

MODIFICAÇÃO DE ÉSTERES CELULÓSICOS PARA A FORMULAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

ROSEMBERG GOMES DA CRUZ

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO DE 2006**

MODIFICAÇÃO DE ÉSTERES CELULÓSICOS PARA A FORMULAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

ROSEMBERG GOMES DA CRUZ

Tese apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como
parte das exigências para obtenção
de título de Doutor em Engenharia e
Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Rubén Sánchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO DE 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

01/2008

Cruz, Rosenberg Gomes da

Modificação de ésteres celulósicos para a formulação de membranas poliméricas / Rosenberg Gomes da Cruz. – Campos dos Goytacazes, 2006.

xix, 144 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2006.

Orientador: Rubén Sánchez Rodríguez.

Área de concentração: Polímeros e compósitos

Bibliografia: f. 114-124

1. Membranas 2. Blendas 3. Miscibilidade 4. Ultrafiltração 5. Ésteres de celulose poli-hidroxialcanoatos 1. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência

MODIFICAÇÃO DE ÉSTERES CELULÓSICOS PARA A FORMULAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

ROSEMBERG GOMES DA CRUZ

Tese apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como
parte das exigências para obtenção
de título de Doutor em Engenharia e
Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 22/12/2006

Comissão Examinadora:

Prof. Sergio Neves Monteiro (PhD, Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF

Dr^a. Márcia Giardiniere de Azevedo Bastos (Doutora, Engenharia Química) – UFRJ

Dr^a Teresa Eligio Castillo (Dr, Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF

Prof. Rubén Jesus Sánchez Rodriguez (Dr, Ciências e Tec. de Polímeros) – UENF
Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Rubén Sánchez, por sua orientação e apoio.

Ao Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia dos materiais da Uenf, pela oportunidade.

Ao Doutorando Djalma Souza pelo apoio, companheirismo e ajuda nas mais diversas etapas de fechamento da Tese.

Ao Professor Raul e Técnica Teresa Elígio (ambos do CCT/UENF) pelo apoio.

A Técnica Rosane (CCT/UENF), pela análise de raios-X do polímero estudado.

Ao Técnico Carlan (CCT/UENF), pelas constantes solicitações de manutenção do sistema de micro/ultrafiltração.

Aos amigos César Manzini, Sidnei, Michele, Shirlene, Marcílio, Bruno, Karine, Amanda (Camerine), Érica, Luciano, Josemar, Cláudio André, Rosimara, Selma, Helena, Pedro Ivo pelo companheirismo e apoio.

A Jô, Ivanilda e Jorge pela amizade, e aos demais os colegas do LAMAV pela convivência durante este período de trabalho e inestimável amizade.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xi
Resumo	xvi
Abstract	xviii
I – Introdução	1
II – Objetivos	2
III – Justificativas	3
IV – Revisão Bibliográfica.....	5
IV.1 – Resíduos sólidos Urbanos: geração e destino	5
IV.2 – Celulose, seus ésteres e suas APLICAÇÕES	6
IV.3 – Os polihidroxialcanoatos (PHAs)	8
IV.3.1 – Biodegradabilidade dos PHAs e seus derivados	12
IV. 4 – Blendas poliméricas	16
IV.4.1 – Termodinâmica das blendas poliméricas.....	16
IV.4.2 – Método de obtenção de blendas.....	20
IV.4.2.1 – Blendas em solução	20
IV.4.2.2 – Blendas por fusão	21
IV.4.2.3 – Mistura de látex.....	21
IV.4.2.4 – polimerização “in situ”.....	22
IV.4.3 – Principais Blendas poliméricas estudadas.....	22
IV.4.3.1 – Blendas de P3(HB) com propionato de celulose	22
IV.4.3.2 – Blendas de P3(HB) com Acetato de Celulose butirato	24
IV.4.3.3 – Blendas de Poli(3-hidroxi butirato-3-hidroxi valerato) (P3(HB- HV)) com Butirato acetato de celulose (CAB).....	26
IV.4.3.4 – Blendas de Poli(tetrametileno glutarato) (PTG) com propionato e acetato de celulose (CAP)	27
IV.4.3.5 – Blendas de Polietileno glutarato (PEG) ,Politrimetileno glutarato (PTRIG), Politetrametileno glutarato (PTG), Polidietileno glutarato (PDEG), Polipentametileno glutarato (PPG), Polihexametileno glutarato (PHG) e Polioctametileno glutarato (POG) com Acetato propionato de celulose (CAP).....	28
IV.4.3.6 – Blendas de P3(HB) com Etil celulose (EC).....	30

IV.4.3.7 – Blendas de P3(HB) com Quitosina e Quitosana.....	31
IV.4.3.8 – Blendas de P3(HB) com amido e amido modificado	32
IV.4.3.9 – Blendas de P3(HB) com Poli(3-hidroxiocetanoato) (PHO)	33
IV.4.3.10 – Blendas de P3(HB) com polivinilbutiral (PVB).....	35
IV.4.3.11 – Blendas de P3(HB) com Polivinilacetato (PVAc).....	37
IV.4.3.12 – Blendas de P3(HB) com Polimetilmetacrilato atático (aPMMA)	39
IV.4.4 – Membranas e a técnica da inversão de fase no preparo de membranas.....	40
IV.4.4.1 – Membranas	41
IV. 4.4.2 – Classificação das membranas poliméricas.....	41
IV.4.4.3 – Classificação dos processos com membranas e módulos	43
IV.4.4.4 – Preparo de membranas por inversão de fase	46
IV.4.4.4.1 – Preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão.....	46
V - Materiais e Métodos.....	48
V.1 – Especificações dos materiais utilizados	48
V.2 – Preparação das Misturas Poliméricas e Filmes.....	49
V.2.1 – Preparo das misturas de ésteres celulósicos modificados com poli(3-hidroxiacanoatos)	49
V.2.2 – Preparo dos filmes densos.....	49
V.2.3 – Preparo dos filmes porosos a serem caracterizados com membranas para ultrafiltração.....	49
V.3 – Metodologia analítica.....	52
V.3.1 – Caracterização das misturas de ésteres celulósicos e polihidroxiacanoatos.....	53
V.3.1.1 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	53
V.3.2 – Caracterização Térmica.....	55
V.3.2.1 – Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	55
V.3.2.2 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	56
V.3.2.3 – Análise termogravimétrica (TGA)	58
V.4 – Caracterização morfologia dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59

V.5	59
V.5.1.....	59
V.5.2 – Medidas de transporte de massa nos filmes porosos do éster celulósico CP modificado com P3(HB-22%HV)	61
V.5.2.1 – Caracterização e Medidas de Transporte de água.....	61
V.5.2.2 – Caracterização e Medidas de Transporte de albumina bovina (BSA).....	62
VI – Resultados e Discussão.....	64
VI.1 – Formulação e caracterização do CAP modificado com P3HB, P3(HB- 8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV), poli(3-hidroxiálcanoatos) de cadeia lateral curta.....	64
VI.1.1 – Análise das composições e estudo da estabilidade térmica das misturas poliméricas de CAP com poli-3-hidroxiálcanoatos empregando a técnica termogravimétrica (TGA).....	67
VI.1.2 – Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIV) da interação entre as fases poliméricas na mistura CAP/PHAs.....	74
VI.1.3 – Caracterização térmica-mecânica e miscibilidade das misturas poliméricas contendo CAP modificado fisicamente com os poli(3- hidroxiálcanoatos).....	76
VI.1.3.1 – Análise das misturas poliméricas de CAP modificadas com os poli-3-hidroxiálcanoatos empregando a técnica do DSC.....	77
VI.1.3.2 – Análise das misturas poliméricas de CAP modificadas fisicamente com poli(3-hidroxiálcanoatos) empregando a técnica DMA.....	80
VI.2 – Formulação e caracterização das misturas poliméricas contendo CP modificado com o P3(HB-22%HV).....	86
VI.2.1 – Análise das composições e estudo da estabilidade térmica das misturas poliméricas de CP com o P3(HB-22%HV) empregando a técnica termogravimétrica (TGA).....	87
VI.2.2 – Caracterização por Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIV) da interação entre as fases poliméricas CP e P3(HB-22%HV)	90
VI.2.3 – Análise do comportamento térmico das misturas poliméricas de CP modificadas com P3(HB-22%HV) empregando a técnica DSC.	91

VI.2.4 – Análise das misturas poliméricas de CP modificadas com 3 e 5%P3(HB-22%HV) empregando a técnica DMA.....	92
VI.3 – Análise do transporte de massa nos filmes densos dos polímeros CAP e CP e das misturas CAP/ P3(HB-22%HV) e CP/ P3(HB-22%HV)	96
VI.4 – Formulação e caracterização de uma membrana porosa a partir da mistura CP/5%P3(HB-22%HV) pela técnica de inversão de fase.....	98
VI.4.1 – Determinação do “gap” de miscibilidade para a preparação das membranas porosas.....	98
VI.4.2 – Formulação das membranas porosa CP/5%P3(HB-22%HV) por inversão de fase.....	100
VI.4.3 – Análise morfológica da membrana CP/P3(HB-22HV) obtida por inversão de fase.....	101
VI.4.4 – Estudo das propriedades termo-mecânicas do filme poroso CP/5%P3(HB_22%HV) empregando a técnica DMA.....	106
VI.4.5 – Caracterização funcional da membrana de PC-P3(HB-22%HV)	107
VI.4.5.1 – Estudo da permeabilidade de água através da membrana	107
VI.4.5.2 – Ensaio de permeabilidade empregando uma solução aquosa de albumina.....	109
VII – Conclusões	111
Referência bibliográfica.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de resíduos sólidos per capita em alguns países e cidades (Oficina Pan-Americana de La Salud/OMS, Zepeda, 1995, dados de 1990).	5
Tabela 2 – Propriedades de vários PHAs comparado com polipropileno (Verhoogt, H. e colab., 1994).	11
Tabela 3 – Variação da composição do copolímero em função da fonte de carbono utilizada como substrato na síntese do polímero biodegradável (Sudesh, K. e colab., 2000).	12
Tabela 4 – Propriedades térmica e mecânica das blendas (Buchanan e colab., 1993).	29
Tabela 5 – Temperatura de transição vítrea (T_g), calor específico (ΔC_p) do P3(HB), do EC e suas blendas (Zhang, L. e colab., 1997).	31
Tabela 6 – Comparação das propriedades físicas de P3(HB), P3(HB)/amido e outros termoplásticos (adaptada de Godbole e colab., 2003).	33
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea das blendas de P3(HB)/PVAc (Hay, J. N. e Sharma, L., 2000).	38
Tabela 8 – Classificação dos processos com membranas em função da força motriz (Strathmann, 2001).	45
Tabela 9 – Exemplos de processos com membranas e suas aplicações (Cruz, R. G., 2003).	45
Tabela 10 – Propriedades dos polímeros naturais utilizados.	48
Tabela 11 – Características macroscópicas dos filmes obtidos a partir das misturas CAP/P3(HB-x%HV).	66
Tabela 12 – Temperatura “on-set” e “off-set” em $^{\circ}\text{C}$, para os polímeros e as misturas CAP/10%PHA.	72
Tabela 13 – Temperaturas de taxa máximas de degradação (T_{max}) do primeiro (PHAs) e segundo (CAP) estágios das misturas CAP/5%PHAs e CAP/10%PHAs.	74
Tabela 14 – Valores da T_g determinada por DSC do CAP e das misturas CAP/5%P3(HB-x%HV) e CAP/10%P3(HB-x%HV).	80
Tabela 15 – Valores da T_g determinados a partir da $\tan \delta$ dos polímeros puros CAP e P3(HB-x%HV) e das misturas CAP/5%P3(HB-x%HV).	82
Tabela 16 – Valores da T_g ($\tan \delta$) das misturas CAP/10%P3(HB-x%HV).	85

Tabela 17 – Características macroscópicas dos filmes densos obtidos para CP e as misturas CP/P3(HB-22%HV).87

Tabela 18 – Temperaturas “onset” relativa ao primeiro e segundo pico de degradação térmica dos polímeros puros e da mistura CP/5%P3(HB-22%HV).....88

Tabela 19 – Coeficientes do ajuste por Regressão linear ($Y = A + B (X)$).....98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da celulose unida por ligações de hidrogênio (Regiane, A. M., 2000).	7
Figura 2 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de uma fina secção da célula da <i>R. eutropha</i> contendo P3(HB) (Sudesh, K., 2005). (b) Estrutura geral dos PHAs e alguns de seus membros representativos (Lee, S.Y., 1996).	10
Figura 3 – Relação entre a função $(1/DP-1/DP_0)$ com o tempo de gradação do P3(HB) na presença do ATS (\square 2,0%p/v; \circ 0,5%p/v) e imidazol (\blacksquare 2,0%p/v; \bullet 0,5%p/v) respectivamente.	14
Figura 4 – Perda de peso progressiva dos filmes de P3(HB) em solução tampão a 37°C: (\bullet pH 7,4; \blacksquare pH 10,0; \blacktriangle pH 13,0).....	15
Figura 5- Perfil de biodegradação (BOD) do P3(HB), PVA e blendas de P3(HB)/PVA: \bullet P3(HB) puro, \blacksquare P3(HB)/PVA (90/10), \blacktriangle P3(HB)/PVA (75/25), Δ P3(HB)/PVA (50/50), \boxplus HB/PVA (55/75), \boxminus PVA puro (Ikejima, T, e colab., 1998).	16
Figura 6 – Comparação do perfil termo-mecânico de blendas em diferentes sistemas (Camargo, F. A., 2003).	20
Figura 7 – Comportamento da T_g e da T_m em função da composição a mistura P3(HB)-CP (Maekawa, M. e colab., 1999).	23
Figura 8 – Comportamento da taxa de crescimento das esferulitas em função da temperatura de cristalização e da composição (Maekawa, M. e colab., 1999).	24
Figura 9 – Comportamento térmico das blendas resfriada do estado fundido em função do teor de P3(HB): (\circ) P3(HB)/CAB1 e (Δ) P3(HB)/CAB2 (Pizzoli e colab., 1994).	25
Figura 10 – Comportamento da taxa de crescimento de G em função de cristalização (T_c) (Pizzoli e colab., 1994).	26
Figura 11 – Variação da miscibilidade relativa das blendas de CAP e diversos poliésteres (Buchanan e colab., 1993).	29
Figura 12 – Difratoograma de raio-x dos filmes de P3(HB), Quitosina, Quitosana e suas blendas (a) blendas de P3(HB)/Quitosina e (b) blendas de P3(HB)/Quitosana (Ikejima, T. e Inoue, Y., 2000).	32
Figura 13 – Comportamento da T_g da blenda (P3(HB)/PHO) (A) e da T_m da blenda (B) em função do teor de P3(HB) (Alain Dufresne e Marc Vincendon, 2000).	34

Figura 14 – Micrografias da superfície de fratura: blenda 80/20 (a), 50/50 (b), 20/80 (c), P3(HB) puro (d) e do PHO puro (E) (Alain Dufresne e Marc Vincendon, 2000).	35
Figura15 – Termograma das blendas P3(HB)/PVB (50%/50%) com diferentes teores em peso de vinil acetato: (a) 16,5%VA, (b) 18,2%VA, (c) 21,6%VA, (d) 24,8%VA, (e) 30,9%VA, (f) 32,9%VA, (g) 36,4%VA, (h) 45,6%VA, (i) 55%VA. (Chen W. e colab. 2001).	36
Figura 16 – Comportamento da Tg das blendas em função do teor de VA. (Chen W. e colab. 2001).	37
Figura 17 – Comportamento da taxa de crescimento radial das esferulitas contra temperatura de cristalização em função da composição da blenda P(3HB)/PVAc (Greco e Martuscelli, 1989).	39
Figura 18 – Principais tipos de membranas (Bastos, 2005).	42
Figura 19 – Etapas de formação das membranas microporosas, após o espalhamento da solução sobre o substrato (Carvalho e colab., 2001).	50
Figura 20 – Montagem experimental para a determinação do ponto “cloud” (Luccio e colab., 2000).	51
Figura 21 – Procedimento de preparo por espelhamento das membranas porosas (adaptado de Carvalho, R. B., 2001).	52
Figura 22 – Espectrofotômetro Infravermelho (FTIV).	53
Figura 23 – Acessório de reflexão total atenuada (ATR).	54
Figura 24 – Equipamento de Calorimetria Diferencial Exploratória, DSC 2910 da TA Instruments.	56
Figura 25 – Equipamento de análise dinâmico mecânico, DMA –2980 da TA Instruments.	57
Figura 26 – Garra de tração para filmes finos utilizada para o estudo dos filmes densos e porosos.	57
Figura 27 – Equipamento Termogravimétrico, SDT 2960 da TA Instruments.	58
Figura 28 – Ilustração do sistema utilizado no estudo do transporte de vapor d’água em filmes densos.	60
Figura 29 – Representação esquemática do sistema de microfiltração usado para a caracterização das membranas (adaptado de Carvalho e colab., 2001). Onde V1, V2, V3, V4 e V5 são válvulas do sistema, P é o medidor de pressão a entrada do permeado e T é o medidor de pressão.	61

Figura 30 – Sistema de microfiltração, módulo tangencial, SEPOL/LAMAV/CCT. Onde (1) é o tanque de alimentação do sistema de microfiltração (10L de capacidade), (2) bomba de alimentação do sistema de microfiltração; (3) célula de microfiltração; (4) medidor de vazão; (5) medidor de pressão; (6) medidor de temperatura.	62
Figura 31 – Representação da unidade repetitiva da celulose (Edgar e colb., 2001; Gardner e colab., 2004). Os radicais R representam hidrogênio, que podem ser substituídos por agrupamentos acetato ou propionato.....	65
Figura 32 – Representação da unidade repetitiva dos poli(3-hidroxiálcanoatos) de cadeia lateral curta, onde R representa o radical -CH ₃ para o co-monômero 3-hidroxi-butirato, 3HB e -C ₂ H ₅ para o 3-hidroxi-valerato, HV.	65
Figura 33 – Perfil TGA dos polímeros puros CAP, P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV).	68
Figura 34 – Curvas DTG dos polímeros puros CAP, P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV).	69
Figura 35 – Perfil TGA das misturas CAP e 5% m/m de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) respectivamente.	70
Figura 36 – Curvas DTG das misturas CAP e 5% m/m de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) respectivamente.	71
Figura 37 – Perfil TGA das misturas CAP e 10% m/m de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) respectivamente.	72
Figura 38 – Curvas DTG das misturas CAP e 10% m/m de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) respectivamente.....	73
Figura 39 – Espectro de infravermelho dos filmes densos de CAP, P(3HB), P3(HB-22%HV) e a mistura CAP/P3(HB-22%HV) obtido por transmissão.	75
Figura 40 – Espectro de infravermelho dos filmes densos de CAP, P(3HB), P3(HB-22%HV) e a mistura CAP/P3(HB-22%HV) obtido com a técnica de reflexão total atenuada (ATR).	76
Figura 41 – Termogramas DSC do CAP puro e das misturas do CAP com 5% de poli(3-hidroxiálcanoatos).	77
Figura 42 – Termogramas do DSC do CAP puro e das misturas do CAP com 10% de poli(3-hidroxiálcanoatos).	79
Figura 43 – Termograma de DMA relativo aos módulos de perda e tan δ relativo dos filmes densos do CAP e as misturas com 5% de poli(3-hidroxiálcanoatos) em função da temperatura.	81

Figura 44 – Módulo de perda E'' dos filmes densos do CAP e as misturas com 5% de poli(3-hidroxicanoatos).....	83
Figura 45 – Termograma de DMA relativo aos módulos de perda e $\tan \delta$ relativo aos filmes densos do CAP e as misturas com 10% de poli(3-hidroxicanoatos).....	84
Figura 46 – Módulo de perda E'' do CAP e das misturas poliméricas do CAP com 10% de poli(3-hidroxicanoatos).....	85
Figura 47 – Perfil TGA dos polímeros puros CP, P3(HB-22%HV) e a mistura com 5% m/m de P3(HB-22%HV).	87
Figura 48 – Curvas DTG dos polímeros puros CP, P3(HB-22%HV) e a mistura com 5% m/m de P3(HB-22%HV).	89
Figura 49 – Espectro Infravermelho (FTIV) empregando a técnica de reflexão Total Atenuada (ATR) dos filmes densos CP e CP/5%P3(HB-22%HV).....	90
Figura 50 – Termogramas de DSC para o CP puro e misturas com 3, 5 e 10% m/m de P3(HB-22%HV).	91
Figura 51 – Temperaturas de transição vítrea das misturas CP/P3(HB-22%HV) como função da fração em peso W_1 do P3(HB-22%HV).....	92
Figura 52 – Termograma de DMA relativo aos módulos de perda e $\tan \delta$ relativo aos filmes densos do CP e as misturas CP/P3(HB-22%HV).....	93
Figura 53 – Módulo de perda E'' das misturas poliméricas do CP com 3 e 5% m/m do P3(HB-22%HV).	94
Figura 54 – Termogramas de DMA comparativo das misturas CAP/5%P3(HB-22%HV) e CP/5%P3(HB-22%HV). Módulo de Armazenamento (E') e $\tan \delta$	95
Figura 55 – Gráfico do coeficiente de difusão do dióxido de carbono em função do conteúdo de hidroxivalerato em copolímeros com poli(3-hidroxiobutirato) de estrutura P3(HB-x%HV).	96
Figura 56 – Curvas de transporte de massa de vapor d'água a 50 °C em filmes densos formulados a partir do CAP e das misturas CAP/5% P3(HB-22%HV) e CP/5% P3(HB-22%HV).	97
Figura 57 – Diagrama ternário do sistema CP-P3(HB-22%HV) /clorofórmio-metanol/n-octanol.....	99
Figura 58 – Membrana porosa CP/P3(HB-22%HV) formulada por inversão de fase.....	101
Figura 59 – Micrografia de MEV mostrando a superfície “pele” da membrana de CP/5%P3(HB-22%HV) nos aumentos (a) 2000x e (b) 5000x.....	101

Figura 60 – Micrografia de MEV mostrando a superfície oposta característica da subestrutura da membrana de CP/5%P3(HB-22%HV) nos aumentos (a) 500x (b) 1000x.	102
Figura 61 – Micrografia de MEV mostrando a superfície oposta característica da subestrutura da membrana de CP/5%P3(HB-22%HV) no aumento de 3000x.....	103
Figura 62 – Micrografia de MEV mostrando a densidade da secção transversal da membrana CP/5%P3(HB-22%HV) com aumento de 2000x.....	104
Figura 63 – Micrografia de MEV mostrando a densidade da secção transversal da membrana CP/5%P3(HB-22%HV) com aumento de 2000x.....	104
Figura 64 – Micrografia de MEV mostrando a densidade da secção transversal da membrana CP/5%P3(HB-22HV) com aumento de 5000x.	105
Figura 65 – Módulos de armazenamento (E') e $\tan \delta$ dos filmes porosos formulados a partir da mistura CP/5%P3(HB-22%HV) sem tratamento térmico e com tratamento térmico.....	106
Figura 66 – Módulos de perda (E'') dos filmes porosos formulados a partir da mistura CP/5%P3(HB-22%HV) sem tratamento térmico e com tratamento térmico.....	107
Figura 67 – Comportamento da membrana porosa CP/5%P3(HB-22%HV) ao fluxo d' água.....	108
Figura 68 - Comportamento do fluxo de permeado na membrana porosa CP/P3(HB-22%HV).	109

RESUMO

No presente trabalho foram estudados polímeros obtidos a partir de recursos renováveis como parte de uma estratégia de desenvolvimento sustentável de novos materiais. Assim ésteres celulósicos (CAP e CP) foram modificados com polímeros de origem bacteriana, os poli(3-hidroxicanoatos) de cadeia lateral curta (C4-C5) estudando a miscibilidade das fases e selecionando o sistema com melhores propriedades para a formulação de membranas porosas.

Foi realizada uma primeira avaliação das misturas com o éster celulósico, acetato propionato de celulose, CAP, e a família de poli-3-hidroxicanoatos P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV), nas proporções de 95/05 e 90/10, empregando a técnica de “casting” para a formulação dos filmes.

Os filmes densos CAP/PHAs apresentaram-se menos translúcidos que o filme do CAP puro e observou-se uma redução no comportamento rígido destes filmes. O estudo termogravimétrico mostrou uma modificação da temperatura “on-set” nas misturas contendo 10% dos PHAs em relação aos polímeros individuais. As curvas diferenciais de perda de massa evidenciaram que para CAP com 10% m/m do P3(HB) e para copolímeros com 8 e 14% HV o sinal é largo com o surgimento de picos duplos no segundo estágio de degradação o que está relacionado com o conteúdo do co-mônomo HV e as interações entre as fases.

Com o intuito de melhorar a interação entre as fases no sistema selecionado CAP/P3(HB-22%HV) foram substituídos os agrupamentos acetatos do CAP utilizando o CP.

A análise da relação T_g vs.composição realizada a partir dos dados obtidos por calorimetria (DSC) e utilizando a equação de Wood para CP puro e suas misturas com 3, 5 e 10% do P3(HB-22%HV), mostrou uma excelente correlação que permite caracterizar o sistema como miscível. A técnica de análise dinâmico mecânica permitiu observar também a redução da temperatura α , associada ao máximo de $\tan \delta$ nas blendas com 3 e 5% de P3(HB-22%HV) em relação à CP bem como um aumento proporcional da intensidade deste pico ($\tan \delta$) com o aumento da fração volumétrica da fase (ϕ) PHAs. Isto é indicativo da miscibilidade das fases.

A análise comparativa das misturas com o P3(HB-22%HV) e com os ésteres celulósicos CAP e CP indicaram que o filme CP/5%P3(HB-22%HV) apresenta uma menor T_g (135,7 °C) que o filme CAP/5%P3(HB-22%HV) (171,5 °C) bem como um

módulo de armazenamento maior (4,3 GPa), que o caracteriza como um filme mais resistente.

O estudo do processo de transporte de massa indicou que o filme CP/5%P3(HB-22%HV) denso apresentou um valor de permeabilidade uma ordem maior que a mistura CAP/5%P3(HB-22%HV). Isto unido a suas propriedades termo-mecânicas, credenciaram este sistema como o mais adequado para a formulação da membrana porosa. Os filmes porosos foram preparados pela técnica de inversão de fases e apresentaram duas diferentes camadas na membrana, uma camada densa fina uniforme (pele) de aproximadamente 0,2 μm no topo e uma camada porosa uniforme tipo esponja no volume. Esta membrana apresentou um fluxo de permeado (albumina bovina 1g/L) de 0,24 L/h.m² após 11 minutos de filtração.

Os resultados alcançados permitiram afirmar que tanto a morfologia quanto as propriedades termo-mecânicas e de transporte habilitam o sistema CP/P3(HB-22%HV) para a formulação de membranas para microfiltração.

ABSTRACT

In the present work polymers from renewable resources had been studied as a strategy of sustainable development of new materials. Cellulosic esters (CAP and CP) had been modified with pure bacterial polymers, the poly(3-hydroxyalcanoates) with short side chain (C4-C5) to evaluate the miscibility of the phases and to select the system with better properties for the preparation of porous membranes.

The first evaluation of the mixtures with cellulosic ester (CE) was carried through, acetate propionate of cellulose, CAP, and poly(3-hydroxyalcanoates) family P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) and P3(HB-22%HV), in the CE content 95/05 and 90/10, prepared by casting for the formularization of the films.

The dense CAP/PHAs films presented less translucent than the pure CAP film and a reduction in the rigid behavior of these films was observed. The thermogravimetric study showed a modification in the on-set temperature of mixtures with 10% content of the PHAs in relation to individual polymers. The weight loss curves evidenced that CAP with 10% m/m of P3(HB) and copolymers with 8 and 14% HV presented wide signal with double peaks in the degradation stage, which is related to the content of the HV co-monomer and to the interactions between phases.

To improve the interaction between phases in the selected system CAP/P3(HB-22%HV) acetates groups in the CAP were replaced by CP.

The analysis of the Tg-composition data by differential scanning calorimetry (DSC), using the Wood equation for pure CP and its mixtures with 3.5 and 10% of P3(HB-22%HV), showed an excellent correlation that allows to characterize the system as a miscible one. The mechanical thermal analysis (DMTA) also permitted to observe a reduction in the temperature, associated with the maximum of in the $\tan \delta$ curve, for blends with 3 and 5% of P3(HB-22%HV) in relation to the CP, as well as a proportional increase in the intensity of this peak ($\tan \delta$) with the volume fraction of the phase (ϕ) PHAs. This is an indication of the miscibility of the phases.

The comparative analysis of the mixtures with P3(HB-22%HV) and with cellulosic esters CAP and CP indicated that the CP/5%P3(HB-22%HV) film presents a smaller Tg (135.7°C) than that of the CAP/5%P3(HB-22%HV) film (171.5°C) as well as a greater storage modulus(4.3 GPa) that characterizes this film as a more resistant one.

The study of the mass transport process indicated that the dense CP/5%P3(HB-22%HV) film presented a larger permeability than that of the CAP/5%P3(HB-22%HV) mixture. This, together with its thermal-mechanical properties, makes this system as the most adjusted for the formulation of a porous membrane. The porous films were prepared by the inversion of phases technique and presented two different layers in the membrane, an uniform dense and fine layer (skin) of approximately 0.2 μm in the top and an uniform porous sponge-like layer in the bulk. This membrane also presented a permeate flow of (bovine albumine 1g/L) 0.24 L/h.m² by 11 minutes of filtration.

The obtained results permitted to affirm that both the morphology as well as the thermal-mechanical and transport properties make the CP/P3(HB-22%HV) system appropriate for the formulation of microfiltration membranes.

I – INTRODUÇÃO

A grande vantagem na utilização dos polímeros sintéticos no que se refere a sua aplicabilidade se contrasta com a desvantagem quando são descartados no meio ambiente. Isso fica evidenciado quando se observa os resíduos poliméricos descartados no lixo urbano e no meio ambiente (Gerald, S. e colab., 2000). Nos últimos anos, o homem vem descobrindo a necessidade da preservação do meio ambiente em que vive e da utilização de recursos renováveis. Algumas questões como a produção de grandes quantidades de lixo, utilização de fontes renováveis e impactos ambientais gerados pelo mau uso dos recursos naturais têm feito com que pesquisadores busquem soluções, a partir de materiais ambientalmente corretos, e criem novas tecnologias capazes de solucionar ou amenizar esses problemas (Iordanskii, A. L. e colab, 1999).

Os polímeros naturais vêm ganhando campo e sendo utilizados em diversos segmentos da indústria. Há uma busca por materiais que substituem os polímeros derivados do petróleo a fim de reduzir a dependência desta fonte. Diversas empresas, Universidades e Instituições de Pesquisa e desenvolvimento têm buscado na biodiversidade brasileira ferramentas para a solução de problemas nas áreas médico-farmacêutica, veterinária, agropecuária, ambiental entre outras, obtendo resultados promissores. Em meados da década de 90 do século passados, teve início no Brasil o desenvolvimento de tecnologia para a produção de plásticos biodegradáveis por via bacteriana, empregando matéria-prima renovável originada pela agricultura, em especial derivados da cana-de-açúcar. Em um pavilhão exclusivo da “Innovation Parc Bioplásticos em Embalagem”, mais de vinte empresas apresentaram novas aplicações para polímeros biodegradáveis principalmente aqueles obtidos a partir de fontes renováveis (Anônimo, 2005).

Atualmente, os polímeros biodegradáveis são produzidos, em sua maioria, a partir de recursos renováveis obtidos na produção agrícola, com estrutura similar aos polímeros convencionais, sendo convertidos pelos processos normais em diferentes produtos. Segundo os dados da IBAW - Plataforma Industrial para Bioplásticos e Polímeros Biodegradáveis, entidade europeia do setor, hoje, já existem polímeros biodegradáveis completamente produzidos a partir de recursos renováveis, como o Polímero Láctico (PLA) e os Poli(3-hidroxicanoatos) (PHAs).

A P3(HB) Industrial produz o poli(3-hidroxibutirato) (P3(HB)) e seus copolímeros com 3-Hidroxivalerato (HV), da família dos PHAs, a partir da sacarose para a produção de embalagens ecológicas e com enormes perspectivas na área médico-farmacêutica.

Ao longo dos últimos 30 anos, as membranas começaram a ser utilizadas em vários processos industriais como agentes de separação de componentes. A sua aplicabilidade é crescente ao longo do tempo e atualmente os processos de separação por membranas são utilizados em áreas tão diversas como a separação de gases, a dessalinização da água do mar e na hemodiálise.

Nos últimos anos tem sido crescente o número de pesquisas no desenvolvimento de técnicas para a obtenção de membranas para o processo de separação de soluções. O objetivo de tais pesquisas é aprimorar técnicas de manutenção que prolonguem a vida útil da membrana, bem como modificar propriedades indesejáveis, tornando o processo de separação economicamente mais atraente para o uso na indústria brasileira em geral.

As tecnologias de separação por membranas beneficiaram o desenvolvimento de novos tipos de membranas mais seletivas e mais permeáveis e tornaram-se mais competitivas. Em muitas áreas de atividades, essas tecnologias têm custos de capital e de funcionamento inferiores aos dos processos de separação clássicos.

Os ésteres celulósicos apresentam propriedades como resistência mecânica e hidrofiliabilidade que justificam seu uso como matéria prima para a elaboração de membranas para o processo de separação de soluções. Misturas entre ésteres de celulose e poli(3-hidroxialcanoatos) são freqüentemente elaboradas no intuito de se obter novos materiais que apresentem propriedades termo-mecânicas e de transporte que possibilite sua utilização em escala industrial (Edgar e colab., 2001).

II – OBJETIVOS

A presente Tese desenvolvida no Setor de Polímeros (SEPOL) do Laboratório de Materiais Avançado (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) tem como objetivo a formulação e caracterização de membranas densas biodegradáveis a partir de ésteres de celulose modificados com poli(3-hidroxialcanoatos) de cadeia lateral curta para posterior seleção da mistura com

melhores propriedades para a formulação e caracterização de uma membrana porosa com vista a sua utilização em ultrafiltração.

Como objetivos específicos pretende-se:

- Formular filmes densos a partir das misturas, com composições variáveis, com ésteres celulósicos tais como acetato de celulose, acetato propionato de celulose e propionato de celulose modificados com poli(3-hidroxicanoatos) contendo diferentes contribuições do co-monômero hidroxivalerato.
- Avaliar a influência dos substituintes dos derivados celulósicos e do co-monômero hidroxivalerato na estabilidade térmica, miscibilidade e propriedades de transporte dos filmes densos formulados com as misturas objeto de estudo.
- Selecionar o sistema éster celulósico/poli(3-hidroxicanoato) apropriado para formular a membrana porosa.
- Determinar as condições de preparação da membrana porosa por inversão de fase a partir da mistura selecionada.
- Formular as membranas porosas utilizando o método de inversão de fase e caracterizar morfologicamente as membranas.
- Caracterizar as membranas porosas a partir das propriedades termo-mecânicas e de transporte de massa.

III – JUSTIFICATIVAS

- O crescente avanço social e tecnológico gera a necessidade de desenvolver novos materiais que apresentem características específicas. Assim a modificação de um polímero é uma alternativa econômica para a obtenção de novos materiais.
- Necessidade de utilizar recursos renováveis no desenvolvimento de materiais de maior valor agregado, preservando o meio ambiente e propiciando um desenvolvimento sustentável.
- Expandir o uso de ésteres de celulose tais como o acetato de celulose e derivados, utilizados na indústria na forma de membranas de filtração os quais apresentam limitações dependendo do tipo de aplicação. O que torna necessário a utilização de modificadores para melhorar as propriedades

mecânicas e térmicas. Portanto, o uso de modificadores poliméricos provenientes de recursos renováveis como os poli(3-hidroxicanoatos), para modificar as propriedades de filmes de derivados celulósicos representa, por um lado, uma estratégia para modificar tais propriedades como o coeficiente de permeação, temperatura de transição vítrea, entre outras. Por outro lado formar parte de uma estratégia de desenvolvimento sustentável.

- A Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) está localizada em uma região de perfil agrícola na que deve privilegiar-se o desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis que propiciem o surgimento de um novo perfil industrial regional.

Neste trabalho propõe-se uma estratégia de modificação de derivados celulósicos com os poli(3-hidroxicanoatos), polímeros provenientes de fontes renováveis, para formular filmes com propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de massa adequadas que permitam a formulação de membranas porosas e sua utilização em processos de microfiltração.

IV – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

IV.1 – RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: GERAÇÃO E DESTINO

O lixo pode ser definido como os restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. A geração de lixo esta diretamente relacionada com o grau de desenvolvimento de uma nação ou região, de tal forma que, quanto mais desenvolvida a for uma nação maior será a sua produção de lixo. Entretanto, existem outros fatores que afetam esta relação como, por exemplo, as variações climáticas, costumes da população, densidade demográfica, leis e regulamentações específicas, etc.

Nos países desenvolvidos o lixo é coletado e levado para aterros controlados, incinerado ou reciclado (inclusive o lixo orgânico). Na América Latina e Caribe, do lixo que é coletado (várias regiões não contam com serviço de coleta) 35% são depositados em lixões; 35% em aterros de baixa qualidade e 30% em aterros sanitários.

Tabela 1 – Produção de resíduos sólidos per capita em alguns países e cidades (Oficina Pan-Americana de La Salud/OMS, Zepeda, 1995, dados de 1990).

PAÍSES (g / hab-dia)		CIDADES (g / hab-dia)	
Canadá	1.900	México	900
Estados Unidos	1.500	Rio de Janeiro	900
Holanda	1.300	Buenos Aires	800
Suíça	1.200	Santiago de Chile	800
Japão	1.000	San Salvador	680
Europa	900	Tegucigalpa	520
Índia	400	Lima	500

A incineração é uma prática comumente difundida nos países europeus visando reduzir o volume de resíduos sólidos urbanos (RSU's) gerados nos grandes centros. Embora a incineração promova uma redução de 60-70% do volume de resíduos, auxiliando desta forma no gerenciamento dos RSU's, esse processo

apresenta um alto custo de implantação e operação, somado a isso, há geração de diferentes tipos de subprodutos.

As emissões que apresentam maior grau de toxicidade são de três tipos: produtos de combustão incompleta (PCI's), metais pesados e gases inorgânicos provenientes de lavadores de gases. As emissões gasosas de HCl atingem $100\text{mg}/\text{m}^3$ e as de HF atingem $5\text{mg}/\text{m}^3$. Para se ter uma idéia do volume de subprodutos gerados por uma incineradora constatou-se que para cada 1000toneladas\dia de RSU's \incineradora são emitidas cerca de 200toneladas de HCl , 10toneladas de HF/ano , 60toneladas de cromo, 40 toneladas de cádmio, 20 toneladas de Arsênio e 800toneladas de chumbo\ano.

Os produtos de combustão incompletas (PCI's) são gerados durante o processo de incineração, sendo que alguns deles são mais resistentes a destruição e mais tóxicos do que as substâncias que lhes deram origem. Entre os PCI's conhecidos, o que representa maior risco encontram-se os compostos clorados, os clorofluorcarbonetos, os dibenzenofuranos policlorados e as dibenzodioxinas policloradas, dentre estes últimos encontra-se os compostos químicos de síntese mais tóxicos que se conhece.

IV.2 – CELULOSE, SEUS ÉSTERES E SUAS APLICAÇÕES

A celulose, conhecida quimicamente como poli[β -(1-4)-D-glucopirano], é um dos polímeros naturais mais abundante na natureza, sendo encontrada na parede celular de plantas (Souza, D., 2006). A celulose foi descoberta por Payen em 1838, quando ele verificou que a parede celular de todas as plantas era constituída por um único componente químico que denominou celulose. Esta macromolécula é um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído de um único tipo de monossacarídeo (unidade monomérica), sendo este o principal componente da parede celular da fibra. A hemicelulose é um polissacarídeo ramificado de baixo peso molecular, composto de vários tipos de pentoses e hexoses, monossacarídeos, e está associado com a celulose na planta. A lignina é um polímero amorfo tridimensional com estrutura não completamente entendida que confere firmeza e solidez ao conjunto de fibras de celulose (Karnitz, O., 2007).

As cadeias celulósicas são unidas por forças de Van der Waals e, principalmente, ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular que promovem um arranjo cristalino altamente regular dessas cadeias (Figura 1). O grau

de polimerização (GP) é indicado pelo número de unidade de glicoses ligadas em cada cadeia polimérica. O GP da celulose não pode ser determinado na forma “in natura” uma vez que seu isolamento envolve certa modificação e degradação das cadeias e provoca disparidade nos valores encontrados. Na literatura é encontrado valores de GP para a celulose na ordem de 1000 até 25000 unidades de glicose. Este polímero não é considerado um termoplástico, ou seja, ele não tem a característica de poder ser fundido e depois novamente solidificado com forma definida, pois o grau de polimerização, as forças intermoleculares e intramoleculares fazem a celulose se decompor antes de chegar ao seu ponto de fusão (Karnitz, O., 2007).

A modificação da celulose por meio de reações com os grupos hidroxilas (OH), presentes na unidade monomérica possibilita a obtenção de polímeros derivados com características similares aos materiais plásticos convencionais (Canevarolo, 2002). A presença de tais hidroxilas confere à celulose uma certa afinidade pela água que possibilita a realização de ligações de hidrogênio que confere estabilidade termodinâmica a estrutura, como mostra a Figura 1 (Regiane, A. M., 2000).

