ESTUDO DO EFEITO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DE DERIVADOS CELULÓSICOS NA FORMULAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

DJALMA SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO
Campos dos Goytacazes – RJ
Fevereiro de 2009

ESTUDO DO EFEITO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DE DERIVADOS CELULÓSICOS NA FORMULAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

DJALMA SOUZA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais — Área de concentração: Polímeros e Compósitos.

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

Co-Orientador: Prof. Marcos Lopes Dias

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
Campos dos Goytacazes – RJ
Fevereiro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

22/2010

Souza, Djalma

Estudo do efeito das modificações estruturais de derivados celulósicos na formulação de misturas poliméricas com poli(3-hidroxibutirato) / Djalma Souza. — Campos dos Goytacazes, 2009.

xxii, 178 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, 2009.

Orientador: Rubén J. Sánchez Rodríguez.

Co-orientador: Marcos Lopes Dias.

Área de concentração: Polímeros e compósitos.

Bibliografia: f. 148-155.

1. Derivados celulósicos 2. Poli(3-hidroxibutirato) 3. Misturas físicas 4. Processamento reativo 5. Agente compatibilizante I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.192

ESTUDO DO EFEITO DAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DE DERIVADOS CELULÓSICOS NA FORMULAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

DJALMA SOUZA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração: Polímeros e Compósitos.

Comissão examinadora:

Regima Coel montino Caes aguinos
Prof ^a . DSc. Regina Coeli Martins Paes Aquino – IFF- Campos dos Goytacazes
Walter Ruggeri Woldman
Prof. DSc. Walter Ruggeri Waldman – LCQUI/CCT/UENF
PS-
Prof. DSc. Raúl Ernesto Lopes Palácio – LAMAV/CCT/UENF
Comedan X
Prof. PhD. Rubén J. Sánchez Rodríguez - Orientador - LAMAV/CCT/UENF

Campos dos Goytacazes – RJ Fevereiro de 2009

Dedico a presente Tese aos meus Pais que sempre compreenderam os momentos de ausência, principalmente nas circunstâncias mais difíceis de nossa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por sempre estar presente em minha vida, e por ter iluminado meu caminho permitindo a conclusão de mais esta etapa. Este trabalho não poderia se concretizar sem a colaboração de diversas pessoas que me auxiliaram durante sua execução, portanto quero expressar meus agradecimentos a todos que de alguma forma me apoiaram. Porém em especial gostaria de agradecer às pessoas relacionadas a seguir.

Ao Prof. Rubén Sánchez pela orientação, inclusive na ocasião de seu afastamento por motivos de saúde, e por ter creditado confiança em mim na realização deste trabalho. Ao Prof. Marcos Lopes Dias pela colaboração na realização dos trabalhos de processamento reativo e pela co-orientação.

À Tereza Eligio pela amizade, colaboração na obtenção dos dados de análise térmica e pela obtenção das imagens de microscopia ótica. À amiga Luciana Lezira pela amizade e colaboração na obtenção dos dados de DRX e na realização das micrografias de MEV. À Prof. Valéria Nunes pelo treinamento básico para a operação do AFM. Ao Prof. Marcelo Gomes e seus colaboradores pela obtenção dos resultados de capacidade térmica específica dos filmes. A Karina Freitas pela amizade, apoio e compreensão dos momentos tempestivos, durante a realização deste trabalho, pela realização dos ensaios de permeabilidade e manutenção das condições necessárias para a continuidade do trabalho. Ao Jairo, técnico responsável pelo Laboratório de Apoio a Serviços do IMA/UFRJ, pelo apoio na realização do processamento reativo das misturas.

À Elaine C. Pereira pela amizade e incentivo. À Shirlene Chagas pela amizade. Ao Prof. Raul pela amizade, colaboração e compreensão. Á amiga Selma pelo apoio e abrigo concedido nos momentos em que estive no IMA/UFRJ. À Amanda pela amizade, estima e apoio. À Regina Pinheiro pela convivênciae ameizade. Aos meus Pais e irmã pelo apoio e compreensão sempre prestados. Aos amigos do Setor de Polímeros Álano, Elaine, Camila. À amiga Mirian pela convivência. À Luciana da Secretária Acadêmica pela amizade.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais por permitir a realização deste trabalho. Ao LAMAV/CCT/UENF e IMA/UFRJ pela infra-estrutura disponibilizada. Ao setor de transporte da UENF pela disponibilidade de transporte para a UFRJ. À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Justificativa	3
1.2 – Objetivos	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Modificação de polímeros: misturas físicas	5
2.2.1 – Aspectos termodinâmicos das misturas poliméricas	7
2.2.1.1 – Teoria de flory-huggins para soluções poliméricas	11
2.2.1.2 – Limitações da teoria de flory-huggins	14
2.2.2 – Caracterização da miscibilidade de misturas físicas	16
2.2.2.1 – Técnicas térmicas e dinâmico-mecânica	17
2.2.2.2 – Caracterização morfológica por afm	19
2.3 – Compatibilização de misturas poliméricas	20
2.3.1 – Compatibilização <i>in-situ</i>	23
2.3.1.1 – Reações intermoleculares	25
2.3.1.2 – Processamento reativo: obtenção de compatibilizantes	28
2.3.2 – A função dos agentes compatibilizantes	29
2.4 – Polímeros naturais	32
2.4.1 – Ésteres de celulose	32
2.4.2 – Poli(3-hidroxialcanoatos)	34
2.4.3 – Misturas entre PHB e ésteres de celulose	35
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	38
3.1 – Materiais	38
3.2 – Preparação dos filmes densos	39
3.3 – Obtenção e caracterização do agente compatibilizante	39

3.3.1 – Obtenção de compatibilizante por mistura reativa entre CA e PHI	339
3.3.2 – Caracterização dos produtos de reação	41
3.3.2.1 – Calorimetria exploratória diferencial	41
3.3.2.2 – Análise termogravimétrica	42
3.3.2.3 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier	42
3.3.2.4 – Difração de raios-x	43
3.3.2.5 – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio	44
3.4 – Estudo da miscibilidade e compatibilidade entre as fases do sistema	
CE _S /PHB	45
3.4.1 – Caracterização por análise dinâmico-mecânica	45
3.4.2 – Calorimetria exploratória diferencial	46
3.4.3 – Análise termogravimétrica	46
3.4.4 – Difração de raios-x	47
3.4.5 – Caracterização morfológica	47
3.4.5.1 – Microscopia eletrônica de varredura	48
3.4.5.2 – Microscopia de força atômica	48
3.4.5.3 – Microscopia ótica	49
3.4.6 – Análise de permeabilidade por gravimetria	49
3.4.7- Determinação da capacidade térmica por unidade de volume	51
– RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 – Caracterização das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas do	S
polímeros individuais	53
4.1.1 – Poli(3hidroxibutirato)	53
4.1.2 – Ésteres celulósicos	60
4.1.3 – Considerações finais	68
4.2 – Avaliação da miscibilidade e compatibilidade entre as fases do sisten	na
CE _S /PHB	69
4.2.1 – Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas	69
4.2.2 – Estudo das transições térmicas por calorimetria exploratória difer	encial79
4.2.3 – Avaliação da cristalinidade das misturas CE _S /PHB	88
4.2.4 – Avaliação morfológica das misturas	93
4.2.5 – Estudo da estabilidade térmica e da composição entre as fases o	las
misturas de CE _S /PHB	98
4 2 6 – Considerações finais	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Misturas de interesse comercial e o tipo de compatibilização utilizada (Paul e Bucknall, 1999)	24
Tabela 2 – Principais características dos polímeros utilizados, fornecidas pelo fabricante	38
Tabela 3 – Condições de processamento das misturas reativas	40
Tabela 4 – Transições térmicas para o PHB no primeiro e segundo aquecimento e no resfriamento	55
Tabela 5 – Relação da área total sobre o difratograma, somatório da área dos picos e porcentagem de cristalinidade para os filmes de PHB	57
Tabela 6 – Transições térmicas para os ésteres celulósicos no primeiro e segundo aquecimento	61
Tabela 7 – Relação da área total sobre o difratograma, somatório da área dos picos e porcentagem de cristalinidade para os filmes dos ésteres de celulose	64
Tabela 8 – Valores de módulo de armazenamento a diferentes temperaturas e temperatura de pico das curvas de tangente de delta e módulo de perda para as misturas estudadas	77
Tabela 9 - Transições térmicas das misturas CAP/PHB obtidas a partir dos diferentes solventes	83
Tabela 10 – Transições térmicas das misturas CA/PHB obtidas a partir dos diferentes solventes	86
Tabela 11 – Cálculo da entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade baseado nos dados das misturas	87
Tabela 12 – Cristalinidade dos filmes das misturas CA/PHB preparados com os solventes TCE e HFP	90
Tabela 13 – Cristalinidade dos filmes das misturas CAP/PHB preparados com os solventes TCE e HFP	92
Tabela 14 – Valores de transições térmicas para o segundo aquecimento dos produtos de extração	108
Tabela 15 – Temperaturas de transição e entalpia de fusão no segundo aquecimento para os resíduos de extração	109

Tabela 16 – Cristalinidade do PHB, CA e dos produtos de extração das diferentes misturas reativas	112
Tabela 17 – Valores de módulo de armazenamento a diferentes temperaturas e temperatura de pico das curvas de tangente de delta e módulo de perda para a mistura de CA/PHB com e sem compatibilizante	121
Tabela 18 – Temperaturas características das misturas CA/PHB compatibilizadas e não compatibilizadas	124
Tabela 19 – Porcentagem de cristalinidade das misturas compatibilizadas e não compatibilizadas	127
Tabela 20 – Valores dos coeficientes de permeabilidade obtidos para CA, PHB e misturas contendo 10, 20 e 40% de PHB em diferentes temperaturas.	138
Tabela 21 – Valores dos parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes de CA, PHB e misturas CA/PHB e CA/PHB-4%c	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da dependência da energia livre da mistura em função da composição (Akcelrud, 2007)	8
Figura 2 – Diagrama representativo da relação entre a curva de energia livre de Gibbs e as curvas espinodal e binodal (Paul e Bucknall, 1999; Passador <i>et al.</i> , 2006)	0
Figura 3 – Representação dos sítios ocupados, segundo a teoria de Flory para (a) moléculas de baixa massa molar; (b) macromoléculas. • e * representam solventes de diferentes naturezas, e • • • uma macromolécula (Nicholson, 1997)	1
Figura 4 – Energia de interação em misturas binárias (Paul e Bucknall, 1999) 1	4
Figura 5 – Diagrama de fases para misturas poliméricas apresentando o comportamento (a) USCT e (b) LSCT (Passador <i>et al.</i> , 2006)	5
Figura 6 - Limites aproximados das técnicas experimentais para o estudo da morfologia das misturas poliméricas (Adaptado de Utracki, 1989)	6
Figura 7 – (a) esquema ilustrativo de um microscópio de força atômica; (b) interações da sonda com a amostra	9
Figura 8 – Possível conformação para compatibilizantes em misturas heterogêneas; (a) dibloco, (b) tribloco, (c) multienxertado e (d) único enxerto (Koning <i>et al.</i> , 1998)	2
Figura 9 – Reações de copolimerização entre grupos reativos na interface de misturas imiscíveis, formando copolímeros (a) em bloco (b) de enxerto (Paul e Bucknall, 1999)	5
Figura 10 – Principais reações intermoleculares entre misturas de poliamidas (Koning <i>et al.</i> , 1998)2	6
Figura 11 – Principais reações intermoleculares entre misturas de poliamidas e poliésteres (Koning <i>et al.</i> , 1998)2	7
Figura 12 – Principais reações intermoleculares entre misturas de poliésteres (Paul e Bucknall, 1999)2	7
Figura 13 – Micrografia de MEV de misturas de 80/20 de Poliamida 6/polisulfona, misturadas a partir do estado fundido, em 260℃ por 8 minutos, usando como compatibilizante polisulfona funcionalizada com (a) anidrido fitálico nas terminações, e (b) enxertos de anidrido maleico (Charoensirisomboon <i>et al.</i> , 2000)	0

