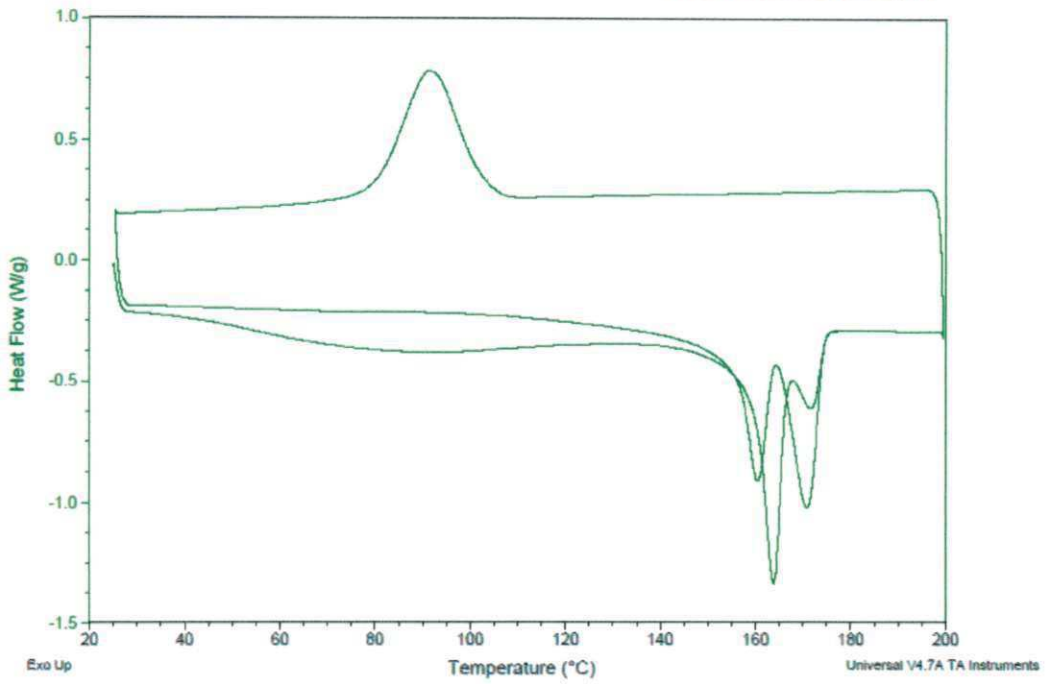




Sample: P20B100  
Size: 5.5000 mg  
Method: metodo

### DSC

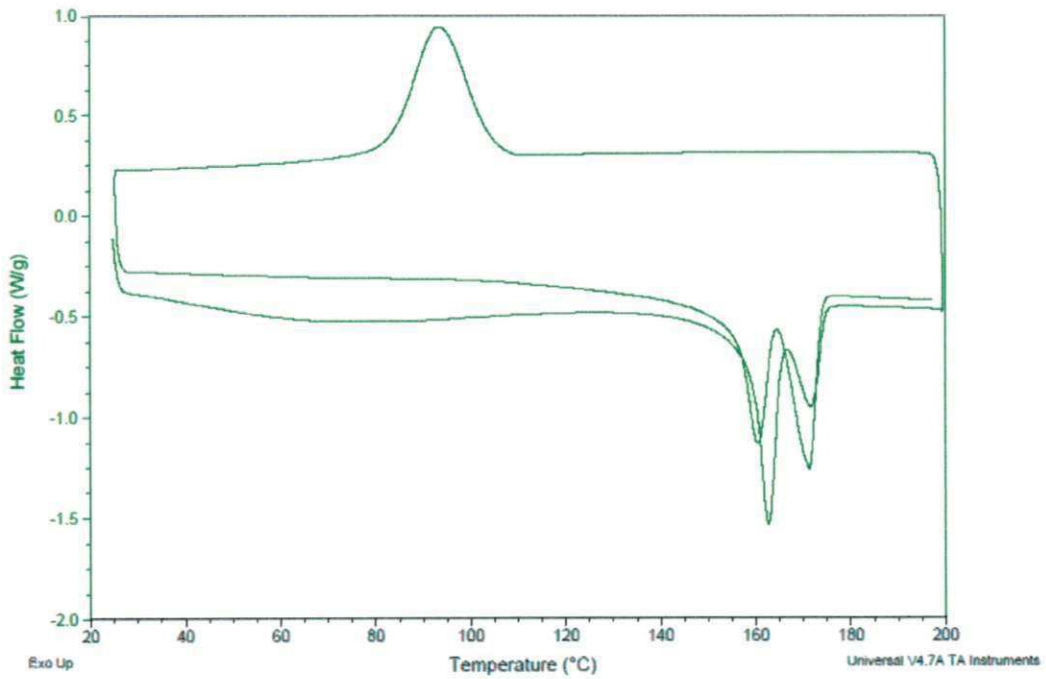
File: C:\TA\Data\DSC\pámeta\Novas\P20B100.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 21-Sep-2011 09:57  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