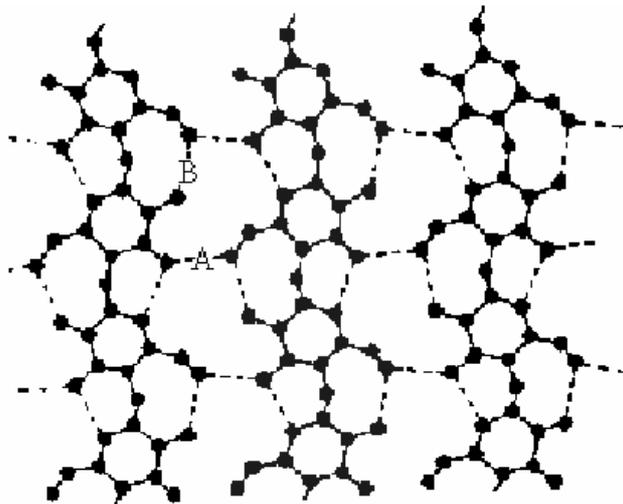


Figura 1 – Estrutura da celulose unida por ligações de hidrogênio (Regiane, A. M., 2000).

Existem duas razões para a produção e utilização em maior escala de derivados de celulose. Uma delas é que a celulose é pouco solúvel nos solventes comuns e se decompõe antes mesmo de atingir o estado fundido. Em segundo as propriedades físicas, como por exemplo, o parâmetro de solubilidade que podem ser modificados através da substituição dos grupos hidroxilas por outros grupos

funcionais (Edgar e colab., 2001). Os ésteres de celulose como propionato de celulose, acetato propionato de celulose, butirato acetato de celulose, entre outros, são bastante utilizados na fabricação de produtos de papel, fibras, filmes e membranas, e por apresentarem características termoplásticas são usados na fabricação de embalagens (Kiran e colab., 1998). Em geral os ésteres de celulose são materiais semi-cristalinos, sendo a porcentagem de cristalinidade dependente do grau e tipo de grupo funcional que substitui os grupos hidroxilas (Edgar e colab., 1998).

O acetato de celulose foi o primeiro sintetizado por P. Schultzenberger em 1865, através do aquecimento da celulose e ácido acético sob pressão obtendo desta forma um produto de massa molecular muito baixa. A sua limitada solubilidade constitui um obstáculo para seu uso em escala industrial. O que foi resolvido, em 1904, quando F. D. Miler e A. Eicheguin sintetizaram simultaneamente um acetato secundário solúvel em acetona, a partir da hidrólise parcial de um triacetato primário. Este éster de celulose é um termoplástico mais importante devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos e membranas (Silva, G. A., 2002).

O acetato propionato de celulose tem sido produzido nos últimos anos para uma grande variedade de aplicações. As propriedades funcionais deste polímero diferem da celulose devido ao grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos acetato e propionato na unidade repetitiva da celulose. Em função da substituição dos grupos hidroxilas o CAP apresenta uma resistência térmica moderada comparada à celulose (Souza, D, 2006).

IV.3 – OS POLIHIDROXIALCANOATOS (PHAS)

Os poli(3-hidroxicanoatos) (PHAs) constitui uma família de poliésteres biodegradáveis que são sintetizados por mais de 75 gêneros de bactérias gram-positivas e gram-negativas (Reddy, C.S.K. e colab., 2003). Esses polímeros são acumulados nas células das bactérias como grânulos discretos, quando esses microorganismos são submetidos à limitada quantidade de nutrientes essenciais (N, P, K, Mg, O ou S) e na presença de fonte de carbono em excesso (Pereira, S.M.F., 2002).

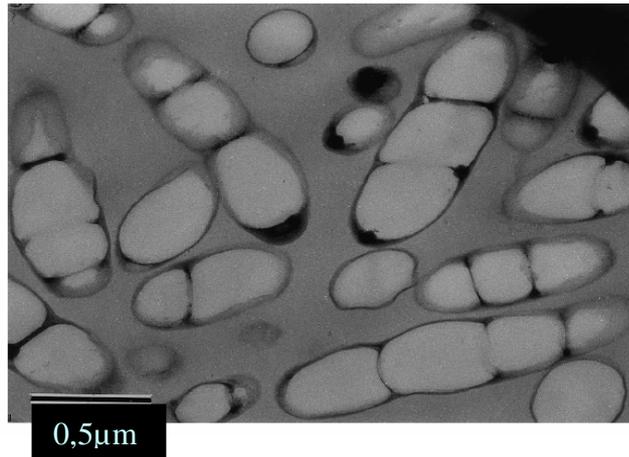
Alguns exemplos de culturas puras usadas industrialmente para produzir PHAs incluem a *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii* e diversas espécies de *Pseudomonas*. Os PHAs podem ser eficientemente produzidos

por microrganismos geneticamente modificados, como por exemplo, a *Echerichia coli* recombinante (Kim e colab. 1994). Os grânulos apresentam diâmetro entre 0,2-0,5 μ m e são usados pelos microrganismos como fonte de carbono e energia (Galego, N. e colab., 2000).

Estima-se que existam mais de 100 unidades monoméricas diferentes que tem sido identificadas como constituinte dos PHAs estocados nos grânulos, conforme mostra a Figura 2 (a). Dentre essas diversas unidades monoméricas podem-se destacar: 3-hidroxiálcanoatos de 3-12 átomos de carbono com uma grande variedade de ramificações, 4-hidroxiálcanoatos de 4-8 átomos de carbono, 5-hidroxipentanoato, 5-hidroxiexanoatos e 6-hidroxidodecanoato, conforme mostra a Figura 2 (b). Entretanto, poucos destes PHAs tem sido produzidos em quantidade suficiente para possibilitar a caracterização de suas propriedades e para desenvolver aplicações potenciais (Lee, S.Y., 1996).

Os PHAs podem ser classificados segundo o número de átomos de carbono dos monômeros que constituem sua cadeia em: Poli(3-hidroxiálcanoatos) de cadeia curta (PHAs_{sc}), que são PHAs que contêm monômeros com 3-5 átomos de carbono; Polihidroxiálcanoatos de cadeia média (PHAs_{mc}), que são PHAs que contêm monômeros com 6-16 átomos de carbono. Enquanto os PHAs de cadeia curta são encontradas em bactérias dos mais diversos gêneros, os PHAs de cadeia média só foram detectados em bactérias do gênero *Pseudomonas* (Sudesh, K. e colab., 2000).

O membro mais estudado do grupo dos PHAs de cadeia lateral longa é o Poli(3-hidroxióctanoato) (PHO) o qual possui 8 átomos de carbono como unidade monomérica. Ele apresenta temperatura de fusão inferior e diferentes propriedades mecânicas quando comparado com os PHAs de cadeia lateral curta, conforme mostra a Tabela 2 (Verhoogt, H. e colab, 1994).



(a)

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_{100-30000}$		
n	radical	polímero
1	R= hidrogênio	Poli (3-hidroxiopropionato)
1	R=metil	Poli (3-hidroxi butirato)
1	R=etil	Poli (3-hidroxi valerato)
1	R=propil	Poli (3-hidroxi hexanoato)
1	R=pentil	Poli (3-hidroxi octanoato)
1	R=nonil	Poli (3-hidroxi dodecanoato)
2	R=hidrogênio	Poli (4-hidroxi propionato)
2	R=metil	Poli (4-hidroxi valerato)
3	R=hidrogênio	Poli (5-hidroxi valerato)
3	R=metil	Poli (5-hidroxi hexanoato)
4	R=hexil	Poli (6-hidroxi dodecanoato)

(b)

Figura 2 – (a) Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de uma fina secção da célula da *R. eutropha* contendo P3(HB) (Sudesh, K., 2005). (b) Estrutura geral dos PHAs e alguns de seus membros representativos (Lee, S.Y., 1996).

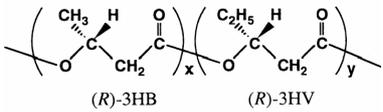
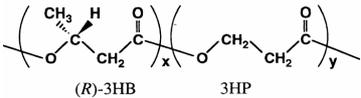
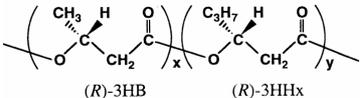
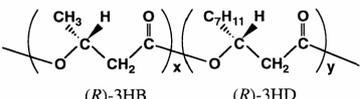
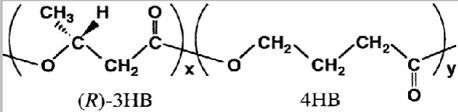
Tabela 2 – Propriedades de vários PHAs comparado com polipropileno (Verhoogt, H. e colab., 1994).

Propriedades	PP	P3HB	P (HB-HV)	PHO
Ponto de fusão cristalina (°C)	176	175	157-102	61
Cristalinidade (%)	70	80	69-39	30
Peso molecular ($\times 10^5$)	2	5	6	5
Temperatura de transição vítrea (°C)	-10	4	2 a -8	-35
Densidade (g.cm^{-3})	0,905	1,25	1,2	1,0
Resistência à tração (MPa)	38	40	36-22	6-10
Elongação (%)	400	6	8-10	300-450

Os PHAs apresentam massa molecular na faixa de 50.000 – 1.000.000Da e suas propriedades tais como Temperatura de Fusão Cristalina (T_m), cristalinidade e resistência a solventes orgânicos variam de acordo com a estrutura química, massa molecular e a composição das unidades monoméricas a quais dependem da fonte de carbono utilizada pelo microrganismo na síntese do polímero (Giormes, A. M., 2001).

A família dos PHAs inclui desde materiais rígidos como o P3(HB), até materiais flexíveis como os PHAs_{mcl}, e pode ainda apresentar matérias viscosos como alguns PHAs_{mcl}, cujas cadeias apresentam grande fração de monômeros instaurados (Silvia e colab. , 2001).

Tabela 3 – Variação da composição do copolímero em função da fonte de carbono utilizada como substrato na síntese do polímero biodegradável (Sudesh, K. e colab., 2000).

Gênero da bactéria	Fonte de carbono	Copolímero randômico
Ralstonia eutropha	Ácido propiônico	
Ralstonia eutropha	Acido pentanóico Acido 3-hidroxi-propionico	
Alcaligenes latus Aeromonas caviae	1,5 pentanodiol óleo de plantas	
Pseudomonas sp Ralstonia eutropha	Açúcar Acido 4-hidroxi-butírico	
Alcaligenes latus Comamonas acidovorans	Butirolactona 1,4 butanodiol 1,6-hexanodiol	

IV.3.1 – BIODEGRADABILIDADE DOS PHAS E SEUS DERIVADOS

Existem várias protocolos que procuram definir plásticos degradáveis, dentre os quais pode-se destacar:

“ISO 472: 1988 – Um plástico agüenta uma mudança significativa na estrutura química sobre condições específicas no ambiente resultando na perda de algumas de suas propriedades que poderiam variar; como medida pelo teste de apropriados métodos padrão para o plástico e aplicação no período de tempo que determinou a sua classificação. A mudança na estrutura química resulta na ação naturalmente efetuada por microrganismos” (Camargo, F. A., 2003).

“A SOCIEDADE JAPONESA DE PLÁSTICOS - Propôs que: polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos que sofrem redução de massa molar durante o processo de degradação, no qual pelo menos uma etapa consiste da metabolização na presença de organismos naturais” (Camargo, F. A., 2003).

Uma das principais propriedades que distingue os PHAs dos plásticos oriundos do petróleo é a sua biodegradabilidade. A biodegradação é dependente de inúmeros fatores dentre os quais pode-se destacar: a atividade biológica do meio ambiente, a área superficial exposta, a umidade, temperatura, pH e peso molecular, para os PHAs em especial, soma-se aos fatores acima citados a composição e a cristalinidade (Reddy, C.S.K., e colab., 2003).

Os PHAs insolúveis em água não podem penetrar na célula da bactéria através da membrana celular, contudo, a bactéria excreta uma enzima de degradação extracelular, degrada o polímero em monômero ou oligômero os quais podem penetrar na célula e os compostos decompostos podem ser utilizados com fonte de nutrientes. A enzima ataca o PHA insolúvel em água e imediatamente é adsorvida em sua superfície, onde a reação acontece ativamente. A biodegradação dos PHAs no solo, na água do mar e no lodo ativado se baseia neste mecanismo e é de fundamental importância para a proteção do meio ambiente (Ha, C.S. e Cho, W.J., 2002).

Williams e colab., estudaram a biodegradação de implantes subcutâneo a base de PHOH. Eles verificaram que após 40 semanas de observações, os pesos moleculares médios de dois implantes foram de 68000 e 65000, bem abaixo do valor apresentado pela amostra controle não implantada que foi de 137000, caracterizando a biodegradação deste polímero. Medidas adicionais foram feitas, comparando o peso molecular da superfície com o peso molecular do interior do implante, sendo que nenhuma diferença significativa foi observada, o que sugere uma baixa e homogênea taxa de quebra homolítica do polímero.

Majid e colab., estudaram a cinética de degradação do P3(HB) em condições aquosa e não aquosa catalisada pelo ácido 4-toluenosulfônico monohidratado (TSA) e pelo imidazol. Eles verificaram que a degradação do P3(HB) em meio não aquoso, independente do catalisador empregado ocorreu baseada num mecanismo de cisão aleatória da cadeia polimérica, sendo que a Equação 1 descreveu satisfatoriamente a perda de massa promovida por essa cisão. Esse comportamento foi avaliado por constantes mediadas do peso molecular do P3(HB) através da técnica de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

$$\frac{1}{Dp} - \frac{1}{Dp_0} = kt \quad \text{(Equação 1).}$$

onde: Dp- representa o grau de polimerização em um instante qualquer;

Dp_0 – representa o grau de polimerização inicial.

O mecanismo de cisão aleatória das cadeias do P3(HB) em meio não aquoso apresentou um comportamento linear para as duas concentrações dos catalisadores empregados no estudo, conforme mostra a Figura 3. Empregando-se o catalisador TSA, verificou-se que a taxa de degradação a uma concentração de 0,5%*m/v* foi de $2,01 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, a qual aumenta para $5,40 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ a uma concentração de 2%*m/v*. Similarmente, a taxa de degradação para 2%*m/v* de imidazol foi de $1,60 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ e com uma menor taxa de degradação de $3,00 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ a uma concentração de 05%*m/v*.

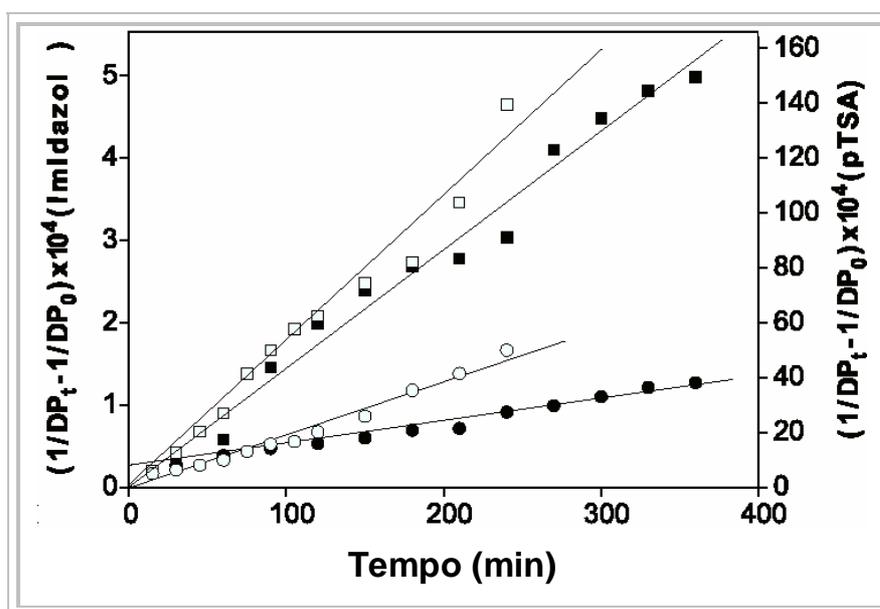


Figura 3 – Relação entre a função $(1/DP_t - 1/DP_0)$ com o tempo de gradação do P3(HB) na presença do ATS (\square 2,0%*p/v*; \circ 0,5%*p/v*) e imidazol (\blacksquare 2,0%*p/v*; \bullet 0,5%*p/v*) respectivamente.

Majid e colab. verificou também que a degradação do P3(HB) em meio aquoso ocorre por um processo de hidrólise superficial e que a taxa de degradação aumentou quando o pH do meio aumentou de 7,5 para 13, conforme mostra a Figura 4.

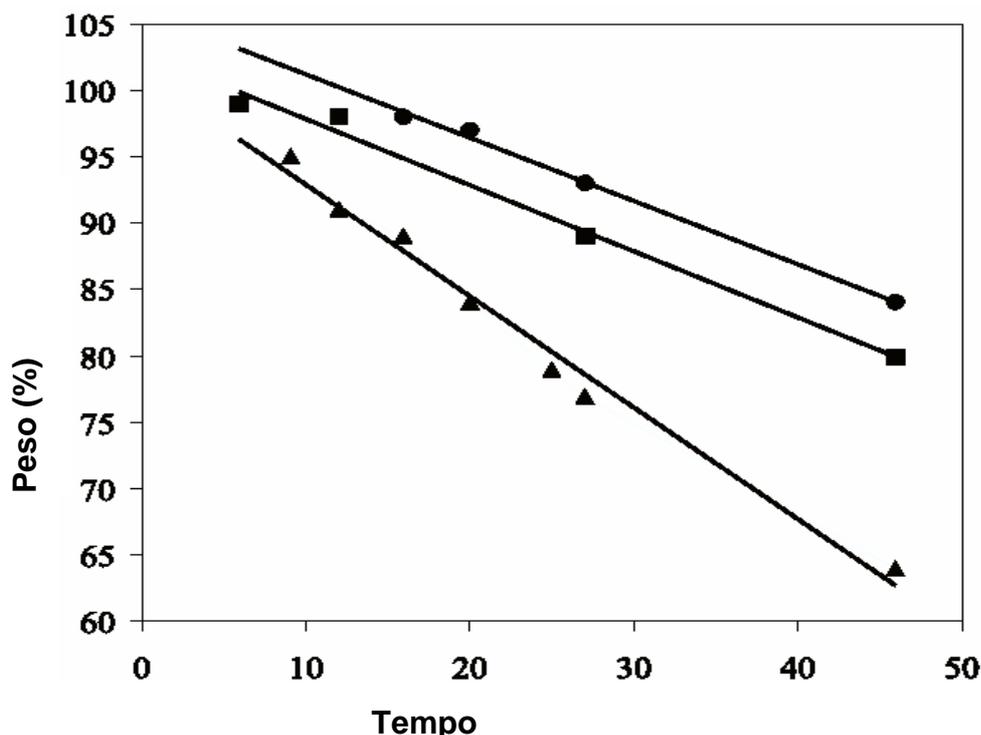


Figura 4 – Perda de peso progressiva dos filmes de P3(HB) em solução tampão a 37°C: (● pH 7,4; ■ pH 10,0; ▲ pH 13,0).

Ikejima, T. e colaboradores estudaram a biodegradabilidade de blendas a base de álcool polivinílico (PVA) e poli (3-hidroxi-butirato) (P3(HB)), em meio ambiente médio, através de teste de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). As blendas foram preparadas por Casting empregando o 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propanol como solvente comum.

Eles verificaram que o perfil de degradação das blendas se mostrou dependente de sua composição. Somado a isso, eles observaram que as blendas ricas em P3(HB) apresentaram maior taxa de degradação e no término do teste quando comparada com o P3(HB) puro. As amostras de P3(HB) puro e das blendas ricas nesse polímero começaram a colapsar entre três a quatro dias de teste, enquanto as blendas ricas em PVA degradaram mais do que o PVA puro, porém estes filmes não colapsaram mesmo após trinta dias de teste. Segundo eles, o aumento da biodegradabilidade de ambos os polímeros em função da formação da mistura, deve-se parcialmente ao decréscimo na cristalinidade do componente de menor concentração na mistura, conforme mostra a Figura 5.

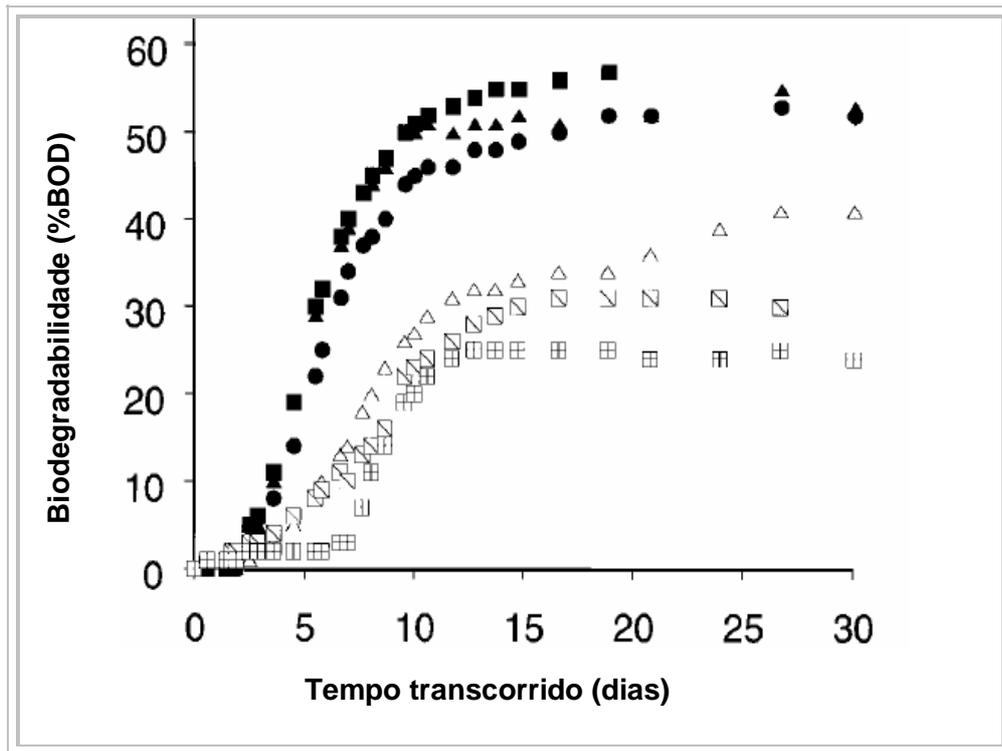


Figura 5- Perfil de biodegradação (BOD) do P3(HB), PVA e blendas de P3(HB)/PVA:

- P3(HB) puro , ■ P3(HB)/PVA (90/10), ▲ P3(HB)/PVA (75/25), Δ P3(HB)/PVA (50/50), ▣ HB/PVA (55/75), □ PVA puro (Ikejima, T, e colab., 1998).

IV. 4 – BLENDDAS POLIMÉRICAS

Blendas por definição são misturas físicas de homopolímero e/ou copolímeros com diferentes estruturas químicas (Verhoogt, H., Ramsay, B. A., Favis, B. D., 1994).

IV.4.1 – TERMODINÂMICA DAS BLENDDAS POLIMÉRICAS

O comportamento e as propriedades de blendas poliméricas podem ser entendidos sob o foco da termodinâmica. Do ponto vista da Termodinâmica tem-se:

$$\Delta G_{mista} = \Delta H_{mista} + T\Delta S_{mista} \quad (\text{Equação 2}).$$

Onde : ΔG_{mista} - variação de energia livre Gibbs de mistura;

ΔH_{mista} - variação da entalpia de mistura;

ΔS_{mista} - variação da entropia de mistura;

T - temperatura

Para que uma mistura polimérica apresente estabilidade termodinâmica é necessário que:

$$\Delta G_{mist} \leq 0 \quad (\text{Equação 3}).$$

Para que a Equação 3 seja satisfeita, há necessidade de que $\Delta H_{mist} \leq 0$, ou caso seja positivo apresente um valor menor que o produto $T\Delta S_{mist}$ (Carvalho, S. M., 1996).

Entretanto, ΔS_{mist} é muito pequeno devido a baixa mobilidade das moléculas em função do alto peso molecular apresentado por tais macromoléculas. Sendo assim, a entropia é inversamente proporcional ao peso molecular dos componentes da mistura (Torres, M. A. P. R., 1994).

Para que a condição ($\Delta H_{mist} \leq 0$), seja atingida, seria necessário que a força de interação fosse mais intensa entre as moléculas diferentes do que entre polímeros iguais, o que raramente ocorre. Os polímeros polares que constituem uma mistura polimérica apresentam grupamentos que se interagem através de forças intermoleculares características que possibilitam que a variação de entalpia de mistura seja negativa, o que raramente ocorre com uma par de polímeros apolares. Este comportamento explica o fato de a maioria das blendas miscíveis serem de polímeros polares (Carvalho, S. M., 1996).

Somado ao exposto acima, a estabilidade deve ser analisada com base na segunda derivada da energia de Gibbs em relação à composição, para um sistema a temperatura e pressão constantes. Segundo a termodinâmica, a existência de uma única fase estável é condicionada pela Equação 4 (Paul, D. R. e Bucknall, C. B., 2000).

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_p^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Equação 4}).$$

Onde: φ_p - corresponde à fração volumétrica do polímero

Caso haja uma instabilidade termodinâmica haverá uma inversão do sinal da desigualdade expressa pela Equação 4, torna-se negativo.

Ocorrendo uma separação de fase dos componentes da mistura, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido segundo a Equação 5:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \dots \quad \text{para todo } i \quad (\text{Equação 5}).$$

Onde μ_i é potencial químico do componente i nas fases α e β , etc.

No equilíbrio, uma mistura de dois polímeros na fase deve existir como uma simples fase, segmentos intimamente misturados dos dois componentes. Esta mistura então é dita ser homogênea do ponto de vista microscópico e considerado miscível do ponto de vista da termodinâmica. Quando uma mistura de polímeros separa-se em duas fases distintas cada uma com os respectivos componentes individuais, esta mistura é dita ser heterogênea do ponto de vista microscópico e é considerada imiscível do ponto de vista da termodinâmica. Para a termodinâmica a maioria dos polímeros são imiscíveis visto que a contribuição entrópica para a energia livre de mistura é negligenciável (Verhoogt, H., Ramsay, B.A., Favis, B.D., 1994).

Um exemplo típico de uma blenda polimérica totalmente miscível é o par poliestireno (PS) e poli(óxido de fenileno) (PPO), em contrapartida, o par poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC) caracteriza-se por ser totalmente imiscível, enquanto a blenda acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e policarbonato (PC) é considerada parcialmente miscível (Torres, M. A.P.R., 1994).

A existência de misturas poliméricas imiscíveis é de fundamental importância para o desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas única, como no caso da modificação ao impacto ocorrido devido a imiscibilidade do elastômero na matriz (Markham, R. L., 1990).

O efeito termodinâmico do uso de copolímeros randômicos com um ou ambos constituintes de uma mistura polimérica tem sido investigado exaustivamente. Os resultados têm mostrado que o copolímero deve formar uma mistura miscível com um dado homopolímero ou com um outro copolímero dentro de determinada composição do copolímero e uma faixa de temperatura, desde que exista uma forte interação intramolecular entre as unidades de co-monômero no copolímero, opondo-se ao fato de que todas as três interações segmentais em tal sistema deve ser desfavorável. Este comportamento dá origem a então chamada janela de miscibilidade, a qual aparece quando o estado da fase é plotado, para uma dada composição da mistura, como função da composição do copolímero e da

temperatura. A explicação qualitativa para este fenômeno é que misturando o copolímero com um homopolímero reduz o número de contatos não ligados desfavoráveis entre os dois tipos de segmentos no copolímero. Este conceito tem sido largamente utilizado para explorar blendas miscíveis de copolímero/homopolímero ou copolímero/copolímero no qual não exista uma interação atrativa. Em uma mistura de fase separada, nominalmente imiscível, na qual um ou ambos constituintes são copolímeros, as interações desfavoráveis entre eles podem ser minimizadas pela adequação da composição do copolímero. Um exemplo disto é a mistura de bisfenol A, policarbonato (PC) e SAN, na qual a miscibilidade termodinâmica não é alcançada, entretanto a alta performance da mistura é atendida para uma composição de copolímero randômica fornecendo o mínimo de interações desfavoráveis. Isto fornece um método geral de compatibilização através da descoberta de uma composição do copolímero apropriada na qual este mínimo ocorre. Dentro deste enfoque a compatibilidade é definida como sendo o estado de agregação no qual a melhoria sinérgica das propriedades geradas através da mistura dos polímeros é aperfeiçoada. Este conceito de compatibilização, sem a ajuda de um terceiro componente compatibilizante tem sido largamente aplicado em blendas poliméricas (Wenjie, C., e colab., 2001).

Compatibilidade é comumente usada para descrever uma mistura completa em nível molecular. Porém, quando temos macromoléculas ou polímeros, as dimensões moleculares são bem maiores e o termo “compatibilidade” deve ser usado com cautela. Por definição muitos sistemas poliméricos heterogêneos podem ser definidos como compatíveis, embora eles mostrem certo grau de separação de fases e transições vítreas bem distintas (T_g), como mostra a Figura 6 (Camargo, F. A., 2003).

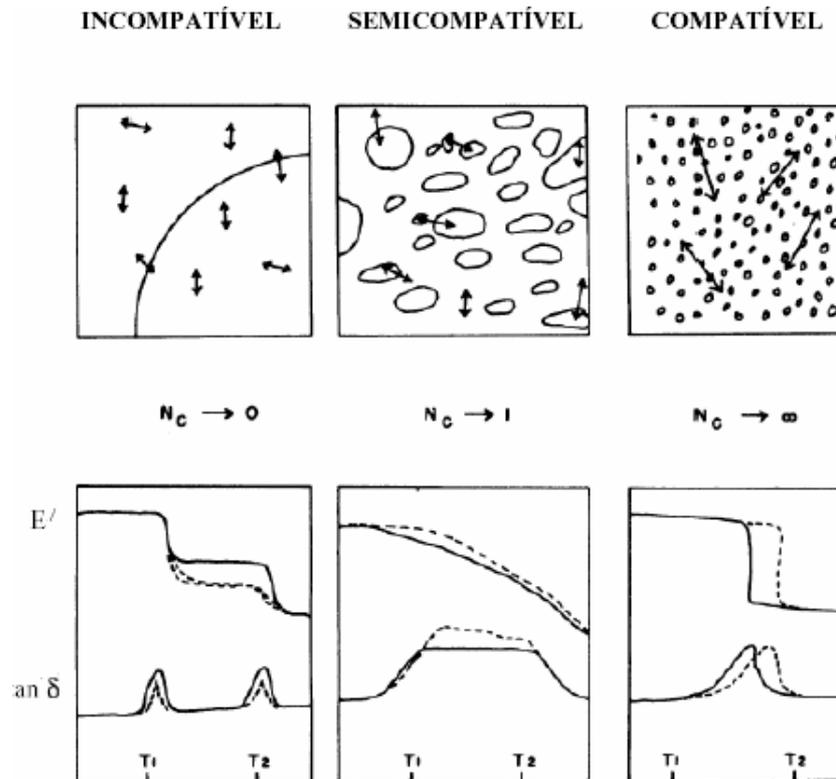


Figura 6 – Comparação do perfil termo-mecânico de blendas em diferentes sistemas (Camargo, F. A., 2003).

IV.4.2 – MÉTODO DE OBTENÇÃO DE BLENDS

As blendas poliméricas são preparadas por duas técnicas amplamente difundidas: Uma delas consiste na mistura dos componentes no estado fundido e a segunda consiste na evaporação do solvente de uma mistura de solução composta de cada polímero em um solvente comum (Godbole, S. e colab., 2003).

IV.4.2.1 – BLENDS EM SOLUÇÃO

O método de obtenção de blendas por evaporação do solvente (“Casting”) pode levar a formação de filmes densos ou porosos.

Quando a solução é espalhada sob uma superfície plana seguida de uma completa evaporação do solvente, haverá a formação de um filme denso e homogêneo, entretanto quando ela é espalhada e posteriormente introduzida em um banho de não solvente para o polímero haverá a formação de filme poroso (Silva, G.

A., 2002). Este método de preparo de filme poroso, denominado Inversão de fase, é amplamente difundido e foi desenvolvido por Loeb-surirajan (Loeb, S.e colab., 1997).

Os filmes produzidos por esse método podem ser classificados em simétricos e assimétricos. Os filmes são denominados simétricos quando apresentam uma uniformidade morfológica ao longo da secção transversal e assimétricos quando a morfologia se altera ao longo de tal secção (Strathmann,H., e colab., 1980).

IV.4.2.2 – BLENDA POR FUSÃO

Este método consiste na mistura dos polímeros através da fusão dos mesmos, sendo que a produção das blendas é feita em extrusoras ou misturadores do tipo Banbury (Silva, G. A. 2002).

Neste tipo de método, evita-se a contaminação e eliminam-se os inconvenientes decorrentes de diluentes, oferecendo certa garantia de que o material não sofrerá modificações na etapa posterior de moldagem.

Entretanto pode ocorrer degradação de um ou ambos os polímeros em função da demanda de calor necessário para manter o sistema com baixa viscosidade e a velocidade de cisalhamento requerida durante a etapa de mistura. Como consequência verifica-se a formação de ligações cruzadas, formação de cadeias em bloco, grafitizadas e reações de cadeia lateral. Devido as suas características essa técnica não é indicada para o preparo de blendas suscetível à degradação térmica.

Um misturador polimérico ideal deve apresentar as seguintes características:

- Uniformidade no campo de cisalhamento e de resistência ao alongamento;
- Fácil controle de temperatura, pressão e tempo de residência;
- Capacidade de homogeneização de líquidos com grandes diferenças de propriedades reológicas;
- Homogeneização eficiente antes do início da degradação;
- Flexibilidade para a mudança nos parâmetros de mistura controladamente.

IV.4.2.3 – MISTURA DE LÁTEX

Este método consiste na mistura de dispersões aquosas de dois polímeros ou mais (Silva, G. A. 2002). No látex os polímeros se apresentam como microesferas

suspensas, entretanto a adição de um agente de suspensão evita possíveis interações entre as microesferas vizinhas. Terminado o processo de mistura o sistema consiste de uma suspensão, ao acaso, de diferentes partículas independentes. A coagulação ocorre ao acaso sendo função apenas da concentração e agente de suspensão, sendo que o material coagulado consiste de uma mistura íntima dos dois polímeros (Torres, M. A. P. R., 1994).

IV.4.2.4 – POLIMERIZAÇÃO “IN SITU”

Este método consiste na polimerização de monômeros na presença soluções ou géis de polímeros. A polimerização “in-situ” de estireno é considerada a mais importante em termos industriais e possibilita a obtenção do poliestireno de alto impacto (HIPS) (Torres, M. A. P. R., 1994).

IV.4.3 – PRINCIPAIS BLENDA POLIMÉRICAS ESTUDADAS

IV.4.3.1 – BLENDA DE P3(HB) COM PROPIONATO DE CELULOSE

Maekawa, M. e colab. estudaram a miscibilidade e as propriedades mecânicas de blendas compostas de P3(HB) e propionato de celulose (CP). As blendas foram preparadas por “casting” empregando clorofórmio como solvente comum e apresentaram 10, 20, 30, 40 e 50% de CP. Eles verificaram que a mistura apresentou uma única T_g a qual era função de sua composição. A T_g da mistura aumentou com o incremento do CP na composição da mistura, embora essa relação tenha sido verificada para todas as composições, ela se mostrou mais intensa para mistura com teor de CP acima de 75%, conforme pode ser observado na Figura 7. A presença do CP promoveu uma depressão da T_m da mistura, o que juntamente com o comportamento da T_g caracteriza o sistema como miscível.

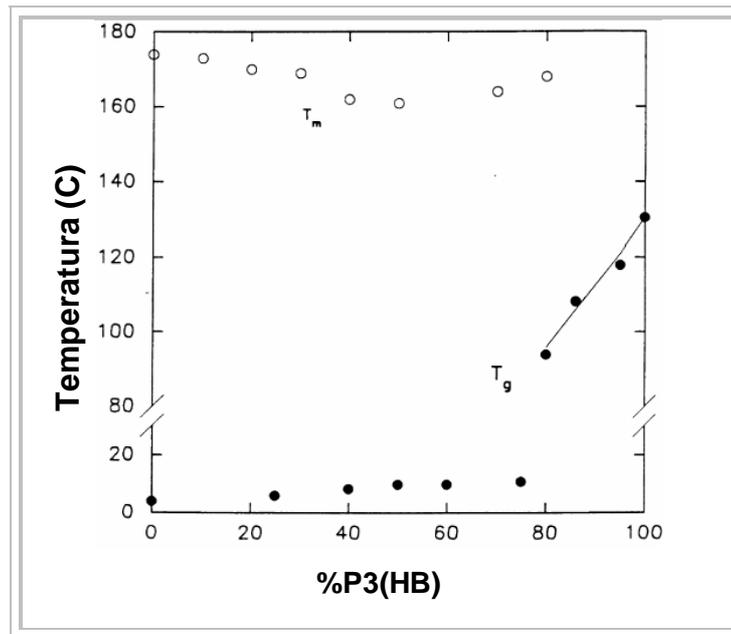


Figura 7 – Comportamento da T_g e da T_m em função da composição a mistura P3(HB)-CP (Maekawa, M. e colab., 1999).

O raio das esferulitas cresceu linearmente com o tempo para todas as composições da mistura analisada e apresentou um comportamento linear em função do tempo e da taxa de crescimento das esferulitas indicando que o CP pode estar sendo incorporado dentro da esferulita de P3(HB) em crescimento. A taxa de crescimento das esferulitas mostrou-se dependente da composição da mistura e da temperatura de cristalização, conforme mostra a Figura 8. O aumento do teor de CP na mistura promoveu um declínio da taxa de crescimento das esferulitas para uma dada temperatura de cristalização, conforme verificado por Pizzoli, M e colab.

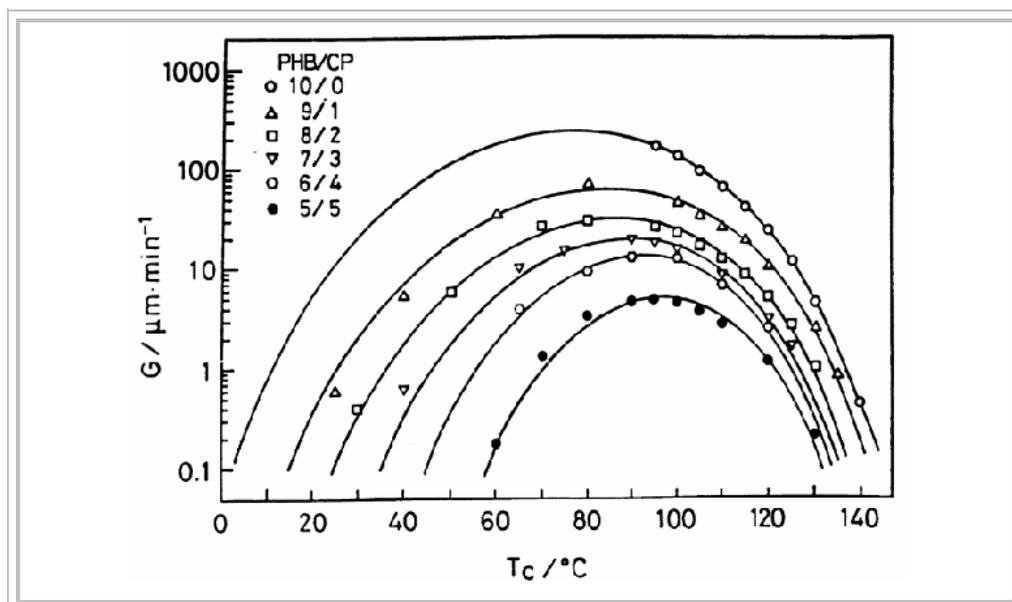


Figura 8 – Comportamento da taxa de crescimento das esferulitas em função da temperatura de cristalização e da composição (Maekawa, M. e colab., 1999).

A adição de CP ao P3(HB) para a formação da mistura promoveu uma supressão da cristalinidade do P3(HB) o que resultou em um aumento da ductibilidade da mistura, quando comparada com os componentes separados, traduzindo-se em uma alongação de 90% para a mistura 50/50 (Maekawa, M. e colab., 1999).

IV.4.3.2 – BLENDA DE P3(HB) COM ACETATO DE CELULOSE BUTIRATO

Pizzoli e colaboradores estudaram a cinética de cristalização e a morfologia de blendas a base de P3(HB) e acetato de celulose propionato (CAB) preparadas pela mistura dos polímeros fundidos a 195°C em equipamento de injeção-moldagem. Foram empregados acetatos de celulose butirato com grau de acetilação de 0,36 e 0,18, os quais foram identificados como CAB1 e CAB2 respectivamente.

O processo de cristalização da mistura foi retardado em relação ao P3(HB) puro numa dada temperatura de cristalização e as blendas apresentaram uma simples T_g, a qual se mostrou fortemente dependente da composição quando o P3(HB) era componente minoritário. Eles verificaram também uma depressão da T_m, e que a fase cristalina obtido pelo resfriamento da mistura fundida era dependente da composição da mistura, caracterizando o sistema como miscível, conforme pode ser observado na Figura 9.