Figura 14 – Representação da região entre dois domínios de fase dispersa com uma camada de copolímeros em bloco ou enxertados ao redor desses domínios (Sundararaj e Macosko, 1995)
Figura 15 – (a) Representação esquemática da unidade repetitiva da celulose, com radicais R átomos de hidrogênio. (b) Representação estrutural dos radicais, R , na estrutura química de acetato e propionato de celulose (Souza, 2006)
Figura 16 – Estrutura Geral da unidade monomérica do Poli(3-hidroxibutirato) (Braunegg <i>et al.</i> , 1998)34
Figura 17 – Análise dinâmico-mecânica para a mistura de PHB/CAP com porcentagem em massa de PHB de 10-60% (Scandola <i>et al.</i> , 1992) 36
Figura 18 – Comportamento da temperatura de fusão e transição vítrea para a mistura CP/PHB, em diferentes composições (Maekawa <i>et al.</i> , 1999) 37
Figura 19 – Sistema tipo "Copo de Payne" utilizado para medidas de transporte de massa50
Figura 20 – Representação esquemática da montagem experimental para a medida da capacidade térmica específica (Castillo, 2002) 52
Figura 21 – Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de PHB obtidos com os solventes TCE e HFP. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento
Figura 22 – Difratograma de raios-X obtidos dos filmes de poli(3-hidroxibutirato) preparados com os diferentes solventes
Figura 23 – Fotografias de microscopia ótica de luz polarizada para os filmes de PHB-TCE com aumentos de (a) 10x e (b) 20x; e de PHB-HFP com aumentos de (c) 10x e (d) 20x
Figura 24 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes de Poli(3-hidroxibutirato) obtidos com os solventes TCE e HFP59
Figura 25 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de acetato de celulose obtidos com os solventes TCE e HFP. (a) Primeiro aquecimento e resfriamento; e (b) segundo aquecimento 61
Figura 26 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de acetato propionato de celulose obtidos com os solventes TCE e HFP. (a) Primeiro aquecimento e resfriamento; e (b) segundo aquecimento 62
Figura 27 – Difratograma de raios-X obtidos dos filmes de CA preparados com os diferentes solventes

Figura 28	B – Difratograma de raios-X obtidos dos filmes de CAP preparados com os diferentes solventes64
Figura 29	9 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes de CA obtidos com os solventes TCE e HFP 65
Figura 3	0 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes de CAP obtidos com os solventes TCE e HFP 66
Figura 3	1 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CAP/PHB obtidos com TCE, com diferentes conteúdos de PHB
Figura 3	2 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas CAP/PHB-TCE, com diferentes conteúdos de PHB
Figura 3	3 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CA/PHB-HFP
Figura 3	4 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CA/PHB-TCE75
Figura 3	5 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CP/PHB-TCE78
Figura 3	6 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CAP/PHB-TCE. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento
Figura 3	7 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CAP/PHB-HFP. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento
Figura 3	8 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CA/PHB-TCE. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento
Figura 3	9 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CA/PHB-HFP. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento
Figura 40	0 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CA/PHB-TCE 89
Figura 4	1 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CA/PHB-HFP 90
Figura 4	2 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CAP/PHB- TCE91
Figura 4	3 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CAP/PHB- HFP92

•	 Micrografias de MEV do acetato de celulose. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme preparado com TCE. Imagem (c) transversal e (d) de superfície para os filmes preparados com HFP 	94
_	- Micrografias de MEV do CAP. (a) imagem de superfície do filme preparado com TCE. Imagem (b) transversal e (c) de superfície do filme preparado com HFP	94
Figura 46	- Micrografias de MEV dos filmes de acetato propionato de celulose com PHB obtidos com tetracloroetano. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme de CAP-20%PHB. Imagem (c) transversal e (d) de superfície o filme de CAP-40%PHB.	95
	- Micrografias de MEV dos filmes de acetato propionato de celulose com PHB obtidos com hexafluorpropanol. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme de CAP-20%PHB. Imagem (c) transversal e (d) de superfície o filme de CAP-40%PHB.	96
Figura 48	- Micrografias de MEV dos filmes de CA-PHB preparados com TCE. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme CA/20PHB. Imagem (c) transversal e (d) de superfície para o filme CA/30PHB. Imagem (e) transversal e (f) de superfície para o filme CA/40PHB	97
Figura 49	 Micrografias de MEV de superfície dos filmes (a) CA/10%PHB, (b) CA/20%PHB, (c) CA/30%PHB, e (d) CA/40%PHB, obtidos com HFP 	98
Figura 50	 Curvas de variação de massa para os filmes de (a) CA-TCE, (b) PHB-TCE, e misturas de (c) CA/30PHB-HFP, (d) CA/40PHB-HFP, (e) CA/30PHB-TCE e (f) CA/40PHB-TCE. 	100
Figura 51	 Derivada da curva de variação de massa dos filmes de PHB, CA e dos filmes das misturas de CAP/30PHB e CAP/40PHB, obtidos com TCE e HFP. 	101
J	 Curvas de variação de massa para os filmes de (a) PHB e (b) CAP e das misturas de (c) CAP/30PHB e (d) CAP/40PHB, obtidos com tetracloroetano; (e) para uma mistura entre pós dos componentes equivalente a uma mistura de CAP/40PHB. 	102
Figura 53	 Derivada da curva de variação de massa dos filmes de PHB, CA e das misturas de CAP/30PHB-TCE e CAP/40PHB-TCE, e da mistura em pós dos componentes com massa equivalente à mistura CAP/40PHB. 	103
	 Possíveis reações durante o processamento reativo entre o PHB e o acetato de celulose adaptado de Koning et al. (1998). 	107
	- Termogramas de DSC (a) resfriamento; (b) segundo aquecimento; para o extraído	108

Figura	56 – Termogramas de DSC para os resíduos de extração (a) resfriamento; (b) segundo aquecimento	109
Figura	57 – (a) Termogramas de variação de massa e (b) derivada da curva de variação de massa, para o CA, PHB e produtos de extração	110
Figura	58 – Difratograma de raios-x para os produtos de extração das misturas reativas	111
Figura	59 – Espectros de FTIR para os produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB com tempos de residência de 5 e 10 min, o acetato de celulose e o PHB.	113
Figura	60 – Espectro simulado de RMN-¹H para a estrutura do PHB, CA e para as estruturas sugeridas como produtos de transreações	115
Figura	61 – Espectro de RMN - ¹ H para os produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB para os tempos de residência de 5 e 10 min e para o acetato de celulose.	116
Figura	62 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CA/PHB-4%c-TCE	119
Figura	63 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CA/PHB-4%c-TCE. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.	122
Figura	64 – Comparação entre as curvas de DSC para os filmes das misturas CA/PHB, obtidos com tetracloroetano para (a) não compatibilizadas e (b) compatibilizadas.	123
Figura	65 – Variação da entalpia de fusão no primeiro aquecimento em função do conteúdo em massa de PHB para as misturas de CA/PHB	125
Figura	66 – Difratograma de raios-X dos filmes das misturas de CA/PHB-4%c	126
Figura	67 - Micrografias de MEV dos filmes de CA-PHB com 4% de compatibilizante preparados com tetracloroetano. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme CA/10PHB-4%. Imagem (c) transversal e (d) de superfície para o filme CA/20PHB-4%. Imagem (e) transversal e (f) de superfície para o filme CA/30PHB-4%. Imagem (g) transversal e (h) de superfície para o filme CA/40PHB-4%.	128
Figura	68 – Imagens de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para os filmes de (a) PHB, (b) CA, (c) CA/10PHB, (d) CA/20PHB, (e) CA/30PHB e (f) CA/40PHB, obtidos com TCE	130
Figura	69 – Imagens tridimensionais de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para os filmes de (a) CA/10PHB, (b) CA/20PHB, (c) CA/30PHB e (d) CA/40PHB, obtidos com TCE	131

Figura 7	0 – Imagens de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para (a) CA/10PHB-4%c, (b) CA/20PHB-4%c, (c) CA/30PHB-4%c e (d) CA/40PHB-4%c	132
Figura 71	– Curvas de massa permeada em função do tempo para os filmes de PHB, CA e misturas de CA/10PHB compatibilizadas e não compatibilizadas, para as temperaturas de ensaio de (a) 50 °C, (b) 55 °C e (c) 60 °C.	134
Figura 72	e – Curvas de massa permeada em função do tempo para os filmes de PHB, CA e misturas de CA/20PHB compatibilizadas e não compatibilizadas, para as temperaturas de ensaio de (a) 50℃, (b) 55℃ e (c) 60℃	135
Figura 73	- Curvas de massa permeada em função do tempo para os filmes de PHB, CA e misturas de CA/40PHB compatibilizadas e não compatibilizadas, para as temperaturas de ensaio de (a) 50℃, (b) 55℃ e (c) 60℃	136
Figura 74	- Variação de temperatura em função do tempo para os filmes de (a) PHB, (b) CA, para as misturas (c) CA/40PHB e (d) CA/40PHB-4%c, preparados com TCE.	141

LISTA DE SÍMBOLOS

 $\sum_{n=1}^{l} A_{p_n}$ Somatório da área dos n picos de difração

%Cris Porcentagem de cristalinidade

 ΔG_M Energia livre de Gibbis

 ΔH_c Calor ou entalpia de cristalização

 ΔH_f Calor ou entalpia de fusão

ΔH_{f100%} Calor ou entalpia de fusão para o polímero 100% Cristalinidade

 ΔH_M Entalpia de mistura ΔS_M Entropia de mistura

ΔT Variação de temperatura

C Graus Celsius

4%c 4% em massa de compatibilizante

50CA/50PHB Mistura reativa com 50% em massa de componentes

75CA/25PHB Mistura reativa com 75 e 25% em massa de componentes

A Área de permeação do filme

 \dot{A} Angstron $(10^{-10}m)$

AFM Microscópio de força atômica

atm Atmosfera (pressão)

A_{total} Área total sob o difratograma,

CA Acetato de celulose

CA/PHB Mistura física entre CA e PHB

CA/PHB-4%c Mistura física entre CA e PHB com 4% em massa de compatibilizante

CA/PHB-HFP Filme da mistura física entre CA e PHB obtido com HFP
CA/PHB-TCE Filme da mistura física entre CA e PHB obtido com TCE

CAP Acetato propionato de celulose
CAP/PHB Mistura física entre CA e PHB

CAP/PHB-HFP Filme da mistura física entre CAP e PHB obtido com HFP
CAP/PHB-TCE Filme da mistura física entre CAP e PHB obtido com TCE