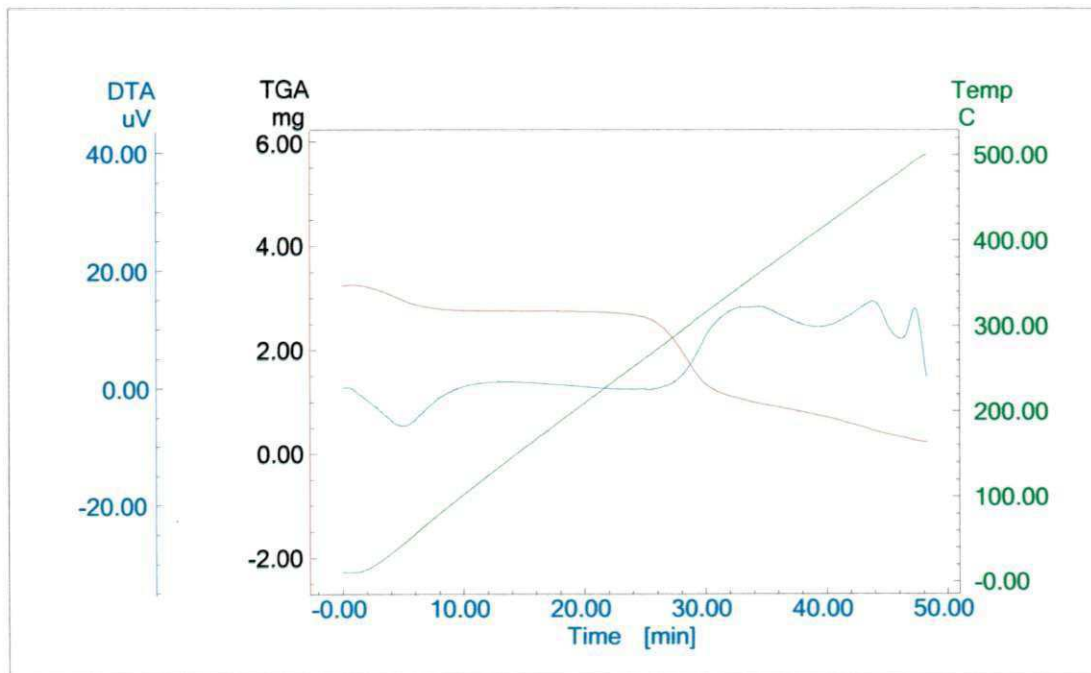
Sample: P20B200  
Size: 5.0000 mg  
Method: metodo

### DSC

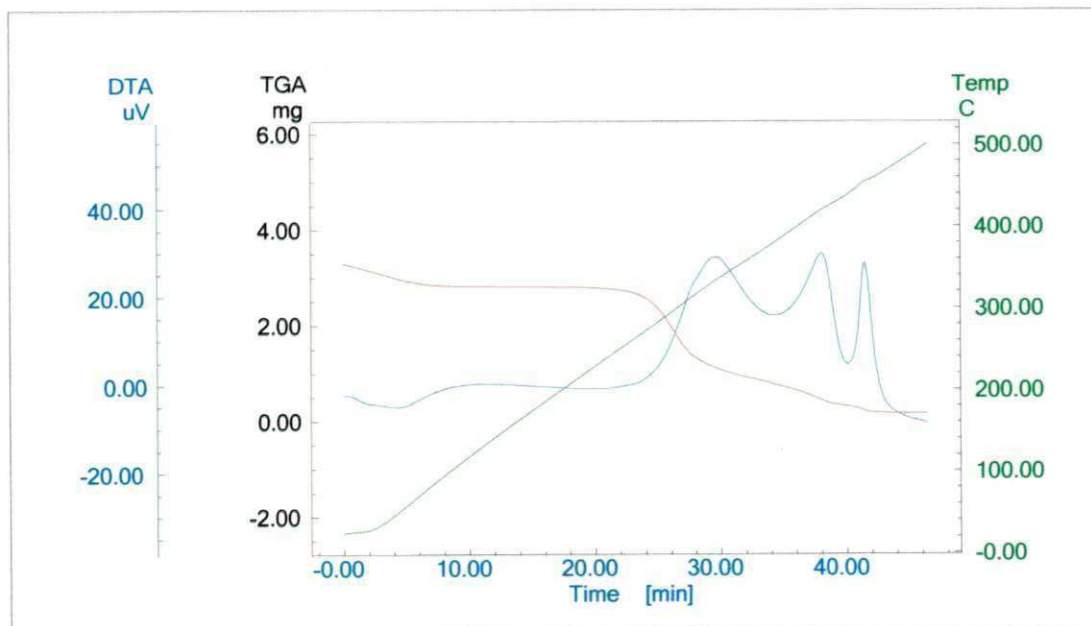
File: C:\TA\Data\DSC\pámeta\Novas\P20B200.001  
Operator: Daniella  
Run Date: 23-Sep-2011 08:23  
Instrument: DSC Q20 V24.7 Build 119