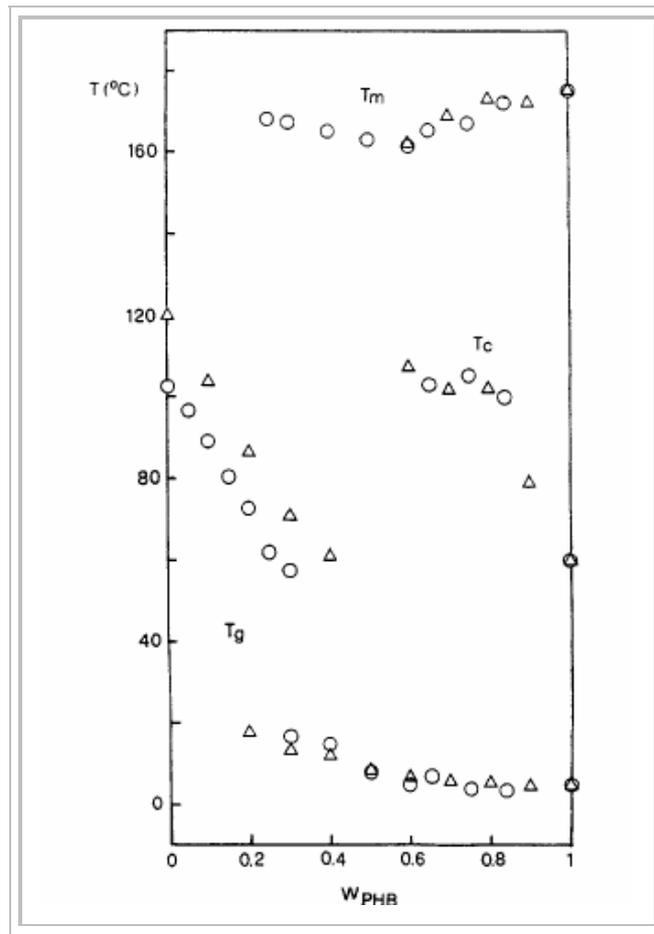


Figura 9 – Comportamento térmico das blendas resfriada do estado fundido em função do teor de P3(HB): (○) P3(HB)/CAB1 e (Δ) P3(HB)/CAB2 (Pizzoli e colab., 1994).

Eles observaram que não houve formação de fase cristalina, para as blendas P3(HB)/CAB2 com menos de 60% de P3(HB), embora tenha ocorrido para as blendas P3(HB)/CAB1 sob as mesmas condições. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o CAB1 apresenta maior grau de acetilação e o P3(HB) atuar como plastificante favorecendo a cristalização do CAB1. Conforme salientado por Scandola e colab., 1992 esse comportamento é característico dos sistemas binários constituídos no qual ambos os componentes são passíveis de sofrer cristalização.

Eles verificaram que as blendas apresentaram um crescimento linear do raio das esferulitas em função do tempo para todas as composições estudadas a uma dada temperatura de cristalização. Segundo Pizzoli e colab., a taxa de crescimento das esferulitas a uma dada temperatura, é regida pela composição da fase fundida e no estado estacionário, este crescimento é função da constância da composição da

fase fundida. A Figura 10 mostra que a taxa de crescimento das esferulitas decresce progressivamente com aumento do teor de CAB na mistura em ambos sistemas.

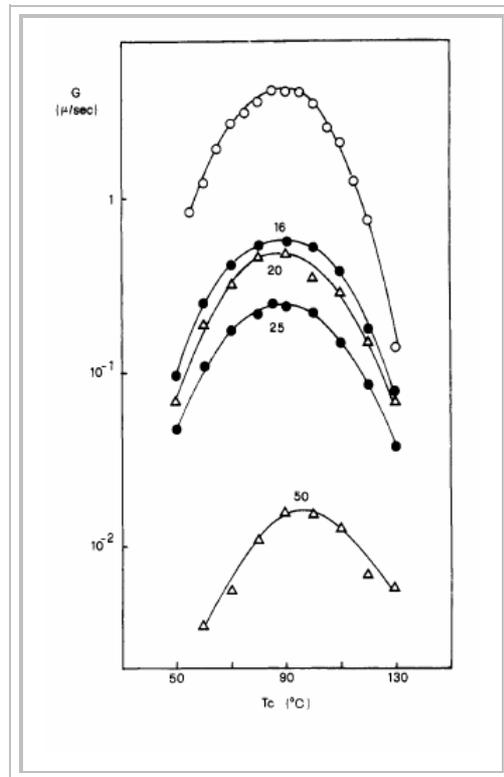


Figura 10 – Comportamento da taxa de crescimento de G em função de cristalização (Tc) (Pizzoli e colab., 1994).

IV.4.3.3 – BLENDA DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-3-HIDROXIVALERATO) (P3(HB-HV)) COM BUTIRATO ACETATO DE CELULOSE (CAB)

Buchanan, C. M. e colab., estudaram a miscibilidade, as propriedades térmicas e as propriedades mecânicas de blendas a base de CAB e P3(HB-HV) com composição na faixa de 20-80% de P3(HB-HV), as quais foram preparadas em misturadores mecânicos do tipo reômetro. Eles propuseram que as blendas contendo 20-50% P3(HB-HV) são miscíveis. Elas apresentaram dois processos de relaxação, sendo um deles na faixa de 45°C e um outro a temperaturas superiores. A segunda transição corresponde à temperatura de transição vítrea da blenda, a qual decresce linearmente em função da composição e a primeira transição diz respeito ao copolímero, sendo que esta última permanece praticamente constante. Esse fenômeno observado para tais blendas foi atribuído à diferença de mobilidade apresentada pelos componentes da blenda. Eles verificaram que estas blendas

apresentam um decréscimo linear do módulo de elasticidade e a resistência à tração e que a resistência ao rasgo permaneceu praticamente inalterado, enquanto a alongação aumentou cerca de 106%.

As blendas que apresentaram 60-80% de P3(HB-HV) são opacas, parcialmente miscíveis, nas quais a morfologia é regida pela cristalização do copolímero. Para as blendas amorfas, a espectrometria no infravermelho não revelou interações específicas entre os componentes. Eles verificaram também que as blendas com 70 e 80% de P3(HB-HV) apresentaram resistência à tração e alongação superior ao do P3(HB-HV) puro. A análise térmica dinâmico-mecânica revelou duas temperaturas de transição vítrea, um valor superior próximo ao calculado considerando um sistema miscível e outro valor inferior relacionado ao copolímero. Eles verificaram que estas blendas apresentaram um aumento na resistência a tração com aumento do copolímero enquanto a alongação diminuiu significativamente.

IV.4.3.4 – BLENAS DE POLI(TETRAMETILENO GLUTARATO) (PTG) COM PROPIONATO E ACETATO DE CELULOSE (CAP)

Buchanan, C. M. e colab., estudaram a miscibilidade, as propriedades térmicas e mecânicas de blendas a base de Poli(tetrametileno glutarato) (PTG) e propionato e acetato de celulose (CAP) preparadas em misturador mecânico do tipo reômetro cuja composição apresentou 50-90% de CAP.

Eles verificaram que as blendas estudadas são miscíveis, transparentes e quando resfriadas rapidamente a partir da fusão se mostraram amorfas. A temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas decresceu linearmente com a diminuição da proporção de CAP evidenciando a miscibilidade das blendas.

Eles relataram neste artigo que a blenda, resfriada a partir da fusão, com 90% de CAP é amorfa e que blendas, submetidas ao mesmo tratamento, contendo de 60-85%CAP apresentaram um pequeno, porém extenso, pico de cristalização seguido de uma fusão cristalina. A temperatura de fusão cristalina (T_m) decresce com a redução da proporção de CAP na blenda. Segundo Buchanan e colab., essa depressão da T_m é característica de blendas constituídas de polímeros semicristalino e amorfo.

A análise do módulo de armazenamento para as blendas mostrou que o sistema apresentou uma simples relaxação, confirmando a miscibilidade das

blendas, previamente determinada por DSC. Somado a isso, a blenda com 55% CAP apresentou baixo módulo de armazenamento, indicando uma significativa cristalização para tal blenda. Esse comportamento é esperado, uma vez que as blendas resfriadas a partir da fusão apresentaram um considerável intervalo entre a T_g e a temperatura de cristalização (T_c). Entretanto esse fenômeno não ocorreu para as blendas na faixa de 60-70%CAP devido ao menor intervalo entre T_g e T_c , ocorrendo apenas um encruamento das mesmas.

Os dados de cromatografia por exclusão de tamanho não mostraram perda de massa considerável, da mesma forma que os dados de espectrometria no infravermelho não mostraram evidências de transesterificação.

IV.4.3.5 – BLENDA DE POLIETILENO GLUTARATO (PEG), POLITRIMETILENO GLUTARATO (PTRIG), POLITETRAMETILENO GLUTARATO (PTG), POLIDIETILENO GLUTARATO (PDEG), POLIPENTAMETILENO GLUTARATO (PPG), POLIHEXAMETILENO GLUTARATO (PHG) E POLIOCTAMETILENO GLUTARATO (POG) COM ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE (CAP).

Buchanan e colaboradores estudaram a miscibilidade, as propriedades térmicas e mecânicas de blendas a base de CAP e Polietileno glutarato (PEG), Politrimetileno glutarato (PTRIG), Politetrametileno glutarato (PTG), Polidietileno glutarato (PDEG), Polipentametileno glutarato (PPG), Polihexametileno glutarato (PHG) e Polioctametileno glutarato (POG), obtidas a uma temperatura de 230°C. Esses poliésteres foram preparados pela condensação do dimetil glutarato com o diol apropriado, empregando o $Ti(OPr)_4$ como catalisador.

As blendas foram preparadas pela combinação de cada um dos poliésteres com CAP de modo que a mistura resultante apresentasse 20 e 40% de poliéster.

Eles verificaram que as blendas preparadas foram transparentes, estáveis, amorfas e que apresentaram uma temperatura de transição vítrea simples a qual era função da composição, exceto as blendas de CAP e POG, conforme mostra a Tabela 4. Somado a isso, verificou-se que o aumento do conteúdo de poliéster na blenda promoveu um declínio da temperatura de transição vítrea, evidenciando a ação plastificante dos poliésteres no CAP ($T_g=136^\circ C$), conforme mostra a Tabela abaixo.

Tabela 4 – Propriedades térmica e mecânica das blendas (Buchanan e colab., 1993).

Blenda	Tg (tan δ max) (°C)	tan δ
20%PEG	121	0,80
20%PTriG	124	0,81
20%PTG	134	0,84
20%PPG	121	0,81
20%PDEG	123	0,63
20%PHG	127	0,79
20%POG	126,2	-
40% PEG	82	0,77
40% PTriG	78	0,92
40% PTG	82	0,96
40% PPG	72	0,69
40% PDEG	71	0,61
40% PHG	71	0,76
40% POG	90,155	-

Segundo Buchanan e colaboradores uma análise da intensidade e da largura a meia altura do pico máximo da curva de Tan δ fornece informações com relação ao grau de miscibilidade da blenda. Analisando os resultados de DMTA, eles verificaram que PTG apresenta maior grau de miscibilidade com o CAP, apresentando uma menor razão Δ tan/tan δ , enquanto PPG e PDEG apresenta menor grau de miscibilidade com o CAP, apresentando uma menor razão Δ tan/tan δ , conforme mostra a Figura 11.

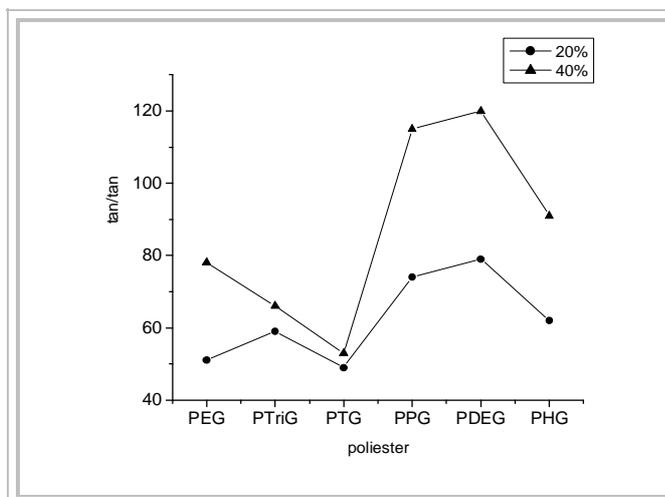


Figura 11 – Variação da miscibilidade relativa das blendas de CAP e diversos poliésteres (Buchanan e colab., 1993).

IV.4.3.6 – BLENDDAS DE P3(HB) COM ETIL CELULOSE (EC)

Zhang, L. e colaboradores estudaram a miscibilidade, o comportamento térmico e a estrutura morfológica de blendas de P3(HB) e Etilcelulose (EC) preparadas pela técnica de “casting”, empregando clorofórmio como solvente comum. As blendas posteriormente sofreram tratamento térmico a 70°C durante 10 dias.

As amostras de polímeros foram submetidas a cinco corridas:

- 1- As amostras foram submetidas a um aquecimento de -60°C a 200°C a uma taxa de 20°C/min;
- 2- Após 1 minuto, as amostras foram submetidas a um resfriamento a -60°C a taxa de 100°C/min;
- 3- As amostras foram submetidas a um aquecimento de -60°C a 200°C a uma taxa de 20°C/min;
- 4- Após 1 minuto, as amostras foram submetidas a um resfriamento a -60°C a taxa de 20°C/min;
- 5- As amostras foram reaquecidas a 200°C.

Eles verificaram que as blendas de composição 40, 60 e 80% de EC apresentaram uma única temperatura de transição vítrea (T_g), durante a primeira corrida, caracterizando o sistema como miscível. As blendas de composição 40, 60 e 80% de EC apresentaram as mesmas transições, porém as T_g s sofreram um leve deslocamento de posição, em função do tratamento térmico (70°C durante 10 dias), conforme pode ser observado na Tabela 5.

Eles observaram que o aumento da concentração de EC na mistura promoveu um esperado deslocamento da T_g para valores mais elevados, uma vez que o EC apresenta uma baixa cristalinidade comparada com o P3(HB). Somado a isso, verificou-se um aumento do calor específico em função do aumento da proporção de EC na mistura, conforme pode ser observado na Tabela 5, para as amostras submetidas a 70°C durante 10 dias.

Tabela 5 – Temperatura de transição vítrea (T_g), calor específico (ΔC_p) do P3(HB), do EC e suas blendas (Zhang, L. e colab., 1997).

P3(HB)/EC	T_g^a (°C)	ΔC_p^a (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	T_g^b (°C)	ΔC_p^b (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	Cr ^c (%)
100/0	5,3	0,787	-	-	53,6
80/20	5,3	0,437	44,6	0,82	55,0
60/40	4,0	0,307	40,7	1,12	55,4
40/60	5,6	0,230	50,0	1,30	48,4
20/80	4,9	0,073	56,1	1,53	26,9
0/100	-	-	70,4	2,30	0

^a – obtidas das amostras submetidas ao “quench”; ^b – obtidas das amostras recozidas

O P3(HB) e as suas blendas com EC apresentaram uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 5°C, depois de submetidas ao “quench”. Porém houve um declínio da entalpia com o aumento da proporção de EC na mistura, conforme mostra a Tabela 5.

A influência da taxa de resfriamento na temperatura de cristalização (T_c), na temperatura de transição vítrea (T_g) e na entalpia de cristalização (ΔH_c) do P3(HB) e das blendas foi monitorada com base nos dados de análise térmica. Eles verificaram, conforme o esperado, que a diminuição da taxa de resfriamento de 100°C/min para 20°C/min, promoveu um aumento da temperatura e da entalpia de cristalização, e conseqüentemente houve uma diminuição da T_g . As amostras de EC não apresentaram T_g , mesmo depois de terem sido resfriadas a partir da fusão a diferentes taxa de resfriamento, indicando que um cristal líquido deve existir abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g).

IV.4.3.7 – BLENDA DE P3(HB) COM QUITOSINA E QUITOSANA

Kejima e colaboradores, estudaram as propriedades térmicas e o comportamento de cristalização de blendas de P3(HB) com quitosina e quitosana preparadas por casting empregando como solvente o 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol. Quitosina é um polissacarídeo que existe em considerável quantidade no exoesqueleto de artrópodes e fungos, sendo que quando este apresenta um alto

grau de acetilação é chamado Quitosana (Ikejima, T. e Inoue, Y., 2000). Eles verificaram que a cristalização do P3(HB) nestas blendas foi suprimida quando a quantidade destes polissacarídeos era aumentada, entretanto o Quitosana apresentou maior capacidade de supressão da cristalização do P3(HB) quando comparado com o Quitosina, conforme mostrado na Figura 12.

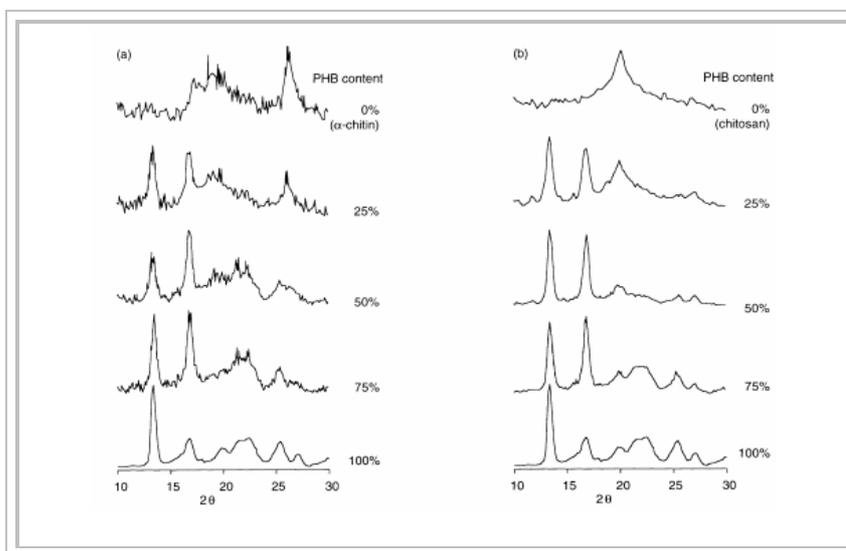


Figura 12 – Difratoograma de raio-x dos filmes de P3(HB), Quitosina, Quitosana e suas blendas (a) blendas de P3(HB)/Quitosina e (b) blendas de P3(HB)/Quitosana (Ikejima, T. e Inoue, Y., 2000).

Segundo Ikejima e Inoue os prováveis fatores que promovem a supressão da Temperatura de fusão cristalina (T_m) do P3(HB) na mistura é a diminuição da espessura lamelar dos cristais de P3(HB) e a existência de interações intermoleculares entre P3(HB) e as rígidas moléculas de Quitosina e Quitosana. O que resultou em uma menor flexibilidade da molécula do P3(HB) na mistura e conseqüentemente diminuição da T_m da mistura quando comparada com o P3(HB) puro.

IV.4.3.8 – BLENAS DE P3(HB) COM AMIDO E AMIDO MODIFICADO

Godbole e colaboradores estudaram as propriedades térmica e mecânica de blendas a base de P3(HB), amido adicionado água e glicerol na proporção 50:15: 35 (p/v/v). A pasta obtida pela agitação dos dois componentes com amido durante 15 a 30 minutos, foi submetido a um tratamento térmico em água a 100°C durante 15 minutos dando origem ao chamado amido tratado.

As blendas foram preparadas por casting empregando clorofórmio como solvente comum. O estudo das propriedades térmicas e mecânicas foram feitos de forma comparativa entre o P3(HB), as blendas P3(HB)/amido com e sem o tratamento térmico e outros termoplásticos de origem petroquímica.

Eles observaram que a estabilidade térmica das blendas ficou na faixa de 203 a 223°C, porém a mistura preparada com amido tratado na proporção 70:30 (P3(HB)/amido tratado) apresentou propriedades térmicas e mecânicas que se diferenciam das demais blendas conforme mostrado na Tabela 6. Todas as blendas apresentaram uma simples temperatura de transição vítrea e todos estes valores estavam acima da temperatura ambiente caracterizando-as como uma mistura homogênea e estável (Godbole, S. e colab., 2003).

Tabela 6 – Comparação das propriedades físicas de P3(HB), P3(HB)/amido e outros termoplásticos (adaptada de Godbole e colab., 2003).

composição	TS (MPa)	Tm (°C)	Tg (°C)	ET (°C)	MY	E (%)
P3(HB)	18,29	168,0	63,1	223,0	1708	3,32
P3(HB)/Amido	32,0	167,0	71,3	260,0	3340	11,70
PP	38,0	176,0	10,0	-	1,7	-
PET	70,0	267,0	69,0	-	2900	-
HDPE	35,4	-	-	-	1004	759 ± 65
Nylon-6,6	83	265,0	50,0	-	2800	

Onde: TS- resistência a tração; Tm- Temperatura de fusão cristalina, Tg- Temperatura de transição vítrea; ET- estabilidade térmica; MY- Módulo de Young; E- alongação; PP-Polipropileno; PET- Polietileno tereftalato, HDPE- Polietileno de alta densidade; P3(HB)/amido- mistura de P3(HB) com amido na proporção 70/30.

IV.4.3.9 – BLENDA DE P3(HB) COM POLI(3-HIDROXIOCTANOATO) (PHO)

Alain Dufresne e Marc Vincendom estudaram a morfologia e o comportamento mecânico de blendas a base de Poli(3-hidroxi-butirato) e Poli(3-hidroxi-octanoato) (PHO). As blendas foram preparadas pela dissolução de ambos os polímeros em clorofórmio a 70°C seguida pelo Casting da mistura das soluções. As blendas preparadas apresentaram 0, 10, 20, 35, 50, 65, 80, 90 e 100% de P3(HB).

Uma análise dos resultados de análise térmica revelou que as blendas apresentaram duas distintas Tg para as diversas composições da blenda, sugerindo que o sistema seja imiscível. Porém, não foi possível observar a Tg da fase do P3(HB) nos filmes que não sofreram tratamento térmico, devido à alta cristalinidade do P3(HB) em comparação com o PHO, conforme mostra a Figura 13(a). Entretanto, pode-se observar uma fraca depressão da Tg da fase do PHO das blendas, ricas em P3(HB), tratadas termicamente. Segundo Alain Dufresne e Marc Vincendom isso pode ser atribuído a um aumento da mobilidade molecular da cadeia de PHO na presença da fase amorfa do P3(HB) tratado termicamente.

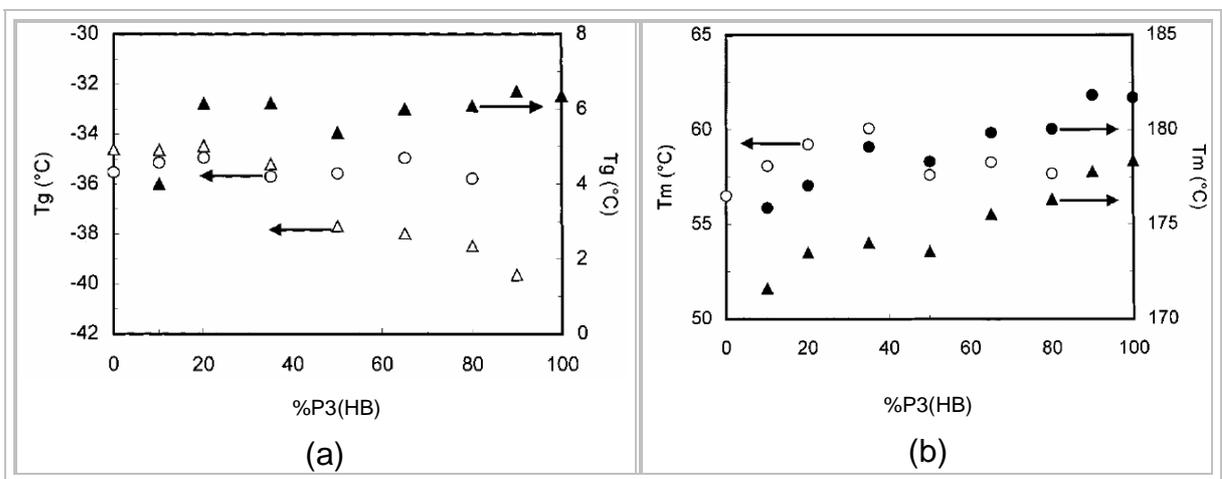


Figura 13 – Comportamento da Tg da blenda (P3(HB)/PHO) (A) e da Tm da blenda (B) em função do teor de P3(HB) (Alain Dufresne e Marc Vincendon, 2000).

Analisando a morfologia da superfície de fratura das blendas em comparação com a dos polímeros puros, eles verificaram que o aumento do teor de P3(HB) na blenda promoveu um aumento da rugosidade da superfície de fratura. Este fenômeno indica que há uma separação de fase quando os polímeros são misturados para a formação da blenda, uma vez que o P3(HB) puro apresenta uma superfície de fratura rugosa, enquanto o PHO apresenta uma superfície de fratura lisa, devido à diferença de cristalinidade. Este comportamento é mostrado nas micrografias da Figura 14, em que pode ser observado claramente a formação de domínios de PHO e P3(HB), o que pode ser atribuído à separação de fases na blenda.

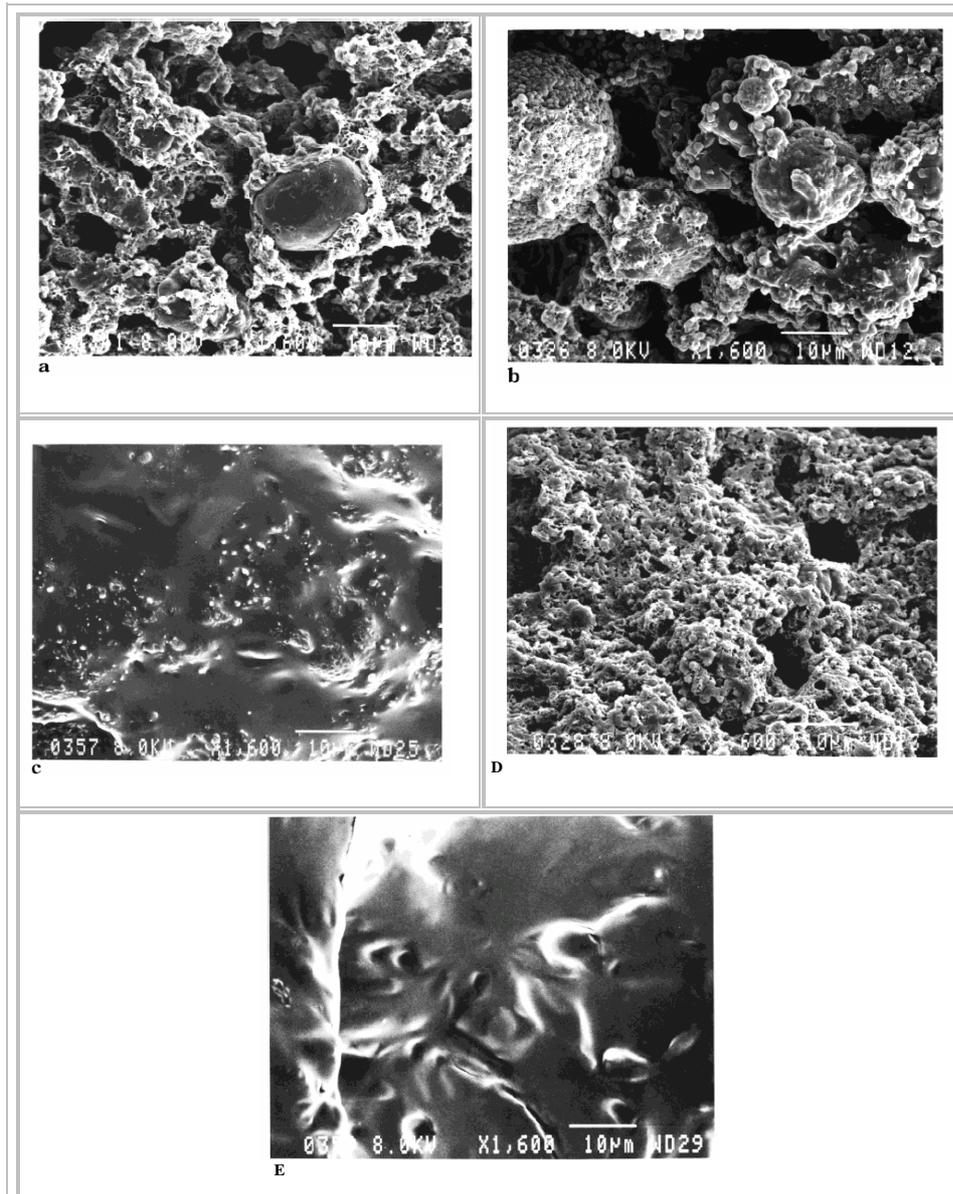


Figura 14 – Micrografias da superfície de fratura: blenda 80/20 (a), 50/50 (b), 20/80 (c), P3(HB) puro (d) e do PHO puro (E) (Alain Dufresne e Marc Vincendon, 2000).

IV.4.3.10 – BLENDS DE P3(HB) COM POLIVINILBUTIRAL (PVB)

Chen W. e colaboradores estudaram a miscibilidade e a morfologia de blends a base de poli(3-hidroxi-butirato) (P3HB) e polivinilbutiral (PVB) preparadas em um misturador a 190°C durante 4 minutos. O PVB foi sintetizado a partir do polivinilacetato (PVA), o qual apresentou 1% em peso de resíduo de vinil acetato (VA), o que influenciou nas propriedades térmicas das blends obtidas. As blends preparadas apresentaram um teor de vinil acetato (VA) que variou entre 16,5-55% em peso, embora a proporção de P3(HB)/PVB foi de 50/50% em peso. As blends

mostrou dupla Tg caracterizando que a blenda P3(HB)/PVB apresentou separação de fase na porção amorfa das blendas conforme mostra a Figura 15. Somado a isso, a Tg da fase rica em P3(HB) e da fase rica em PVB se mostrou dependente do teor de VA do PVB empregado na formulação das blendas, conforme mostra a Figura 15. A Tg do PVB apresenta uma relação linear com o teor de VA no qual um aumento do teor de VA é acompanhado com um aumento da Tg embora esse comportamento não tenha sido reproduzido na fase rica em PVB da blenda, a qual apresentou um desvio negativo deste comportamento exceto para as blendas com um teor de VA entre 16-22%p/p. A fase rica em P3(HB) da blenda apresentou um ligeiro desvio positivo da Tg em comparação à Tg do P3(HB), para as blendas preparadas com um teor de VA entre 25-36%.

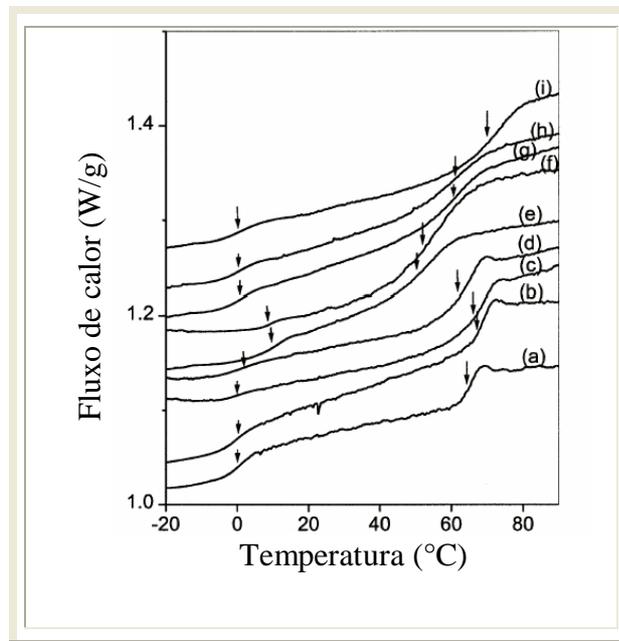


Figura15 – Termograma das blendas P3(HB)/PVB (50%/50%) com diferentes teores em peso de vinil acetato: (a) 16,5%VA, (b) 18,2%VA, (c) 21,6%VA, (d) 24,8%VA, (e) 30,9%VA, (f) 32,9%VA, (g) 36,4%VA, (h) 45,6%VA, (i) 55%VA. (Chen W. e colab. 2001).

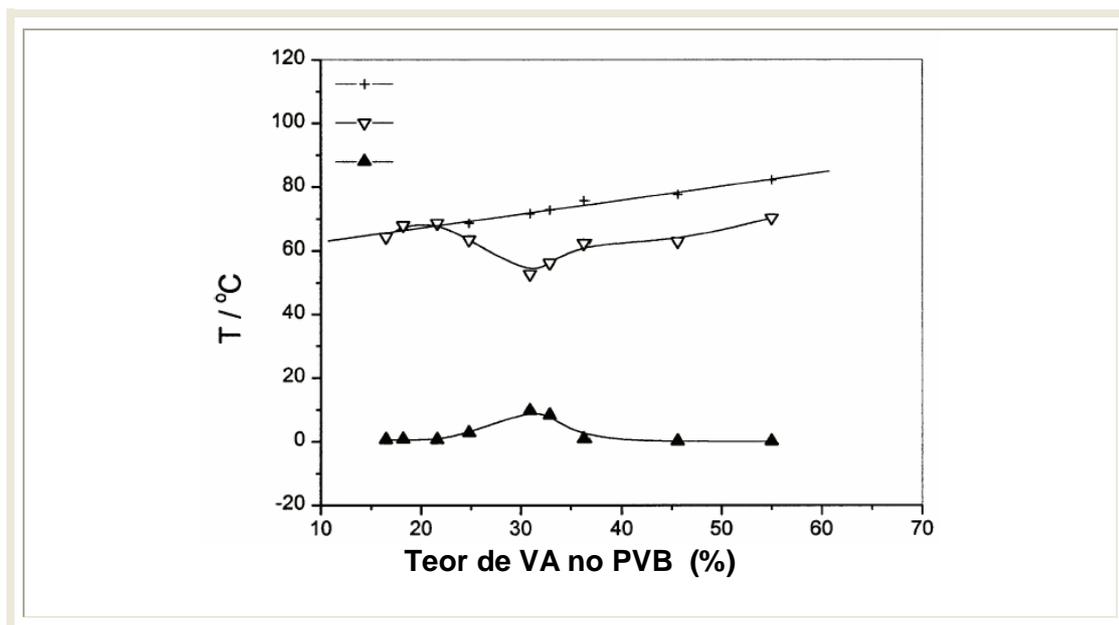


Figura 16 – Comportamento da Tg das blendas em função do teor de VA (Chen W. e colab. 2001).

IV.4.3.11 – BLENDA DE P3(HB) COM POLIVINILACETATO (PVAc).

Hay, J. N. e Sharma, L., estudaram a cristalização de blendas de poli(3-hidroxibutirato) e polivinilacetato (PVAc) preparadas por misturador de rolos entre 180 e 190°C. Os filmes obtidos foram submetidos a uma pressão de 10 toneladas sendo comprimidos a 2 mm de espessura. As placas obtidas foram imediatamente resfriadas em água gelada e estocadas a -5°C. As blendas estudadas apresentaram 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100% de PVAc.

Eles verificaram que as blendas apresentaram temperatura de transição vítrea simples, a qual variava em função da composição das mesmas, caracterizando-as como miscíveis, conforme mostra a Tabela 7. Este comportamento reflete as interações específicas estabelecidas entre os dois polímeros, as quais foram confirmadas mediante o valor negativo do parâmetro de interação b da Equação de Gordon-Taylor ($b = -1,00 \pm 0,10$). Os resultados de miscibilidade observados por Hay, J. N. e Sharma, L. estão em conformidade com os resultados verificados por Greco e Martuscelli para estas blendas.

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea das blendas de P3(HB)/PVAc (Hay, J. N. e Sharma, L., 2000).

% PVAc	Tg observada (°C)
100	40± 1,0
90	27± 1,0
80	20±1,0
70	19± 1,0
60	14± 1,0
50	12± 1,0
40	7± 1,0
30	6±1,0
20	2± 1,0
10	1± 1,0
0	1±1,0

Segundo Greco e Martuscelli a simples Tg somada a drástica depressão da temperatura de fusão, indica que os polímeros são miscíveis. Quando a mistura fundida é cristalizada isotermicamente, as esferulitas de P3(HB) são formadas em equilíbrio com uma fase amorfa contendo ambos os polímeros e nenhuma evidência de separação de fase foi verificada na fase amorfa.

A presença de PvAc promoveu uma depressão na taxa de crescimento das esferulitas (G) do P3(HB) e esse comportamento é dependente da temperatura de cristalização e da composição, conforme mostra a Figura 17. Eles verificaram que a taxa de crescimento das esferulita, para uma dada temperatura de cristalização, decresceu com o aumento da percentagem de PvAc na blenda (Greco e Martuscelli, 1989).

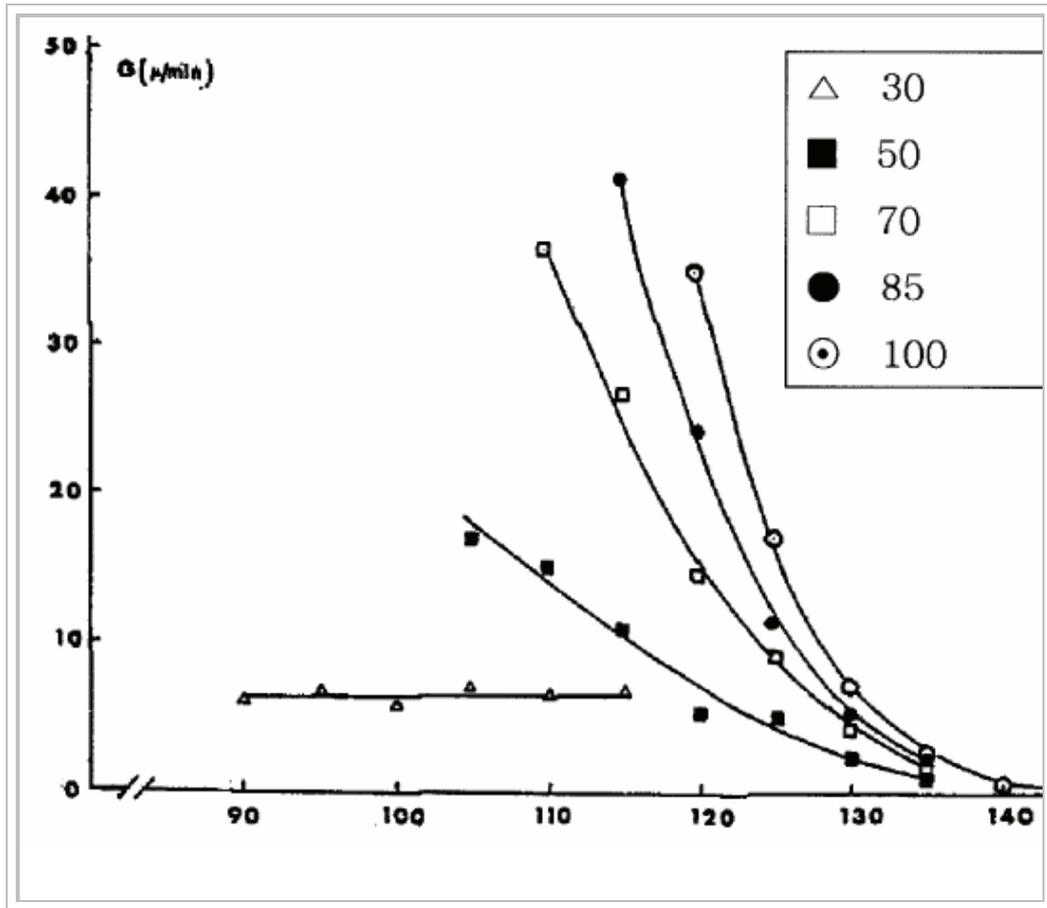


Figura 17 – Comportamento da taxa de crescimento radial das esferulitas contra temperatura de cristalização em função da composição da blenda P(3HB)/PVAc (Greco e Martuscelli, 1989).

IV.4.3.12 – BLENDA DE P3(HB) COM POLIMETILMETACRILATO ATÁTICO (APMMA)

Cimmino e colaboradores estudaram a relação entre morfologia, miscibilidade e cristalização de blendas a base de P3(HB) e polimetilmetacrilato atático (a PMMA) em função da composição e do tratamento térmico submetido. As blendas foram preparadas pelo método Casting, empregando clorofórmio como solvente comum nas seguintes composições 100/0, 90/10, 80/20, 60/40 (P3(HB)/aPMMA).

Eles verificaram que as blendas não apresentam evidências de segregação do PMMA na matriz de P3(HB) quando fundidos a 200°C, indicando que os polímeros são miscíveis nesta temperatura. Segundo Siliciano e colab., as blendas apresentaram uma única T_g, a qual cresceu com aumento da proporção de aPMMA na blenda de acordo com o esperado.

Cimmino verificou que houve uma completa mudança na morfologia das blendas fundidas quando resfriadas à temperatura abaixo de 170°C, embora antes da cristalização do P3(HB), tenha sido possível observar pequenos domínios esferulíticos homogeneamente distribuídos em todas as amostras. Esses resultados evidenciam que provavelmente durante tal resfriamento, o sistema se separa nos dois componentes puros, e que esta separação de fase precede o fenômeno da cristalização. No fim da cristalização o sistema constituiu-se de três fases: uma fase composta de P3(HB) cristalino, uma fase amorfa de P3(HB) (localizada nas lamelas dos cristais de P3(HB) e uma fase composta de aPMMA, presente na região intraesferulítica dos cristais de P3(HB).

Eles verificaram que o P3(HB) cristaliza em esferulitas cuja morfologia caracteriza-se pela presença de anéis concêntricos. O formato e a dimensões das esferulitas depende da temperatura e da composição assim como do estado físico do domínio de aPMMA, sendo que o aPMMA no estado vítreo atua como agente de nucleação, enquanto que o estado borrachoso não influencia o processo de nucleação.

O aumento da concentração de aPMMA na blenda, causa uma redução da taxa de nucleação e da cristalização de um modo geral, a uma dada temperatura de cristalização. Este decréscimo é devido ao aumento da energia cinética das macromoléculas fundidas, causada pela presença do aPMMA. Comportamento semelhante foi observado por Lotti, N. e colaboradores.

IV.4.4 – MEMBRANAS E A TÉCNICA DA INVERSÃO DE FASE NO PREPARO DE MEMBRANAS

Devido ao desenvolvimento biotecnológico, há um aumento na demanda de separação de proteínas, drogas biológicas, etc. As técnicas convencionais de separação como precipitação por solventes, cristalização ou extração por solvente que levam a desnaturação dos produtos biológicos. Outras técnicas como cromatografia e ultracentrifugação são caras e demoradas. Em função do exposto acima, os processos de separação com membranas tem grandes vantagens para a separação em larga escala e fácil operação. (Silvakumar, M. e colab., 1999).