CEs Ésteres de celulose

cm centímetros

cmHg Centímetros de mercúrio
CP Propionato de celulose
d Distância interplanar

DMA Análise dinâmico-mecânica

DRX difração de raios-X

DSC calorimetria exploratória diferencial

E' Módulo de armazenamento

E" Módulo de perda

FTIR Infravermelho por transformada de Fourier

HFP *1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol*

J/g Joule por grama

K Kelvin

k Constante de Boltzmann

l Espessura

LCST Temperatura crítica de solução inferior

M Valor total em gramas da massa de polímeros

MEV Microscópio eletrônica de varredura

mg Miligrama

MHz Megahertz (10⁶ Hertz)

min Minuto
ml Mililitro
mm milímetro

N Número de mols

nm Nanômetro (10⁻⁹ metros)

NMR Ressonância magnética nuclear

P Permeabilidade

PHAs_{scl} Poli(3-hidroxialcanoatos) de cadeia curta

PHB Poli(3-hidroxibutirato)

ppm Partes por milhão

P_v Pressão de vapor da água na temperatura do ambiente

Q Coeficiente de permeabilidade

R Constante dos gases idéias (8,314 J/mol.K)

 R_1 Umidade no interior do frasco

R₂ Umidade no ambiente externo ao sistema

Ra Rugosidade média

RMN ¹H Ressonância magnética nuclear de hidrogênio ().

rpm Rotações por minuto

 R_q Desvio padrão do valor de z

STP Condições padrão de temperatura e pressão

T Temperatura

t Tempo

 $\tan \delta$ Tangente de delta

T_c Temperatura de cristalização

TCE *1,1,2,2-tetracloroetano*

T_g Temperatura de transição vítrea

TGA Análise Termogravimétrica

T_m Temperatura de fusão cristalina

T_{max} Temperatura de pico de máxima taxa de degradação

UCST Temperatura crítica de solução superior

V volume molar

V_n volume livre da câmara de mistura

w Energia de interação entre os componentes

W Fração em massa ou fração em peso de um componente

z Número de coordenação da rede

z Ponto mais alto e mais baixo para uma dada área

α, β e γ Classificação das transições térmicas

θ Ângulo de Bragg

μ**m** *Micrometro metro (10⁻⁶ metros)*

ρ Densidade do polímero

 ρC_p Capacidade térmica por unidade de volume

Φ Fração volumétrica

χ Parâmetro de interação polímero-polímero

RESUMO

O uso de membranas em biotecnologia cada vez exige maior especificidade nas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de transporte de massa dos materiais poliméricos utilizados. Assim a formulação de membranas a partir de materiais poliméricos modificados é um foco de interesse atual nesta área em que os polímeros naturais ocupam um importante lugar. O presente trabalho estuda o efeito da modificação física de derivados celulósicos, com diferentes estruturas, pela adição de poli(3-hidroxibutirato) (PHB), polímero de origem bacteriana de comprovada biocompatibilidade. Na mistura do PHB com ésteres de celulose (CEs), tais como o acetato de celulose, propionato de celulose e acetato propionato de celulose estudo-se a interação entre as fases da misturas, a partir de filmes obtidos através da técnica de evaporação de solvente em condições controladas utilizando diferentes solventes, como o 1,1,2,2-tetracloroetano e 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2propanol. Os filmes das misturas CEs/PHB, obtidos com os diferentes solventes foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), e determinadas suas propriedades de transporte de massa através de ensaios de permeabilidade. Foi observado que as diferenças estruturais originadas pelos diferentes substituintes ésteres presentes nos derivados celulósicos modificaram a interação entre as fases das misturas. Os resultados mostraram que os sistemas entre acetato de celulose e acetato propionato de celulose apresentam imiscibilidade até o conteúdo de 40% em massa de PHB, máxima fração de PHB utilizada na obtenção das misturas, porém existe interação entre as fases nas misturas. As misturas de propionato de celulose e PHB apresentaram maior interação entre as fases dando origem a um sistema com maior compatibilidade que os obtidos com os demais derivados celulósicos. Neste sentido um agente compatibilizante foi obtido através da transesterificação entre o acetato de celulose e o PHB utilizando a técnica de processamento reativo no estado fundido. O agente compatibilizante foi caracterizado utilizando as técnicas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (NMR), DSC e DRX. O compatibilizante foi utilizado para reduzir o tamanho da fase dispersa e aumentar o nível de interação entre as mesmas. As misturas preparadas com o agente compatibilizante apresentaram melhor distribuição e redução de

tamanho dos domínios de PHB na mistura, esse também apresentou melhor interação com a fase matriz. Com isso observaram-se mudanças favoráveis nas relaxações térmicas das misturas compatibilizadas comparada não compatibilizadas. As propriedades de transporte de massa das misturas de CA/PHB foram avaliadas pelo método gravimétrico utilizando como permeante vapor de água. Os resultados obtidos mostraram redução na permeabilidade das misturas compatibilizadas em comparação às não compatibilizadas. Observou-se para as misturas compatibilizadas aumento da condutividade térmica. As mudanças nas propriedades de transporte das misturas compatibilizadas podem ser atribuídas às modificações das interfaces pela adição do agente compatibilizante.

ABSTRACT

The use of membranes in biotechnology has been required further specificity in the thermal, mechanics, morphologic and mass transport properties of the polymeric materials. Like this formulation of membranes from modified polymeric material is a current interest focus in that the natural polymer occupy an important role. The present work studies the effect of the physical modification of cellulose derivative, with different structures, by addition of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), biocompatible polymer of bacterial origin. The interaction among the phases of the Cellulose esters, such as cellulose acetate, cellulose propionate and cellulose acetate propionate, and PHB blends were studied from films obtained by casting technique using solvents as 1,1,2,2-tetrachloroetane and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. The films of the CEs/PHB blends, obtained with different solvents, were characterized by differential exploratory calorimetric analysis (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), X-ray diffraction (DRX), scanning electronic microscope (MEV), atomic force microscope (AFM) and the transport properties of mass and energy ware investigated. It was observed that the structural differences of the ester groups in cellulose esters modified the interaction between the phases of the blends. The results showed that the blends of cellulose acetate propionate and cellulose acetate with PHB are immiscible thermodynamically up to content of 40 wt% of PHB, the maximum content of PHB used in the preparation of the blends, when obtained by casting. However was observed existence of interaction between the phases of these blends. The cellulose propionate and PHB blends showed greater interaction between the phases forming a blend with higher compatibility than the observed in the blends formed between PHB and other cellulose esters studied. To increase interaction between the phases of CA/PHB blends a compatibilizer was obtained by transreactions between cellulose acetate and PHB using the technique of reactive processing in the molten state. The compatibilizer gent was characterized by Fourier transform infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), DSC and DRX techniques. The compatibilizer obtained was used to reduce the size of the dispersed phase and increase the level of interaction between them. The compatibilized CA/PHB blends showed improved in interaction between the phases that modified the size and distribution of the domains of PHB in matrix phase. As a result of improvement in interaction between the phases was observed favorable changes in the thermal relaxation of chain segments of the compatibilized blends compared to non-compatibized blends. The mass

transport properties of the CA/PHB blends were evaluated by gravimetric method using water vapor as permeante. The results showed reduction in the permeability of water vapors of the compatibilized blends compared the non-compatibilized blends. It was also observed, the increase the thermal conductivity of the compatibilized blends. These behaviors on transport properties would be attributed to modifications of the interfaces of the blend CA/PHB by addition of compatibilizer agent.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Um dos polímeros naturais mais abundantes encontrado na Terra é a celulose, um polímero altamente cristalino e insolúvel nos solventes orgânicos comuns. Uma das formas de modificar estas características é através da acetilação da celulose na obtenção dos ésteres de celulose, que embora a solubilidade seja modificada, assim como a capacidade de ordenamento espacial, em relação à celulose, os ésteres de celulose são polímeros rígidos devido a elevada temperatura de transição vítrea (Edgar *et al.*, 2001; Nicholson, 1997).

Polímeros biodegradáveis, como o poli(3-hidroxibutirato), obtido a partir de recursos renováveis, ainda não compete de maneira satisfatória com os polímeros tradicionais. Isso provavelmente é atribuído ao elevado custo de produção e principalmente ao desempenho inferior em determinadas aplicações quando comparado aos polímeros tradicionais. Com isso, é expressivo o interesse em pesquisas envolvendo polímeros biodegradáveis, basicamente com o intuito de diversificar o uso de polímeros biodegradáveis, otimizando seu desempenho para aplicações específicas e buscando estratégias que permitam reduzir o seu custo de produção (Falcone *et al.*, 2007).

Segundo Yu et al. (2006), assim como os polímeros derivados do petróleo foram ao longo dos anos sendo aprimorados para se obter melhor relação custo-desempenho às aplicações requeridas, muitas propriedades dos polímeros obtidos a partir de recursos renováveis podem também ser aperfeiçoadas através de modificações químicas ou físicas.

A modificação física através da mistura entre dois ou mais polímeros distintos tem ganhado atenção nos últimos anos. A obtenção de misturas poliméricas permite produzir um material novo em que as propriedades individuais dos componentes são modificadas pela interação entre os mesmos na mistura, esta interação oferece um material com propriedades diferenciadas e únicas (Yu et al., 2006; Akcelrud, 2007). Nesse sentido o processo de mistura física é uma alternativa que permite obter propriedades adequadas a aplicações específicas, através do balanço entre as quantidades dos componentes da mistura, também permite reduzir o custo de produção, quando comparado à modificação química de polímeros que requer ajustes no processo de síntese elevando o custo final (Koning et al., 1998).

Introdução 2

Em função de características termodinâmicas, a grande maioria das misturas poliméricas são imiscíveis apresentando heterogeneidade macroscópica entre as fases. Mesmo imiscíveis algumas misturas são consideradas compatíveis por apresentarem alguma interação química entre os componentes, tal interação modifica a heterogeneidade entre as fases resultando em misturas com propriedades úteis. Para melhorar o grau de interação entre as fases e assim a compatibilidade da mistura, é preciso reduzir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a fase matriz, desta forma a coalescência da fase dispersa é reduzida o que modifica a dispersão desta fase na mistura. A distribuição e tamanho dos domínios de fase dispersa e a interação dessa com a matriz irá modificar e melhorar as propriedades da mistura (Utracki, 1989; Koning *et al.*, 1998). Uma maneira de modificar a tensão interfacial dos componentes de uma mistura imiscível compatível é a incorporação de agentes compatibilizantes, que são moléculas que atuam nas interfaces das fases, impedindo a coalescência da fase dispersa, melhorando a sua distribuição e aumentando a adesão interfases (Avella *et al.*, 1995).

Segundo Yu *et al.* (2006), os derivados de celulose, em particular os ésteres de celulose, têm atraído bastante interesse devido à sua compatibilidade com os poli(3-hidroxialcanoatos) de cadeia curta (PHAs_{scl}), família de polímeros naturais a que o poli(3-hidroxibutirato) pertence. O poli(3-hidroxibutirato) (PHB) quando misturado com outros polímeros terá seu comportamento cristalino, propriedades físicas e de biodegradação significativamente modificadas (Verhoogt *et al.*, 1994; Yu *et al.*, 2006).

Scandola *et al.* (1992), avaliou o comportamento de misturas entre PHAs_{scl} e o éster de celulose acetato propionato de celulose (CAP), obtidas a partir do estado fundido. Para as misturas entre PHB/CAP eles observaram que há uma redução na cinética de cristalização da fase de PHB influenciada pelo éster de celulose, além de observarem por análise dinâmico-mecânica uma melhora na flexibilidade das misturas, comparada ao CAP individual. Isso provavelmente atribuído ao fato de o PHB atuar na mistura como plastificante de elevada massa molar. Embora o trabalho de Scandola *et al.* (1992), tenham reportado miscibilidade entre as fases até 50% em massa de PHB, é possível observar um alargamento dos picos de tangente de delta, para as composições acima de 30%, o que é um forte indício de má dispersão de fases na mistura (Akcelrud, 2007; Cassu e Felisberti, 2005).