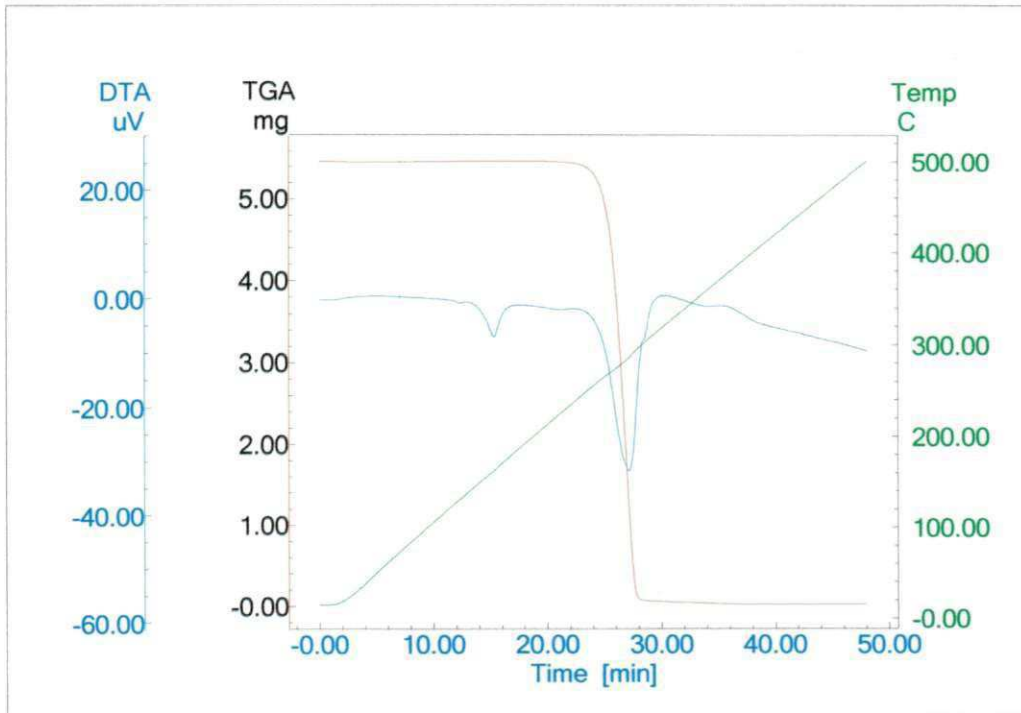
## ANEXO B



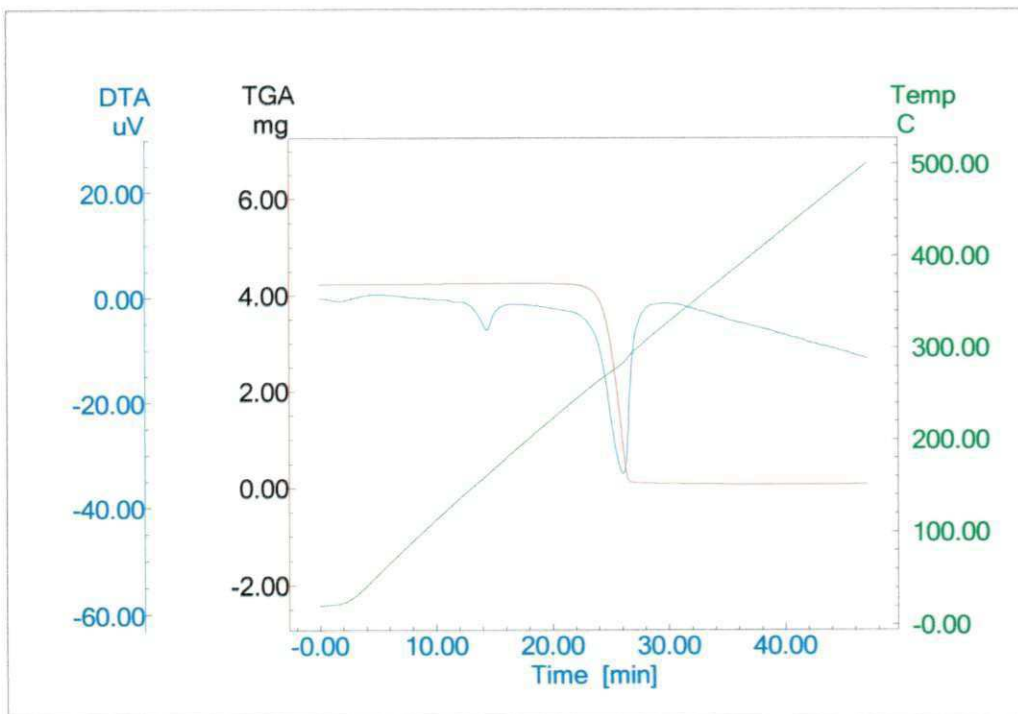
Curva TGA/DTG da amostra de mesocarpo de babaçu obtido sob razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de nitrogênio.



Curva TGA/DTG da amostra de mesocarpo de babaçu obtido sob razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de ar.



Curva TGA/DTG da amostra de PHB obtido sob razão de aquecimento 10°C/min em atmosfera de ar.



Curva TGA/DTG da amostra de PHB obtido sob razão de aquecimento 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.