Atualmente, tem aumentado a demanda por materiais poliméricos mais versáteis e altamente toleráveis a agentes físicos, químicos e biológicos, o que

requer um contínuo desenvolvimento de novos materiais para membranas. Uma das formas de se desenvolver novos materiais poliméricos consiste em preparar misturas físicas destes. Daí a necessidade de estudar membranas com misturas e polímeros.

IV.4.4.1 – MEMBRANAS

Uma definição de membranas que consiga abranger todo seu significado com relação as suas diversas aplicações é sem dúvida muito difícil. Porém, quando se excluem as membranas que ocorrem em células vivas e se restringe as membranas sintéticas essa definição se torna mais fácil. Dentro deste enfoque, membranas podem ser definidas como uma interface que separa duas fases e restringe o transporte de várias espécies químicas de maneira específica (Strathmann, 1981); ou ainda, segundo Cruz R. G. (2003), as membranas sintéticas são finas barreiras sólidas que permitem a passagem preferencial de certas substâncias sob a influência da força motriz, sendo que tanto a natureza química quanto à física da membrana controla a separação. Sendo a membrana uma interface entre duas fases, ela está sempre em contato com os permeantes, e este contato vai ser mais ou menos efetivo em função da afinidade da membrana com o meio ou fase.

As pesquisas na área de membranas tiveram um significativo progresso nos últimos anos, o que pode ser observado no desenvolvimento de novas membranas e suas aplicações. Um exemplo disso são os novos materiais para membranas de separação de gases em especial oxigênio/nitrogênio, metano/dióxido de carbono. Novos polímeros vítreos e materiais inorgânicos, tais como zeólitas, são usados para produzir membranas com melhores seletividade e fluxos. No processo de osmose inversa, membranas com maiores estabilidades químicas e fluxos mais alto estão sendo avaliadas, apesar de o processo já se encontrar bem estabelecido (Strathmann, H., 2001).

IV. 4.4.2 – CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas poliméricas podem ser classificadas de acordo com suas estruturas ou morfologias, função e área de aplicação. No que diz respeito a sua morfologia, as membranas podem ser classificadas em isotrópicas (também conhecidas como simétricas), quando sua morfologia não muda ao longo da seção

transversal; e em anisotrópicas, também conhecida como assimétrica, quando a sua morfologia muda ao longo da seção transversal, o que conseqüentemente, leva a uma variação nas suas propriedades. As membranas isotrópicas podem ser divididas em densas, quando não há poros em sua estrutura, e em microporosas. Enquanto que, as membranas anisotrópicas se caracterizam pela existência de uma pele fina com espessura entre 0,1 a 1 μ m, que pode ser densa ou microporosa, suportada por uma subestrutura totalmente porosa de tal forma que a pele confere seletividade à membrana e o suporte confere resistência mecânica à membrana.

Quando a pele fina é constituída do mesmo material da parte porosa (chamada de suporte) a membrana é dita anisotrópica integral; Caso contrário, a membrana é dita anisotrópica composta (Strathmann e colab., 1980). Geralmente, as membranas densas ou de pele densa são usada em processos como osmose inversa, separação de gases e pervaporação, enquanto que, as membranas microporosas são usadas em processos como microfiltração e ultrafiltração. O processo de separação das membranas densas se baseia no mecanismo sorção-difusão, já o das membranas porosas se baseia na retenção por tamanho de partícula. A Figura 18 mostra um resumo dos tipos de membranas (Strathmann e colab., 2001).

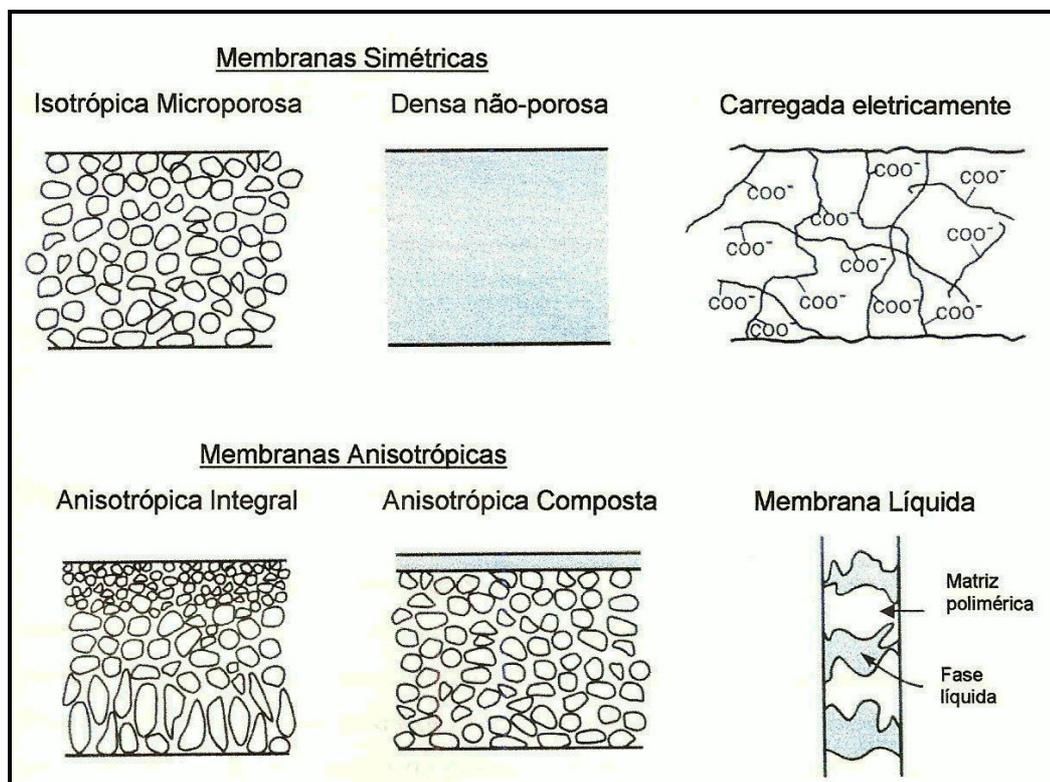


Figura 18 – Principais tipos de membranas (Bastos, 2005).

A morfologia final de uma membrana é determinada por vários fatores, dentre os quais pode-se citar: o polímero utilizado, o solvente, o não solvente, os aditivos utilizados, concentração das soluções empregadas e o processamento utilizado.

Diversos estudos têm sido realizados no intuito de esclarecer como a estrutura da membrana é afetada pelos parâmetros de processamento, no intuito de melhorar as propriedades de membranas já desenvolvidas e desenvolver novas membranas com morfologia requerida. Estes estudos têm sido norteados pela busca das causas que originam a formação de poros na subestrutura abaixo da pele filtrante das membranas (Maggioni, J. F., 1999).

Através da preparação de membranas pelo processo de inversão de fases úmida pode-se obter uma subestrutura porosa na forma de esponja (“sponge like”) ou na forma de dedos (“finger like”). Estudos têm mostrado que a estrutura na forma de dedos é desenvolvida ao longo do processo de transferência de massa entre solvente e não-solvente, de tal forma que em algum instante, durante tal processo, a tensão interfacial entre a solução polimérica e o banho de precipitação torna-se zero. Isso é promovido pela entrada de não solvente que dá início à formação da estrutura na forma de dedos (Maggioni, J. F., 1999).

Trabalhos têm evidenciado que a estrutura na forma de dedos desaparece quando a solução polimérica mãe apresenta altas concentrações de polímero. Somado isso, verificou-se que sistemas com rápida separação de fases tendem a formar estruturas na forma de dedos, em contrapartida, sistemas com separação de fases lenta levam a formação de estruturas na forma de esponja. A taxa de troca entre solvente e não solvente é um dos fatores que mais interfere no tipo de subestruturas formada (Maggioni, J. F., 1999).

IV.4.4.3 – CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS COM MEMBRANAS E MÓDULOS

Os processos nos quais as membranas são utilizadas podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo. Os processos e técnicas comercialmente mais relevantes são os processos nos quais a força motriz é a pressão, tais como, osmose inversa, ultra e microfiltração, separação de gases.

Existem outros processos, nos quais a força motriz é o gradiente de concentração, tal como, a diálise; processo no qual a força motriz é a pressão

parcial, tal como a pervaporação; e o processo no qual a força motriz é o potencial elétrico, tal como a eletrodialise. Os processos com membranas, geralmente, envolvem uma corrente de alimentação, que é dividida em duas novas correntes, a corrente do concentrado e do permeado. O objetivo é separar componentes presentes na alimentação, através de concentração, purificação, fracionamento, etc (Strathmann, 2001).

A eficiência de um processo de separação depende de muitos fatores como material que constitui a membrana, técnica e condições empregadas no preparo da membrana, material a ser filtrado, do módulo (ou configuração) utilizado no processo de separação, etc. (Chandler, M. A., 2006)

Quanto à configuração (módulo em que se apresentam), as membranas podem ser classificadas em:

Planas: As membranas planas apresentam uma estrutura simples, sendo dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes porosos, formando a configuração “plate and frame”.

- **Espiral:** No módulo espiral, membranas planas, material-suporte e espaçadores são fixados e enrolados em um tubo coletor central de permeado. Neste caso, o permeado flui no centro do tubo perfurado. Este módulo é o mais popular nas indústrias que trabalham com processos de separação por membranas. Utiliza-se o módulo espiral em microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa.

- **Fibra-oca (capilares):** São usadas na forma de cartuchos que contém centenas e, muitas vezes, até milhares destas fibras. Elas possuem pequeno diâmetro (variam de 0,5 a 1,4 μm) e são feitas de material polimérico. São bastante utilizadas em microfiltração e ultrafiltração. A grande vantagem desta configuração é a ótima relação área filtrante / volume do módulo.

- **Tubulares:** São constituídas por tubos de material polimérico ou cerâmico, os quais são inseridos dentro de módulos com diâmetro variando de 1,27 a 2,54 cm. São muito utilizadas no processamento de soluções com elevada concentração de partículas em suspensão como na clarificação de suco de frutas.

As técnicas de ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), osmose inversa (Oi), nanofiltração (NF), eletrodialise (ED) e diálise são conhecidas coletivamente como processos com membranas; sendo que a eletrodialise e a diálise se diferenciam dos demais processos pelo fato de a força motriz utilizada ser o gradiente de potencial elétrico e o gradiente de concentração, respectivamente, como mostram as Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Classificação dos processos com membranas em função da força motriz (Strathmann, 2001).

Processo	Fase1	Fase2	Força motriz
Microfiltração/ Ultrafiltração	Líquido	líquido	ΔP
Nanofiltração/ Osmose inversa	Líquido	líquido	ΔP
Permeação de gás/ Pervaporação	Gasosa	gasosa	ΔP
Diálise	Líquido	líquido	ΔC
Eletrodialise	Líquido	líquido	ΔE

Tabela 9 – Exemplos de processos com membranas e suas aplicações (Cruz, R. G., 2003).

Processo	Tipo de membrana	Aplicação
Microfiltração	porosa	Separação de células
Ultrafiltração	microporosa	Separação de proteínas e vírus; Concentração de emulsões
Nanofiltração	microporosa	Remoção de corantes e compostos orgânicos
Osmose inversa	não-porosa	Dessalinização de água
Permeação de gás	não-porosa	Recuperação de hidrogênio; Fracionamento do ar;
Pervaporação	não-porosa	Desidratação de solventes; remoção de orgânicos;
Diálise	não-porosa microporosa	Rim artificial
Eletrodialise	não-porosa/ microporosa	Separação de eletrólitos; dessalinização

IV.4.4.4 – PREPARO DE MEMBRANAS POR INVERSÃO DE FASE

A inversão de fase consiste de uma versátil técnica de preparo de membranas que permite a obtenção de diferentes morfologias. Ela é a técnica mais empregada comercialmente no preparo de membranas (Mulder, M., 1990).

O processo de inversão de fase se baseia na transformação de uma solução polimérica, sob condições controladas, passando por sua desestabilização termodinâmica. Essa instabilidade conduz a separação da solução em pelo menos duas fases, uma rica e outra pobre em polímero. Na formação de membranas, a fase rica origina a estrutura sólida, enquanto a fase pobre origina os poros (Bastos, M. G. A, 2005).

Na fase rica, o aumento da concentração proporciona um aumento da viscosidade, dificultando a transferência de massa no sistema. Observa-se que efeitos viscosos como vitrificação, gelificação ou cristalização podem impedir que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado na separação de fases. Durante a formação da membrana pelo processo de inversão de fases, a competição em cada da solução polimérica, entre a separação de fases líquido-líquido e os efeitos viscosos na fase concentrada em polímero podem definir a morfologia da membrana a ser formada (Bastos, M. G. A, 2005).

Existem vários meios de se induzir instabilidade a uma solução polimérica, podendo levar a sua precipitação, entre os quais pode-se destacar: precipitação térmica, precipitação por evaporação do solvente, precipitação pela presença de vapores de não-solvente e precipitação por imersão, sendo a última empregada nesta tese.

IV.4.4.4.1 – PREPARO DE MEMBRANAS PELA TÉCNICA DE PRECIPITAÇÃO POR IMERSÃO

O filme polimérico é imerso em um banho composto de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Esse banho também é conhecido como banho de coagulação. A transferência de massa do solvente ocorre do filme polimérico para o banho de coagulação, e do não solvente do banho para o filme polimérico até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana.

A transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico componentes entre o banho e a solução. Sendo assim, somado á termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração o mecanismo de transferência de massa na formação da membrana (Habert e colab., 1997).

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada. Fatores importantes como temperatura e composição do banho de coagulação, tempo de imersão e espessura do filme polimérico depositado e formado, bem como a natureza do polímero e do solvente e a presença ou não de aditivos permitem a formação de membranas com diferentes características para aplicações distintas.

A escolha do polímero e a sua concentração na solução polimérica são de fundamental importância na obtenção de uma membrana com características adequadas a uma determinada aplicação específica. Soluções com baixas concentrações de polímero são menos viscosas devido a maior distância entre as cadeias do polímero, favorecendo uma maior difusão do solvente e não-solvente na matriz polimérica e levando-se à formação de membranas com poros maiores na superfície e grandes cavidades na subestrutura. Conseqüentemente, se obtém maiores fluxos permeados, mas baixa retenção de solutos.

A revisão de literatura deixa claro que existem relativamente poucos estudos em relação a ésteres de celulose modificados com polímeros naturais. Neste sentido este trabalho pretende obter modificações das propriedades de ésteres de celulose com polímeros naturais que permitam estender o seu uso como membranas em diferentes áreas da indústria.

V - MATERIAIS E MÉTODOS

V.1 – ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS UTILIZADOS

O acetato de celulose (CA), propionato de celulose (CP), acetato propionato de celulose (CAP) e os copolímeros P3(HB-x%HV) com 8,14 e 22% de HV foram utilizados como adquiridos da Aldrich. O polihidroxibutirato foi doado pela P3(HB) Indústria S/A. de Serrana-SP. As características principais destes polímeros estão relacionadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades dos polímeros naturais utilizados.

Propriedades	P3(HB-x%HV)				Ésteres		
	0	8	14	22	CA	CP	CAP
<i>Porcentagem de hidroxivalerato</i>	0	8	14	22	-	-	-
<i>Massa molar numérica^b (M_n). 10^{-3}, Da</i>	-----				30	70	15
<i>Massa molar em peso (M_w). 10^{-3}, Da</i>	600 ^a	92	153	188	-	130 ^b	-
<i>Temperatura de fusão² (T_m) (~°C)^b</i>	170	-	131	133	250	175	188
<i>Densidade (g/cm³)</i>	1,22	-	-	-	1,3	1,22	1,23
<i>Conteúdo de acetato (% m/m)^b</i>					39,8	-	0,6
<i>Conteúdo de propionato (% m/m)</i>	-----				-	45 ^c	42 ^b

^a – Determinada por GPC, ^b - fornecido pelo fabricante, ^c - IPark, J. W. e colab.(2005).

O solvente empregado para a preparação das soluções foi o clorofórmio P.A., adquirido da Vetec química S/A., de densidade aproximadamente de 1,47 g/cm³, (utilizado como recebido para o preparo das membranas). Foram utilizados como não-solventes o Etanol P.A e o n-Octanol (ambos utilizados como recebido), adquiridos da Vetec química S/A.

V.2 – PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS E FILMES

V.2.1 – PREPARO DAS MISTURAS DE ÉSTERES CELULÓSICOS MODIFICADOS COM POLI(3-HIDROXIALCANATOS)

Foram preparadas soluções de P3(HB), P3(HB-HV), CAB e CP em uma mistura de solventes composta de metanol e clorofórmio, na proporção volumétrica de 1:6, a temperatura ambiente. As soluções de P3(HB) e P3(HB)-HV apresentarão concentração de 1%*m/V*, enquanto as soluções dos ésteres de celulose apresentaram concentração de 4%*m/V*.

As misturas foram preparadas a partir de quantidades relativas de soluções dos poli(3-hidroxicanoatos) de forma a obter uma porcentagem em massa deste entre 0 e 10% com os ésteres CA e CAP, e nas mesmas condições do copolímero P3(HB-22%*HV*) em CP.

As misturas das soluções foram mantidas em agitação constante por 12 horas e deixadas por um período de mais 12 horas para descansar, para eliminar bolhas de ar presentes na solução e completa homogeneização da solução.

V.2.2 – PREPARO DOS FILMES DENSOS

Após a completa homogeneização das soluções estas foram despejadas em placas de petri de vidro, e levadas a uma câmara isotérmica para garantir a evaporação controlada do solvente, “casting”, sendo mantidas a uma temperatura constante de 40°C, até que todo solvente foi evaporado. Depois os filmes foram secos em vácuo para garantir a remoção residual de solvente.

V.2.3 – PREPARO DOS FILMES POROSOS A SEREM CARACTERIZADOS COM MEMBRANAS PARA ULTRAFILTRAÇÃO

Os filmes porosos foram formados pelo processo de inversão de fase, amplamente utilizado no preparo de membranas comerciais. Esse processo promove transformações nas soluções poliméricas, devido a alterações na sua concentração ou temperatura, levando a sua instabilidade termodinâmica, promovendo a separação em pelo menos duas fases, promovendo a formação de membranas

anisotrópicas com a formação da pele e do suporte poroso (Carvalho e colab., 2001).

As membranas foram preparadas pela técnica de inversão de fase, através do espalhamento das soluções em um substrato de vidro, lavado com água destilada, e imersas em um banho de precipitação de água destilada e deionizada, como mostrado na Figura 19.

Foi utilizada a evaporação controlada de solvente, para formação da pele, seguida da inversão de fases por imersão-precipitação, para formação do suporte poroso (Figura 19). Na evaporação controlada se utilizou uma solução constituída da mistura polimérica, um solvente volátil, e um não solvente, menos volátil. A evaporação do solvente provocou aumento da concentração da mistura na solução.

O aumento de concentração leva à formação da pele devido a efeitos viscosos promovidos pelos fenômenos de cristalização, gelificação ou vitrificação. Na inversão de fase, a solução espalhada sobre uma placa de vidro é imersa num banho de não-solvente para o polímero. A transferência de massa entre a solução polimérica e o banho promove a separação de fases líquido-líquido, dando origem a uma fase rica e a outra pobre em polímero. Depois da precipitação, as membranas permaneceram em banho de água a 60°C por 8 h, para retirada de solvente residual da matriz polimérica.

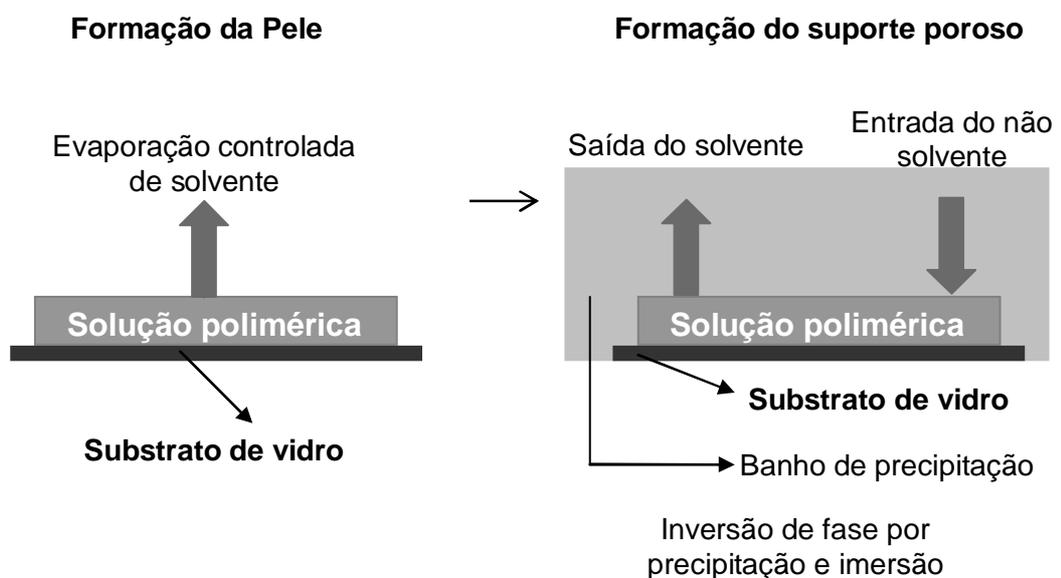


Figura 19 – Etapas de formação das membranas microporosas, após o espalhamento da solução sobre o substrato (Carvalho e colab., 2001).

A solução polimérica, para a preparação das membranas, foi preparada a partir do ponto de névoa obtido a partir do diagrama ternário da mistura polimérica, solvente e não solvente. O ponto de névoa foi determinado visualmente à temperatura de 25°C, usando a montagem esquematizada na Figura 20.

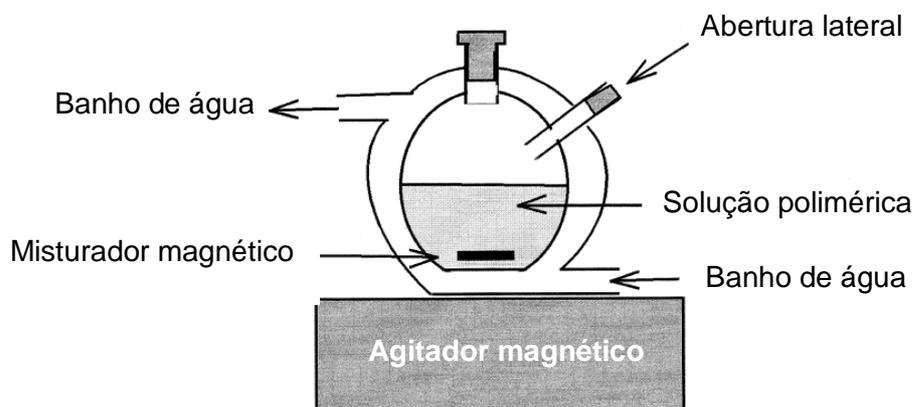


Figura 20 – Montagem experimental para a determinação do ponto “cloud” (Luccio e colab., 2000).

O não solvente adicionou-se através da abertura lateral mostrada na Figura 20 usando uma seringa, mantendo a solução em agitação constante. O ponto de nevoa determinou-se quando a turbidez da solução permanece constante por mais de 24 horas (Luccio e colab., 2000).

Especificamente os filmes porosos ou membranas de ésteres celulósicos modificados com os poli(3-hidroxiálcanoatos) foram preparados com a mistura (m/m) de 95% de CP e 5% de P3(HB-22%HV) num sistema de solventes preparados a partir de 80% de clorofórmio e 20% de metanol (v/v) e como não solvente foi empregado o octanol.

A solução foi preparada por adição dos três componentes na seguinte ordem: polímero / não solvente / solvente, em um erlenmeyer com tampa. Esta solução foi homogeneizada com emprego de um agitador magnético durante 72 horas. Uma vez homogeneizada a solução foi mantida em repouso por 24 horas, para a completa eliminação das bolhas formadas durante a etapa de agitação as quais poderiam vir a interferir num espalhamento homogêneo.

A obtenção dos filmes poliméricos foi feita pelo espalhamento da solução polimérica em placas de vidro de dimensões 20x30cm (Figura 21), previamente

lavadas, livre de material aderido, e secas. O espalhamento foi realizado com o auxílio de um espalhador de aço inox que proporcionava a obtenção de um filme líquido de aproximadamente 0,15 mm de espessura.

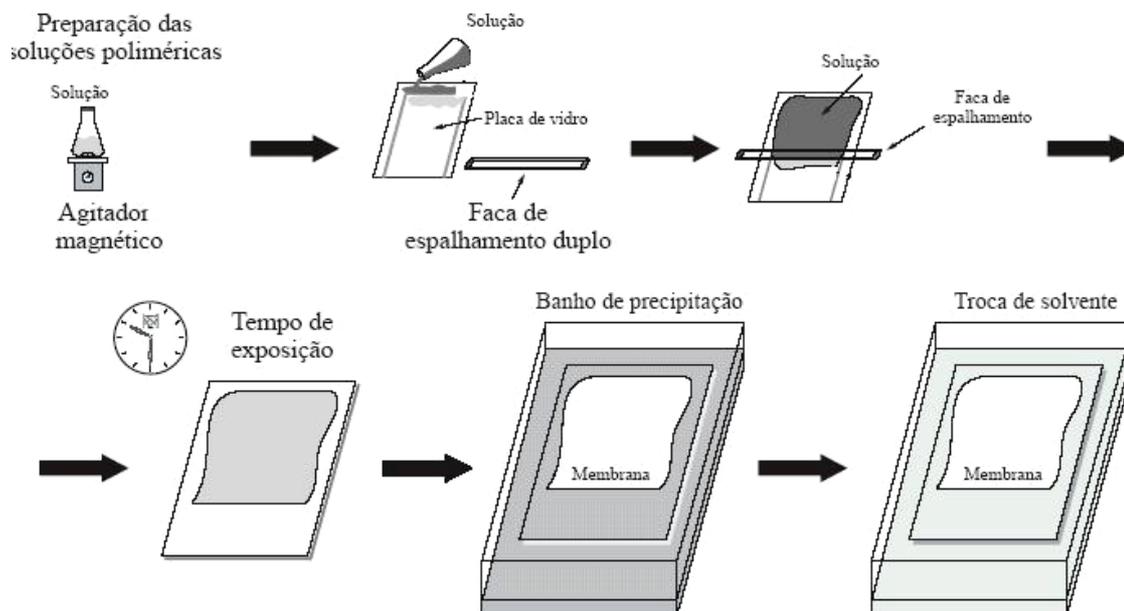


Figura 21 – Procedimento de preparo por espalhamento das membranas porosas (adaptado de Carvalho, R. B., 2001).

O filme polimérico obtido é seguidamente submerso em um banho de precipitação (n-octanol) até o desprendimento da membrana da placa de vidro.

As membranas após terem sido submetidas à precipitação, são colocadas em banho de água a 60°C durante 24 horas para a remoção do solvente residual da membrana polimérica, em seguida, as membranas foram mantidas em solução de azida de sódio.

V.3 – METODOLOGIA ANALÍTICA

As técnicas analíticas empregadas na caracterização dos filmes densos e porosos visaram investigar o impacto de diferentes estruturas de ésteres celulósicos nas propriedades das misturas destes ésteres com poli(3-hidroxicanoatos) de cadeia lateral curta de composição variável.

V.3.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES CELULÓSICOS E POLIHIDROXIALCANOATOS

V.3.1.1 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A absorção de radiação pelas moléculas de uma substância causa transições nos estados rotacionais e vibracionais dos átomos ou grupos atômicos. Essas vibrações fornecem informações a respeito das ligações químicas dos constituintes atômicos, isso porque cada ligação absorve comprimento de onda específico para alterar seus estados roto-vibracionais. Através desta radiação absorvida é possível identificar as ligações presentes, grupos químicos entre outras características estruturais particulares do polímero.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIV) permite detectar a presença de ligações químicas de natureza primária, bem como, as de natureza secundária entre as macromoléculas em uma mistura de diferentes polímeros.

Assim esta técnica é uma ferramenta útil para a caracterização da origem da miscibilidade entre as fases presentes em uma mistura ou a modificação originada na mesma por formação de novas ligações químicas após um processo de extrusão reativa. Para avaliar a existência ou não de possíveis interações nas misturas objeto de estudo foi utilizado um Espectrofotômetro de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier Prestige 21 (Figura 22) fabricado pela Shimadzu, disponível no SEPOL/LAMAV/CCT/UENF.



Figura 22 – Espectrofotômetro Infravermelho (FTIV).

Os espectrogramas foram obtidos na faixa de 4500 a 400 cm^{-1} , a partir dos filmes formulados com os polímeros puros e suas misturas. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente ($\sim 24^\circ\text{C}$) e umidade de entre 40 e 35%, subtraindo a interferência do dióxido de carbono e umidade presentes no meio ambiente. De forma complementar foi utilizado um acessório de reflexão total atenuada (ATR) (Figura 23) para otimizar a qualidade dos espectros IV dos filmes poliméricos.

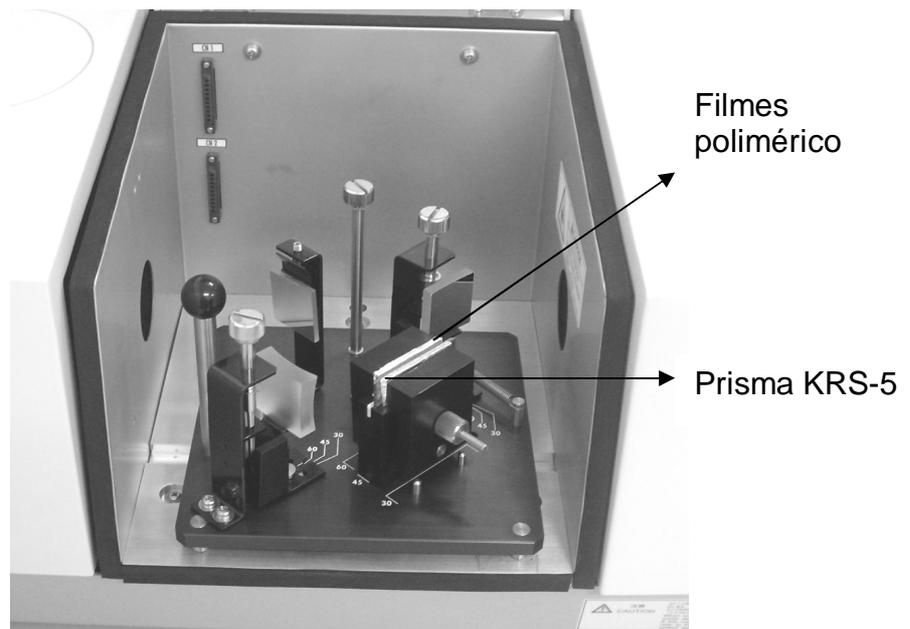


Figura 23 – Acessório de reflexão total atenuada (ATR).

O acessório montado no compartimento de amostra do espectrômetro tem como elemento principal um cristal KRS-5 no qual foram colocados os filmes objeto de estudo. O feixe de infravermelho incidente no cristal, a um ângulo de 45° atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total devido ao alto índice de refração do cristal em relação ao meio (amostra). Assim, o feixe propaga-se ao longo do cristal até sair na extremidade oposta (Caneverolo S. V., 2004).

V.3.2 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

V.3.2.1 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

As transições térmicas que acontecem com os polímeros são de importância para determinar suas aplicações e métodos de processamento, bem como descrever interações microscópicas entre as fases presentes em uma mistura. Tais informações são obtidas através da variação de entalpia que um material sofre em relação a um material de referência. Assim é possível obter informações das propriedades térmicas do material. Dentre essas informações estão as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c), e fusão (T_m), calores de cristalização (ΔH_c), fusão (ΔH_f), e calor específico (C_p). É possível também obter informações a respeito da cristalinidade do polímero, de acordo com a expressão descrita na Equação 6.

$$\%C = \left[\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \right] \cdot 100 \quad (\text{Equação 6}).$$

Onde: ΔH_f é o calor de fusão do material e $\Delta H_{f100\%}$ o calor de fusão para o material 100% cristalino (Lucas e colab., 2001, Manrich, 2005).

A técnica de DSC também possibilita obter informações a respeito da miscibilidade entre os componentes de uma mistura. Essas informações são obtidas através da relação da T_g e da depressão da temperatura de fusão com a composição das misturas poliméricas (Lucas e colab., 2001).

As transições térmicas das misturas, bem como a avaliação da miscibilidade, foram feitas utilizando um sistema DSC 2910 da TA Instruments, mostrado na Figura 24, que está acoplado um módulo de alimentação controlada de nitrogênio líquido (LNCA), disponível no núcleo de caracterização térmica do próprio setor de polímeros no LAMAV/CCT/UENF.

As análises foram feitas em placas de alumínio hermeticamente fechadas, com massa de polímero entre 7 e 10 mg, em uma faixa de temperatura de -100 a 190°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando um fluxo de arraste de nitrogênio de 20 ml/min.



Figura 24 – Equipamento de Calorimetria Diferencial Exploratória, DSC 2910 da TA Instruments.

Para apagar a história térmica dos filmes poliméricos foi realizada uma programação no que se realizou uma primeira varredura da temperatura ambiente até 180°C mantendo a amostra isotermicamente nessa temperatura por 1 minuto. Posteriormente resfriada até 100°C e realizada uma segunda varredura até 190°C. As curvas registradas e discutidas neste trabalho correspondem ao segundo aquecimento das amostras.

V.3.2.2 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Os espectros dinâmico mecânico foram obtidos empregando o sistema DMA 2980 da TA Instruments, Figura 25, que nos permite avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos ou misturas destes sob o efeito de tempo e temperatura (Cassu S. N. e Felisberti, M.I. 1995). Esta técnica possibilitou determinar os módulos de armazenamento (E'), módulo de perda na forma de calor, (E''), e o módulo de amortecimento ($\tan\delta$) cada um associado a movimentos diferenciados que podem ter origem a partir da estrutura do material. Em particular é uma técnica muito precisa na determinação da temperatura de transição vítrea, transição que está associada a uma queda na ordem de 10^3 no módulo maior que à mudança observada no C_p para esta mesma transição pela técnica de DSC.

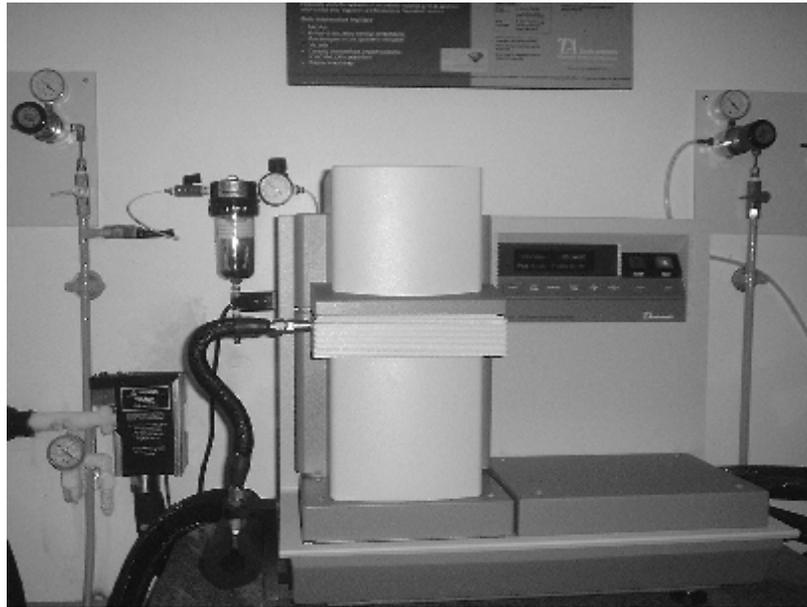


Figura 25 – Equipamento de análise dinâmico mecânico, DMA –2980 da TA Instruments.

Assim, é possível avaliar não somente o comportamento viscoelástico do material polimérico, como também o grau de miscibilidade de misturas através da mudança na temperatura da transição vítrea apresentada pela mistura em relação ao polímero devido restrições de movimentos originadas pela interação entre as fases (Lucas e colab., 2001).

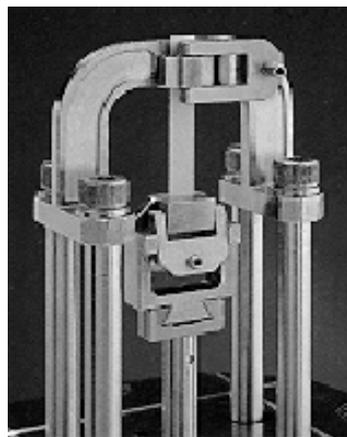


Figura 26 – Garra de tração para filmes finos utilizada para o estudo dos filmes densos e porosos.

A avaliação do espectro dinâmico-mecânico foi realizada utilizando uma garra apropriada de tração específica para filmes finos (Figura 26) utilizando como corpos de prova os filmes densos e porosos retangulares, com dimensões retangulares de 22,5 x 8,2 x 0,21 mm ($\pm 10\%$).

As condições de análises foram: frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 4°C/min e faixa de temperatura de -90 a 210°C, utilizando nitrogênio líquido no módulo GCA de resfriamento. Este sistema foi disponibilizado pelo núcleo de caracterização térmica e superficial do setor de polímeros do LAMAV/CCT/UENF.

V.3.2.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica foi medida através do perfil de perda de massa sob o efeito de transferência de calor em condições dinâmicas através de um sistema de análise termogravimétrica SDT 2960 – TA Instruments, mostrado na Figura 27, disponível no núcleo de caracterização térmica e superficial do setor de polímeros do LAMAV/CCT/UENF.



Figura 27 – Equipamento Termogravimétrico, SDT 2960 da TA Instruments.

Os filmes densos das misturas formuladas, assim como os dos polímeros puros, foram cortados em pequenos pedaços para otimizar o contato e melhorar a homogeneização de calor na amostra durante o aquecimento. As análises foram realizadas nas taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min, em panelas de platina com aproximadamente 10 mg de amostra, em atmosfera inerte de hélio de 100 mL/min, desde a temperatura ambiente até 800°C.

V.4 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLOGIA DOS FILMES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para avaliar a morfologia da superfície dos filmes densos e porosos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de marca Zeiss, modelo DSM962, disponível no CBB/UENF, utilizando uma voltagem de 15kV e aumentos variáveis de 1000x até 50.000x. A seção transversal foi analisada para verificar a morfologia, porosidade e características das membranas, com este objetivo as amostras foram fraturadas após banho em nitrogênio líquido, o que permitiu preservar as características da seção transversal.

Todas as amostras, para análise superficial e de corte transversal foram fixadas, em porta amostras de alumínio, por uma fita dupla face de carbono, e recobertas com uma fina camada condutora de ouro (aproximadamente de 300 Å), para permitir a condução dos elétrons e evitar o carregamento das amostras.

V.5 – MEDIDAS DE TRANSPORTE NOS FILMES DE ÉSTERES CELULÓSICOS MODIFICADOS

V.5.1 – FILMES DENSOS DOS ÉSTERES CELULÓSICOS SEM MODIFICAR E MODIFICADOS

As medidas de permeabilidade foram realizadas em filmes formulados com as misturas CAP e CP com os poli(3-hidroxiálcanatos) de cadeia lateral curta (PHAs_{Scl}) para avaliar o impacto da incorporação dos PHAs_{Scl} nas propriedades de transporte dos ésteres celulósicos.

O transporte de massa através de filmes densos ocorre em concordância com a lei de Fick, expressa pela Equação 7. Segundo essa Equação o fluxo de permeado através da membrana é diretamente proporcional ao gradiente de concentração.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Equação 7}).$$

Onde: J representa o fluxo de massa de permeado por unidade de área, D o coeficiente de difusão do permeante na membrana e C a concentração.

Admitindo que o coeficiente de difusão é independente da concentração e que a lei de Henry se aplica ao fenômeno de transporte em estudo (ambas válidas para sistema com baixa concentração de permeado), a taxa de permeação, após o estabelecimento do estado estacionário pode ser descrita segundo a Equação 8.

$$\frac{L.Q}{P_v - P_{XT}} = D.H \left(t - \frac{L^2}{6.D} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: Q representa o fluxo de massa, H a constante de Henry, L a espessura da membrana, P_v a pressão de vapor e P_{EXT} a pressão externa do permeado respectivamente. Sendo que no caso de vapores orgânicos a pressão de vapor externa é considerada zero. O produto DH define o coeficiente de permeabilidade, segundo descrito por Koros e colaboradores (1995).

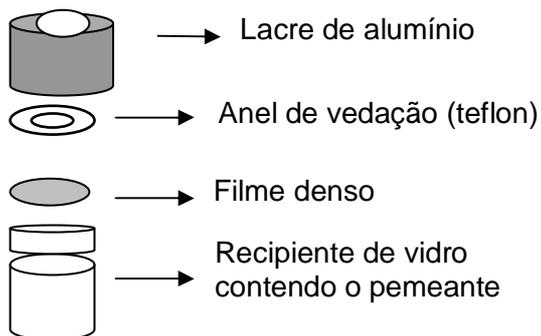


Figura 28 – Ilustração do sistema utilizado no estudo do transporte de vapor d'água em filmes densos.

O coeficiente angular da curva é obtido através da representação gráfica da massa em função do tempo, em condições de estado estacionário o que permite calcular o coeficiente de permeabilidade P. Os ensaios foram realizados utilizando um sistema tipo "Copo de Payne" desenvolvido no SEPOL, conforme mostrado na Figura 28.

Entre o anel de teflon e o lacre foi colocado o filme a ser estudado previamente cortado com o diâmetro apropriado. Nos frascos de vidro foi colocada

uma massa aproximada de 0,23 gramas d'água utilizada como permeante, neste caso água mili Q, levemente aquecido para saturar a atmosfera em seu vapor e lacrado poseiomene.