Introdução 3

Maekawa *et al.* (1999), estudaram a comportamento das fases e a cinética de cristalização entre misturas de PHB e propionato de celulose (CP), em diferentes composições. Os resultados revelam miscibilidade entre os componentes, atribuído a uma única T_g, dependente da composição, uma depressão no equilíbrio da temperatura de fusão do PHB, e uma redução na taxa de crescimento de esferulitas da fase PHB. Como resultado da miscibilidade, foi observado uma melhora na ductilidade da fase PHB nas misturas com CP.

A interação entre as fases PHB/CEs resulta em materiais com melhores propriedades comparadas ao comportamento dos polímeros individualmente. Entretanto, a miscibilidade está limitada a uma estreita faixa de composições, em que para maiores quantidades de PHB, há indícios de coalescência desta fase na mistura. Assim, para melhorar o desempenho dessas misturas, diversificando as aplicações do PHB, é necessário modificar as propriedades de interface da mesma, obtendo uma mistura com propriedades otimizadas (Yu et al., 2006; Koning et al., 1998). Pouco se tem discutido a respeito do impacto que agentes interfaciais exercem sobre as misturas entre ésteres de celulose e PHB, que podem ter seu comportamento mecânico e térmico melhorado pelo uso de compatibilizantes adequados (Yu et al., 2006; Avella et al., 2000).

1.1 – JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos a consciência por um desenvolvimento sustentável faz necessário o uso de materiais poliméricos que não agridam a natureza, o uso de polímeros naturais e seus derivados e também de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis asseguram o convívio do homem de modo que este não agrida a natureza.

Pesquisas que viabilizem aplicabilidade de polímeros naturais como o PHB e os ésteres de celulose através da mistura física entre estes polímeros, com o objetivo de modificar as características indesejáveis nos polímeros individuais, podem fornecer subsídios que estimulem a utilização de materiais que na região são pouco explorados e também garantem o desenvolvimento sustentável da região norte fluminense. A região de Campos dos Goytacazes possui como uma de suas culturas de subsistência a cultura canavieira, o bagaço da cana muitas vezes é incinerado ou descartado. Entretanto, é matéria-prima rica em celulose que pode ser

Introdução 4

facilmente convertida em derivados celulósicos pela transesterificação das hidroxilas.

O poli(3-hidroxibutirato) é um polímero de origem natural, biodegradável obtido a partir de recursos renováveis, produzido em larga escala nos últimos anos a partir da cana de açúcar pela PHB Indústria, uma empresa 100% nacional. Sua aplicação está restrita à produção de matérias-primas de elevado valor agregado, em que o custo de produção envolvido na obtenção do PHB é compatível à aplicação desejada. Além do custo de produção, suas aplicações devem levar em conta a elevada cristalinidade e baixa estabilidade térmica, que são características intrínsecas a esse polímero (Falcone *et al.*, 2007).

Para o uso adequado dos polímeros naturais e seus derivados é necessário que pesquisas sejam desenvolvidas de modo a modificar as propriedades destes polímeros. Misturas entre ésteres de celulose e poli(3-hidroxibutirato) podem oferecer diversas aplicações que só poderão ser bem definidas através do conhecimento da interação entre as fases da mistura e as propriedades do mesmo.

1.2 – OBJETIVOS

Estudar a miscibilidade e compatibilidade do sistema CEs/PHB, em diferentes composições, avaliando tanto o impacto da estrutura dos ésteres celulósicos nas propriedades das misturas, como a presença de um agente compatibilizante sintetizado a partir do CA e o PHB.

Em especifico pretende-se:

- Avaliar a influência nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, morfológicas e de transporte de massa que solventes de diferentes naturezas exercem sobre a formulação de filmes a partir das misturas CEs/PHB;
- Determinar os parâmetros de processamento reativo para a preparação de um agente compatibilizante a partir do CA e PHB, monitorando a influência do tempo e proporção de componentes reativos na eficiência das reações de copolimerização reativa.
- Avaliar o impacto que o agente compatibilizante exerce sobre as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, morfológicas e de transporte de massa de filmes formulados a partir das misturas objeto de estudo.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS: MISTURAS FÍSICAS

Comparado às demais classes de materiais, o considerável aumento na utilização e aplicação de materiais poliméricos em áreas inovadoras é atribuído a fatores como custo de produção relativamente baixo, facilidade de processamento e inércia química. Somado a isso, está o progresso do conhecimento das correlações existentes entre a estrutura e as propriedades bem como a influência que as variáveis de processamento exercem sobre as características finais dos materiais poliméricos. Em nenhum outro material, as diferenças estruturais e variáveis de processo estão intimamente ligadas ao desempenho como nos polímeros (Akcelrud, 2007).

O controle das propriedades pela estrutura química se dá inicialmente pelo processo de polimerização em que macromoléculas de alta massa molar são obtidas a partir de moléculas bifuncionais de baixa massa molar. A alta massa molar e o número de interações de natureza secundária originada entre os átomos das macromoléculas, tais como as interações de Van der Waals, é que diferenciam os polímeros das demais substâncias. Em nenhum outro material essas interações secundárias fazem tanta diferença quanto nos poliméricos (Akcelrud, 2007; Canevarolo, 2000).

Quando dois ou mais meros, unidades fundamentais que se repetem periodicamente em uma macromolécula, se combinam são formados os copolímeros. A combinação das diferentes estruturas químicas de cada mero dará origem a um polímero com características diferentes das apresentadas por uma macromolécula formada apenas por um dos meros. Além disso, as propriedades dos copolímeros serão controladas pela fração de cada mero e forma como esse se distribui na macromolécula (Akcelrud, 2007).

Um exemplo, é a diferença de propriedades entre o poli(3-hidroxibutirato) e o copolímero poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato). Com a introdução do comonômero 3-hidroxivalerato, é possível reduzir a temperatura de fusão nos copolímeros comparado ao homopolímero poli(3-hidroxibutirato), fazendo com que a janela de processamento, intervalo de temperatura entre a temperatura de

degradação e a temperatura de fusão, seja ampliada o que contribui para a processabilidade dos copolímeros (Verhooght, 1995).

Além da copolimerização, outra maneira de modificar as características de um polímero é através da modificação física que consiste na mistura física entre dois ou mais polímeros, o produto formada através dessa modificação denomina-se de mistura polimérica (Akcelrud, 2007).

Na modificação física os polímeros que excepcionalmente formam soluções sólidas homogêneas são denominados de misturas miscíveis, isso sugere a existência boa interação entre as macromoléculas misturadas não havendo formação de domínios de fase dispersa superior a 15 nm (Utracki, 1989). Já os pares poliméricos em que os domínios da fase dispersa apresentam tamanhos superiores a 15 nm formam sistemas imiscíveis. Embora a imiscibilidade seja resultado de um baixo nível de interação química entre as fases presentes na mistura, é possível encontrar misturas imiscíveis que apresentam propriedades desejáveis a aplicações específicas, essas misturas são consideradas compatíveis.

Os termos miscível e imiscível referem-se a características intrínsecas do par polimérico e estão relacionados a fatores termodinâmicos. Enquanto que os termos compatível e incompatível referem-se às propriedades de misturas imiscíveis (Buchanan *et al.*,1993). As misturas imiscíveis compatíveis são caracterizadas pela ausência de segregação de fases macroscópica, resultado de significativa adesão entre os componentes e interações específicas. As misturas imiscíveis incompatíveis apresentam segregação de fase macroscópica não possuindo propriedades úteis devido a fraca adesão interfacial (Verhoogt *et al.*, 1994).

A imiscibilidade de pares poliméricos não pode ser modificada, já a compatibilidade pode ser melhorada através do uso de aditivos ou moléculas especiais, conhecidas como compatibilizantes. Esses aumentam a adesão entre os componentes, favorecem as interações específicas e reduzem o tamanho dos domínios de fase dispersa (Utracki, 1989; Paul e Bucknall, 1999).

Normalmente a interação entre as fases de uma mistura polimérica formada por polímeros semicristalinos ocorre através da fração amorfa, isto porque os domínios cristalinos de polímeros diferentes normalmente não são isomórficos. Daí a caracterização da miscibilidade através da temperatura de transição vítrea (Utracki, 1989; Paul e Bucknall, 1999). De um ponto de vista simplificado, misturas poliméricas miscíveis são consideradas amorfas e microscopicamente homogêneas

e apresentam única temperatura de transição vítrea, quando medida por técnicas térmicas ou dinâmico-mecânicas (Buchanan *et al.*, 1993). As misturas imiscíveis compatíveis exibem heterogeneidade microscópica e tipicamente possuem uma ou mais temperaturas de transição vítrea, a transição vítrea nessas misturas normalmente é intermediária à dos componentes individuais. Misturas imiscíveis são macroscopicamente heterogêneas, exibindo várias temperaturas de transição vítrea, incluindo a dos componentes da mistura (Buchanan *et al.*, 1993).

2.2.1 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

É possível classificar as misturas poliméricas como uma solução no estado sólido, e assim como nas soluções líquidas, as propriedades estão diretamente relacionadas aos fatores termodinâmicos que são controlados pela energia livre de Gibbis (Akcelrud, 2007; Avella *et al.*, 2000). Dessa forma, uma mistura miscível é um sistema homogêneo que resulta de um processo de mistura em que se verifica a validade da Equação 1 em condições de temperatura e pressão constantes, onde ΔG_M , ΔH_M e ΔS_M são a energia livre de Gibbis, entalpia de mistura e entropia de mistura, respectivamente (Avella *et al.*, 2000).

$$\Delta G_{\scriptscriptstyle M} = \Delta H_{\scriptscriptstyle M} - T \Delta S_{\scriptscriptstyle M} < 0$$
 (Equação 1)

Uma mistura é sempre um processo entropicamente favorável, desde que, haja um aumento no número de combinações diferentes do sistema e daí uma desordem ($\Delta S_M > 0$). Entretanto, no caso de polímeros de elevada massa molar o aumento na entropia é pequeno comparado ao observado em substâncias de baixa massa molar. Assim uma mistura endotérmica não é termodinamicamente possível a menos que o ΔH_M seja pequeno para ser superado o produto $T\Delta S_M$. Em vez disso, uma mistura exotérmica sempre é esperada, o que implica em uma mudança negativa de energia livre de mistura (Avella *et al.*, 2000; Akcelrud, 2007).

A Equação 1 é uma condição necessária, mas não suficiente, para caracterizar uma mistura termodinamicamente miscível. A estabilidade termodinâmica de uma mistura, que exibe uma única fase, só poderá existir quando, a derivada segunda da energia livre em relação à fração volumétrica (concentração de um componente da mistura) for maior que zero, em toda uma faixa de composições, como mostra a Equação 2.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2}\right)_{T,p} > 0$$
 (Equação 2)

Onde Φ é a fração volumétrica de um dos componentes, usada como termo de concentração. Se as condições estabelecidas pelas Equações 1 e 2 não forem satisfeitas em uma faixa completa de composições, a mistura é considerada termodinamicamente imiscível (Avella *et al.*, 2000; Akcelrud, 2007).