A perda de massa foi registrada numa balança da Mettler Toledo, Halogen Moisture Analyzer modelo HR73, (Figura 28). Esta perda de massa foi conseqüência do transporte de vapor através do filme, o qual foi realizadas a temperatura constante (50 °C) e umidade relativa conhecida com o auxílio de um higrômetro. As medidas foram registradas automaticamente em intervalos de 2 minutos durante no mínimo 4 horas.

V.5.2 – MEDIDAS DE TRANSPORTE DE MASSA NOS FILMES POROSOS DO ÉSTER CELULÓSICO CP MODIFICADO COM P3(HB-22%HV)

V.5.2.1 – CARACTERIZAÇÃO E MEDIDAS DE TRANSPORTE DE ÁGUA

A representação esquemática de uma unidade de microfiltração pode ser ilustrada na Figura 29.

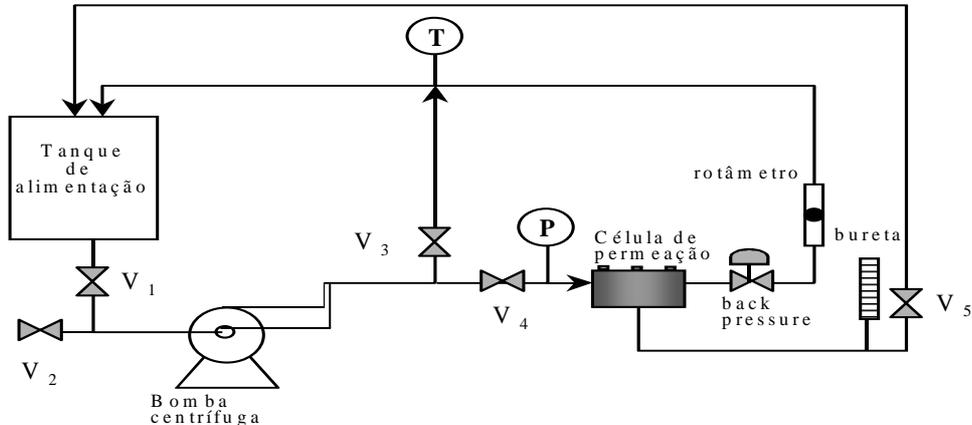


Figura 29 – Representação esquemática do sistema de microfiltração usado para a caracterização das membranas (adaptado de Carvalho e colab., 2001). Onde V_1 , V_2 , V_3 , V_4 e V_5 são válvulas do sistema, P é o medidor de pressão a entrada do permeado e T é o medidor de pressão.

A medida de permeabilidade à água utilizando este tipo de sistema é um método importante para a caracterização de membranas. A determinação é simples, não destrutiva e fornece informações sobre a porosidade da membrana. Os ensaios

de permeação de água destilada foram realizados na célula de fluxo tangencial com capacidade para 250 cm³ a qual forma parte do sistema representado na Figura 29. Esta célula se manteve sob pressão de 0,5 atm e temperatura de 25°C.

V.5.2.2 – CARACTERIZAÇÃO E MEDIDAS DE TRANSPORTE DE ALBUMINA BOVINA (BSA)

Os ensaios de microfiltração da solução de albumina bovina (1,0 g/L) foram realizados na célula de fluxo tangencial, mostrada na Figura 30. As membranas utilizadas neste equipamento apresentaram uma área útil filtrante de 118 cm².

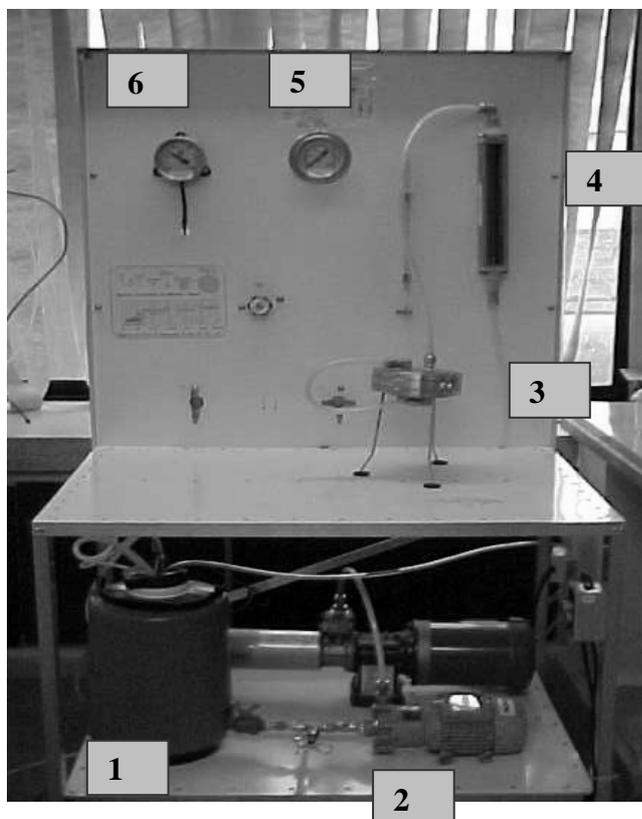


Figura 30 – Sistema de microfiltração, módulo tangencial, SEPOL/LAMAV/CCT.

Onde (1) é o tanque de alimentação do sistema de microfiltração (10L de capacidade), (2) bomba de alimentação do sistema de microfiltração; (3) célula de microfiltração; (4) medidor de vazão; (5) medidor de pressão; (6) medidor de temperatura.

No início do processo e a cada intervalo de 15 minutos, foram coletadas amostras de permeado e pesadas em balança analítica para a quantificação do fluxo

permeado expresso por L/h.m². A maioria dos experimentos teve duração de 2 horas e foram conduzidos nas condições operacionais de pressão: 1atm, temperatura ambiente de 25 °C e agitação por bombeamento em sistema fechado.

Em intervalos regulares de tempo foram coletadas amostras de permeado, para posterior determinação da concentração.

Foram permeados 3 litros de água destilada em uma célula de fluxo tangencial, mostrada na Figura 28. Inicialmente, a cada 50mL de permeado que deixava o processo, foram coletadas amostras até totalizar um volume de 1 litro. A partir deste instante se tomaram alíquotas de 500 ml de permeado é coletadas até totalizar um volume de 3 litros. As amostras foram coletadas em provetas, sendo que para cada amostra permeada foi medido o tempo de permeação da mesma para a determinação do fluxo permeado expresso em L/h.m². Estas amostras foram pesadas e com o conhecimento da área da membrana foi calculado o valor do fluxo permeado.

Para a caracterização do fluxo permeado uma solução diluída de BSA foi utilizada mantendo uma velocidade de fluxo constante de 1 a 2 cm/s sobre a membrana a temperatura controlada de 25°C. O fluxo permeado (J_v) em um dado intervalo de tempo, a uma determinada pressão, foi obtido com auxílio da Equação 9.

$$J = \frac{V_2 - V_1}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde: A é a área efetiva da membrana, V o volume permeado nos instantes t_1 e t_2 .

VI – RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1 – FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CAP MODIFICADO COM P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) E P3(HB-22%HV), POLI(3-HIDROXIALCANAOTOS) DE CADEIA LATERAL CURTA

Os ésteres de celulose se caracterizam por apresentarem uma combinação de alta temperatura de fusão cristalina (150-250°C) e alta viscosidade quando fundidos. Somado a isso, durante seu processamento, eles sofrem decomposição o que origina perda de propriedades físicas e de coloração. Para superar esse inconveniente, modificadores são adicionados com o intuito de diminuir a temperatura de processamento (Buchanan, C. M. e colab., 1993).

Estes polímeros naturais modificados são empregados no preparo de membranas de ultrafiltração pelo método da inversão de fase. Silvakumar, M. e colaboradores (2000) estudaram a performance de membranas de ultrafiltração preparadas a partir de uma mistura física de acetato de celulose (CA) e poliuretano (PU), na separação de proteínas como pepsina e albumina bovina (BSA).

Sajitha, C. J. e colaboradores (2002) estudaram também o desempenho de membranas de ultrafiltração preparadas a partir da mistura física de acetato de celulose e polisulfona carboxilada (CPSU) em diversas proporções através da técnica de evaporação do solvente, “casting”. Através dessa, modificação foi possível na mistura 75/25 (CA/CPSU) observar maior fluxo de água e menor resistência hidráulica quando comparada com as membranas preparadas com os polímeros individuais.

No presente trabalho, diferente das modificações realizadas com polímeros sintéticos, foram estudados como modificadores dos ésteres celulósicos os polímeros biodegradáveis de origem bacteriano, os poli(3-hidroxicanoatos) de cadeia lateral curta (C4-C5) com o propósito de selecionar o sistema com melhores propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de massa para a formulação de membranas porosas a serem preparadas pela técnica da inversão de fase.

Inicialmente foi realizada uma avaliação preliminar das misturas com o éster celulósico acetato de celulose (CA) e a família de poli(3-hidroxicanoatos) P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV), na proporção 95/05 e 90/10, empregando a técnica de “casting” para a formulação de filmes densos. As

formulações realizadas com o CA e os PHAs originaram filmes totalmente quebradiços e se observou uma clara segregação das fases.

A partir desta constatação decidiu-se continuar o estudo empregando um éster celulósico com um substituinte de cadeia maior (propionato), que provavelmente deveria favorecer a interação com os poli(3-hidroxiálcanoatos). Assim optou-se pela substituição parcial do acetato do CA utilizando o éster acetato propionato de celulose (CAP).

O CAP com estrutura geral mostrada na Figura 31, utilizado no estudo apresenta grau de substituição de 42,5% em massa de propionato e apenas a 0,6% em massa de agrupamentos acetato.

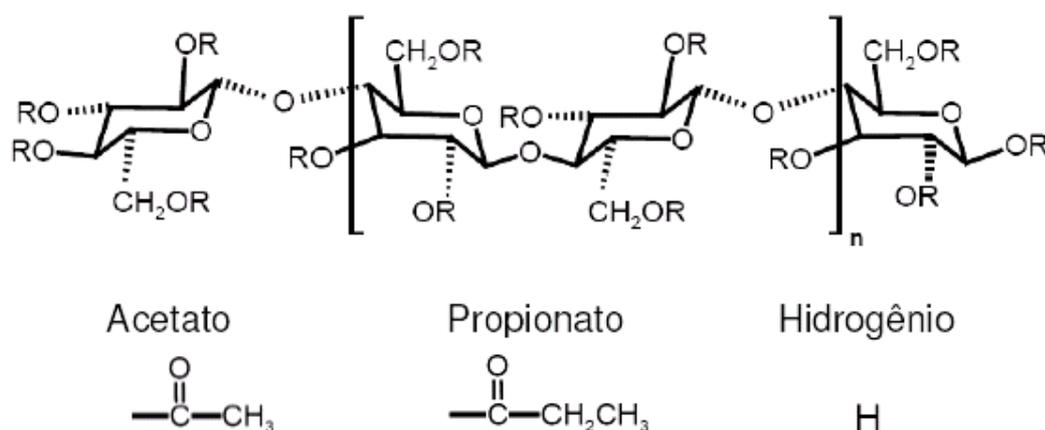


Figura 31 – Representação da unidade repetitiva da celulose (Edgar e colb., 2001; Gardner e colab., 2004). Os radicais R representam hidrogênio, que podem ser substituídos por agrupamentos acetato ou propionato.

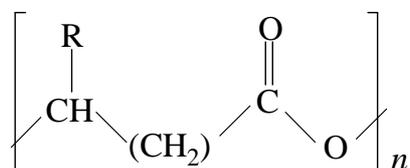


Figura 32 – Representação da unidade repetitiva dos poli(3-hidroxiálcanoatos) de cadeia lateral curta, onde R representa o radical -CH₃ para o co-mônômero 3-hidroxi butirato, 3HB e -C₂H₅ para o 3-hidroxi valerato, HV.

Além de avaliar o impacto na substituição dos agrupamentos acetatos na miscibilidade, analisou-se também o impacto da cadeia lateral do poli(3-hidroxicanoato), utilizando copolímeros desta família de poliésteres com conteúdos diferentes do co-mônômero 3-hidroxicanoato (Figura 32) tais como P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV).

Foram formulados filmes densos (Tabela 11) em condições controladas de temperatura e taxa de evaporação dos solventes, empregando o éster acetato propionato de celulose, CAP e as diferentes misturas com os poli(3-hidroxicanoatos) em proporções de 5 e 10% m/m.

Tabela 11 – Características macroscópicas dos filmes obtidos a partir das misturas CAP/P3(HB-x%HV).

Filmes	Espessura	Textura macroscópica	Transparência
CAP	0,037 mm	lisa	translúcido
95%CAP / 5%P3(HB)	0,166 mm	lisa	(-) translúcido
95%CAP / 5%P3(HB-8%HV)	0,163 mm	lisa	(-) translúcido
95%CAP / 5%P3(HB-14%HV)	0,095 mm	lisa	(-) translúcido
95%CAP / 5%P3(HB-22-%V)	0,113 mm	lisa	(-) translúcido
90%CAP / 10%P3(HB)	0,155 mm	lisa	(-) translúcido
90%CAP / 10%P3(HB-8%HV)	0,025 mm	lisa	(-) translúcido
90%CAP / 10%P3(HB-14%HV)	0,052 mm	lisa	(-) translúcido
90%CAP / 10%P3(HB-22%HV)	0,071 mm	lisa	(-) translúcido

Uma forma simples utilizada para caracterizar filmes obtidos a partir da mistura de polímeros é a avaliação da transparência. De forma geral, misturas ou blendas miscíveis formam filmes translúcidos e blendas imiscíveis formam filmes opacos. Porém, filmes preparados a partir de polímeros imiscíveis podem gerar filmes translúcidos quando os índices de refração dos polímeros puros forem iguais ou muito próximos. A transparência de um filme também pode ser resultado das dimensões dos domínios existentes na mistura (formados pelas fases dispersas) serem menores que o comprimento de onda da luz visível.

O filme denso CAP (Tabela 11) apresentou um aspecto translúcido e um comportamento rígido, sendo facilmente fraturado, comportamento frágil, explicado por apresentar sua temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente (Scandola e colab., 1992).

Para as misturas de CAP/5%PHAs e CAP/10%PHAs os filmes densos apresentaram-se menos translúcidos que o filme de CAP puro. Foi possível observar uma redução no comportamento rígido destes filmes, que foi proporcional ao conteúdo de PHAs, que foi constatado para os filmes contendo 10% de PHAs que apresentaram uma flexibilidade maior que os de 5% m/m.

VI.1.1 – ANÁLISE DAS COMPOSIÇÕES E ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE CAP COM POLI-3-HIDROXIALCANOATOS EMPREGANDO A TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A degradação térmica acontece quando o processo de cisão das ligações ocorre puramente pela ação direta da temperatura na ausência de oxigênio (Rabello, 2000). Este processo basicamente ocorrer através de três mecanismos. Um deles é através do rompimento de ligações na cadeia principal ou de agrupamentos laterais, que geram a redução de massa molecular e formação de produtos voláteis. Este é um processo puramente ao acaso de cisão dos grupos laterais, das ligações dos fins de cadeia ou da cadeia principal.

Independente do grupo de átomos em que ocorra a cisão da ligação, esta forma radicais livres por ruptura homolítica das ligações covalentes sendo altamente reativos o que pode desestabilizar outras ligações, aparentemente estáveis, no decorrer do processo de degradação (McNeill, 1997; Nicholson, 1997).

A variação de massa registrada durante o aquecimento programado, não-isotérmico, dos polímeros puros P3HB, os copolímeros com hidroxivalerato e o acetato propionato de celulose, assim como das misturas formadas entre CAP e 5 e 10 % dos poli(3-hidroxiálcanoatos) de cadeia curta, foi analisada com o propósito de calcular os desvios experimentais da composição nominal das misturas e realizar o estudo da estabilidade térmica do CAP após adição dos poli(3-hidroxiálcanoatos).

O perfil de degradação dos poli(3-hidroxiálcanoatos) (Figura 33) e a curva diferencial de perda de massa (Figura 34) originam um sinal simétrica e relativamente estreito, característica de um mecanismo de degradação térmica

simples no que se observa a ocorrência de um único estágio de degradação no intervalo entre 225 e 300°C. Este processo tanto para P3HB como para os copolímeros ocorre quase exclusivamente pela cisão randômica das cadeias (Lehrle e colab., 1995).

A análise termogravimétrica do CAP (Figura 33) evidencia a existência de uma faixa de temperatura de degradação entre 235 e 652°C, que parecem indicar que este polímero possui um processo de degradação mais complexo que os PHAs envolvendo não só reações de cisão da cadeia principal, mas também perda de grupos funcionais, e reações entre os fragmentos formados.

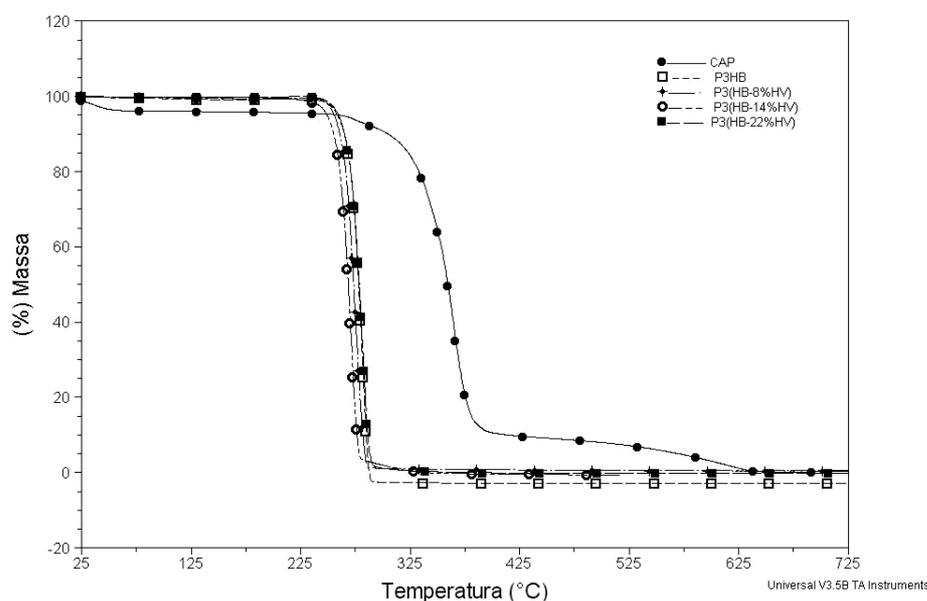


Figura 33 – Perfil TGA dos polímeros puros CAP, P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV).

A partir da análise comparativa da curva integral de perda de massa (Figura 33) relativa aos polímeros puros é possível observar de forma clara a existência de diferenças no perfil de degradação térmica dos poli(3-hidroxicanoatos) e o acetato propionato de celulose. Essa diferença é dada principalmente pela existência de uma estreita faixa de temperaturas de degradação observada para os PHAs diferentemente do CAP que apresenta uma curva integral que registra perdas numa faixa mais extensa de temperaturas.

A análise do comportamento térmico com o auxílio da curva diferencial de perda de massa (Figura 34) permite detectar um primeiro estágio, de pequena intensidade a uma temperatura aproximada de 280°C. Seguidamente se observa a

principal perda de massa associada ao CAP que pela assimetria do pico pode-se afirmar estar associada a um estágio complexo de degradação térmica entre 300 e 425°C o qual deve envolver processos de ruptura ou quebra de ligações diferentes originando um sinal largo que incluem picos não resolvidos associados a processos que ocorrem a temperaturas próximas.

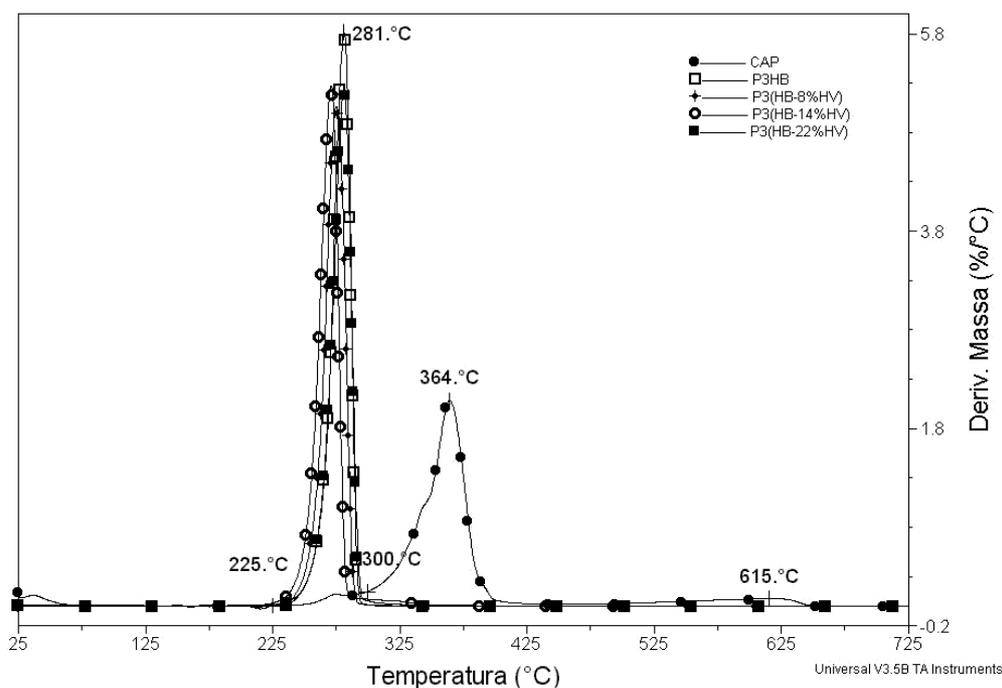


Figura 34 – Curvas DTG dos polímeros puros CAP, P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV).

Com o intuito de resolver os sinais que aparecem a temperaturas muito próximas neste segundo estágio de degradação para o CAP, se empregou uma taxa de aquecimento mais baixa (5°C/min), com o propósito de originar uma maior homogeneização de calor na amostra o que favoreceria em tese uma maior resolução dos picos associados a processo diferentes (Cavaleiro e colab., 1995). Entretanto isto não permitiu distinguir os diferentes processos de degradação que originaram este sinal largo, com o sistema termogravimétrico disponível. Por último no estudo termogravimétrico se detectou acima de 600°C um terceiro estágio de pequena proporção provavelmente associada a fragmentos de cadeia do CAP que podem ter sofrido transformações nos estágios anteriores de degradação térmica (Nicholson, 1997).

No estudo do perfil de degradação térmica do acetato de celulose (CA) realizado por Alvarez e Vázquez (2004), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min,

os autores reportaram uma curva integral de perda de massa do CA relativamente semelhante à registrada para o CAP. Nesse trabalho, entretanto, a curva diferencial de perda de massa do CA evidenciou as diferenças estruturais destes ésteres celulósicos ao apresentar apenas dois únicos estágios de degradação no CA diferentemente do reportado neste trabalho para CAP.

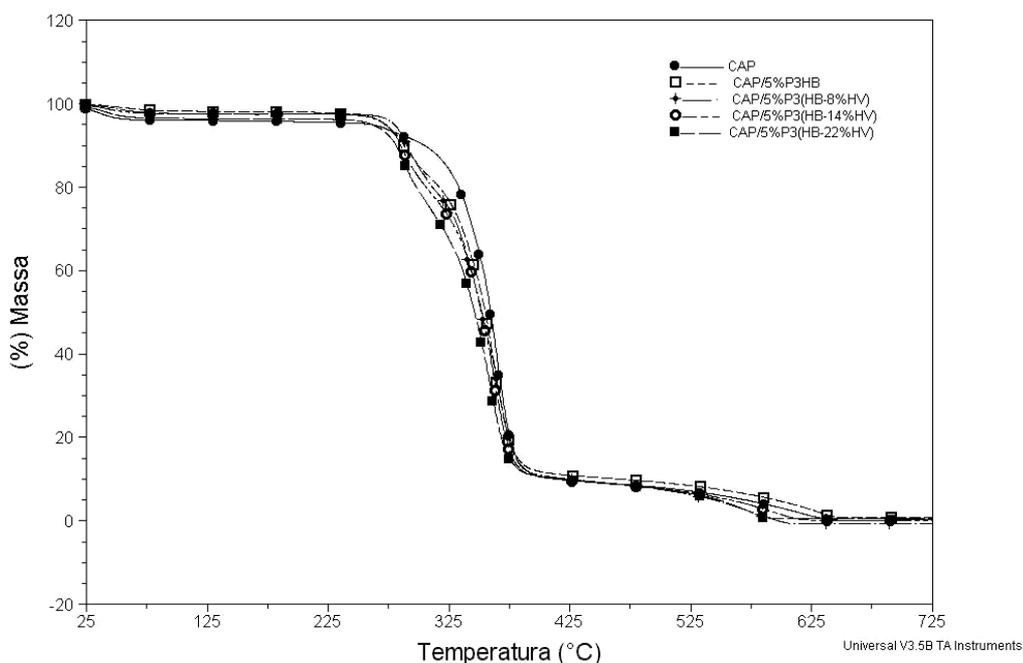


Figura 35 – Perfil TGA das misturas CAP e 5% m/m de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) respectivamente.

O perfil de perda de massa e a curva diferencial de perda de massa para as misturas de CAP com 5% de P3(HB), P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV), são mostrados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

Este perfil de degradação térmica para as misturas de CAP/5%PHAs não apresenta mudanças qualitativas significativas em relação aos polímeros puros. Observam-se três estágios de degradação, no primeiro estágio a principal contribuição é devida aos PHAs e perda parcial da estrutura do CAP. Os dois últimos são provenientes da estrutura do éster celulósico CAP.

Os perfis da curva diferencial de perda de massa para as misturas de CAP/5%PHAs, são mostrados na Figura 36. Os picos são largos e com baixa simetria, confirmando a afirmação realizada anteriormente para CAP, de que o processo de degradação é complexo.

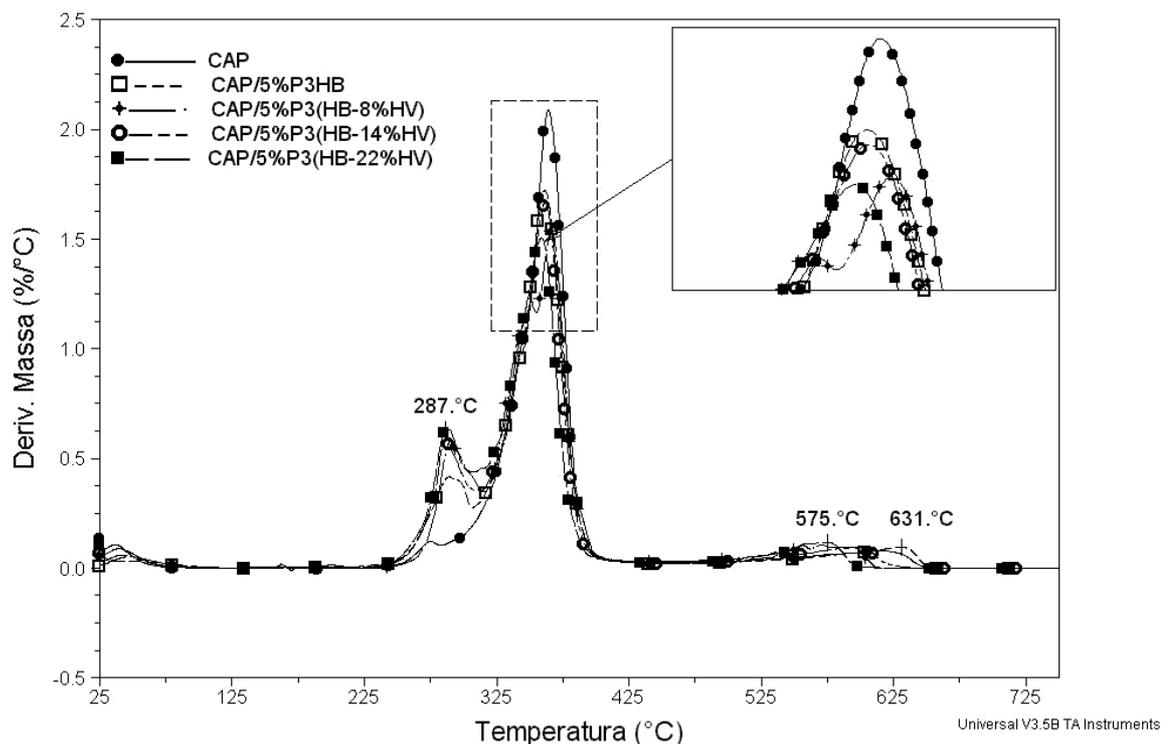


Figura 36 – Curvas DTG das misturas CAP e 5%*m/m* de P3HB, P3(HB-8%*HV*), P3(HB-14%*HV*) e P3(HB-22%*HV*) respectivamente.

O comportamento térmico do éster celulósico CAP (Figura 36) apresenta um pico de perda de massa na mesma faixa de degradação térmica dos poli(3-hidroxicanato)s aproximadamente entre 270 e 285°C e ainda tem início a esta temperatura o segundo estágio de degradação térmica do CAP o que não permitiu determinar com precisão, neste sistema termogravimétrico, os desvios experimentais da composição nominal das misturas.

No estudo das misturas com maior contribuição da fase PHAs (10%) é possível observar que a temperatura “on-set” nas misturas (Figura 37, Tabela 12) é modificada em relação aos polímeros individuais, indicativo de uma mudança na estabilidade térmica que pode ser justificada pela interação entre as fases que formam a mistura.

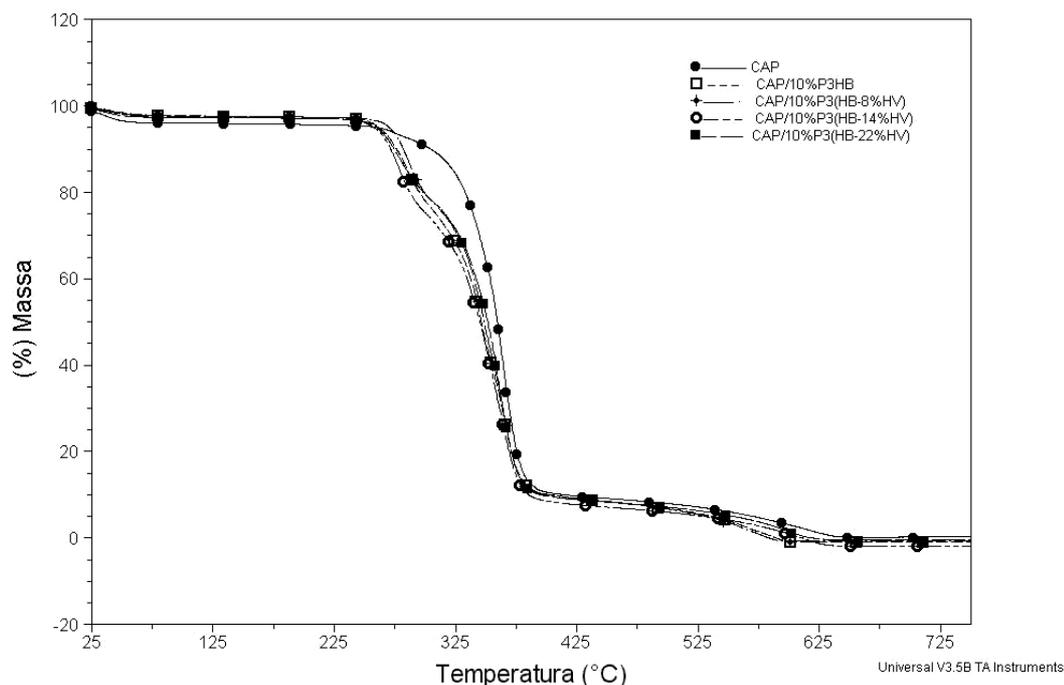


Figura 37 – Perfil TGA das misturas CAP e 10% m/m de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) respectivamente.

Tabela 12 – Temperatura “on-set” e “off-set” em °C, para os polímeros e as misturas CAP/10%PHA.

Misturas CAP/10% PHAs	Temperatura “on set”	Temperatura “of set”
CAP	311,1	637,8
P3HB	270,4	286,7
P3(HB-8%HV)	264,9	282,9
P3(HB-14%HV)	259,9	277,6
P3(HB-22%HV)	269,8	287,0
CAP/10%P3HB	266,5	596,2
CAP/10%P3(HB-8%HV)	271,5	589,8
CAP/10%P3(HB-14%HV)	261,9	629,8
CAP/10%P3(HB-22%HV)	259,9	620,1

Analisando as curvas de DTG da Figura 38 com 10% de PHAs, é possível observar que para as misturas com o P3(HB) e os copolímeros com 8 e 14% 3HV que o sinal é largo com o surgimento de picos duplos no segundo estágio de degradação do CAP nas misturas. Um comportamento similar é observado na mistura com 5% para o P3(HB-8%HV).

Esses resultados mostram uma modificação no perfil de degradação do CAP como pode ser observado pelo termograma apresentado na Figura 38. Tal modificação parece estar relacionado com o impacto na interação CAP/PHAs que origina com o conteúdo do co-monomero HV dos poli(3-hidroxicanoatos) presentes na mistura. Pode-se notar que a definição dos picos, no segundo estágio, diminui com o incremento de HV na composição dos copolímeros. Este comportamento foi observado também definido nas misturas com 5% da fase de PHAs e é indicativo de interação entre as fases que como resultado parece induzir uma menor estabilidade térmica do CAP (Tabela 13) especificamente em parte de sua estrutura, provavelmente atribuída à interação entre as fases.

A temperatura de máxima taxa de degradação (T_{max}) relativa aos PHAs apresenta um incremento (Tabela 13) o qual também é observado para as misturas com 5 e 10%. Para o CAP é observada uma ligeira tendência a queda nesta temperatura (T_{max}).

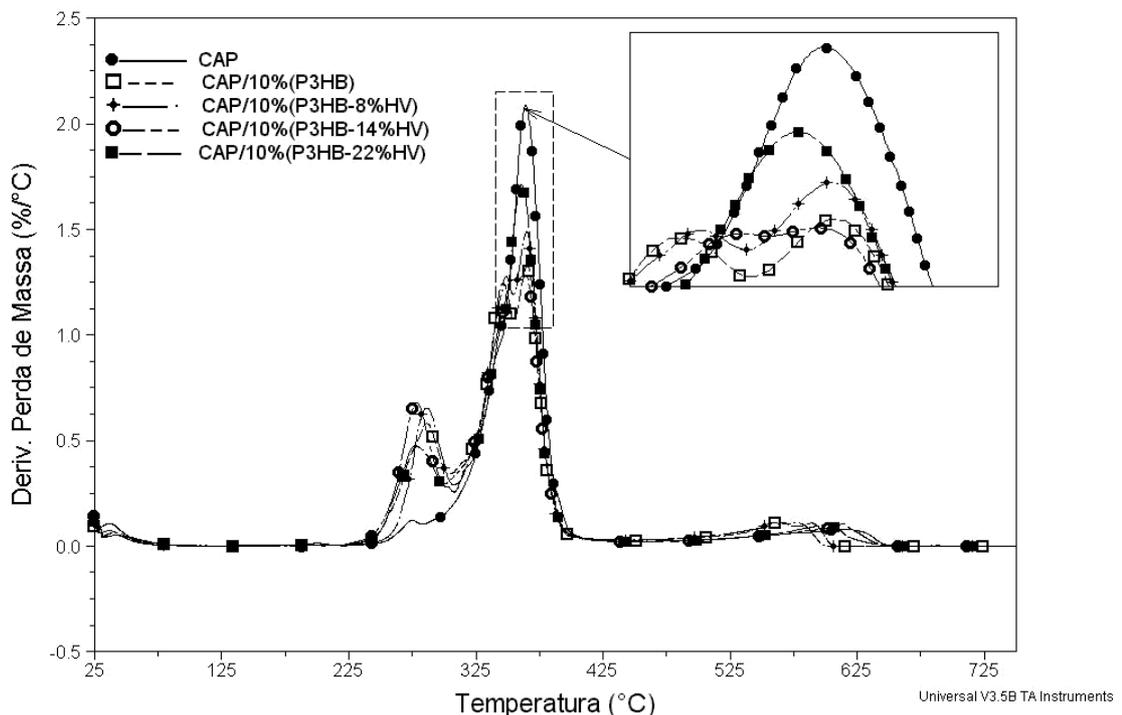


Figura 38 – Curvas DTG das misturas CAP e 10%*m/m* de P3HB, P3(HB-8%*HV*), P3(HB-14%*HV*) e P3(HB-22%*HV*) respectivamente.

Tabela 13 – Temperaturas de taxa máximas de degradação (T_{max}) do primeiro (PHAs) e segundo (CAP) estágios das misturas CAP/5%PHAs e CAP/10%PHAs.

Mistura	T _{max} . dos PHAs			T _{max} do CAP		
	puro	5%	10%	puro	5%	10%
CAP/x%P3HB	281	291	285.6	364.1	361.6	(346.7) 364.6
CAP/x%P3(HB-8%HV)	275	290	285.6	“	(347.4) 367.9	(349.7) 364.6
CAP/x%P3(HB-14%HV)	271	287.1	278.1	“	362.1	(354.2) 363.1
CAP/x%P3(HB-22%HV)	281	287	278.1	“	359.4	360.1

É possível destacar que a formulação das misturas mostra uma leve melhora na estabilidade dos PHAs quando misturados com CAP, embora exista uma suave queda na T_{max} do CAP como resultado da existência de interações secundárias entre as fases constituintes da mistura.

VI.1.2 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIV) DA INTERAÇÃO ENTRE AS FASES POLIMÉRICAS NA MISTURA CAP/PHAS.

A existência de interações entre as fases presentes numa mistura ou blenda possui um importante papel na miscibilidade e ou compatibilidade da mistura polimérica, pois contribuem para reduzir a tensão superficial entre as fases (Gonzalez e colab., 2004).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que pode auxiliar na identificação da natureza das interações entre as fases poliméricas. A existência de interações secundárias, como a formação das ligações de hidrogênio, altera a constante de força dos grupos modificando também as frequências de deformação axial e angular e o comprimento de onda.

Os espectros que ilustram o comportamento observado em geral na região do infravermelho para os filmes densos dos polímeros puros e das misturas CAP/10%PHAs são mostrados nas Figuras 39 e 40.

O espectro do acetato propionato de celulose apresenta um sinal largo na região entre 3750 e 3000 cm^{-1} , característico do estiramento das hidroxilas, OH (Figura 39). Na região próxima a 1750 cm^{-1} , foi observado (Figuras 39-40) tanto nos poliésteres (PHAs) como no CAP um sinal característica da presença de carbonilas (C=O) em particular para o éster celulósico devida aos agrupamentos acetatos e propionatos. Também se denotam os sinais a 2950 , 2850 e 2990 cm^{-1} , que caracterizam o estiramento das ligações CH_3 e CH_2 , respectivamente.

Tanto o CAP como os PHAs possuem estruturas químicas que geram bandas características de agrupamentos químicos semelhantes como CH_3 , CH_2 , C=O e OH, o que dificulta para a mistura destes polímeros a análise das interações secundárias envolvendo o grupo carbonila e hidroxila.

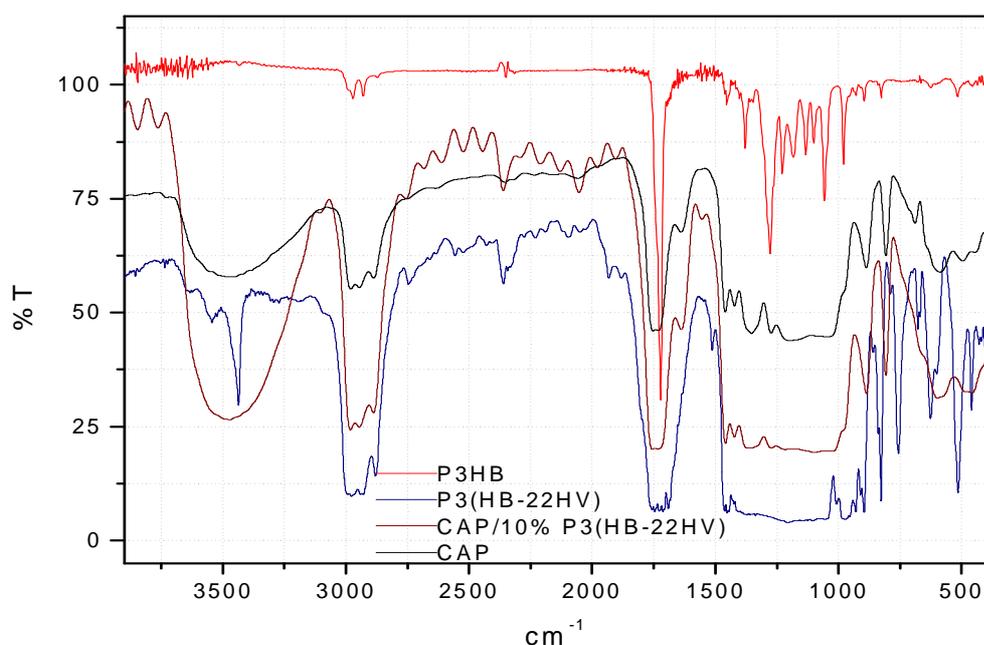


Figura 39 – Espectro de infravermelho dos filmes densos de CAP, P(3HB), P3(HB-22%HV) e a mistura CAP/P3(HB-22%HV) obtido por transmissão.

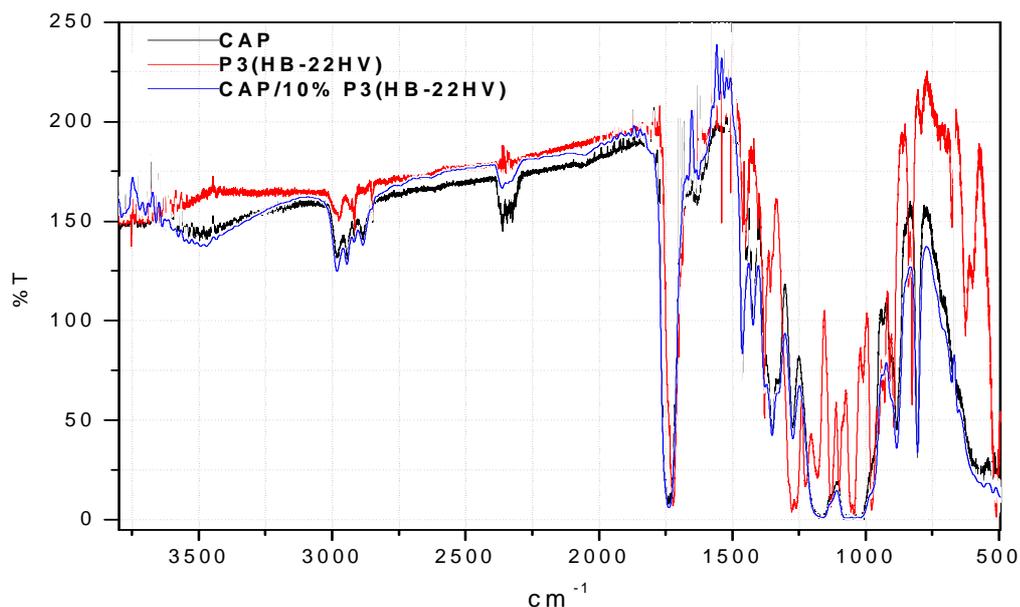


Figura 40 – Espectro de infravermelho dos filmes densos de CAP, P(3HB), P3(HB-22%HV) e a mistura CAP/P3(HB-22%HV) obtido com a técnica de reflexão total atenuada (ATR).

Os espectrogramas de infravermelho obtidos tanto atravessando o feixe o filme denso o com auxílio da técnica de reflexão total atenuada (ATR) não contribuem de forma conclusiva para a interpretação das possíveis interações entre as fases. Entretanto deve-se destacar que nas misturas estudadas principalmente na mistura CAP/P3(HB-22%HV) se observa o deslocamento do sinal correspondente aos agrupamentos carbonila de 1731 a 1720 cm^{-1} e na região entre 1400 e 800 cm^{-1} .

VI.1.3 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA-MECÂNICA E MISCIBILIDADE DAS MISTURAS POLIMÉRICAS CONTENDO CAP MODIFICADO FISICAMENTE COM OS POLI(3-HIDROXIALCANOATOS).

O estudo do comportamento das propriedades térmico-mecânicas e de miscibilidade do CAP modificado fisicamente pela incorporação de P3HB, P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-22%HV) tem como objetivo aprofundar no estudo realizado com auxílio das técnicas termogravimétricas (TGA) e espectroscópicas (FTIV) para poder selecionar a mistura mais apropriada para formulação de membranas porosas.

VI.1.3.1 – ANÁLISE DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE CAP MODIFICADAS COM OS POLI-3-HIDROXIALCANOATOS EMPREGANDO A TÉCNICA DO DSC

A caracterização do comportamento térmico dos materiais poliméricos permite estudar as temperaturas de transição dos polímeros puros e suas misturas ou blendas e adquirir as informações necessárias sobre a miscibilidade/compatibilidade dos polímeros nas misturas CAP/5%PHAs e CAP/10%PHAs.

Este estudo foi realizado utilizando os filmes densos previamente formulados (Tabela 11) empregando a técnica do DSC com a metodologia descrita no Capítulo V.

No termograma de DSC (Figura 41) se registrou as transições vítreas relativas à fase CAP, majoritária na mistura, as quais se identificaram a partir da inflexão nas curvas de fluxo de calor versus temperaturas (Tabela 14).

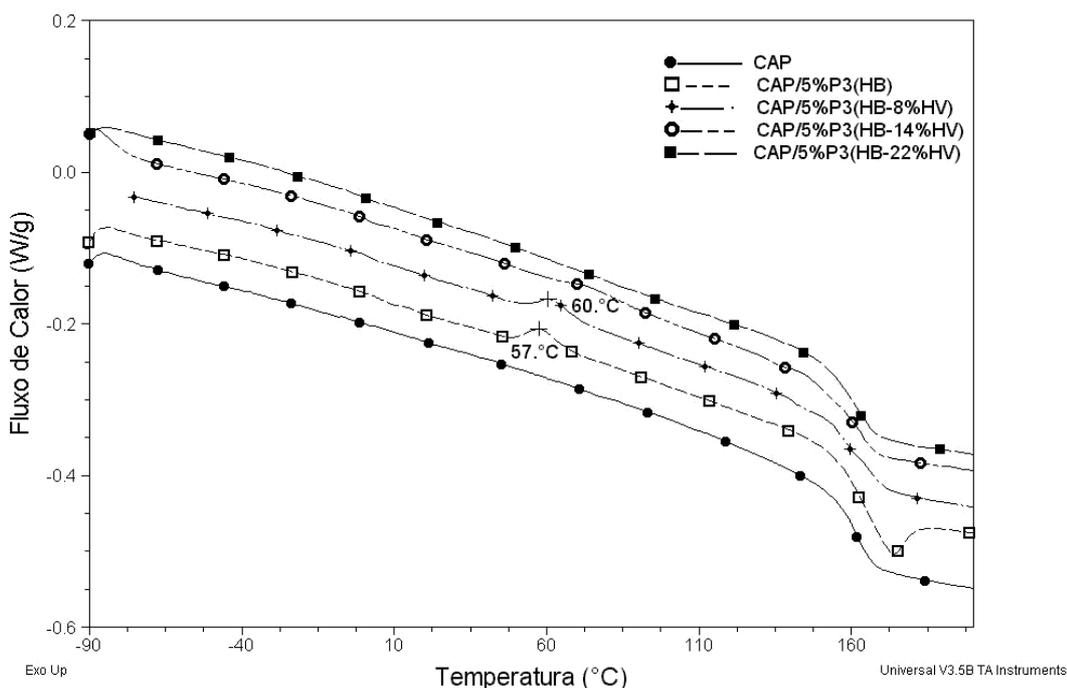


Figura 41 – Termogramas DSC do CAP puro e das misturas do CAP com 5% de poli(3-hidroxicanoatos).

A mudança no C_p devida à transição vítrea do P3(HB), polímero semicristalino com até 80% de fase cristalina (Verhoogt e colab., 1994), não foi observada, provavelmente devido ao fato de que a contribuição de sua fase amorfa na mistura é inferior a 10%. Deste modo, ainda que o sistema fosse imiscível não

seria detectada já que a técnica calorimétrica convencional empregada não é suficientemente sensível para detectar pequenas variações de C_p .

Nos termogramas mostrados na Figura 41 observou-se a transição vítrea (T_g) relativa a fase CAP em cada mistura. Em particular para a mistura CAP/5%P3HB observa-se, na transição vítrea, um aparente pico endotérmico que esta associada a uma relaxação molecular devida a tensões originadas no processo de resfriamento após o primeiro aquecimento da amostra segundo o procedimento de análise empregado na técnica de DSC (Capítulo V) assim estas tensões são liberadas durante a transição vítrea do material no segundo aquecimento.

Um análise inicial do comportamento térmico apresentado pelas misturas destaca a existência de apenas uma inflexão associada à T_g o que poderia ser teoricamente indicativo de miscibilidade das fases, entretanto isto não é suficiente neste caso já que, como foi anteriormente discutido, a contribuição da fase de P3HB e dos copolímeros, todos semicristalinos, é pequena ($\leq 10\%$), o que associada as características semicristalinas das fases dificilmente poderia ser observada sua transição vítrea.

É possível destacar que as misturas contendo P3HB e P3(HB-8%HV) se observa um pico exotérmico aproximadamente a 60°C próprio da cristalização em frio dos poli(3-hidroxiálcanoatos), já para copolímeros de 14% e 22% de HV que apresentam menor taxa de cristalização (Koning G., 1995) este processo não se observa. Justamente nestes copolímeros pode observar-se um discreto aumento da mobilidade da fase amorfa do CAP como se deduz da redução do valor da T_g , quando comparado com este éster de celulósico virgem, conforme mostra a Figura 41, e Tabela 14.

O efeito para os copolímeros com maior conteúdo do co-monômero HV é atenuado no P3HB e o copolímero com 8%HV, por consequência da maior cristalinidade que apresentam seus filmes formados a partir da solução na mistura de solventes metanol/clorofórmio (1:6 v/v) e posterior evaporação, processo que induziu a cristalização, principalmente para o P3HB e o P3(HB-8%HV) que apresentam taxas de cristalização maiores.

Note-se que nas formulações de CAP/5%P3HB e CAP/5%P3(HB-8%HV), Figuras 41, apresentam um pico exotérmico associado à formação da fase cristalina dos PHAs e a T_g apresentada pela fase amorfa do CAP é superior a registrada para CAP puro (Tabela 14), o que indica uma perda de mobilidade que pode ser

explicado pelo efeito ancora originado pelos cristais formados no processo de resfriamento realizado após o aquecimento programado para apagar a história térmica do material, relacionada com o processo de “casting” e adicionalmente a contribuição cristalina adicional originada no processo de cristalização em frio.

No termograma DSC (Figura 42), relativo às misturas contendo 10% m/m dos poli(3-hidroxicanato)s, o P3HB e o copolímero contendo 22% HV, apresentam um comportamento similar à mistura contendo 5% de PHAs.

Para a mistura de P3(HB-14%HV) se observa uma diminuição maior da T_g que pode estar associado ao efeito conjunto de sua relativa menor massa molar em relação ao P3(HB) e o P3(HB-22HV), baixa taxa de cristalização em relação ao P3(HB) e o P3(HB-8HV) e o conteúdo de HV na estrutura do copolímero.

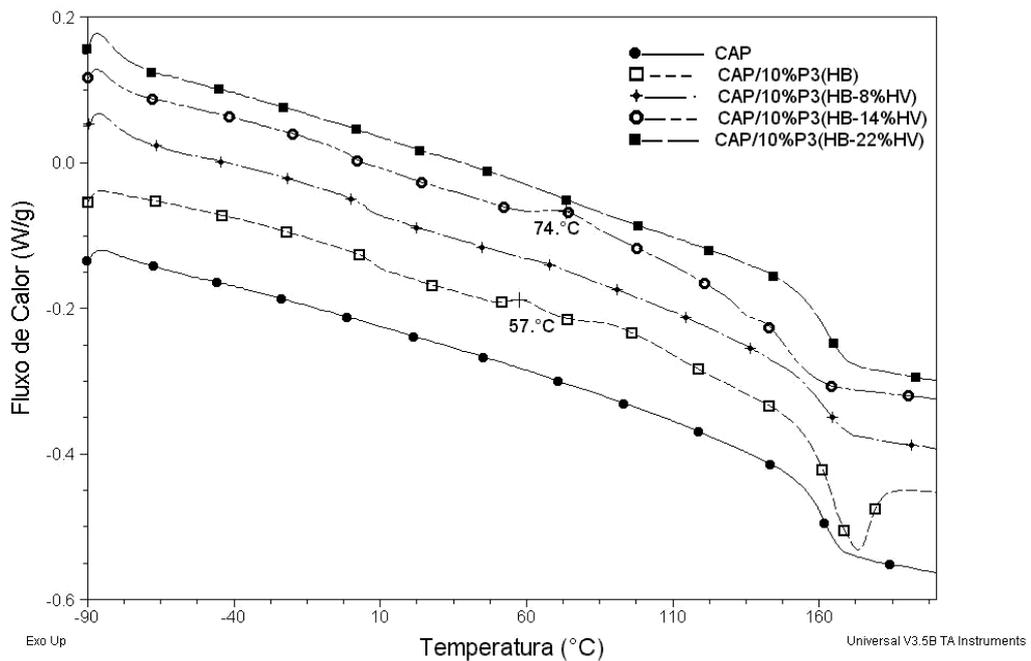


Figura 42 – Termogramas do DSC do CAP puro e das misturas do CAP com 10% de poli(3-hidroxicanato)s).

Tabela 14 – Valores da Tg determinada por DSC do CAP e das misturas CAP/5%P3(HB-x%HV) e CAP/10%P3(HB-x%HV).

Fase polimérica	Tg (°C)	
	5%	10%
CAP	162,7	
CAP/P3HB	164,8	165,1
CAP/P3(HB-8%HV)	167,8	161,3
CAP/P3(HB-14%HV)	161,9	148,9
CAP/P3(HB-22%HV)	162,1	163,3

No entanto, é necessário observar que um aumento no conteúdo de HV é índice de uma estrutura com menor Tg, portanto, de maior influência na redução da Tg de misturas miscíveis ou parcialmente miscíveis. Essa relação Tg-HV não é tão simples pois depende da distribuição do HV na estrutura do copolímero (Faria S.M., 2002)

Os resultados obtidos por calorimetria diferencial exploratória (DSC) destacam o impacto da taxa de cristalização dos copolímeros nas propriedades térmicas, em particular nas temperaturas de transição vítrea, apresentada pelas diferentes formulações CAP/PHAs.

VI.1.3.2 – ANÁLISE DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE CAP MODIFICADAS FISICAMENTE COM POLI(3-HIDROXIALCANAOTOS) EMPREGANDO A TÉCNICA DMA

O estudo do comportamento termo-mecânico foi realizado utilizando amostras preparadas com os mesmos filmes densos previamente formulados (Tabela 11) e utilizados para o estudo com as técnicas de TGA, FTIV e DSC.

Numerosos trabalhos (Buchanan e colab., 1993) têm mostrado a utilidade desta técnica no estudo das relaxações moleculares de polímeros. Os termogramas de DMA permitem registrar o espectro viscoelástico, Figura 43, complementando e aprofundando as informações obtidas com a técnica de DSC. Isso porque a técnica de DMA apresenta uma sensibilidade superior para os processos de relaxação tanto macroscópicos quanto a níveis moleculares.

Os filmes tanto do CAP como das misturas preparadas a partir do CAP com os poli(3-hidroxicanoatos) (P3(HB), P3(HB-8%HV), P3(HB-14%HV) e P3(HB-

22%HV) apresentam módulos entre 10–1 Gpa (Figura 43) característico de um material relativamente rígido e comparável com as blendas obtidas por fusão por Scandola e colaboradores para o P3(HB) (Scandola e colab., 1992). Por outro lado todos os poli(3-hidroxiálcanoatos) estudados incluindo o P3(HB) originam um aumento no módulo de armazenamento em relação a CAP, comportamento contrário ao observado por Scandola para as misturas com P3(HB).

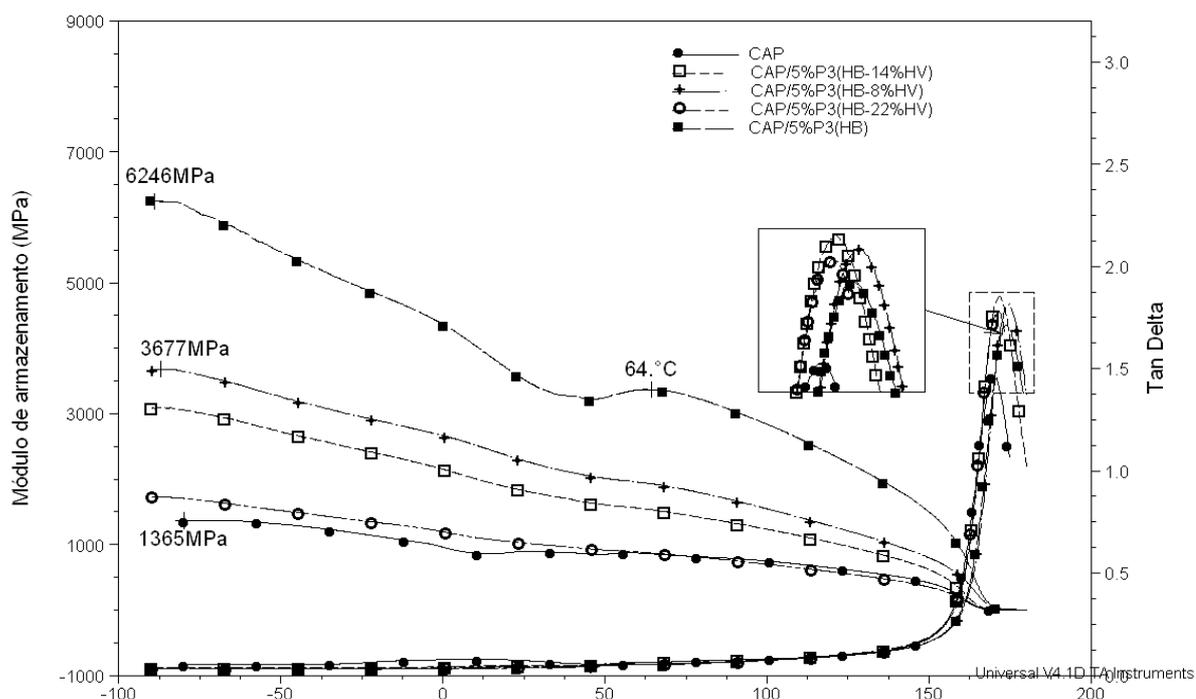


Figura 43 – Termograma de DMA relativo aos módulos de perda e $\tan \delta$ relativo dos filmes densos do CAP e as misturas com 5% de poli(3-hidroxiálcanoatos) em função da temperatura.

Este comportamento pode ser explicado como consequência do processo de “casting” (capítulo V) empregado na formulação destes filmes densos os quais são utilizados nestes ensaios sem tratamento prévio. Diferente do processo de análise com a técnica de DSC em que os filmes são fundidos no primeiro aquecimento e posteriormente resfriados, para num segundo aquecimento adquirir os dados do termograma objeto de análise. No processo de “casting” é plausível esperar um efeito maior das taxas de cristalização diferenciadas do P3HB e dos copolímeros e assim exista um processo de cristalização em maior ou menor extensão originando diferenças nas misturas.

Tabela 15 – Valores da Tg determinados a partir da $\tan \delta$ dos polímeros puros CAP e P3(HB-x%HV) e das misturas CAP/ 5%P3(HB-x%HV).

Fase polimérica	Tg(°C)
CAP	170
5%P3HB/CAP	174
5%P3(HB-8%HV)	175
5%P3(HB-14%HV)	172
5%P3(HB-22%HV)	171

Este comportamento diferenciado dos copolímeros justifica os módulos registrados de 6,2 Mpa e 3,7 Mpa (Figura 43) para o P3HB e P3(HB-8%HV) que são superiores aos apresentados pelas misturas de CAP com os copolímeros contendo 14% e 22% HV, detentores de uma menor taxa de cristalização (Scandola e colab., 1992).

A mistura de CAP com o P3HB apresentou um processo de cristalização em frio (Figura 43) como foi também registrado com a técnica de DSC (Figuras 41 e 42) a 64°C. Para essa mistura a temperatura máxima da curva $\tan \delta$ é deslocada, em relação à CAP puro, para valores maiores (Tabela 15) o que indica a presença de impedimentos de movimentação molecular, isso provavelmente como uma consequência da fração cristalina presente tornando os filmes ligeiramente mais rígidos.

As curvas de $\tan \delta$ das diferentes misturas apresentam um único pico bem definido e relativamente estreito o que é indicativo de miscibilidade das fases nas condições objeto de estudo. Assim é de se esperar a existência de uma única fase amorfa e duas fases cristalinas.

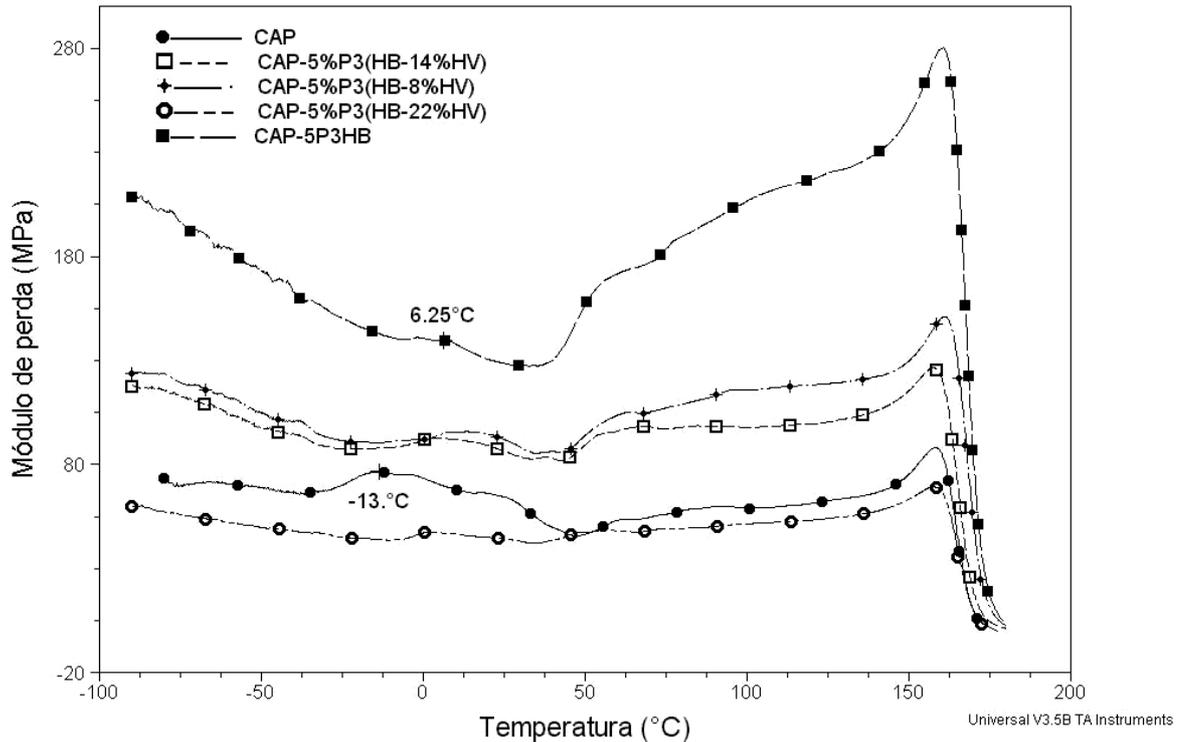


Figura 44 – Módulo de perda E'' dos filmes densos do CAP e as misturas com 5% de poli(3-hidroxiacnaotos).

Na Figura 44, se registrou o módulo de perda (E'') das misturas CAP/PHAs. A partir das variações deste módulo pode-se obter informações relativas aos movimentos de cadeia e das transições secundárias as quais ocorrem no estado vítreo devido às restrições locais de movimento na estrutura polimérica. A temperaturas baixas próximas -20°C observa-se a presença de um pico associado à transição β , particularmente bem definida para CAP referente à relaxação de grupos laterais e pequenos segmentos de cadeia do éster celulósico presentes na fase amorfa. Esta transição secundária aparece, nas misturas, deslocada para temperaturas maiores em relação ao polímero puro. Este deslocamento é mais pronunciado nas misturas com os copolímeros, provavelmente devido a uma maior interação dos grupos laterais que restringe seus movimentos.

A temperaturas mais altas, entre 40 e 130°C se observa um ombro largo mais pronunciado para a mistura CAP/5%P3(HB) que pode estar associado a movimentos locais na cadeia principal do éster celulósico. Após este ombro aparece bem definido um pico com o máximo aproximadamente em 150°C . Esta transição é consequência de uma alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos segmentares da cadeia principal do éster celulósico durante a transição vítrea.

Para os filmes densos formulados com 10% m/m dos poli(3-hidroxiálcanoatos) (Tabela 11) o espectro termo-mecânico (Figura 45) apresenta características gerais similares às observadas nas misturas com 5% dos PHAs (Figura 43).

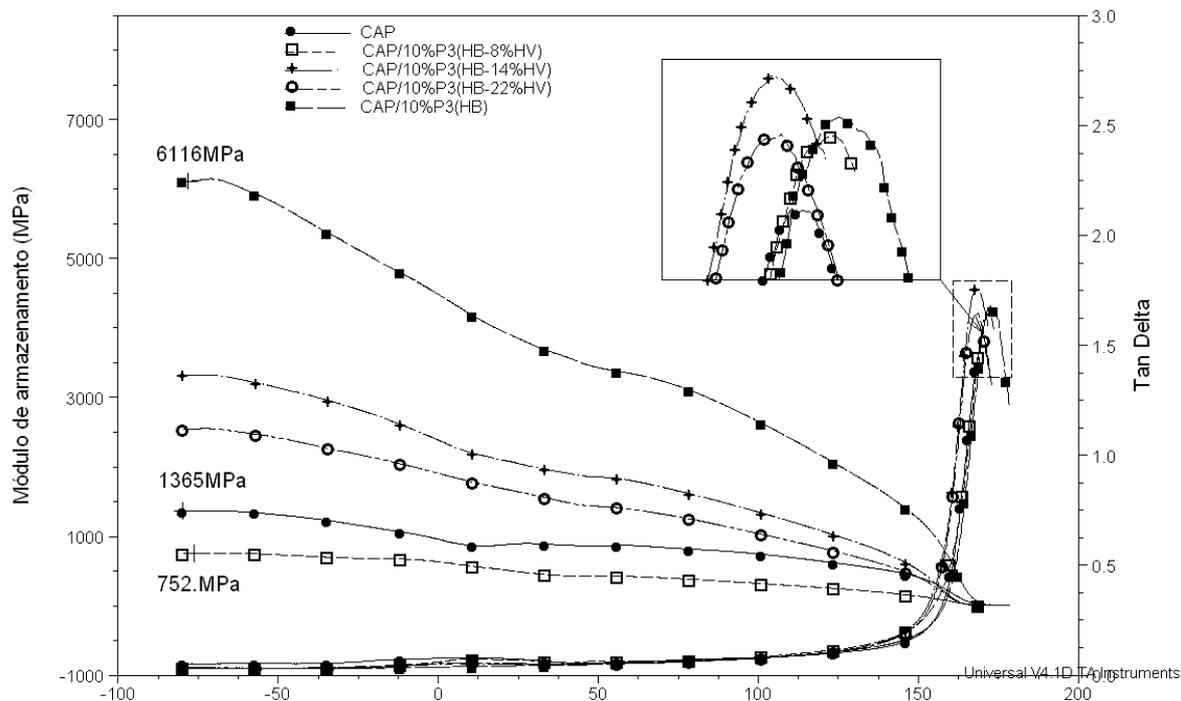


Figura 45 – Termograma de DMA relativo aos módulos de perda e tan δ relativo aos filmes densos do CAP e as misturas com 10% de poli(3-hidroxiálcanoatos).

Os módulos das misturas são superiores ao do éster celulósico puro (CAP) e seus módulos de armazenamento da mesma ordem de grandeza (10-1 GPa). A exceção é para mistura CAP/10% P3(HB-8%HV) que apresenta um módulo 0,75 GPa, ligeiramente abaixo do éster CAP.

Este comportamento pode ser consequência do impacto da massa molecular, relativamente baixa (92.000 Dalton) para o P3(HB-8%HV). Ao dobrar a quantidade deste copolímero P3(HB-8%HV) na mistura se observa um efeito plastificante mas acentuado que o efeito de ancora que origina a contribuição cristalina do P3(HB-8%HV), por esta razão o módulo de perda (E'') cai mais que na mistura com 5% do copolímero.

As temperaturas de transições vítreas (Figura 45, Tabela 16) associadas ao máximo de tan δ apresentam valores inferiores que para as misturas com 5% dos poli(3-hidroxiálcanoatos) como é de esperar para sistemas miscíveis ou parcialmente miscíveis.

Tabela 16 – Valores da Tg (tan δ) das misturas CAP/10%P3(HB-x%HV).

Fases poliméricas	Tg(°C)
10%P3HB/CAP	165
10%P3(HB-8%HV)	161
10%P3(HB-14%HV)	149
10%P3(HB-22%HV)	163

Particularmente a mistura CAP/10%P3(HB-22%HV) apresenta um comportamento regular próprio de sistemas totalmente miscíveis em que a temperatura de transição vítrea decresce com o aumento da fração em peso do copolímero, por outro lado destaca-se também o aumento de forma proporcional do módulo de armazenamento.

As variações registradas dos módulos de perda (E'') das misturas CAP/10%PHAs (Figura 46) apresentam um comportamento das misturas mais definido que as misturas com 5% de poli(3-hidroxiacanoatos).

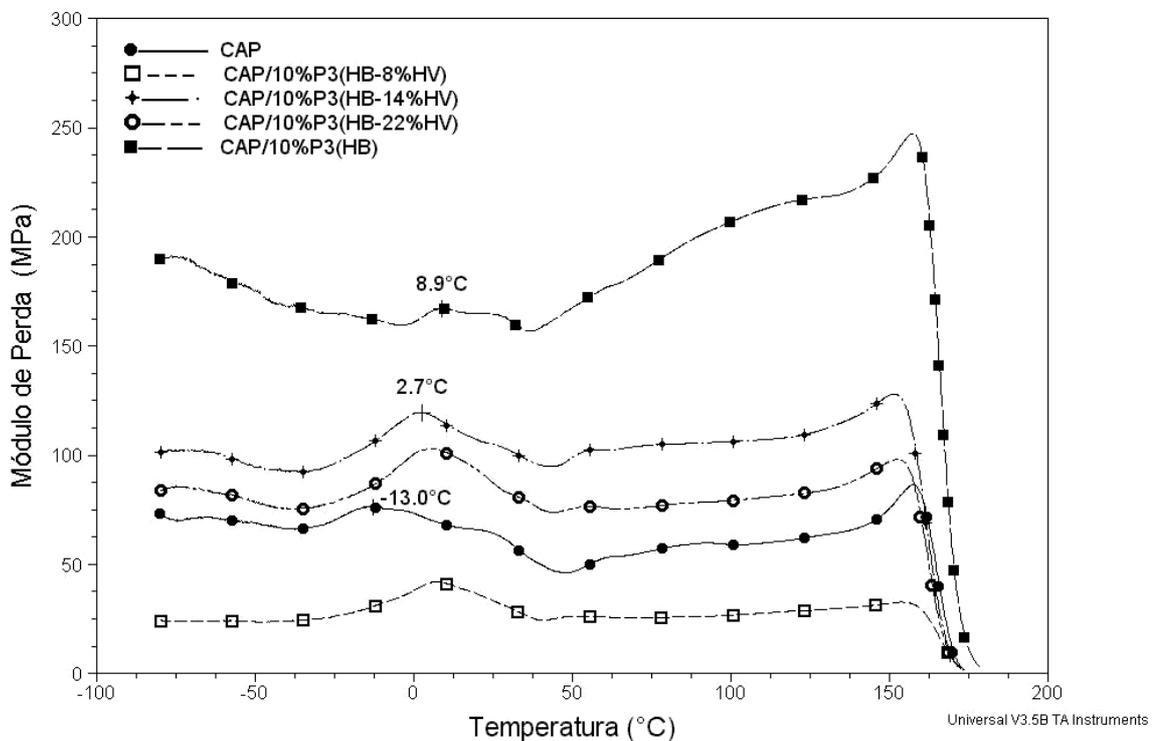


Figura 46 – Módulo de perda E'' do CAP e das misturas poliméricas do CAP com 10% de poli(3-hidroxiacanoatos).

Em temperaturas próximas a 20°C, em relação ao polímero puro como foi observado nas misturas com 5% um deslocamento para temperaturas maiores a transição β , bem mais definida. O que evidencia o papel da fase amorfa dos PHAs neste fenômeno de relaxação dos grupos laterais e pequenos segmentos de cadeia do éster celulósico reforçando a hipótese de uma interação entre as fases.

As misturas com 10% m/m dos PHAs apresentam, mais definidas que com 5%, as transições β que indica o papel da fase PHAs nos movimentos moleculares do CAP. Estas transições são relativamente largas como consequência da heterogeneidade dos microdomínios existentes nas fases.

Os resultados obtidos com as diferentes técnicas permitem destacar o impacto positivo da substituição parcial dos grupos acetato por propionato nas propriedades dos filmes formulados CAP/PHAs. Por um outro lado se avaliou o nível de interação das fases, estabilidade térmica e flexibilidade dos filmes entre outras propriedades que permitem indicar com maior potencial a mistura CAP/P3(HB-22%HV) para a formulação da membrana porosa.

Entretanto com o intuito de aprofundar no estudo do impacto da substituição dos agrupamentos acetato nas propriedades das misturas com os PHAs e obter um filme mais flexível se estudaram as formulações CP/P3(HB-22%HV).

VI.2 – FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS CONTENDO CP MODIFICADO COM O P3(HB-22%HV)

A substituição dos agrupamentos acetato no CAP por agrupamentos propionatos no derivado celulósico, propionato de celulose (CP) pretende propiciar uma maior interação entre a fase CP/P3(HB-22%HV) que a existente no sistema CAP/P3(HB-22%HV), assim como filmes mas flexíveis.

Tabela 17 – Características macroscópicas dos filmes densos obtidos para CP e as misturas CP/P3(HB-22%HV).

Filmes	Espessura	Textura	Transparência
CP	0,107 mm	lisa	translúcido
97%CP / 3%P(HB-22%HV)	0,095 mm	lisa	translúcido
95%CP / 5%P(HB-22%HV)	0,082 mm	lisa	translúcido
90%CP / 10%P(HB-22%HV)	0,078 mm	lisa	translúcido

Os filmes densos de CP e as misturas com P3(HB-22%HV) foram obtidos com o mesmo procedimento utilizado nas formulações anteriores com CAP como discutidas no capítulo V. Estes filmes (Tabela 17) são transparentes quando observado contra a luz e aparentemente menos quebradiços que os filmes densos de CAP.

VI.2.1 – ANÁLISE DAS COMPOSIÇÕES E ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE CP COM O P3(HB-22%HV) EMPREGANDO A TÉCNICA TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).

O estudo termogravimétrico (Figura 47) do sistema CP/PHAs, utilizando filmes densos, foi realizado nas mesmas condições que no sistema CAP/PHAs.

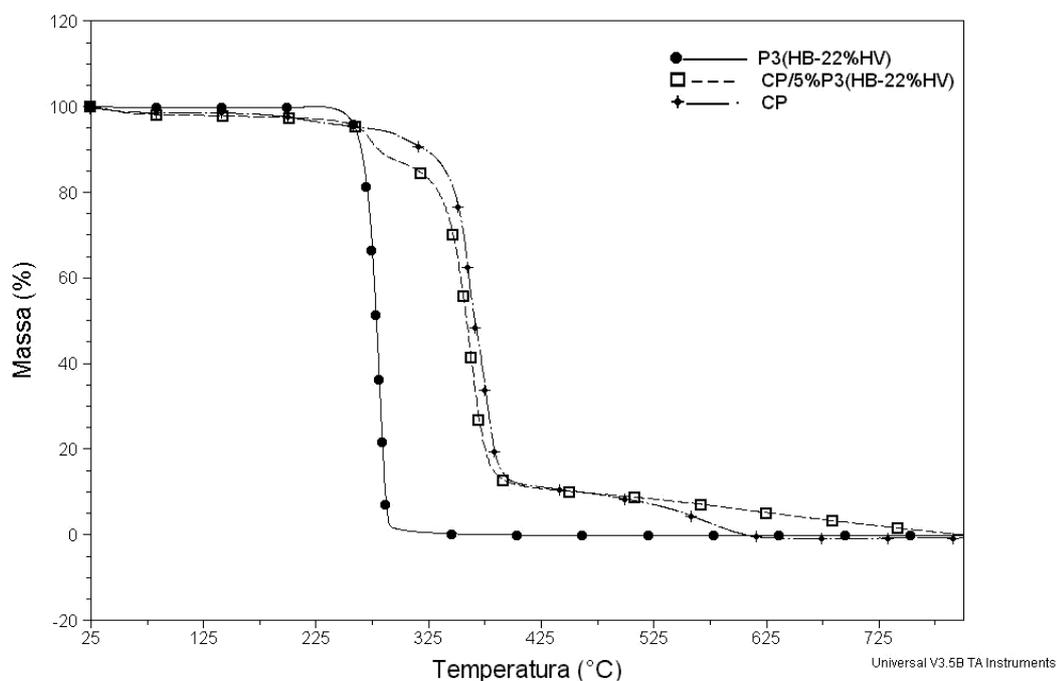


Figura 47 – Perfil TGA dos polímeros puros CP, P3(HB-22%HV) e a mistura com 5%*m/m* de P3(HB-22%HV).

A curva integral apresentou um perfil de degradação para a mistura CP/5%P3(HB-22%HV), com transições mais definidas que na curva integral do CAP (Figura 35).

O segundo estágio, representativo do processo que envolve a maior perda de massa proveniente da estrutura do CP, é aparentemente similar ao observado na curva integral do CAP. Ainda que o processo de degradação do CP é um processo de degradação complexo como o CAP, deveria esperar-se uma maior simetria do pico como consequência de uma menor heterogeneidade dos substituintes em relação a CAP (que apresenta tanto os agrupamentos acetato como propionato) entretanto não se observou uma modificação sensível no perfil de degradação da curva integral.

É possível destacar o deslocamento da curva integral da mistura CP/5%P3(HB-22%HV) (Figura 47) em relação à CP para temperaturas mais baixas na faixa de temperatura de 260 a 415°C, e a mudança apresentada no padrão de perda de massa entre 470 e 754°C.

Aprofundando no comportamento observado na Figura 48, foram determinadas as temperaturas “on set” nas curvas integral (Figura 47, Tabela 18). Essas temperaturas denotaram a existência de uma redução da estabilidade térmica da fase CP na blenda CP/5%P3(HB-22%HV), provavelmente como consequência das interações secundárias originada na mistura às quais podem desestabilizar ligações e propiciar sua degradação a temperaturas mais baixas.

Tabela 18 – Temperaturas “onset” relativa ao primeiro e segundo pico de degradação térmica dos polímeros puros e da mistura CP/5%P3(HB-22%HV).

Polímeros	T “onset” (1 ^{er} pico)/°C	T “onset” (2 ^{do} pico)/°C
CP	292.8	349.5
P3(HB-22%HV)	264.4	----
CP/5% P3(HB-22%HV)	254.8	343.7

Um maior detalhamento, tanto do polímero puro como da mistura, é possível ser observado na curva diferencial de perda de massa (Figura 48). Nesta curva se observa o pico do primeiro estágio de degradação do CP (301°C) a temperatura mais elevada e com uma menor intensidade que o CAP (274.8°C). Este pico no CP

é mais próximo do segundo estágio de degradação, encontrando-se praticamente no início deste segundo estágio.

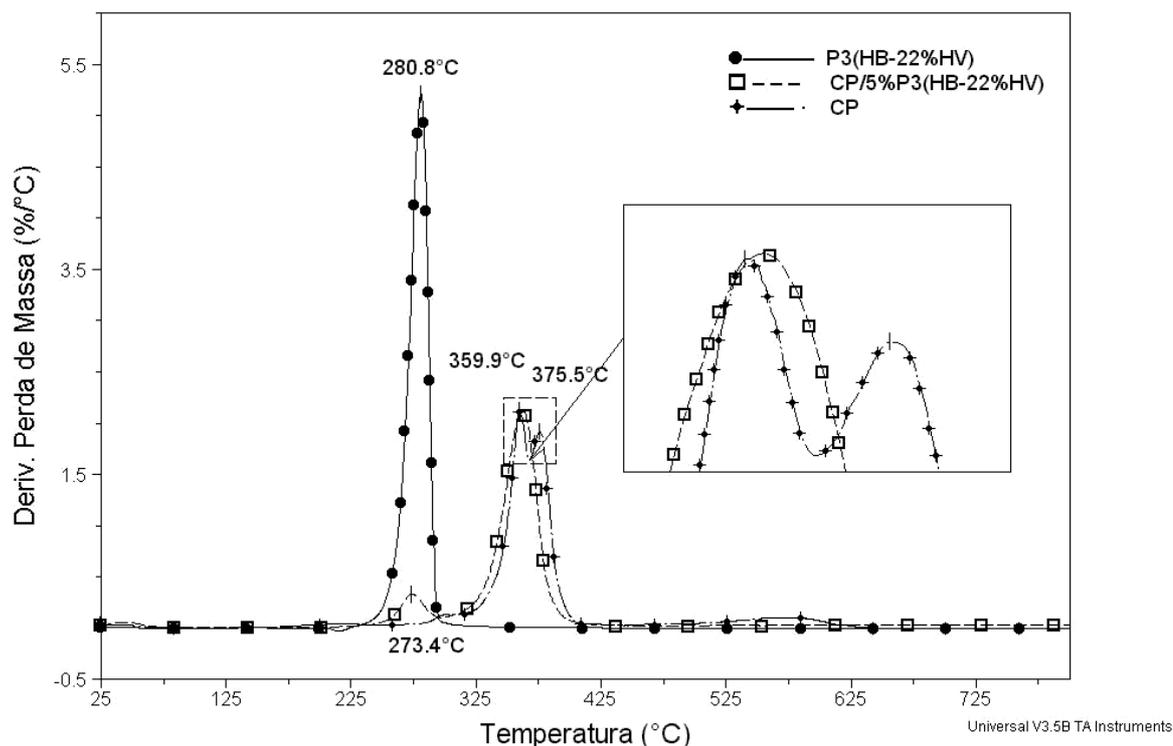


Figura 48 – Curvas DTG dos polímeros puros CP, P3(HB-22%HV) e a mistura com 5%*m/m* de P3(HB-22%HV).

O comportamento térmico observado na curva de derivada da perda de massa (Figura 48) destaca de forma mais clara para o polímero P3(HB-22%HV) a redução da estabilidade térmica ao observar-se uma redução na temperatura de máxima taxa de degradação (T_{max}) de 280,8 para 273,4°C.