Três tipos de dependência podem ser observados entre a energia livre de mistura, ΔG_m , e a fração volumétrica dos componentes em misturas físicas, conforme ilustrado na Figura 1. A dependência mostrada na curva (a) corresponderia a imiscibilidade da mistura para toda a faixa de composições. A dependência mostrada pela curva (b) equivaleria a uma mistura entre dois polímeros em que determinadas composições são miscíveis, a miscibilidade da mistura nesse caso é parcial. Na dependência mostrada na curva (c) é observada miscibilidade em toda a faixa de composições. O fato de a maioria dos pares poliméricos não formarem sistemas miscíveis deve-se a pequenas variações de entropia combinatorial resultante da mistura de dois polímeros de alta massa molar (Akcelrud, 2006).

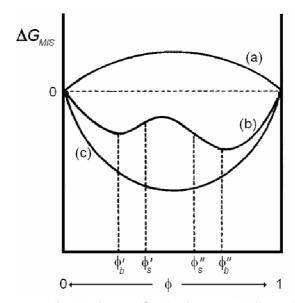


Figura 1 – Representação da dependência da energia livre da mistura em função da composição (Akcelrud, 2007).

Na Figura 1, para o sistema parcialmente miscível ocorre a separação dos componentes da mistura para reduzir a energia livre de Gibbs total, resultando em

duas fases de composições ϕ_b ' e ϕ_b ". Os pontos de mínimo ϕ_b ' e ϕ_b ", na curva (b) da Figura 1 definem a composição de coexistência de composições metaestáveis. A projeção dos pontos das linhas de amarração em um gráfico de temperatura em função da concentração, resulta na forma da chamada curva de binodal, que delimita a região miscível da região de separação de fases em uma solução devido a influencia da temperatura, como mostra a Figura 2 (Paul e Bucknall, 1999; Akcelrud, 2007; Passador *et al.*, 2006).

Na região localizada entre as composições ϕ_b ' e ϕ_s ', assim como na região ϕ_s " e ϕ_b ", ocorre separação de fases espontânea somente para grandes flutuações na concentração ou na temperatura. Neste caso, as condições que descrevem a separação de fases são os pontos de mínimos na curva, e a derivada segunda da energia livre de Gibbs em relação à composição é menor que zero. Nessas condições o sistema é metaestável (Paul e Bucknall, 1999; Akcelrud, 2007; Passador et~al., 2006). Entre as composições ϕ_s ' e ϕ_s ", o sistema encontra-se numa região de instabilidade, em que ocorre separação de fases espontaneamente para pequenas flutuações na concentração ou na temperatura. Esta região é descrita pelo aparecimento dos pontos de inflexão na curva e a segunda derivada da energia livre de Gibbs é negativa (Paul e Bucknall, 1999; Akcelrud, 2007; Passador et~al., 2006).

Os pontos de inflexão ϕ_s ' e ϕ_s ", na curva b da Figura 1 possuem a segunda derivada da energia livre de Gibbs igual à zero, esses pontos definem o início da região instável do sistema, região espinodal, em que uma pequena flutuação na composição causa um decréscimo no valor da energia livre de Gibbs e o sistema apresenta separação de fases. Por definição, a curva binodal é o limite entre a região de uma fase (miscível) e a região de separação de fases (imiscível), e a curva espinodal representa o limite da região metaestável da região de instabilidade. Os termos instável e metaestável referem-se apenas à habilidade do sistema em resistir à separação de fases (Paul e Bucknall, 1999; Akcelrud, 2007; Passador *et al.*, 2006).

A curva binodal, representada por uma curva contínua na Figura 2, distingue a região homogênea monofásica da região heterogênea bifásica. Um sistema polímero/solvente tem na região de duas fases uma separação de fases tipo líquido—líquido, onde se encontram uma fase líquida rica em polímero e uma outra fase líquida pobre em polímero. A curva espinodal, representada por uma curva pontilhada na Figura 2, divide a região heterogênea na região instável, localizada

abaixo da curva espinodal, e metaestável enclausurada entre as curvas binodal e espinodal (Paul e Bucknall, 1999; Passador *et al.*, 2006).

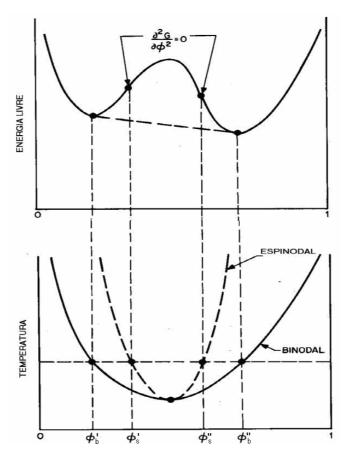


Figura 2 – Diagrama representativo da relação entre a curva de energia livre de Gibbs e as curvas espinodal e binodal (Paul e Bucknall, 1999; Passador *et al.*, 2006).

Os principais fatores que afetam a miscibilidade de uma mistura estão relacionados à natureza química dos polímeros e a massa molar dos mesmos. A natureza química representa a existência de uma forte interação entre as macromoléculas, enquanto a massa molar influencia o valor de variação de energia livre da mistura de dois modos. Se a mistura for endotérmica, então quanto maior a massa molar menor é a variação de entropia, e menos provável será a miscibilidade entre os componentes da mistura. O oposto acontece se ΔH_M for negativo, então o número de interações entre as macromoléculas aumenta com o aumento da massa molar, mesmo que essas interações intermoleculares impliquem em uma redução na ΔH_M (Avella *et al.*, 2000).

Misturas miscíveis exibem propriedades intermediarias ou mesmos superiores aos componentes individuais, oferecendo um caminho para melhorar o desempenho inferior de um polímero sem prejudicar características como, por exemplo, a

biodegradação (Avella *et al.*, 2000). Uma mistura imiscível é um material heterogêneo, porém quando há compatibilidade podem aparecer propriedades úteis, isso seria atribuído à existência de interação entre os componentes da mistura que contribuem para a adesão entre as fases. Propriedades mecânicas em misturas imiscíveis compatíveis é uma conseqüência dessa adesão entre os componentes. Para melhorar o desempenho dessas misturas, é recorrente o uso de agentes compatibilizantes, que modificam as propriedades da interface entre os componentes da mistura aumentando a interação entre esses (Avella *et al.*, 2000).

2.2.1.1 – TEORIA DE FLORY-HUGGINS PARA SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Por mais de 50 anos os fundamentos da termodinâmica de soluções poliméricas tem sido a teoria de Flory-Huggins (Paul e Bucknall, 1999). Essa teoria está baseada no modelo de uma rede líquida, que considera moléculas de um líquido residindo em células de uma rede dinâmica. A entropia combinatória de uma solução líquida é então relacionada ao número de permutações das moléculas do líquido entre os sítios da rede. No caso de macromoléculas, cada sítio da rede é ocupado por um segmento da cadeia polimérica ao invés de uma única molécula. A Figura 3 mostra a representação para esses dois casos de soluções (Avella *et al.*, 2000).

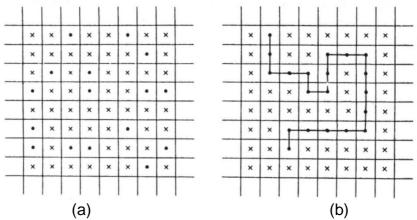


Figura 3 – Representação dos sítios ocupados, segundo a teoria de Flory para (a) moléculas de baixa massa molar; (b) macromoléculas. • e * representam solventes de diferentes naturezas, e • • • • uma macromolécula (Nicholson, 1997).

Como em uma macromolécula os seguimentos são ligados não têm a mesma liberdade de troca de sítios na rede como as moléculas de uma solução. Assim os segmentos consecutivos da macromolécula têm que ocupar os sítios vizinhos da

rede, o que reduz o número de sítios para troca em uma solução macromolecular em relação a uma solução de substâncias com baixa massa molar. A Equação 3 fornece previsões quantitativas a respeito da entropia de mistura, ela foi obtida independentemente por Flory e Huggins pelo uso de equações da termodinâmica estatística.

$$\frac{\Delta S_{M}}{R} = -\left[N_{1} \ln \phi_{1} + N_{2} \ln \phi_{2}\right]$$
 (Equação 3).

Onde: N_1 , N_2 , ϕ_1 , ϕ_2 , é o número de mols e a fração volumétrica dos componentes 1 e 2 respectivamente, R a constante dos gases ideais. Como ϕ_1 e ϕ_2 são menores que um, ΔS_M é sempre positivo e assim a mistura é um processo entropicamente favorável (Avella *et al.*, 2000). A Equação 3 pode ser reescrita na forma da Equação 4, levando em conta o volume molar.

$$\frac{\Delta S_M}{RV} = -\left| \frac{N_1 \ln \phi_1}{V_1} + \frac{N_2 \ln \phi_2}{V_2} \right|$$
 (Equação 4)

Onde V_1 , V_2 e V, são o volume molar dos componentes puros e da solução respectivamente (Avella *et al.*, 2000).

Para uma solução polímero-solvente, V₂ aumenta e o segundo termo do lado direito da equação 4 decresce até desaparecer quando a massa molar do polímero tende ao infinito. Assim a estabilização entrópica da solução polimérica é reduzida com o aumento da massa molar. Para uma solução polímero-polímero, o primeiro termo da equação 4 também é reduzido, portanto a entropia da mistura torna-se muito menor (Avella *et al.*, 2000).

Levando em consideração que o grau de polimerização dos polímeros é alto, o volume molar dos componentes da mistura, V_1 e V_2 , que aparece na Equação 4, será grande, o que faz a ΔS_m ser pequena. O que implica que para haver $\Delta G_m < 0$, é preciso que $\Delta H_m \le 0$. Para satisfazer essas condições é necessário haver interações intermoleculares favoráveis entre os componentes, tais como forças dipolares, ligações de hidrogênio, entre outras. A Equação 4 também mostra que se a massa molar aumentar o sistema tenderá a ser imiscível. Isso acontece porque, quanto menor o número de pontas, menores são as possibilidades conformacionais, diminuindo a entropia configuracional favorecendo a imiscibilidade (Akcelrud, 2007).

A teoria Flory-Huggins também permite calcular a entalpia de mistura introduzindo a energia de interação *w* para os contatos presentes na solução. Em

uma mistura binária a energia de interação entre os componentes é representada por w_{12} , responsável pelos contatos entre os diferentes polímeros. Havendo variação na energia de interação Δw_{12} associado à criação de um novo contato entre os polímeros da mistura, a entalpia da mistura poderá ser dada pela Equação 5 (Avella *et al.*, 2000).

$$\frac{\Delta H_M}{RTV} = \frac{z\Delta w_{12}\phi_1\phi_2}{kTV_c}$$
 (Equação 5)

Em que, z é o número de coordenação da rede, k a constante de Boltzmann, V_s o volume molar de um segmento de polímero. Essa expressão pode ser escrita em uma forma diferente, pela definição de um novo parâmetro de interação polímero-polímero χ_{12} , escrita na Equação 6.

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta w_{12}r_1}{kT}$$
 (Equação 6)

Que é uma quantidade dimensional que representa a energia de interação entre as macromoléculas de r_1 segmentos dividido por kT. Combinando as Equações 5 e 6, é possível expressar a variação de entalpia através da Equação 7.

$$\frac{\Delta H_M}{RTV} = \frac{\chi_{12}\phi_1\phi_2}{V_1}$$
 (Equação 7)

O parâmetro de interação (χ_{12}) depende do número de segmentos r_1 do polímero 1, que está ligado à massa molar. Assim uma medida da energia de interação é melhor representada pela quantidade χ_{12}/r_1 , que é independente da massa molar da macromolécula, e do modo como os segmentos estão definidos. O conteúdo entálpico é favorecido ou não na mistura, sendo dependente de χ_{12} , que está relacionada à natureza química das macromoléculas (Avella *et al.*, 2000; Paul e Bucknall, 1999; Utracki, 1989).