Em relação ao CP observa-se que na mistura CP/5%P3(HB-22%HV) a presença do copolímero modifica o perfil de degradação do segundo estágio do CP. No termograma da Figura 49 observa-se que o CP puro apresenta picos duplos (359,9 e 375,5°C) na faixa característica do segundo estágio de degradação térmica, entretanto na mistura o CP apresenta apenas um pico com maior simetria a uma temperatura de taxa máxima de degradação intermédia entre os dois picos (362,1°C). Essa modificação no comportamento térmico denota claramente o impacto da fase P3(HB-22%HV) no CP ao formular-se a mistura e indica a existência de uma interação secundária mais intensa que a observada nas formulações CAP/PHAs.

VI.2.2 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIV) DA INTERAÇÃO ENTRE AS FASES POLIMÉRICAS CP E P3(HB-22%HV)

O espectro infravermelho foi registrado para CP e CP/10%P3(HB-22%HV), Figura 49, com a técnica de reflexão total atenuada (ATR).

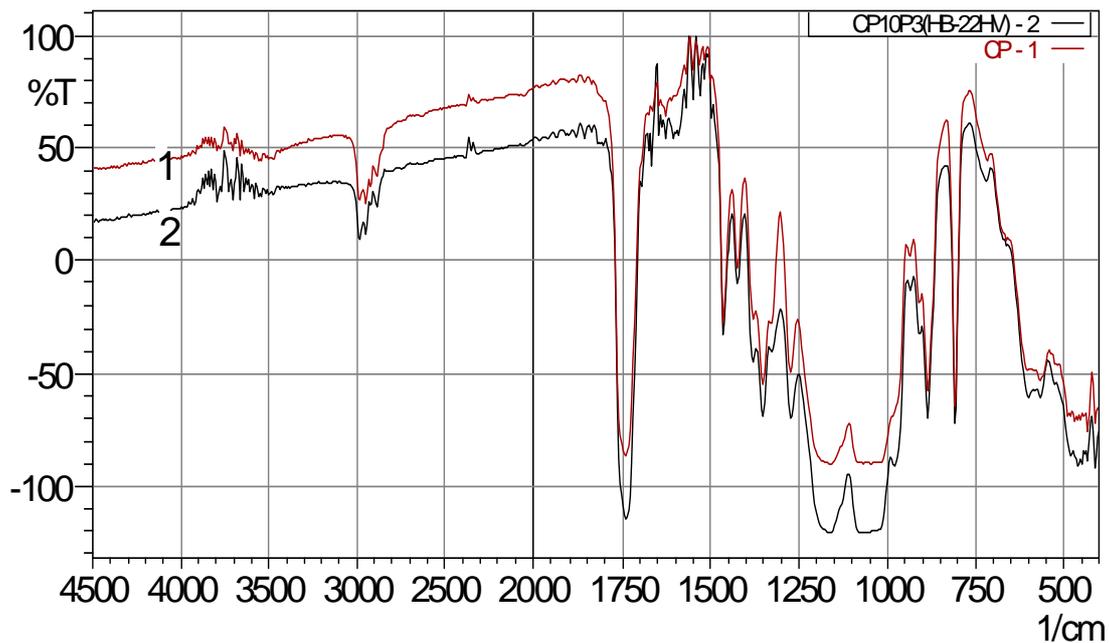


Figura 49 – Espectro Infravermelho (FTIV) empregando a técnica de reflexão Total Atenuada (ATR) dos filmes densos CP e CP/5%P3(HB-22%HV).

Entretanto da mesma forma como foi comentado para o estudo das misturas com o CAP, o espectro não permitem ser conclusivo na origem da natureza das interações entre as fases poliméricas, contrário ao esperado, considerando a modificação observada na estabilidade térmica dos filmes densos formulados com a mistura CP/P3(HB-22HV).

VI.2.3 – ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE CP MODIFICADAS COM P3(HB-22%HV) EMPREGANDO A TÉCNICA DSC.

A análise calorimétrica (DSC) (Figura 50) foi realizada empregando os filmes densos de CP modificados com 3, 5 e 10% m/m de P3(HB-22%HV) nas condições descritas no capítulo V.

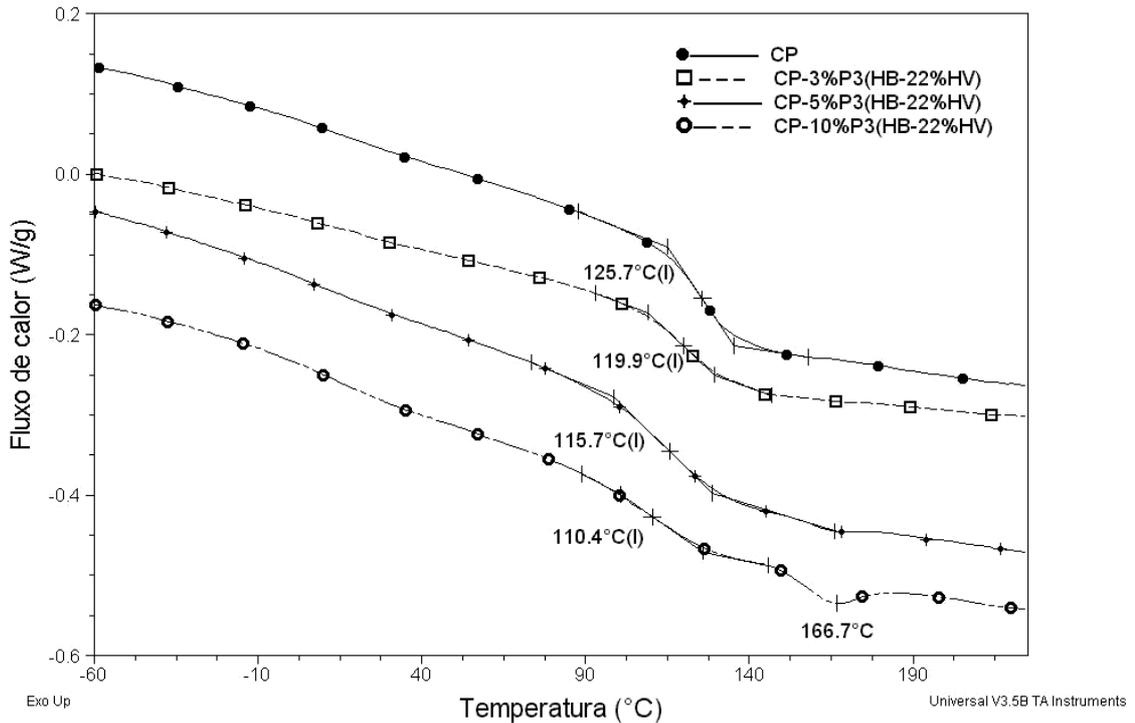


Figura 50 – Termogramas de DSC para o CP puro e misturas com 3, 5 e 10% m/m de P3(HB-22%HV).

Analisando o comportamento da Tg das misturas de CP/x%P3(HB-22%HV) (Figura 50), verificou-se que o aumento da proporção de fase P3(HB-22%HV) de 3 para 10% promoveu uma redução da Tg da blenda aproximadamente de 120 para 110°C indicativo de um aumento de mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa.

Uma análise mais detalhado dos valores da Tg encontrados nas misturas, pode ser realizado avaliando a correlação dos valores experimentais com a equação (Equação 9) de Wood (1958), comumente utilizada para descrever a dependência Tg-composição (Figura 51) em misturas miscíveis.

$$T_g = (W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}) / (W_1 + k W_2) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde T_{g1} , T_{g2} e W_1 , W_2 são a temperatura de transição vítrea e fração em peso das fases 1 e 2, e k um parâmetro ajuste linear de valor 0,68 determinado neste trabalho, comparável ao reportado para as blendas P3HB/CAB de 0,65 por Scandola e colaboradores (1992).

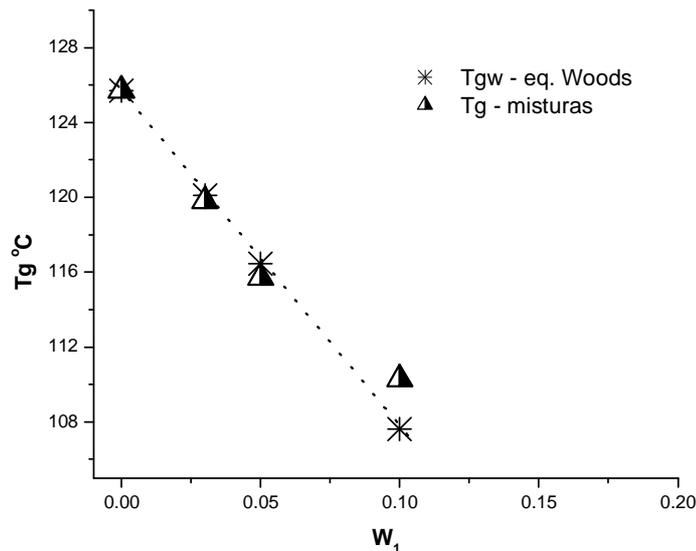


Figura 51 – Temperaturas de transição vítrea das misturas CP/P3(HB-22%HV) como função da fração em peso W_1 do P3(HB-22%HV).

Para CP e as misturas com 3, 5% e 10% se observa uma excelente correlação com a equação de Wood como é de esperar para sistemas miscíveis. O desvio de 3°C acima do previsto para a mistura contendo 10% de P3(HB-22%HV) é consequência das restrições originada no movimento molecular pela presença de cristais de P3(HB-22%HV) como pode ser constatado a partir da existência de uma transição endotérmica devida ao processo de fusão (166,7°C) destes cristais, como observado no termograma de DSC (Figura 50).

VI.2.4 – ANÁLISE DAS MISTURAS POLIMÉRICAS DE CP MODIFICADAS COM 3 E 5% P3(HB-22%HV) EMPREGANDO A TÉCNICA DMA.

Os resultados mostrados na Figura 52 permitem observar que o módulo de armazenamento aumenta de 2,6 até 5,6 GPa nas misturas com 3% e 5% de P3(HB-22%HV).

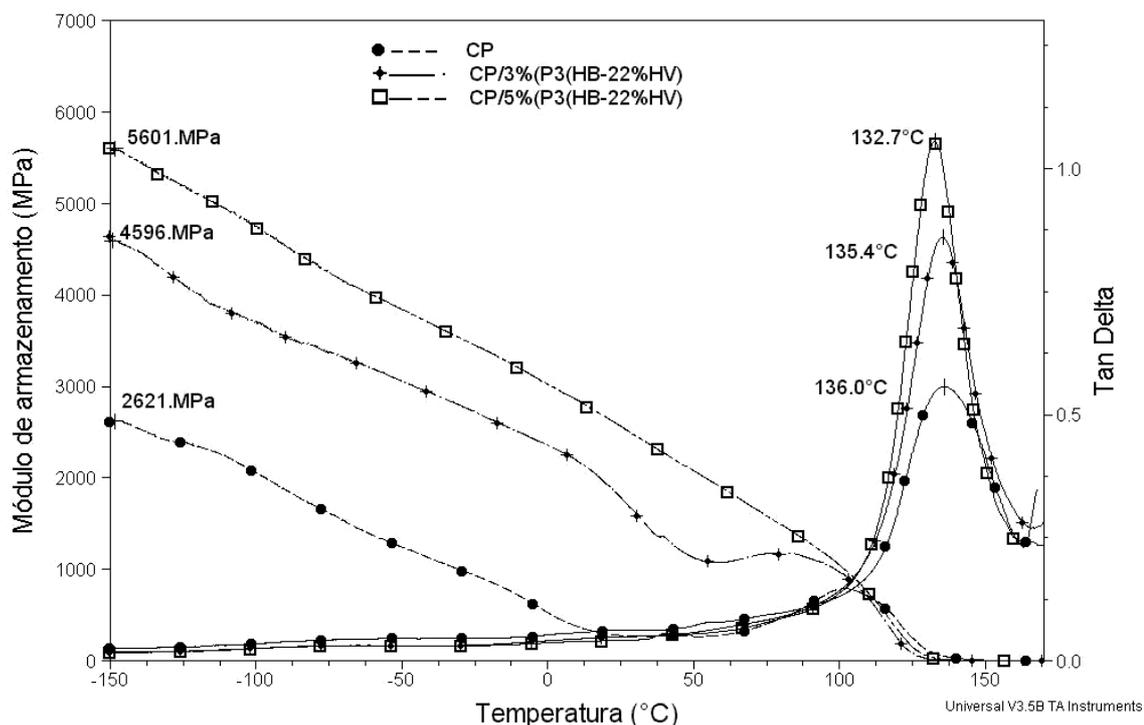


Figura 52 – Termograma de DMA relativo aos módulos de perda e $\tan \delta$ relativo aos filmes densos do CP e as misturas CP/P3(HB-22%HV).

É possível destacar que para o CP puro é observado a 104°C um incremento no módulo de armazenamento associado ao processo de cristalização desta fase. Já na mistura contendo 3% de P3(HB-22%HV) este processo é induzido a uma menor temperatura (81,7°C).

A temperatura de transição vítrea da fase CP é identificada através do máximo de $\tan \delta$ a 132,7°C a qual é função das características intrínsecas desta fase assim a redução observada para as blendas com 3% e 5% de P3(HB-22%HV) denota aumento na movimentação molecular da fase amorfa do CP nas misturas. Por outro lado a intensidade do amortecimento ($\tan \delta$), proporcional a fração volumétrica desta fase (ϕ), aumenta com o incremento da fase P3(HB-22%HV) o que indica a miscibilidade destas fases.

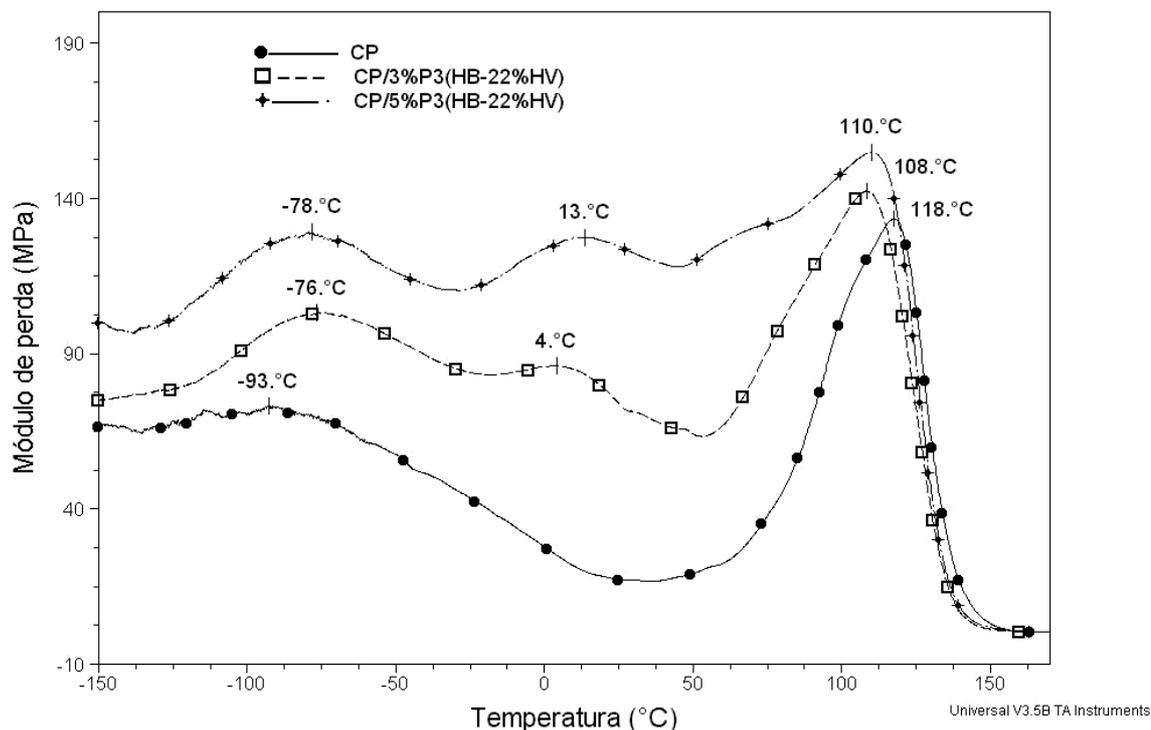


Figura 53 – Módulo de perda E'' das misturas poliméricas do CP com 3 e 5% m/m do P3(HB-22%HV).

No estudo das relaxações moleculares dos polímeros, o módulo de perda (E'') tem mostrado particular utilidade. O espectro termo-mecânico mostrado na Figura 53 denota para o CP a existencia de uma única transição secundária a uma temperatura inferior a transição α (118°C) com o máximo localizado a -93°C, temperatura bem inferior a reportada para a transição β no CAP (Figura 44). Esta transição parece estar ligada a movimentos localizados da cadeia principal dos esteres celulósicos (Buchanan e colab., 1993).

Nas misturas CP/P3(HB-22%HV) com 3 e 5% do copolímero, se observa o aparecimento de um máximo entre 4 e 13°C não observado para o CP. Esta transição pode ser atribuída ao efeito da interação entre as fases poliméricas que propicia um movimento cooperativo localizado.

Este estudo, realizado nos filmes densos do CP e CP/P3(HB-22%HV) com a técnica de DMA, confirma os resultados encontrados pela técnica de DSC onde se observou também o aumento da mobilidade das cadeias do CP proporcionada pela adição do P3(HB-22%HV) ainda que as condições experimentais das medidas tenham sido diferentes (capítulo V).

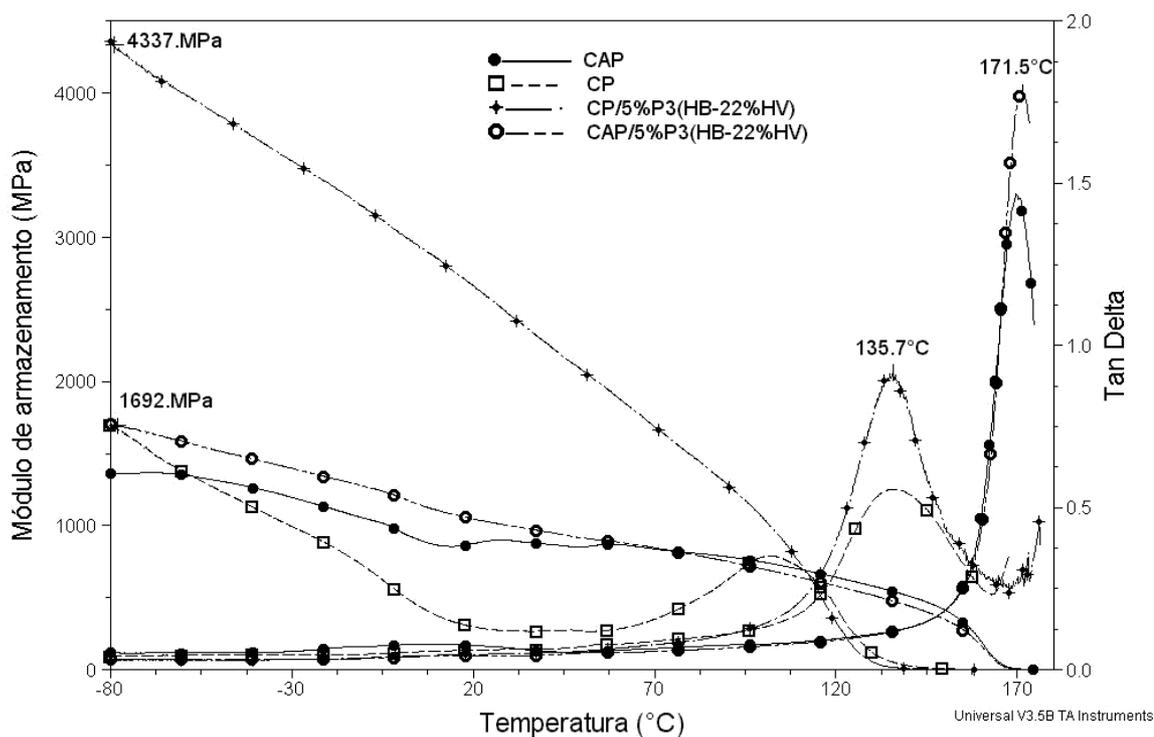


Figura 54 – Termogramas de DMA comparativo das misturas CAP/5%P3(HB-22%HV) e CP/5%P3(HB-22%HV). Módulo de Armazenamento (E') e $\tan \delta$.

Uma comparação do módulo de armazenamento e tangente de delta das misturas a base de CAP e CP (Figura 54) foi realizado utilizando os termogramas das curvas obtidas com os filmes densos do CAP, CP e como modificador 5%P3(HB-22%HV).

A intensidade dos picos e a largura da curva de amortecimento ($\tan \delta$) são um critério que serve para avaliar a miscibilidade das fases (Buchanan e colab., 1993). Este critério tem origem no fato de se considerar que a distribuição de tempos de relaxação é um critério de miscibilidade.

Assim, no gráfico $\tan \delta$ (Figura 54) se observa a menor intensidade e maior largura do sinal (\square) referente ao CP em relação à mistura CP/P35%(HB-22%HV) (+) resultado que reflete a existência de interações entre os dois polímeros na fase amorfa da mistura.

A análise comparativa das misturas formuladas com o P3(HB-22%HV) e os ésteres celulósicos CAP e CP indica claramente que o filme CP/5%P3(HB-22%HV) apresenta uma menor T_g (135,7°C) que o filme CAP/5%P3(HB-22%HV) (171,5°C) e um módulo de armazenamento maior (4,3 GPa) característicos de um filme mais

resistente. Assim, o conjunto de resultados apresentados indica que a formulação CP/P3(HB-22%HV) apresenta a maior miscibilidade, homogeneidade a nível molecular e as propriedades mecânicas mais favoráveis à formulação de uma membrana porosa, estudo que é complementado com o estudo das propriedades de transporte destes filmes denso.

VI.3 – ANÁLISE DO TRANSPORTE DE MASSA NOS FILMES DENSOS DOS POLÍMEROS CAP E CP E DAS MISTURAS CAP/ P3(HB-22%HV) E CP/ P3(HB-22%HV)

Os experimentos de transporte de massa do vapor d'água foram realizados com o objetivo de avaliar o impacto da composição da mistura no transporte de massa, o que resulta relevante na seleção da mistura para formular a membrana porosa.

Os valores de permeabilidade (P) obtidos são o resultado das contribuições do coeficiente de difusão (D) e a solubilidade do permeante na mistura.

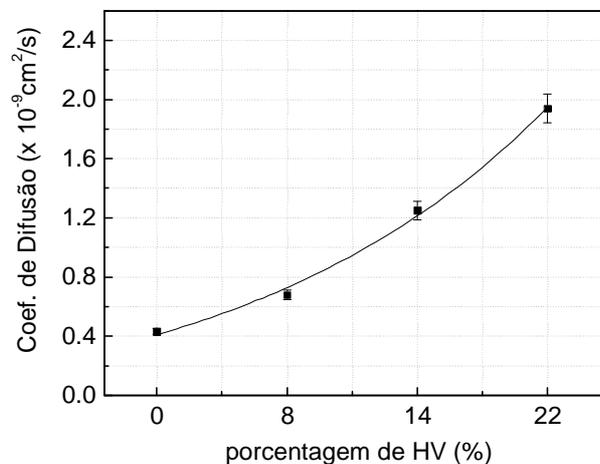


Figura 55 – Gráfico do coeficiente de difusão do dióxido de carbono em função do conteúdo de hidroxivalerato em copolímeros com poli(3-hidroxi-3-butirato) de estrutura P3(HB-x%HV).

O coeficiente de difusão é um parâmetro de natureza cinética e encontra-se muito relacionado à mobilidade segmentar, assim poderá estar ou não afetado pela composição e estrutura dos polímeros presentes no filme, pelo efeito de barreira da

contribuição cristalina e morfologia dos cristais destes polímeros presente na mistura como mostraram estudos realizados em trabalhos anteriores (Miguel e colab., 1998). Esses estudos mostram (Figura 55) o impacto da composição dos copolímeros no coeficiente de difusão.

Já a solubilidade é de natureza termodinâmica e depende da interação polímero-permeante. A solubilidade depende da absorção das moléculas do permeante pelo polímero conseqüência da existência e natureza de interação entre polímero e permeante neste caso o vapor d'água.

A análise da permeabilidade foi realizada normalizando os dados de massa permeada pela área efetiva do filme (medida em cada experiência e aproximadamente igual, por estar limitada pela circunferência interior do lacre de alumínio, capítulo V) e pela pressão de vapor do permeante (vapor d'água) a 50 °C e uma unidade relativa do 40%. O gráfico de transporte de massa, construído utilizando a Equação 10 é mostrado na Figura 56.

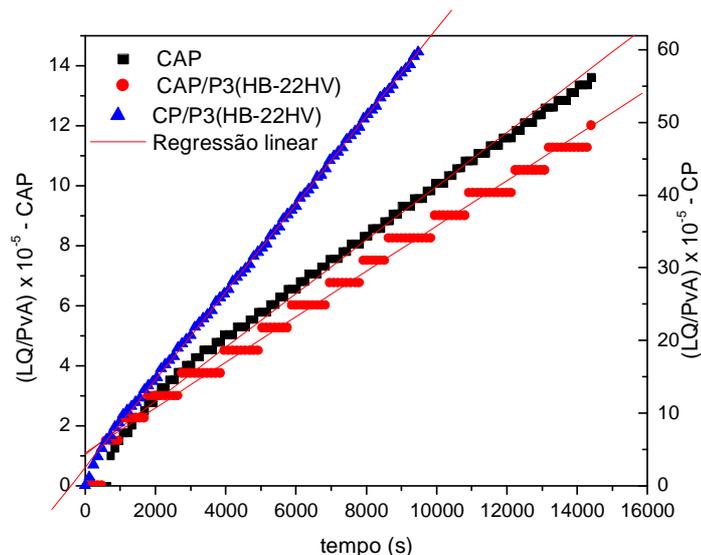


Figura 56 – Curvas de transporte de massa de vapor d'água a 50 °C em filmes densos formulados a partir do CAP e das misturas CAP/5% P3(HB-22%HV) e CP/5% P3(HB-22%HV).

$$QL/(PvA) = DH [t - L^2/(6D)]$$

(Equação 10).

Onde $P = DH$ e $D = L^2 / (6\theta)$ e Q é a massa permeada no tempo, L é a espessura do filme, P_v é a pressão de vapor através do filme, A é a área do filme em contato com o permeante durante o teste, D é a difusividade e H é um coeficiente denominado coeficiente de Henry, P é a permeabilidade e θ é o intervalo de tempo nos quais as medidas de Q são tomadas.

O ajuste de regressão linear destes resultados de transporte de vapor d'água para CAP e as misturas CAP e CP com 5% de P3(HB-22%HV) (Tabela 19) destacam as diferenças de permeabilidade entre estes filmes.

Tabela 19 – Coeficientes do ajuste por Regressão linear ($Y = A + B(X)$).

Polímeros	A	B (10^4)	R (cof. Linear)
CAP	1.025	8.9	0.995
CAP/5%P3(HB-22%HV)	1.082	7.6	0.993
CP/5%P3(HB-22%HV)	2.470	60.5	0.999

O filme denso de CP/5%P3(HB-22%HV) apresenta permeabilidade (Tabela 19) em uma ordem maior que a mistura CAP/5%P3(HB-22%HV) o que unido aos resultados encontrados para as propriedades termo-mecânicas favorecem este sistema como o mais adequado para a formulação da membrana porosa.

VI.4 – FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA MEMBRANA POROSA A PARTIR DA MISTURA CP/5%P3(HB-22%HV) PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASE

VI.4.1 – DETERMINAÇÃO DO “GAP” DE MISCIBILIDADE PARA A PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSAS

A determinação do “gap” ou região de miscibilidade faz parte do estudo sobre o comportamento das fases. Quando as soluções de polímeros num solvente são perturbadas pela a adição de um não solvente, para os polímeros, levando o sistema a uma saturação devido ao não solvente, caracterizado pela separação de fases. Quando plotado no diagrama ternário fornece informações com relação à região de

miscibilidade do sistema polímero-solvente-não solvente. Este estudo fornece informações necessárias à seleção da concentração da mistura que posteriormente será utilizada na preparação das membranas empregando a técnica da inversão de fases.

A curva de ponto de névoa foi obtida por titulação turbidimétrica, onde a turbidez das amostras foi detectada visualmente, na temperatura de 30°C. Para tal estudo foi utilizado como solvente uma mistura de clorofórmio (CHCl_3) e metanol (CH_3OH), como polímero a mistura de CP modificado com 5% de P3(HB-22%HV) e como não solvente foi utilizado octanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$).

Na Figura 57 é mostrado o diagrama ternário a 30°C deste sistema CP-P3(HB-22%HV) / CHCl_3 - CH_3OH / $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ metanol/octanol. No diagrama observa-se a presença de uma região de duas fases próxima à região rica em não-solventes, mostrando claramente através dos dados de ponto de névoa, obtidos experimentalmente, que o sistema não apresentou co-solvência.

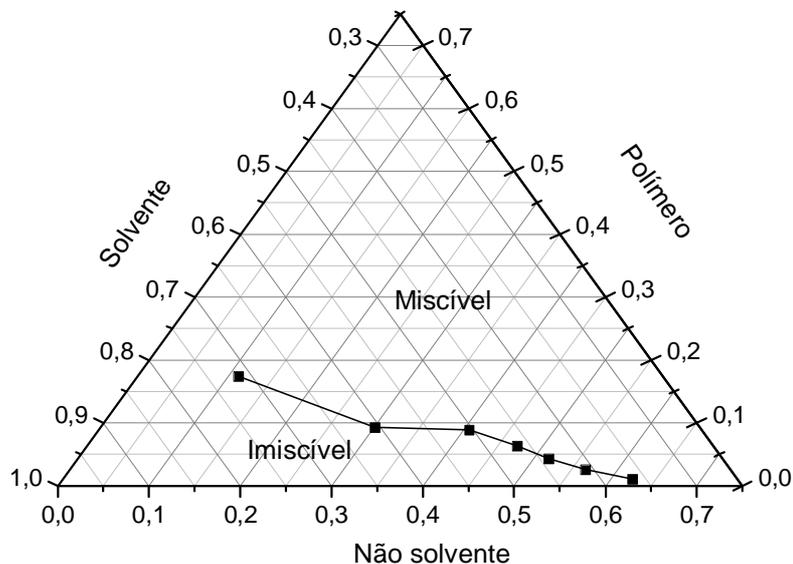


Figura 57 – Diagrama ternário do sistema CP-P3(HB-22%HV) /clorofórmio-metanol/n-octanol.

A co-solvência ocorre geralmente quando se observa uma interação não favorável entre os dois solventes e quando se observa que os valores dos parâmetros de interação entre o polímero e os solventes, individualmente, são próximos, conforme destacou Maggionio, J. F. (1999) quando estudou a separação

de fases de um sistema ternário composto de poli(éter-imida) solubilizada em uma mistura de solventes (tetraidrofurano e δ -butirolactona). Para aquele sistema a co-solvência ocorreu devido a interações não favoráveis entre os solventes, aliado ao fato de que a diferença entre os valores dos parâmetros de interação entre o polímero e cada solventes não foram tão grande. Sendo assim, o diagrama de fases apresentou duas regiões bifásicas.

Pode-se observar no diagrama apresentado na Figura 57 uma região de duas fases, localizado entre o vértice formado pelo solvente e não solvente. No centro do diagrama de fases, o sistema é totalmente miscível. A região de duas fases apresenta uma área pequena em relação à área do diagrama de fases (área do triângulo).

A máxima quantidade de n-octanol solúvel no sistema é de aproximadamente 62,4% m/m, acima da qual a separação de fases ocorre. Observou-se que a curva apresentou uma leve inflexão com o aumento da concentração de polímero no sistema. Esse comportamento se deve a baixa concentração de polímero (<17,4% m/m) e caracteriza um típico comportamento de gelificação (ou cristalização), como observou Di Luccio e colaboradores (2000), quando estudaram o comportamento de fases de um sistema ternário composto por uma solução de policarbonato em n-metil-pirrolidona e água como não solvente para o polímero.

VI.4.2 – FORMULAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSA CP/5%P3(HB-22%HV) POR INVERSÃO DE FASE.

A escolha do material polimérico utilizado para preparar as membranas é de fundamental importância. Diversos fatores devem ser levados em consideração durante a seleção do polímero, tais como: resistência química, térmica e mecânica, estabilidade e custo. Aliado à escolha do material constituinte da membrana, a técnica utilizada em sua preparação também interfere nas características morfológicas e funcionais das membranas. A importância do material da membrana é um consenso, porém a eficiência global do processo depende também do tipo de módulo ou configuração utilizada (Tomaszewska, M. 1996).

As membranas (Figura 58) foram preparadas a partir da inversão de fase de uma mistura contendo 12% m/m das fases poliméricas, 76% de solvente e 12% de não solvente em um banho de precipitação constituído de etanol.



Figura 58 – Membrana porosa CP/P3(HB-22%HV) formulada por inversão de fase.

VI.4.3 – ANÁLISE MORFOLÓGICA DA MEMBRANA CP/P3(HB-22HV) OBTIDA POR INVERSÃO DE FASE

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figuras 59-64) permitem caracterizar a morfologia interna e externa das membranas formuladas por inversão de fase a partir da blenda CP/5%P3(HB-22%HV).

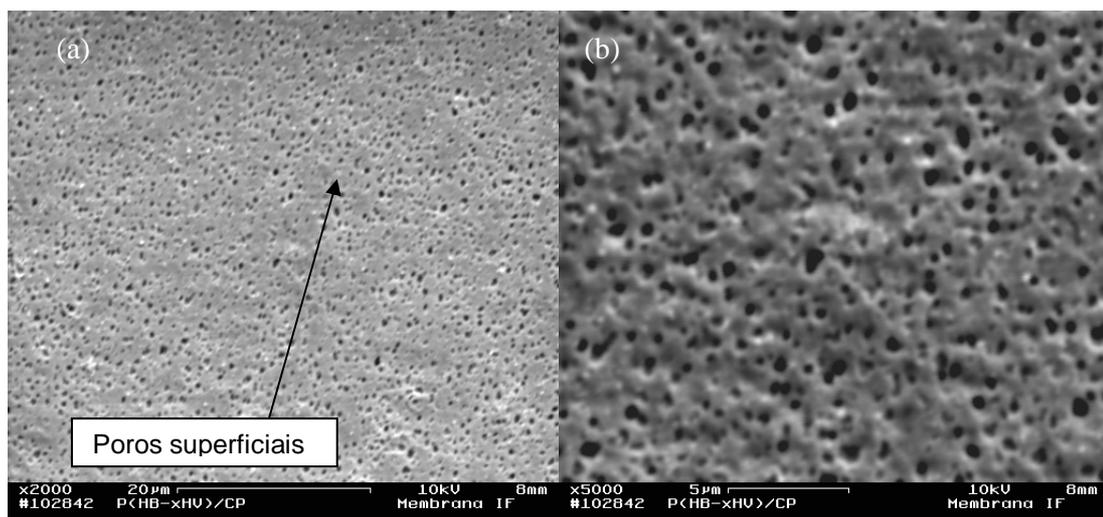


Figura 59 – Micrografia de MEV mostrando a superfície “pele” da membrana de CP/5%P3(HB-22%HV) nos aumentos (a) 2000x e (b) 5000x.

As membranas apresentaram uma distribuição de poros uniforme na superfície, pele, conforme pode ser observado na Figura 59(a) para uma aumento de 2000x e mais detalhadamente na Figura 59(b) para um aumento de 5000x.

Segundo Stamatialis, D. F. (1999), a utilização de não solvente orgânico como agente formador de poros contribui para diminuir o poder do solvente e conseqüentemente aumentar o poder do banho de precipitação, que também é um não solvente também, durante a etapa de coagulação para a formação da membrana. Nessa etapa ocorre a troca de solvente por não solvente na matriz polimérica sólida que está sendo formada. A inibição do poder do solvente pelo não solvente orgânico, em particular, contribui para promover o aumento da rugosidade da superfície da membrana que está sendo formada.

Pode-se observar, a partir das Figuras 60 e 61, com aumento de 500x e 1000x, e 3000x, respectivamente, as características da superfície da subestrutura da membrana. Estas imagens mostram que a superfície apresenta-se com uma porosidade uniforme, que se deve tanto à técnica utilizada no preparo da membrana, e em especial ao não solvente utilizado (n-octanol).

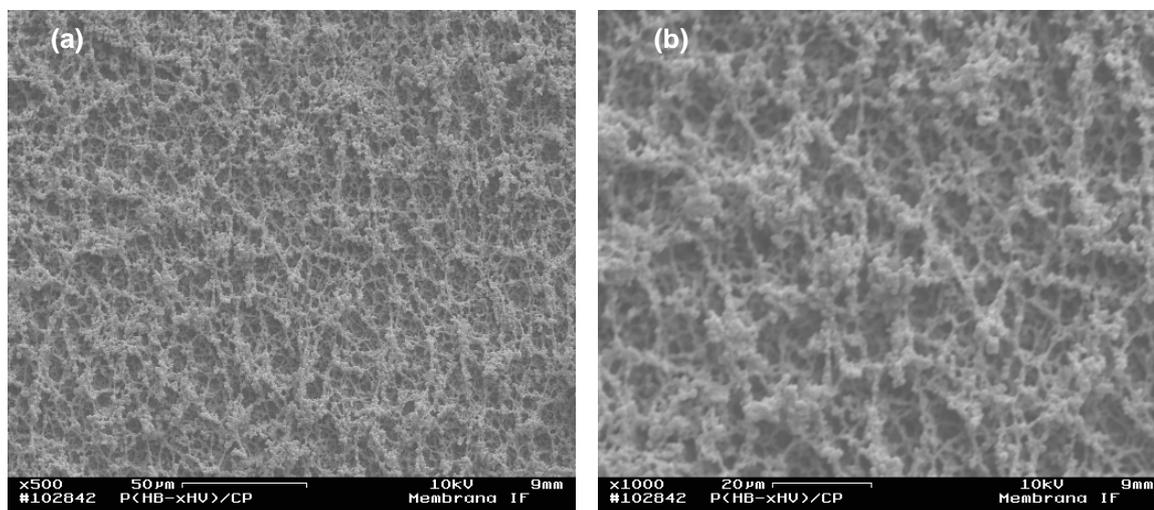


Figura 60 – Micrografia de MEV mostrando a superfície oposta característica da subestrutura da membrana de CP/5%P3(HB-22%HV) nos aumentos (a) 500x (b) 1000x.

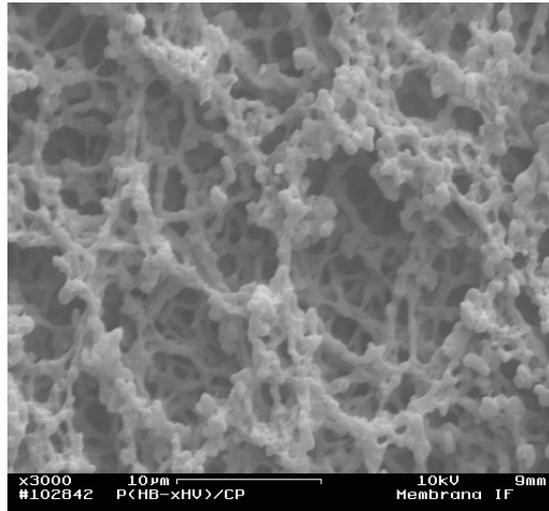


Figura 61 – Micrografia de MEV mostrando a superfície oposta característica da subestrutura da membrana de CP/5%P3(HB-22%HV) no aumento de 3000x.

A morfologia apresentada por essas membranas evidencia a existência de poros interconectados, a qual é característica de separação espinodal. Um outro detalhe observado é a existência de microvazios.

Nas Figuras 62 a 64, observam-se imagens que permitem caracterizar a morfologia volumétrica da membrana a partir da região exposta pela fratura do filme poroso.

Observam-se duas camadas na membrana: uma camada superficial porosa responsável pela seletividade da membrana e uma subestrutura esponjosa, com grande quantidade de poros, que não apresentará resistência ao fluxo do permeado, entretanto é responsável pela resistência mecânica da membrana (Nunes S. P. 1997).

A morfologia interna das membranas é regular, do tipo esponja (Figuras 62 a 64). A formação desta subestrutura do tipo esponja (“sponge like”) pode ser explicada para o sistema em estudo, pelo fato da separação de fases ocorrer de forma lenta (Shih, H. C. e colab.. 1990).

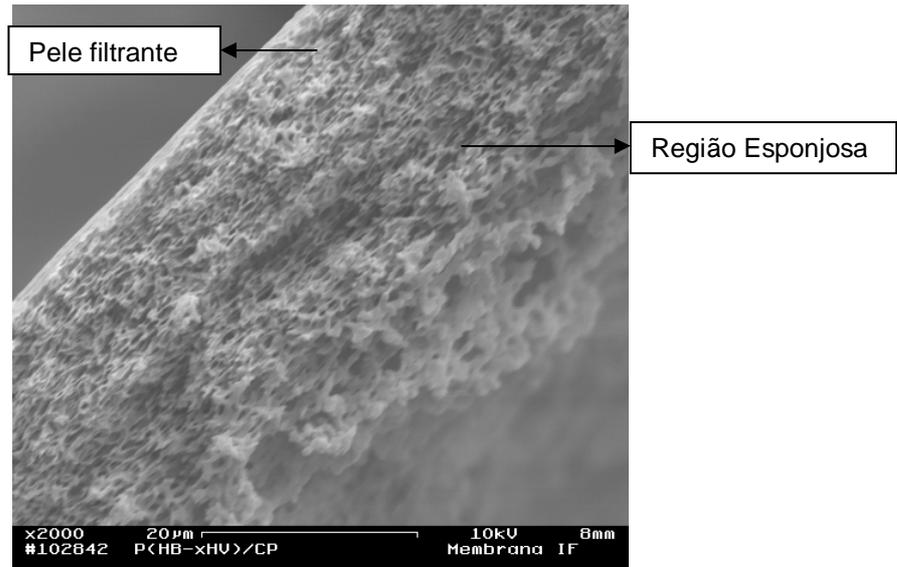


Figura 62 – Micrografia de MEV mostrando a densidade da secção transversal da membrana CP/5%P3(HB-22%HV) com aumento de 2000x.

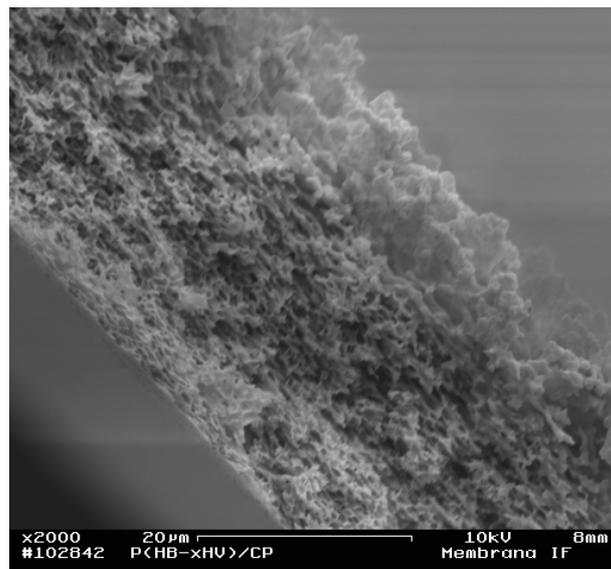


Figura 63 – Micrografia de MEV mostrando a densidade da secção transversal da membrana CP/5%P3(HB-22%HV) com aumento de 2000x.

Um outro aspecto a ser abordado diz respeito à exposição do filme polimérico à atmosfera ambiente. Apesar desse tempo ter sido muito curto o metanol e mais acentuadamente o clorofórmio, que fazem parte dos solventes, apresentam uma grande volatilidade, contribuindo para o aumento da concentração do não-solvente para o polímero (n-octanol). Somado a isso, existe o fato de que a exposição

possibilita o contato com vapor d'água devido a elevada umidade relativa, aproximadamente 50%, vapor que também é um não solvente para o polímero contribuindo para a precipitação e conseqüente formação da subestrutura observada, conforme destacaram Carvalho, R. B. e colaboradores (2001).

A superfície da pele da membrana (Figura 64) observada sob um novo ângulo para um aumento de 2000x, permite observar a regularidade que caracteriza a superfície da membrana.

Na Figura 64 a micrografia da região de fratura desta membrana CP/5%P3(HB-22%HV) com um aumento de 5000x, destaca sua subestrutura do tipo esponja.

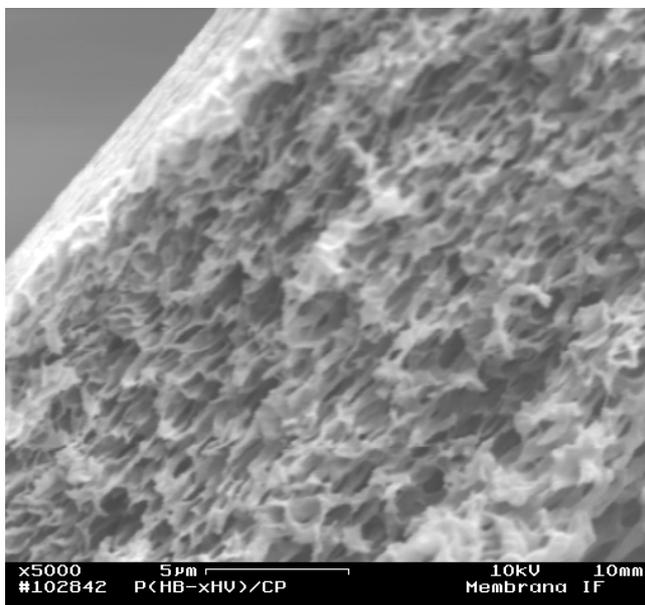


Figura 64 – Micrografia de MEV mostrando a densidade da secção transversal da membrana CP/5%P3(HB-22HV) com aumento de 5000x.

De forma geral pode-se afirmar que o estudo morfológico, com auxílio de microscopia eletrônica, das membranas de CP/5%P3(HB-22%HV) preparadas através da mistura de solventes (clorofórmio/metanol) por inversão de fases (banho coagulante de etanol), apresentou duas diferentes camadas na membrana, uma camada densa fina no topo e uma camada porosa uniforme tipo esponja. A camada densa apresenta uma espessura fina uniforme de aproximadamente 0,2 µm.

VI.4.4 – ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMO-MECÂNICAS DO FILME POROSO CP/5%P3(HB_22%HV) EMPREGANDO A TÉCNICA DMA

O estudo das propriedades termo-mecânicas da membrana porosa foi realizado com auxílio da técnica de DMA (Figura 65). A comparação destas membranas obtidas pela técnica de inversão de fase, foi realizada com o intuito de analisar o impacto do tratamento térmico (Capítulo V) em suas propriedades termo-mecânicas.

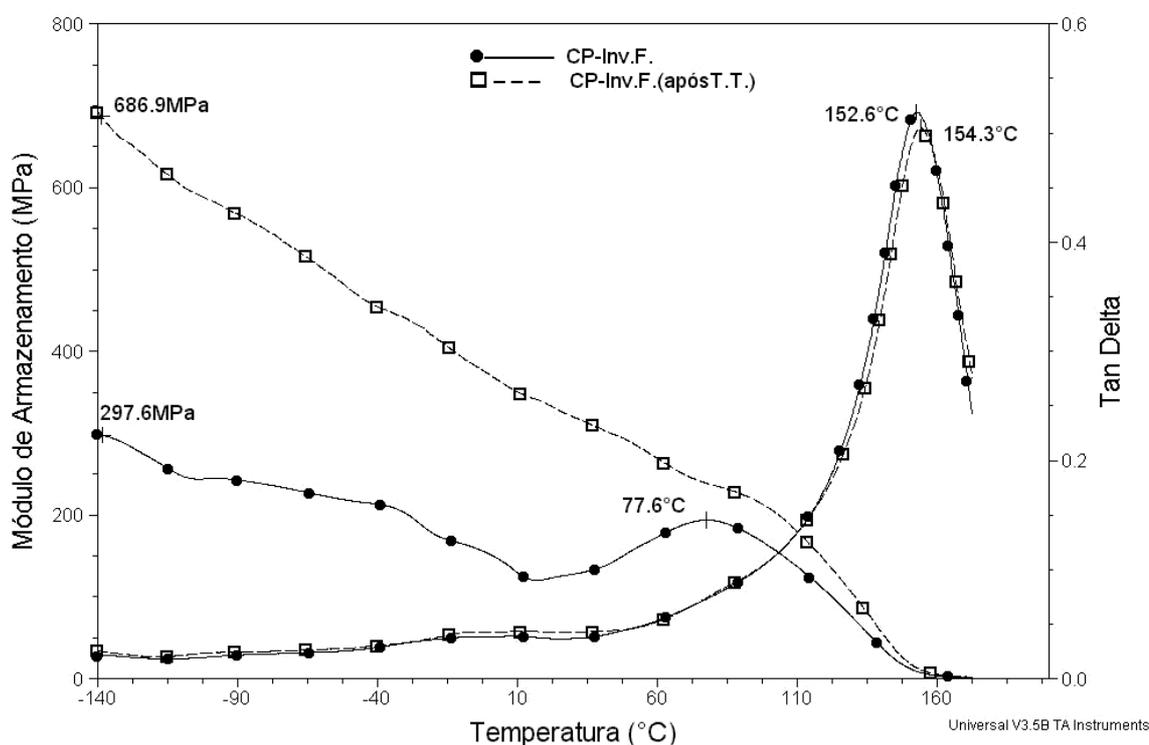


Figura 65 – Módulos de armazenamento (E') e $\tan \delta$ dos filmes porosos formulados a partir da mistura CP/5%P3(HB-22%HV) sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

A membrana sem tratamento térmico apresenta uma variação no módulo de armazenamento caracterizado pelo crescimento deste, em torno de 77°C, pela existência de um processo de cristalização em frio do CP. Esse processo de cristalização não é observado após o tratamento térmico da membrana, que junto ao módulo de armazenamento maior, apresentado (Figura 65) em toda a região vítrea, pode ser um indício da existência de uma maior cristalinidade, consequência do tratamento térmico realizado previamente. Como resultado a membrana tratada mostra-se mais resistente.

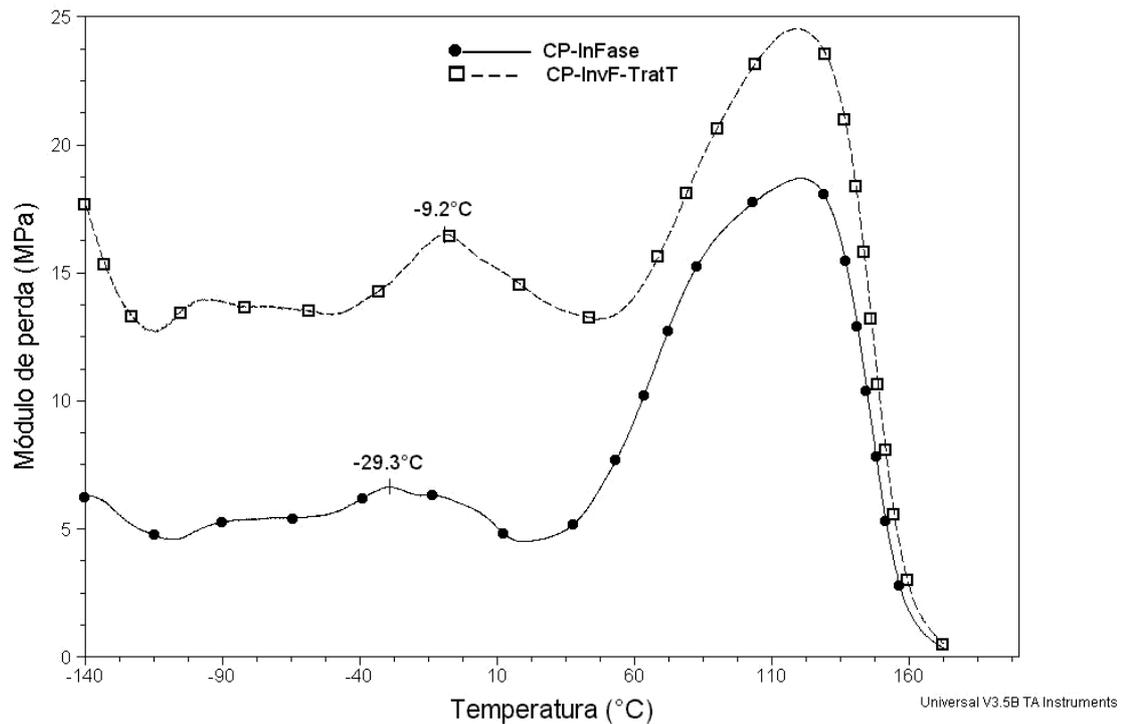


Figura 66 – Módulos de perda (E'') dos filmes porosos formulados a partir da mistura CP/5%P3(HB-22%HV) sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

O acompanhamento do efeito do tratamento térmico da membrana CP/5%P3(HB-22%HV) com auxílio do módulo de perda (E'') (Figura 66) permite afirmar a formação de uma membrana com uma maior homogeneidade de seus microdomínios. A curva E'' apresenta máximos associados a picos mais simétricos (maior homogeneidade) e deslocados a temperaturas mais elevadas o que indica uma maior restrição de movimentos devida à presença de fase cristalina.

VI.4.5 – CARACTERIZAÇÃO FUNCIONAL DA MEMBRANA DE PC-P3(HB-22%HV)

VI.4.5.1 – ESTUDO DA PERMEABILIDADE DE ÁGUA ATRAVÉS DA MEMBRANA

A permeabilidade à água é uma das técnicas mais importantes que permite caracterizar a membrana em relação à sua porosidade, o efeito da compactação sobre as mesmas e sua maior ou menor hidrofobicidade. É um teste rápido e não destrutivo universalmente utilizado.

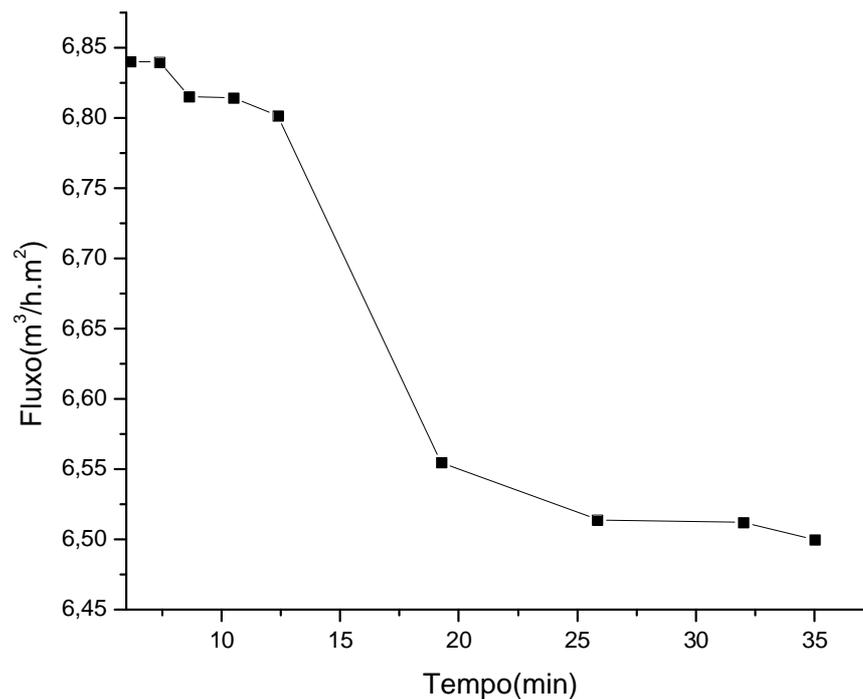


Figura 67 – Comportamento da membrana porosa CP/5%P3(HB-22%HV) ao fluxo d' água.

No gráfico mostrado na Figura 67, observa-se um decréscimo acentuado no fluxo de água, nos primeiros 30 minutos de filtração, seguido de uma estabilização do fluxo até o final do processo, mantendo-se em torno de 6,5 L /m².h. Este comportamento da curva é devido à compactação das membranas, resultante da pressão exercida durante o processo.

O valor de fluxo obtido, após a estabilização, é da mesma ordem de grandeza que o fluxo obtido por Chen, Z. e colaboradores (2004) em membranas de microfiltração preparada com a mistura física de acetato de celulose e politilenoimina em uma mistura de solventes composta por dimetilformamida e acetona.

Estudos desenvolvidos por Tarnawski e Jelen (1986) verificaram que a estrutura esponjosa da membrana torna-se mais densa, no decorrer de longos períodos de operação contínua. A compactação da membrana, conseqüência da pressão sobre ela aplicada provoca a diminuição do diâmetro médio dos poros, resultando no aumento de resistência hidráulica da membrana. Este efeito da compactação das membranas é difícil de ser visualizado nos valores de fluxo, assim é construído um gráfico (Figura 66) que permite apreciar o fluxo de água obtido a

partir de 45 minutos de filtração, para se analisar especialmente o comportamento do fluxo na região de estabilização.

VI.4.5.2 – ENSAIO DE PERMEABILIDADE EMPREGANDO UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE ALBUMINA.

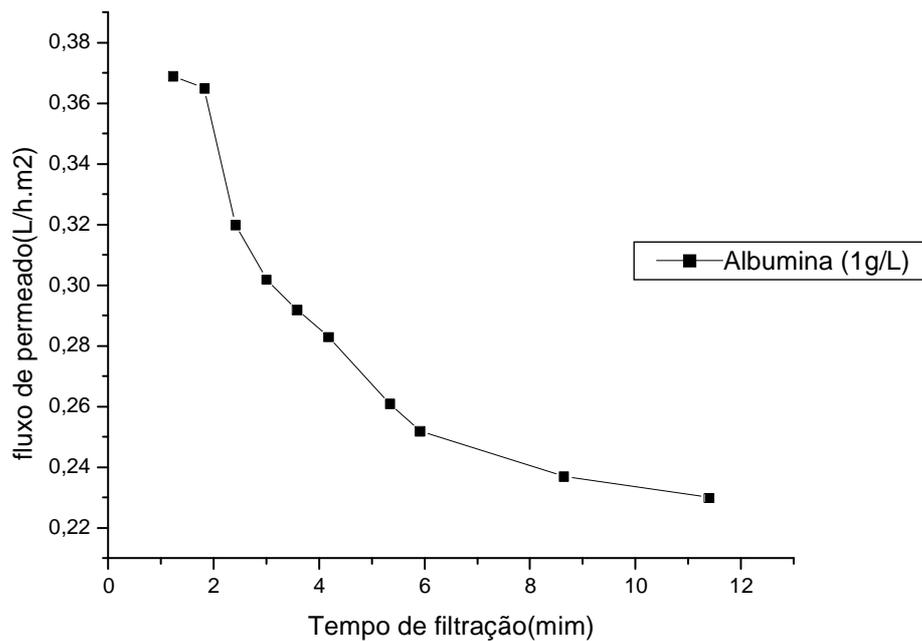


Figura 68 - Comportamento do fluxo de permeado na membrana porosa CP/P3(HB-22%HV).

O tempo zero na Figura 68 significa que a amostra foi coletada nos instantes iniciais de filtração (primeiros 5 minutos de processamento).

O perfil da curva caracterizou-se por uma queda do fluxo permeado nos primeiros minutos de filtração, tendendo a uma estabilização. O fluxo de permeado obtido nas membranas CP/P3(HB-22HV), aproximadamente de 0,24 L/h.m², após 11 minutos de filtração é relativamente baixo, comparado com o obtido por Sivakumar, M. e colaboradores (1999) quando utilizaram uma membrana composta de uma mistura de acetato de celulose e poliuretano empregando polivinilpirrolidona como aditivo. Estas diferenças se justificam pela natureza do polímero e aditivo sintético utilizados no trabalho de Sivakumar. Sabe-se que aumentando a pressão há um

aumento no fluxo permeado, porém isso não foi possível de ser testado pela limitação do equipamento utilizado nesta pesquisa.

A queda do fluxo nos primeiros minutos de filtração é resultado da compactação da membrana, resultante da aplicação da pressão mecânica considerando a existência de microvazios (Figura 61), como discutido anteriormente, e à ocorrência dos fenômenos da polarização por concentração, formação da camada de gel. Estes atuam isolados ou simultaneamente, devido à presença de macromoléculas na solução (Song.,1998).

O declínio do fluxo permeado observado durante a filtração da solução (Figura 68) pode ser atribuído ao aumento da resistência da membrana e ao aparecimento de uma resistência adicional, que pode ocorrer devido à formação de uma camada de gel ou devido ao bloqueamento dos poros superficiais da membrana.

A avaliação feita em relação às propriedades de transporte da membrana obtida através da técnica de inversão de fase de uma solução a partir de uma blenda polimérica (CP/P3(HB-22%HV), uma mistura de solventes (CHCl_3 / CH_3OH) e um não solvente ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) em banho de coagulação de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) mostra que o sistema utilizado permite o desenvolvimento de membranas porosas utilizando fontes renováveis. Foi possível observar que tais fontes renováveis produzem membranas que apresentam propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de transporte adequadas e competitivas, que as credenciam para ser testadas em processos específicos de microfiltração.

VII – CONCLUSÕES

- Os filmes densos formulados com as misturas de CAP/PHAs apresentaram-se menos translúcidos que o filme de CAP puro e foi possível apreciar uma redução no comportamento rígido destes filmes.
- No estudo das misturas CAP/PHAs com maior contribuição da fase PHAs (10%) é possível observar que a temperatura “on-set” nas misturas é modificada em relação aos polímeros individuais por outro lado as curvas de DTG evidenciam que para as misturas CAP com 10% m/m do P3(HB) e os copolímeros com 8 e 14% HV o sinal é largo com o surgimento de picos duplos no segundo estágio de degradação o que parece estar relacionado com o conteúdo de co-monômero HV e as interações existentes entre as fases.
- É possível destacar que no estudo de suas propriedades térmicas por DSC as misturas contendo P3HB e P3(HB-8%HV) se observa um pico exotérmico aproximadamente a 60°C próprio da cristalização a frio dos poli(3-hidroxiálcanoatos), já para copolímeros de 14% e 22% de HV que apresentam menor taxa de cristalização este processo não é observado. Justamente nestes copolímeros pode observar-se um discreto aumento da mobilidade da fase amorfa do CAP como se deduz da redução do valor da Tg, quando comparado com este éster celulósico puro.
- O estudo do comportamento termo-mecânico da mistura de CAP com o P3(HB) apresentou um processo de cristalização a frio. Para esta mistura a temperatura máxima da curva $\tan \delta$ é deslocada para valores maiores em relação ao CAP puro, o que indica a presença de impedimentos de movimentação molecular como consequência da fração cristalina presente tornando os filmes ligeiramente mais rígidos.
- Na mistura CP/5%P3(HB-22%HV) a presença do copolímero modificou o perfil de degradação térmica do segundo estágio do CP. O polímero puro apresenta picos duplos na faixa característica do segundo estágio de degradação térmica, entretanto na mistura o CP apresenta apenas um pico com maior simetria a uma temperatura de taxa máxima de degradação intermediária entre os dois picos do polímero puro. Esta modificação do comportamento térmico indica a existência de

uma interação secundária mais intensa que a observada nas formulações CAP/PHAs.

- Uma análise da relação Tg-composição realizada utilizando a Equação de Wood para CP e as misturas com 3, 5% e 10% do P3(HB-22%HV) apresentou uma excelente correlação própria de sistemas miscíveis.
- A temperatura de transição vítrea da fase CP identificada através do máximo de $\tan \delta$ e sua redução nas blendas com 3% e 5% de P3(HB-22%HV) denotaram aumento na movimentação molecular da fase amorfa do CP nas misturas. Por outro lado o aumento da intensidade deste pico ($\tan \delta$), foi proporcional ao aumento da fração volumétrica desta fase (ϕ) o que é indicativo da miscibilidade das fases.
- A análise comparativa das misturas formuladas com o P3(HB-22%HV) e os estes ésteres celulósicos CAP e CP indicaram claramente que o filme CP/5%P3(HB-22%HV) apresenta uma menor Tg (135,7°C) que o filme CAP/5%P3(HB-22%HV) (171,5°C) e um módulo de armazenamento maior (4,3 GPa) que o caracteriza como um filme mais resistente.
- O filme denso de CP/5%P3(HB-22%HV) apresentou uma permeabilidade a vapor de água uma ordem de grandeza maior que a mistura CAP/5%P3(HB-22%HV) o que unido aos resultados encontrados para as propriedades termo-mecânicas favorecem este sistema como o mais adequado para a formulação de uma membrana porosa. Assim pode-se afirmar que a substituição dos agrupamentos acetato existentes no CAP por agrupamentos propionatos no derivado celulósico, propionato de celulose (CP) originou filmes com melhores propriedades.
- O estudo morfológico, com auxílio de microscopia eletrônica, dos filmes porosos de CP/5%P3(HB-22%HV) preparados através da mistura de solventes (clorofórmio/metanol) por inversão de fases (banho coagulante de etanol), apresentou duas diferentes camadas na membrana, uma camada microporosa fina e uniforme, de aproximadamente 0.2 μm , no topo e uma subcamada porosa uniforme tipo esponja, responsável pela resistência mecânica da membrana.
- A membrana porosa após tratamento térmico apresentou um módulo de armazenamento, em toda a região vítrea, maior que a membrana sem o tratamento térmico prévio, indicativo da existência de um processo de cristalização da membrana em consequência do tratamento térmico realizado, o que a tornou mais resistente.

□ A modificação do CP com P(HB-22%HV) possibilitou a formação de uma membrana assimétrica com subestrutura porosa do tipo esponja, que apresentou um fluxo de permeado de 0,24 L/h.m² após 11 minutos de filtração, algo inferior ao obtido por Sivakumar e colaboradores (1999), para membranas também de origem celulósica (acetato de celulose / poliuretana + polivinilpirrolidona) utilizando o mesmo permeante entretanto deve destacar-se que diferentemente ao sistema CP/P3(HB-22%HV), o autor citado, utilizou aditivos (polivinilpirrolidona).

Os resultados obtidos permitiram avaliar o efeito dos agrupamentos propionatos como substituintes em ésteres celulósicos (CAP e CP) e do conteúdo de co-monômero 3-hidroxivalerato nos poli(3-hidroxialcanoatos), na formulação de blendas. Foram caracterizados os filmes densos das diferentes misturas e selecionado a partir de suas propriedades o sistema CP/P3(HB-22%HV) para formular uma membrana porosa. Os testes realizados permitiram afirmar que a morfologia e propriedades termomecânicas e de transporte credenciam este sistema para a formulação de membranas para microfiltração. Estudos posteriores com o uso de aditivos deveram ser realizados para adequar as propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas do sistema CP/P3(HB-22%HV) a aplicações específicas.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Alain Dufresne e Marc Vincendon (2000). Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxyoctanoate) Blends: Morphology and Mechanical Behavior. *Macromolecules* 33, 2998-3008.

Alvarez, V. A., Vázquez, A. (2004). Thermal Degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 84. 13–21.

Anônimo (2005). Bioplásticos, uma nova tendência. <http://www.resbrasil.com.br/>. Acessado em 20/07/2005.

Atkins, P. e Paula (2003). J. Físico-químico vol.1 7ª Edição Editora LTC Rio de Janeiro.

Azuma, Y., Yoshie, N., Sakuray, M. Inuoe, Y. e Chujo, R. (1992) Thermal behavior and miscibility of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl alcohol) blend. *Polymer* 33(22):4763-4767.

Bastos, M. G. A. Polímeros Termorresistentes modificados com inserção de grupos iônicos para o preparo de membranas seletivas de íons. Tese de Doutorado PEQ/COPPE/UFRJ, 2005.

Billmeyer, F. W. (1962). *Textbook of polymer science*. Ed: Wiley Toppan 456-460.

Buchanan, C. M.; Gedon, S. C. ; Pearcy, B. G.; White, A. W. e Wood, M. D. (1993) Cellulose ester-aliphatic polyester blends: the influence of diol length on blend miscibility. *Macromolecules* 26, 5704-5710.

Buchanan, C. M.; Gedon, S. C. ; White, A. W. e Wood, M. D. (1992) Cellulose acetate butyrate and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) copolymer blends. *Macromolecules* 25, 7373-7381.

- Buchanan, C. M.; Gedon, S. C. ; White, A. W. e Wood, M. D. (1993) Cellulose acetate propionate and poly(tetramethy1ene glutarate) blends. *Macromolecules* 26, 2963-2967.
- Camargo, F. A. (2003) Obtenção, Caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxi butirato co- valerato)/(phbv) com lignina de bagaço de cana de açúcar. Dissertação de Mestrado. UNICAMP/FEQ.
- Canevarolo Jr., S. V. (2002) *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 184p.
- Canevarolo Jr., S. V. (2004) Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 448p.
- Cavalheiro, E. T. G., Ionashiro, M., Breviglieri, S. T., Marino, G., Chierice, G. O. (1995) *Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas*. Química Nova, vol. 18, nº. 3. 305-308p.
- Carvalho, R.B., Borges, C.P., Nóbrega, R. (2001) Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa. *Polímeros: Ciência e tecnologia* 11, nº. 65-75p.
- Carvalho, S. M. (1996) *Misturas Poliméricas*. Seminário de Mestrado, UFRJ/IMA, Rio de Janeiro 3-18.
- Cassu, S.N., Felisberti, M.I. (2005) Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova* 28, nº.2. 255-263p.
- Ceccorulli, G., Pizzoli, M., e Scandola, M.(1993) Effect of a low molecular weight lasticizer on the thermal and viscoelastic properties of miscible blends of bacterialpoly(3-hydroxybutyrate) with cellulose acetate butyrate. *Macromolecules* 26, 6722-6726

Chandler, M. A. (2006) *Fouling mechanisms during depth and membrane filtration of yeast cell suspension*. Tese de Doutorado. Universidade da Pensilvânia.

Chen, Z., Deng, M., Chen, Y, He, G., Wu, M., Wang, J. (2004). Preparation and performance of cellulose acetate/polyethyleneimine blend microfiltration membranes and their applications. *Journal of Membrane Science* 235 ,73–86

Chiellini, E., Solaro, R. (1998). *Environmentally degradable polymers and plastics, An overview*. Campinas, SP.

Cimmino, S., Iodice, P., Martuscelli, E., Silvestre, C. (1998). Poly(3-D (-)hydroxybutyrate)/atactic poly(methylmethacrylate) blends: Morphology, miscibility and crystallization relationships *Thermochimica Acta* 321 89±98).

Crevecoeur, G. e Groeninckx, G. (1991). Binary blends of poly(ether ether ketone) and poly(ether imide). miscibility, crystallization behavior, and semicrystalline morphology. *Macromolecules* 24, 1190-1195.

Cruz, R. G. (2003) Aplicação da tecnologia da osmose inversa no tratamento do vinhoto oriundo das indústrias alcooleiras. Dissertação de mestrado, UENF/SEPOL.

Duarte, E. L. (2000) *Estudo de fases termotrópicas por microscopia óptica, medidas de densidade, entálpicas e espalhamento de raios x*. Dissertação de Mestrado, USP/IF, São Paulo.

Di Luccio M., Nóbrega, R. e Borges, C. P. ((2000)) Microporous Anisotropic Phase Inversion Membranes from Bisphenol-A Polycarbonate: Study of a Ternary System. *Polymer* 41, 4309-4315.

Droppa, R. J. (2004). *Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico*. Tese de Doutorado, UNICAMP/IFGW, Campinas.

Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C. e Tindall, D. (2001) Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science* 26, 1605-1688.

Fukuyi T, Doi Y (1990) Cloning and analysis of the poly(3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) biosynthesis gene Preusting H, Nijenhuis A, Witholt B: Physical characteristics of poly(3-hydroxyalkanoates) and poly(3-hydroxyalkenoates) produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on aliphatic hydrocarbons. *Macromolecules*, 23:4220-4224.

Galego, N., Chavati R. , Sanchez, R., Fung, J. , Vazquez, A. , Tomas, J. S. (2000) Characterization and application of poly(b-hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials. *Polymer Testing* 19,485–492

Gardner, J. S., Walker, J. O., Lamb, J. D. (2004) Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *Journal of Membranes Science* 229. 97-93.

Gerald, S. (2000). Green polymers. *Polymer Degradation and Stability* 68, 1-7.

Glover, R. Markets for Degradable Plastics (1993). *International Biodeterioration & Biodegradation* 31 173-178.

Godbole, S., Gote, S., Latkar, M., Chakrabarti, T. (2003) Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate –starch blend .films. *Bioresource Technology* 86, 33 –37.

Greco, P. and Martuscelli, E. (1989). Crystallization and thermal behavior of poly(D(3-hydroxybutyrate)-based blends. *Polymer* 30, 1475-1483.

Gonzalez, A. Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Iriarte, M., Iruin, J. J. (2004) *Miscibility behaviour of amorphous poly(3-hydroxybutyrate) (a-PHB)/styrene-vinyl phenol copolymers (STY-co-VPH) blends applying an association model*. *Polymer*, vol. 45. 1477-1483p.

Guimarães, L. M. e Zanotto, E. D. (, 2003). Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli(sebacato de decametileno). *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 2, 202-207.

Ha, C. S. e Cho, W. J. (2002).Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress Polymer Science* 27, 759-809.

Hay, J. N. and Sharma, L. (2000). Crystallisation of poly(3-hydroxybutyrate)/polyvinyl acetate blends. *Polymer* 41, 5749–5757.

Ikejima, T. e Inoue, Y. (2000). Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan. *Carbohydrate. Polymers* 41, 351-356.

Lordanskii, A. L.Kamaev, P. P., Ol'khov, A. A., Warsserman, A. M. (1999) Water transport in green and petrochemical. differences and similarities. *Desalination* 126, 139-145.

Karnitz, O. (2007). *Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do edta. uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa*. Dissertação de mestrado. UFOP.

Khan, S., Ghosh, A. K., Ramachandhran, V., Bellare, J., Hanra, M. S., Trivadi, M. K.e Misra, B. M. (2000) Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Cut Off Ultrafiltration Membranes from Cellulose propionate Polymer. *Desalination* 128 57-66.

Kim, B.S., Lee, S.C., Lee, S.Y., Chang, H.N., Chang, Y.K. and Woo, S.I. (1994). Production of poly(3-hydroxybutyric acid) by fed-batch culture of *alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 892-898.

Kiran, E., Pöhler, H. (1998). Alternative solvents for cellulose derivatives: Miscibility and density of cellulosic polymers in carbon dioxide+acetone and carbon dioxide ethanol binary fluid mixtures. *Journal of Supercritical Fluids* 13, 135-147.

Koning, G. (1995) Physical properties of bacterial poly ((R)-3-hydroxyalkanoates). *Can. J. Microbiol.* 41 (1): 303-309.

Lee, S.Y. (1996) Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. *Trends Biotechnol.*, 14, 431-438.

Lee SY, Choi, J (1999) *Polyhydroxyalkanoate: biodegradable polymer. in manual of industrial microbiology and biotechnology*, 2^o ed Washington, 616-627.

Lehrle, R., Williams, R., French, C., Hammond, T. (1995) *Thermolysis and Methanolysis of Poly(β -hydroxybutyrate): Random Scission Assessed by Statistical Analysis of Molecular Weight distributions*. *Macromolecules*, vol. 28. 4408-4414p.

Lucas, E. F, Soares, B. G., Monteiro, E. (2001) *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Editora: e-papers 247-252.

Loeb, S., Titelman, L., Korngol, E. e Freiman, J. (1997) Effect of porous support fabric on osmosis through a loeb-sourirajan type asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science* 129, 243-249.

Lotti, N., Pizzoli, M., Ceccorulli, G. e Scandola, M. (1993) Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates. *Polymer* 34 (23) 4935-4940.

Maekawa, M., Pearce, R., Marchessault, R.H. e Manley, R.S.J. (1999). Miscibility and tensile properties of poly (b-hydroxybutyrate)-cellulose propionate blends. *Polymer* 40 1501-1505.

Maggionio, J. F. (1999) *Separação de fases de sistemas multicomponentes a preparação de membranas microporosas*. Tese de Doutorado Unicamp.

Majid, M.I.A, Ismail, J., Few, L.L e Tan, C.F. (2002). The degradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) under non-aqueous and aqueous conditions. *European Polymer Journal* 38 837 -839.

Mano, E. B. (1985). *Introdução a polímeros*. Editora: Edgard Blücher Ltda pág. 72.

Manrich, S. (2005) *Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matizes, injeção e moldes*. São Paulo: Artliber.

Markham, R. L. (1990). Introduction to compatibilization of polymer blends. *Advanced Polymer Technology* 10, 231-236.

Meesters, K., (1998) *Production of poly-3 hydroxyalkanoates from waste streams*. Design Report, Del University of Technology.

McNeill, I. C. (1997) *Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers*. Journal of Analytical and applied Pyrolysis, vol. 40-41. 21-41p.

Nunes S. P. (1997). *Recent advances in the controlled of pores in membranes*. Trip., Vol. 05, Nº 06, 187-192.

Nicholson, J. W. (1997) *The chemistry of polymers second edition*. RSC Paperbacks. 190p.

Park, J. W., Doi, Y., Iwata, T. (2005). Unique crystalline orientation of poly[(r)-3-hydroxybutyrate]/cellulose propionate blends under uniaxial drawing. *Macromolecules* 38, 2345-2354.

Paul, D. R. (1986). *Polymer blends: phase behavior and property relationships in Multicomponent Polymer Materials*. New York. American Chemical Society.

Paul, D. R. e Bucknall, C. B.(2000). *Polymer Blends* vol. 1 –Formulation. pag. 17-30.

Pereira, S.M.F. (2002) *Bio-síntese e caracterização de polihidroxicanoatos a partir de fontes renováveis*. Tese de Doutorado. UENF.

Pizzoli, M., Scandola, M. e Ceccorulli, G. (1994) Crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate) - cellulose ester blends. *Macromolecules* 27, 4755-4761.

Poley, L. H., Silva, M G., Vargas, H., Siqueira, M. O. e Sánchez, R. (2005) A water and vapor permeability at different temperatures of poly (3-hydroxybutyrate) dense membranes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº1, p. 22-26.

Reddy , C.S.K., Ghai,R. Rashmi e Kalia ,V.C. (2003) Polyhydroxyalkanoates:an overview *Bioresource Technology* 87, 137 –146.

Reis M.A.M., Serafim L.S., Lemos P. C., Ramos A.M., Aguiar F.R., van Loosdrecht M.C.M., (2003). Production of Polyhydroxyalkanoates by Mixed Microbial Cultures. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 25, 377-385.

Regiane, A. M. (2000). *Eletrólitos sólidos Poliméricos à base de Polissacarídeos: Síntese e Caracterização*. Tese de doutorado. Universidade de São Carlos.

Sajitha, C.J. Mahendran, R. Mohan, D. (2002) Studies on cellulose acetate–carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes–Part I. *European Polymer Journal* 38, 2507–2511.

Saroja, N., Shamala, T. R. e Tharanathan, R. N. (2000) Biodegradation of Starch-g-Polyacrylonitrile, a packaging material, by *Bacillus cereus*. *Progress Biochemistry* 36, 119-125.

Scandola, M, Ceccorulli, G, e Pizzoli, M. (1992). Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters. *Macromolecules* 25, 6441-6446.

Scandola, M, ,Ceccorulli, G, e Gazzano, M. (1992). Study of the cristal phase and crystalization rate of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecules* 25, 1405-1410.

Shih, H. C., Yeh, Y. S., Yasuda, H. (1990). Morphology of microporus poly(vinilidene fluoride) meembranes studied by gas permeation and scanning eletron microscopy. *Journal of Membrane Science* 50, 299-317.

Siciliano, A., k Seves, and T. De Marco, S. Cimmino E. Martuscelli, and C. Silvestre (1996). Miscibility and thermal and crystallization behaviors of poly((-)-3-hydroxybutyrate)/atactic poly(methyl methacrylate) blends. *Macromolecules* 28, 8065-8072.

Silva, G. A. (2002). *Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico e biodegradação*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP.

Silva, L., Rodrigues, M. F., Gómez, J. G. Biodiversidade brasileira é fonte de microorganismos produtores de plásticos e elastômeros biodegradáveis. <http://www.comciencia.br/reportagens/biodiversidade/bio15.htm>. Acessado em 2003.

Silvia, L. F., Tarciro, M. K., Pradella, J. G. C e Gomez, J. G. C. (2001). *Fábrica viva de plástico biodegradável*. *Ciência Hoje* 69-71.

Sivakumar, M., Malaisamy, R, Sajitha, C. J., Mohan, D., Mohan, V., Rangarajan, R. (1999) Ultrafiltration application of cellulose acetate-polyurethane blend membranes. *European Polymer Journal* 35, 1647-1651.

Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry an Introduction*. New York, Oxford University Press.

Stamatialis, D. F., Dias, C. R., Pinho, M. N. (1999). Atomic Force Microscopy of Dense and Asymmetric Cellulose-Based Membranes. *Journal of Membrane Science* 160, 235-242

Strathmann, H., Berghof, F, e , Tubingen(1981). Development of new membranes. *Desalination*. 35, 39-58.

Strathmann, H. (1981) Membrane separation processes. *Journal of Membrane Science* 9, 121-189.

Souza, D. (2006). Estudo da estabilidade térmica de acetato propionato de celulose modificado com polihidroxicanoatos de cadeia curta. Dissertação de mestrado. UENF/SEPOL.

Sudesh, K., Abe, H., Dói, Y. (2000). Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates : biological polyesters. *Progress Polymer Science* 25, 1503-1555.

Tarnawski, V. R.; Jelen, P. (1986). Estimation of compaction and fouling effects during membrane processing of cottage cheese whey. *Journal of Food Engineering*, v. 5, p. 75-90.

Tomaszewska, M. (1996) Preparation and Properties of Flat-Sheet Membranes from Poly(vinylidene fluoride) for Membrane Distillation. *Desalination*, v. 104, p. 1 – 11.

Torres, M. A. P. R. (1994). *Misturas poliméricas. Seminário de Mestrado*. UFRJ/IMA, Rio de Janeiro 7-10.

Ultracki, I. A. (1989). *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. New York, Hanser Publishers.

Verhoogt, H., Ramsay, B. A. e Favis, B. D. (1994). Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s. *Polymer* Vol. 35, nº 24 .

Volova, T., Shishatskayaa, E., Sevastianov, V., Efremov, S. e Mogilnaya, O. (2003). Results of biomedical investigations of PHB and PHB/PHV fibers. *Biochemical Engineering Journal* 16, 125–133.

Williams, S. F., Martin, D. P., Horowitz, D. M. e Peoples, O. P. (1999). PHA Applications: Addressing the Price Performance Issue I. *Tissue Engineering. International Journal of Biological Macromolecules* 25, 111–121.

Yoshio Inoue e Naoko Yoshie. (1992). Structure and physical properties of bacterially synthesized polyesters. *Prog. Polym. Sci* 17, 571-610.

Yu, N., Gray, G. R. Analysis of the positions of substitution of acetate and propionate groups in cellulose acetate-propionate by the reductive-cleavage method. *Carbohydrate Research*, 1998, vol. 312. 29–36.

Zhang, L., Deng, X., Huang, Z. (1997). Miscibility, thermal behaviour and morphological structure of poly(3-hydroxybutyrate) and ethyl cellulose binary blends. *Polymer* 38, 5379-5387.