Com as expressões de entalpia e entropia da solução é possível escrever uma expressão para a variação de energia livre da mistura na forma da Equação 8.

$$\frac{\Delta G_{M}}{RTV} = \frac{\phi_{1} \ln \phi_{1}}{V_{1}} + \frac{\phi_{2} \ln \phi_{2}}{V_{2}} + \frac{\chi_{12} \phi_{1} \phi_{2}}{V_{1}}$$
 (Equação 8)

Assim um valor negativo do parâmetro de interação contribui com o termo entrópico para a estabilidade da mistura polimérica. Caso contrário, um valor positivo do parâmetro de interação, devido a interações dispersivas, promoveria conflitos entre os termos entrópico e entálpico da Equação 8, e dependendo da magnitude do χ_{12} ocorre a separação de fase (Avella *et al.*, 2000).

A figura 4 mostra a escala da energia de interação (χ_{12}) polímero-polímero, definida no contexto da teoria de Flory-Huggins. Essa escala determina, em um largo grau, a estrutura e a desempenho das misturas (Paul e Bucknall, 1999).

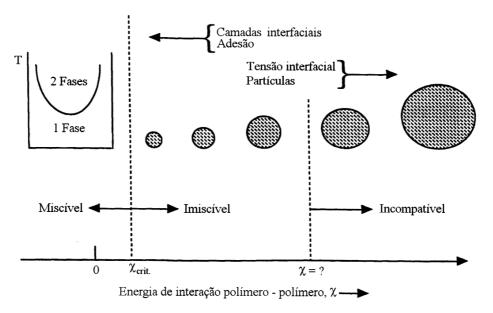


Figura 4 – Energia de interação em misturas binárias (Paul e Bucknall, 1999).

Quanto menor o parâmetro de interação, menor será a contribuição entálpico da mistura o que irá favorecer para que a condição imposta na Equação 1, de energia livre de Gibbs, seja válida. Como resultado a tensão interfacial das fases é reduzida evitando a coalescência da fase dispersa conferindo propriedades úteis à mistura (Paul e Bucknall, 1999; Koning *et al.*, 1998).

2.2.1.2 – LIMITAÇÕES DA TEORIA DE FLORY-HUGGINS

A limitação da teoria de Flory-Huggins reside no fato de que no cálculo de ΔS_M , a ocupação dos sítios da rede é considerada puramente estatística, ignorando possíveis interações específicas entre os polímeros. As interações específicas são

somente consideradas com contribuição em ΔH_M , mas elas contribuem também na entropia da mistura. Assim, previsões sobre miscibilidade feitas usando a teoria de Flory-Huggins, em geral, levam, a discrepâncias com as observações experimentais (Avella, *et al.*, 2000). Outro problema relacionado à teoria de Flory-Huggins é que ela não prevê a separação de fases induzida pelo efeito da temperatura (Paul e Bucknall, 1999).

Quando um sistema inicialmente miscível separa-se em fases com o aquecimento, diz-se que existe uma temperatura crítica de solução inferior (LCST). No caso oposto, em que, a separação de fases ocorre abaixo de uma determinada temperatura, está caracterizada pela existência de uma temperatura crítica de solução superior (UCST).

A partir do comportamento de energia livre de Gibbs em função da temperatura é possível montar os diagramas da Figura 5. Na Figura 5(a), $T_1>T_2$, e T_c é a UCST; na Figura 5(b), $T_2>T_1$ e T_c é a LCST (Passador *et al.*, 2006).

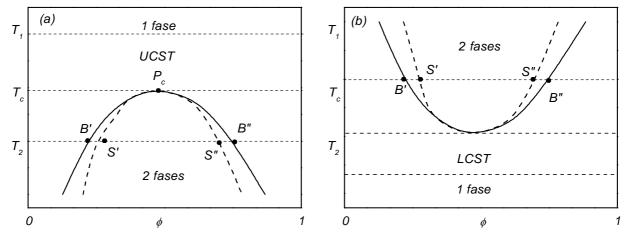


Figura 5 – Diagrama de fases para misturas poliméricas apresentando o comportamento (a) USCT e (b) LSCT (Passador *et al.*, 2006).

O comportamento LCST é o mais comum e precisa ser considerado em processos nos quais temperaturas elevadas podem causar separação de fase, com conseqüências negativas em um artefato constituído por uma mistura polimérica. Por outro lado, o comportamento UCST ocorre com menor frequência uma vez que a temperatura correspondente a ele poderá situar-se abaixo da transição vítrea, a essa temperatura as moléculas não possuem mobilidade necessária para a separação de fases (Akcelrud, 2007).

2.2.2 - CARACTERIZAÇÃO DA MISCIBILIDADE DE MISTURAS FÍSICAS

Diversas técnicas analíticas podem ser utilizadas para avaliar a miscibilidade de sistemas poliméricos miscíveis, bem como a compatibilidade de sistemas imiscíveis. Dentre as técnicas utilizadas a calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), e as técnicas de microscopia ótica (MO) e eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (MEV), têm mostrado resultados satisfatórios para a caracterização de sistemas poliméricos. Uma técnica recente que permite avaliar a morfologia e a interação entre as fases com maior resolução que as demais técnicas de microscopia é a microscopia por sonda. Em particular para materiais não condutores como os poliméricos. No Brasil essa técnica é relativamente recente e tem um vasto campo de aplicações ainda pouco explorado (Akcelrud 2007, Canevarolo, 2007).

A Figura 6 mostra um diagrama das principais técnicas aplicadas ao estudo de misturas poliméricas e o limite de resolução das mesmas em função do tamanho dos domínios das fases presentes em uma mistura.

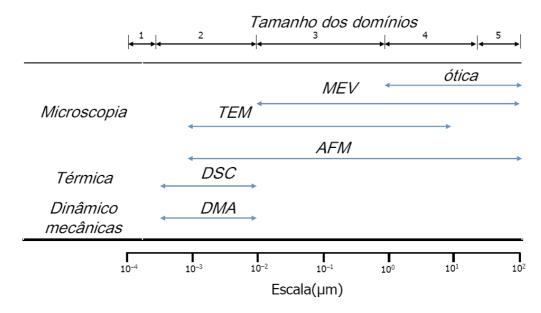


Figura 6 - Limites aproximados das técnicas experimentais para o estudo da morfologia das misturas poliméricas (Adaptado de Utracki, 1989).

As técnicas de microscopia fornecem informações morfológicas a respeito do tamanho e distribuição das fases na mistura. A morfologia de uma mistura é um fator importante que irá determinar as suas propriedades mecânicas. Mesmo se nenhuma força de coesão entre as fases estiver presente, uma forte resistência mecânica

pode resultar de uma variedade de agregações entre as fases. As técnicas térmica e dinâmico-mecânica fornecem informações a respeito das interações entre as fases da mistura a partir das transições térmicas. Assim é possível correlacionar as características morfologias de um sistema polimérico com as suas propriedades térmicas (Avella *et al.*, 2000; Akcelrud, 2007).

2.2.2.1 - TÉCNICAS TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICA

Na caracterização térmica por DMA e DSC, os componentes individuais de misturas imiscíveis mostram suas transições separadamente, porém, quando há compatibilidade entre as fases, resultante de um baixo nível de interação entre as fases existe uma modificação tanto em área como deslocamento dos picos referente às transições térmicas. A mudança dos picos das transições térmicas é um parâmetro que possibilita avaliar a existência de interações entre as fases da mistura (Akcelrud, 2007). Essas transições são a temperatura de transição vítrea (T_g) , temperatura de fusão cristalina (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_f) (Verhoogt *et al.*, 1994).

A teoria de Flory-Fox descreve o comportamento entre as fases através da região amorfa da mistura, e prevê a temperatura de transição vítrea para uma mistura miscível com base na temperatura de transição vítrea e na fração em massa de cada componente, que é expressa pela Equação 9.

$$\frac{1}{T_{g(blenda)}} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}}$$
 (Equação 9)

Em que, $T_{g(mistura)}$, T_{g1} e T_{g2} são as temperatura de transição vítrea da mistura, e de cada componente polimérico individual, respectivamente, e W_1 e W_2 são a fração de peso de cada componente da mistura (Maekawa *et al.*, 1999).

Quando as regiões amorfas dos polímeros presentes na mistura são miscíveis elas apresentam uma tendência a terem apenas uma T_g , intermediária entre à dos componentes puros. Caso a mistura seja termodinamicamente imiscível, porém compatível ocorrerão duas temperaturas de transição vítrea intermediárias às dos componentes individuais, o deslocamento da T_g característica a cada material dependerá do nível de interação entre as fases e da fração em massa de cada componente. Em sistemas imiscíveis não haverá qualquer mudança no sinal das transições térmicas (Verhoogt *et al.*, 1994, Utracki, 1989).

A grande maioria dos polímeros são semicristalinos, assim é possível que a interação entre as fases de uma mistura promova alguma modificação no comportamento cristalino das fases. Através da temperatura de fusão e da entalpia de fusão cristalina é possível estudar possíveis modificações na cristalinidade das fases. A mistura entre um polímero semicristalino e um polímero amorfo, em geral apresenta miscibilidade quando há uma depressão da T_m da mistura em relação aos polímeros puros (Verhoogt *et al.*, 1994).

Uma análise apropriada da depressão da temperatura de equilíbrio da fusão pode ser fornecida através do parâmetro de interação χ_{12} , da teoria de Flory-Huggins, entre os dois polímeros da mistura. Esse parâmetro pode ser determinado pela Equação 10, que é a expressão de Nishi-Wang (Verhoogt *et al.*, 1994).

$$\frac{1}{T_{mb}^{0}} - \frac{1}{T_{m}^{0}} = \frac{RV_{2}}{\Delta H^{0}V_{1}} \chi_{12} \phi_{1}^{2}$$
 (Equação 10)

Onde, T_{mb}^0 e T_m^0 são as temperaturas de fusão do polímero semicristalino na mistura e no estado puro respectivamente em equilíbrio, ΔH^0 é o calor de fusão do polímero semicristalino, V_1 e V_2 , são o fração em volume da unidade repetitiva do polímero amorfo e semicristalino, respectivamente, Φ_1 é a fração molar do polímero amorfo e R é a constante dos gases ideais. O parâmetro de interação entre as fases pode ser calculado pela Equação 10 para uma mistura polimérica miscível, desde que as temperaturas de equilíbrio da fusão sejam conhecidas (Verhoogt *et al.*, 1994).

A temperatura de equilíbrio da fusão T_m^0 pode ser avaliada pela expressão de Hoffman-Weeks, que relaciona a temperatura de cristalização (T_c) e de fusão do polímero de acordo com a Equação 11.

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\varphi} \right) + \frac{T_c}{\varphi}$$
 (Equação 11)

Sendo que φ é a proporção entre a espessura lamelar e T_m^0 , é obtido através do gráfico de T_m em função da T_c , pela extrapolação dos dados linearmente até a interseção com uma curva $T_m = T_c$. A depressão da temperatura de fusão indica a existência de penetração das cadeias de um polímero dentro dos domínios cristalinos do outro impedindo a sua capacidade de cristalizar reduzindo, deste modo, a cristalinidade do polímero. Tal penetração só é possível caso haja interação entre as fases (Maekawa *et al.*, 1999, Utracki, 1989).

2.2.2.2 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR AFM

A microscopia por sonda é um conjunto de técnicas que se distinguem pela forma como a sonda interage com a amostra. Normalmente para materiais não condutores, como é o caso dos polímeros, é utilizada a técnica de microscopia de força atômica que está fundamentada nas deflexões de um cantilever. Esse possui em sua extremidade uma ponteira ou sonda com dimensões atômicas. As deflexões são causadas pelas forças de Van der Waals ou de atração ou repulsão coulombianas entre amostra-sonda. Estas deflexões causam modificações no sinal de um laser que incide sobre o cantilever e é refletido em um fotodetector, este por sua vez, capta estas modificações e fazem um alinhamento da amostra que é colocada sobre uma cerâmica piezelétrica colocando a mesma na posição em que o laser incida no centro do fotodetector conforme ilustra a Figura 7 (a). Quando a cerâmica piezoelétrica alinha a amostra para o laser incidir sobre o centro do fotodetector um sinal pontual sobre o relevo da amostra é obtido e assim a imagem topográfica que representa a morfologia da amostra é construída.

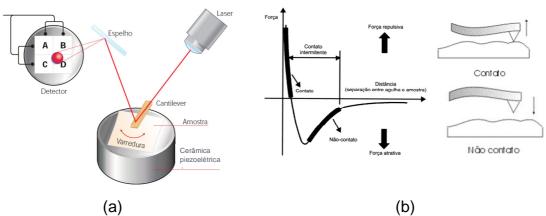


Figura 7 – (a) esquema ilustrativo de um microscópio de força atômica; (b) interações da sonda com a amostra.

Em longas distâncias (d > 1 mm), praticamente não há qualquer interação entre a sonda e a amostra em um microscópio de força atômica. A medida que a sonda se aproxima da amostra (d~50 nm), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra, tipicamente forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a separação seja da ordem de separação interatômica (d » 0,5 nm), a partir deste ponto fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra

passam a atuar, e a força resultante total passa e ser repulsiva. Nessa distância, dizse que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra. A interação entre sonda e amostra pode ser observada na Figura 7 (b).

Um microscópio de força atômica pode operar de três formas em função da natureza de interação da sonda e a amostra, são elas, não-contato, contato e contato intermitente. Em modo não-Contato em princípio não há contato físico entre sonda e amostra apresentando a vantagem de não danificar a amostra, porém, a resolução normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros. Em modo Contato é possível obter imagens com altíssima resolução, em escala atômica, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. Por fim, o modo de contato intermitente em que a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente, reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e amostra são grandemente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo contato (Stern *et al.*, 2007; Mark, 2004).

2.3 - COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS

Muitos polímeros ao serem misturados não exibem, em escala molecular, homogeneidade, como é o caso das misturas imiscíveis, dando origem a materiais, em geral, com propriedades inferiores às dos componentes presentes. Para desenvolver misturas em que a compatibilidade dos componentes seja melhorada, é necessário reduzir a tensão interfacial assegurando homogeneidade em escala microscópica, dessa forma as características dos componentes da mistura são preservadas e até mesmo melhoradas (Avella *et al.*, 1996).

A tentativa mais bem sucedida para melhorara a compatibilidade de misturas imiscíveis é a adição de moléculas com a finalidade de compatibilizar a mistura (Avella *et al.*, 1996), apresentando atividade interfacial em misturas heterogêneas. Frequentemente, as cadeias de um compatibilizante possuem uma estrutura similar a copolímeros em bloco, com um bloco constituinte, miscível com um componente da mistura, e um segundo bloco, miscível com o outro componente da mistura, no caso de misturas binárias (Koning *et al.*, 1998).

O compatibilizante pode ser feito separadamente e então adicionada à mistura polimérica ou criado *in-situ* durante o processo de mistura. A primeira metodologia apresenta a vantagem de permitir melhor controle da arquitetura molecular, no que diz respeito ao grau de polimerização e à forma apresentada pela molécula do compatibilizante. Entretanto, requer um caminho de síntese específica e controle das condições de reação. Por outro lado, o segundo método, frequentemente conhecido como compatibilização reativa, permite formar um compatibilizante *in-situ*, diretamente na interface durante a preparação da mistura (Cartier e Hu, 2001).

Independente da estratégia empregada para a compatibilização da mistura, o agente de compatibilização irá atuar na mistura de modo a estabilizar a sua morfologia, modificando as propriedades interfaciais para evitar a coalescência da fase dispersa, aumentando assim a adesão interfacial (Cartier e Hu, 2001; Koning *et al.*, 1998). De modo geral a estratégia para a compatibilização, através da adição de um terceiro componente, pode ser feita de três maneiras:

- (a) Adição de copolímeros em bloco ou enxertador, preparados previamente à formulação da mistura, em que cada bloco seja miscível ou parcialmente miscível a cada um dos componentes da mistura;
- (b) Adição de um terceiro polímero miscível ou parcialmente miscível com todos os componentes da mistura. Esse terceiro polímero atuaria como um solvente comum para as fases da mistura, podendo dar origem a uma mistura parcialmente ou completamente miscível, que originalmente era incompatível;
- (c) Introdução de interações especificas entre os componentes da mistura que pode ser obtida pela modificação química dos mesmos, de modo a originar grupos funcionais adequados. Tais interações seria a intensificação de ligações de hidrogênio ou a interações dipolo-dipolo (Koning *et al.*, 1998).

Segundo Koning *et al.* (1998), quase todas as técnicas de compatibilização conhecidas, de um modo ou de outro, resultam na formação de estruturas em bloco com atividade interfacial. Na Figura 8 é apresentado um esquema da provável conformação de algumas moléculas, atuando na interface, e que desempenham a função de compatibilizantes em misturas heterogêneas. É possível a formação de copolímeros, com dois ou três blocos, Figuras 8 (a) e (b) respectivamente. Bem como, copolímeros com múltiplos enxertos, Figura 8 (c), e com enxertos de um dos componentes na macromolécula do outro, Figura 8 (d).

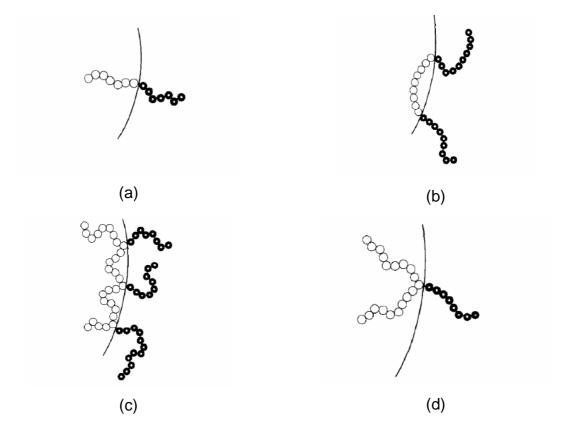


Figura 8 – Possível conformação para compatibilizantes em misturas heterogêneas; (a) dibloco, (b) tribloco, (c) multienxertado e (d) único enxerto (Koning *et al.*, 1998).

Uma mistura heterogênea formada pelos polímeros A e B, pode ser compatibilizada com o copolímero poli(C-b-D), desde que o bloco C seja miscível com o polímero A, e que o bloco D seja miscível com o polímero B, deste modo, um poli(C-b-D) é usualmente um compatibilizante mais eficaz para a mistura A/B. não havendo nenhuma restrição de que os blocos C e D, do compatibilizante, sejam, respectivamente, os polímeros A e B. As fases A e B são somente solúveis nos blocos A e B, respectivamente, enquanto que a miscibilidade da fase A com o bloco C, bem como da fase B com o bloco D, implicariam em interações especificas entre A e C, e B e D (Koning *et al.*, 1998).

Independente dos co-monômeros do compatibilizante é imprescindível que cada fase esteja emaranhada o suficiente e profundamente pelo bloco miscível do compatibilizante, de forma a melhorar a adesão interfases. A boa adesão interfases é de fundamental importância para a transferência das tensões de uma fase para outra evitando que ocorra a falha catastrófica do material, como ocorre em misturas completamente imiscíveis (Koning *et al.*, 1998).

2.3.1 - COMPATIBILIZAÇÃO IN-SITU

A compatibilização reativa permite melhor resultado quando o processo é promovido com o polímero no estado fundido. Nesse caso, é necessário observar alguns aspectos, tais como um mecanismo de mistura eficiente para aumentar a superfície de contato entre os componentes misturados, a presença de grupos funcionais em ambos os polímeros; assim como, adequada reatividade entre as fases para gerar os copolímeros em bloco que atuaram como compatibilizantes interfases (Avella *et al.*, 1996).

Existem, de modo geral, quatro modos para gerar agentes interfaciais através de compatibilização reativa:

- (a) Adição de polímeros reativos, miscível com um dos componentes da mistura e reativo com grupos funcionais do outro componente, o que resultaria na geração de copolímeros em bloco ou enxertado durante a preparação da mistura;
- (b) Adição de substâncias químicas de baixa massa molar, como peróxidos ou moléculas bifuncionais, que permitiriam formar copolímeros ramificados, enxertados ou em bloco, que afetaram a morfologia da mistura pela redução da tensão interfacial. Nesse tipo de compatibilização ambos os componentes da mistura participam da ração (Koning *et al.*, 1998);
- (c) Reações intermoleculares entre os componentes da mistura, geralmente, esse tipo de compatibilização *in-situ*, só é possível quando os polímeros que formam a mistura possuem grupos funcionais na macromolécula, que possam reagir facilmente em condições adequadas, como no caso das reações entre grupos amida-amida, amida-éster e éster-éster (Avella *et al.*, 1996).

Na Tabela 1 são mostrados algumas misturas de interesse comercial e o tipo de compatibilização utilizada. As misturas entre poliésteres e/ou poliamidas, e desses com policarbonato, podem originar a compatibilização pela formação espontânea de copolímeros através de reações intermoleculares (Paul e Bucknall, 1999).

	`	•	,		
	Poliamida	Poliéster	Policarbonato	Poliolefinas	
Elastômeros	reativo	reativo	nenhuma	física	
Poliolefinas	reativo	reativo	nenhuma	física	
ABS	reativo	reativo	nenhuma	_	
Estireno-maleico	reativo		nenhuma	nenhuma	
Anidrido-Copolimero	realivo	_	Hermuma	Hemiuma	
Poliamida	reativo	reativo	reativo	reativo	
Poliéster	reativo	reativo	reativo	reativo	

Tabela 1 – Misturas de interesse comercial e o tipo de compatibilização utilizada (Paul e Bucknall, 1999).

Muitos dos sistemas mostrados na Tabela 1 envolvem a combinação de polímeros de condensação com poliamidas e poliésteres, que possuem naturalmente grupos nucleofílicos, doadores de elétrons. Esses nucleofílos podem originar transreações com grupos como NH₂, COOH e OH, eletrofílicos, recebedores de elétrons (Paul e Bucknall, 1999).

As rações de clivagem e recombinação na formação de copolímeros em bloco e enxertados e ligações cruzadas, são as principais reações envolvidas na formação de agentes interfaciais por compatibilização reativa. A facilidade e o rendimento dessas reações podem variar de acordo com as condições experimentais, e tempo de reação, componentes da mistura, nível de funcionalidade e cinética dos grupos reativos (Paul e Bucknall, 1999).

Em muitos casos as reações de clivagem e recombinação são evitadas, pois essas ocorrem, geralmente, entre os fins de cadeia, com grupos amina ou carboxílicos, com as ligações reativas de polímeros de condensação, tais como ésteres, amidas ou carbonatos, entre outros. Deste modo, é necessário controlar rigorosamente a geração dos copolímeros a fim de evitar a formação de produtos indesejaveis no final do processo (Paul e Bucknall, 1999).

Desse modo, a copolimerização tem se apresentado como uma alternativa viável para a preparação de agentes interfaciais. A Figura 9 mostra as reações de copolimerização em bloco ou enxerto entre os grupos reativos A e B, na interface da mistura. A princípio as reações que formam copolímeros em bloco, através dos fins de cadeia reativos, nem sempre permitem que o processo seja interrompido e pode ser que haja a formação de copolímeros em bloco randomicamente. Apesar de um copolímero dibloco ser a melhor opção para um compatibilizante, pois, permitiria a

difusão de cada bloco no componente miscível da mistura, melhorando assim a redução da tensão interfacial. Contudo, nem sempre é possível limitar as reações apenas aos fins de cadeia, em particular quando vários grupos reativos estão presentes na macromolécula, o que dá origem aos copolímeros enxertados, quando o outro polímero da mistura possui apenas o fim de cadeia como grupo reativo (Paul e Bucknall, 1999).

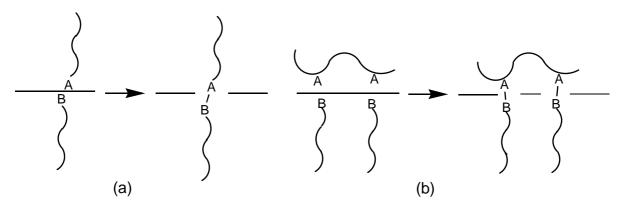


Figura 9 – Reações de copolimerização entre grupos reativos na interface de misturas imiscíveis, formando copolímeros (a) em bloco (b) de enxerto (Paul e Bucknall, 1999).

O controle do número de enxertos pode ser feito através da quantidade de sítios reativos na macromolécula. Como nem sempre existe apenas um centro reativo em uma macromolécula, é possível também a formação de ligações cruzadas (Paul e Bucknall, 1999).

2.3.1.1 – REAÇÕES INTERMOLECULARES

Quando dois ou mais polímeros de policondensação são misturados no estado fundido, várias reações intermoleculares podem ocorrer. Essas reações são dependentes do tipo de polímero, natureza e concentração de grupos reativos, da temperatura, da fração de cada polímero na mistura, do tempo de residência no estado fundido e da presença e concentração de catalisadores (Koning *et al.*, 1998).

As reações intermoleculares nas misturas de polímeros de policondensação são fortemente influenciadas pelo miscibilidade entre os mesmos, devido às interações favorecidas entre as cadeias poliméricas. O número de reações intermoleculares é bastante limitado em misturas imiscíveis, por causa das características termodinâmicas descritas anteriormente (Paul e Bucknall, 1999).

Muitos catalisadores têm sido apresentados na literatura como promissores para as reações intermoleculares. No caso de poliésteres, tetrabutoxil de tetânico ou outros catalisadores metálicos a base de estanho, têm mostrado ser bons catalisadores para as transreações, para as poliamidas fosfitos aromáticos são mais recomendados (Koning *et al.*, 1998).

(a) Misturas entre poliamidas

As reações que ocorrem durante a mistura de duas poliamidas no estado fundido são conhecidas como reações de transamidação. Três possíveis reações podem ocorrer entre poliamidas. São elas a amidólise, aminólise e acidólise. Essas reações são mostradas na Figura 10. A intensidade com que essas reações ocorrem depende da temperatura e do tempo de mistura (Paul e Bucknall, 1999).

Poliamida-Poliamida

Aminólises
$$R_1$$
—HN—CO— R_1 + H_2 N— R_2 R_1 —NH $_2$ + R_3 —HN—CO— R_1 R_1 —HN—CO— R_1 + HOOC— R_2 R_1 —HN—CO— R_2 + HOOC— R_1 R_1 —NH—CO— R_1 + R_2 —CO—HN— R_2 R_1 —NH—CO— R_2 + R_1 —NH—CO— R_2 + R_1 —NH—CO— R_2 + R_1 —NH—CO— R_2 + R_1 —CO—HN— R_2

Figura 10 – Principais reações intermoleculares entre misturas de poliamidas (Koning *et al.*, 1998).

Reações de transamidação em misturas de poliamida/poliamida podem modificar de forma significativa a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas da mistura. Isso seria promovido pelas reações intermoleculares entre as poliamidas misturadas que melhora a compatibilidade entre os componentes da mistura (Paul e Bucknall, 1999).

(b) Misturas entre poliamida e poliéster

Todos os estudos relativos a reações intermoleculares de misturas formadas entre poliamidas e poliésteres mostram que um tempo prolongado de exposição a altas temperaturas é necessário para que as rações ocorram. As prováveis reações em misturas de poliamida/poliéster são a acidólise, amidólise e aminólise, essas reações são esquematizadas na Figura 11 (Paul e Bucknall, 1999).

Poliéstere-Poliamida

Aminólise
$$R_1 - O - CO - R_1 + NH_2 - R_3$$
 $R_1 - OH + R_3 - NH - CO - R_1$

Alcoólise $R_1 - HN - CO - R_1 + HO - R_3$ $R_1 - NH_2 + R_3 - O - OC - R_1$

Éster-amida $R_1 - NH - CO - R_1 + R_2 - O - CO - R_2$ $R_1 - NH - CO - R_2 + R_1 - O - CO - R_2$

Figura 11 – Principais reações intermoleculares entre misturas de poliamidas e poliésteres (Koning *et al.*, 1998).

(c) Misturas entre poliésteres

Em geral os poliésteres apresentam a capacidade de transesterificar próximo ou acima do seu ponto de fusão, reações intermoleculares em misturas de dois poliésteres são mais fáceis de ocorrer que as reações descritas nos itens (a) e (b). As três possíveis reações intermoleculares, que ocorrem entre os poliésteres envolvem os grupos hidroxila e carbonila. Essas reações são representadas na Figura 12, e são a alcoólise, acidólise ou a transesterificação (Paul e Bucknall, 1999; Koning *et al.*, 1998).

Poliéster-Poliéster

Figura 12 – Principais reações intermoleculares entre misturas de poliésteres (Paul e Bucknall, 1999).

As reações intermoleculares em misturas poliéster/poliéster são expressivamente dependentes da miscibilidade dos componentes, assim como, das condições de processamento, que inclui a temperatura e o tempo de reação, método de preparação, viscosidade dos componentes, e a presença de catalisadores ou inibidores (Paul e Bucknall, 1999).

Segundo Paul e Bucknall, (1999), a importância dos catalisadores para promoverem as reações intermoleculares entre poliésteres já é conhecida desde

1985. Dos resultados obtidos na ausência e presença de catalisador, foram observados que em misturas sem a presença de catalisador reações significativas entre os ésteres não foram observadas.

As reações intermoleculares entre misturas de policarbonato e polietilenoterafitalato (PC/PET) foi comparada com catalisadores a base de compostos de lantanídeos, a base de titânio e cálcio/antimônio. Os catalisadores a base de titânio mostraram uma elevada atividade catalítica. Enquanto que, os catalisadores baseados em lantanídeos permitiram um melhor controle do tamanho dos blocos formados entre os copolímeros PC-PET (Paul e Bucknall, 1999).

De modo geral, a escolha apropriada das condições de reação, tais como proporção reativa dos polímeros, tipo e concentração de catalisadores, tempo de reação, equipamento de mistura, permite controlar a evolução da estrutura química (Paul e Bucknall, 1999).

2.3.1.2 – PROCESSAMENTO REATIVO: OBTENÇÃO DE COMPATIBILIZANTES

NO processamento reativo de polímeros no estado fundido para obter um compatibilizante torna-se necessário a observação de fatores independentes para otimizar e controlar o rendimento dos copolímeros obtidos (Moad, 1999). Segundo Moad (1999), os fatores relevantes que devem ser observados são:

- (a) Eficiência da mistura é de crucial importância para o sucesso de uma copolimerização por enxertia uma eficiente mistura entre os polímeros e o iniciador ou catalisador. Uma mistura eficiente depende, além da temperatura necessária para fundido os polímeros e das propriedades reológicas desse, do equipamento de processamento que no caso de extrusoras dependerá do projeto da rosca que determinará a concentração local dos componentes, tempo de residência, entre outros parâmetros.
- (b) Temperatura altas temperaturas de processamento geralmente iram favorecer o processo de degradação térmica dos polímeros, reduzir o tempo de meia vida do catalisador, modificar a taxa ou especificidade da reação e influenciar na solubilidade dos reagentes e nos parâmetros reológicos.
- (c) Pressão o uso de pressão elevada pode fornecer aumento da solubilidade dos polímeros e iniciador. Processos que envolvem quebra de ligações, como por exemplo, a decomposição do catalisador, degradação dos polímeros da mistura reativa, tendem a formar altas concentrações de

centros reativos do que os processos que envolvem combinação de radicais e reações de propagação, aqueles processos podem ser favorecidos pelo uso de pressão adequada.

- (d) Tempo de reação pode favorecer maior rendimento às reações e são dependentes dos equipamentos de processamento. No caso extrusoras ele é determinado pela velocidade e projeto da rosca, e a razão entre comprimento e diâmetro da extrusora (L/D). O tempo pode ser mais facilmente controlado em misturadores internos, em que o término do processamento é controlado pelo operador.
- (e) "Venting" remoção de solventes ou co-agentes usualmente pela aplicação de vácuo.
- (f) Catalisador variáveis incluindo a concentração e o tempo de meia vida, reatividade e especificidade entre catalisador e radicais originados, reações com grupos laterais, natureza dos produtos gerados pelo mesmo e a sua volatilidade e toxicidade, devem ser avaliados.
- (g) Co-agentes estes reagentes são adicionados para melhorar o rendimento do enxerto ou inibir ligações cruzadas e outras reações laterais. Eles podem ser solventes, co-monômeros, inibidores, entre outros aditivos.

De acordo com Moad (1999), estudos sistemáticos desses parâmetros vêm sendo abordados. O que pode ser confirmado pelo fato de que muitas patentes na área de extrusão reativa relacionam-se, não ao desenvolvimento de novas reações ou processos, mas à seleção de parâmetros de operação projetados para atingir produtos de reação com características específicas.

2.3.2 – A FUNÇÃO DOS AGENTES COMPATIBILIZANTES

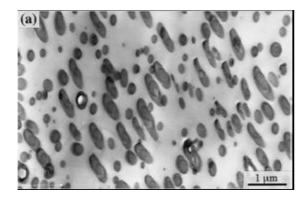
Muitas misturas imiscíveis possuem propriedades relativamente inferiores às apresentadas pelos seus componentes individuais. A principal causa desse comportamento pode ser atribuída à inexistência de interações favoráveis entre componentes da mistura (Avella *et al., 2000*).

As interações não favoráveis levam a um estado de elevada tensão interfacial, dificultando a dispersão da fase dispersa na matriz polimérica e favorecendo a coalescência dessa fase. Como resultado desse processo as

misturas exibem características mecânicas inferiores, devido à fraca adesão interfacial existente (Paul e Bucknall, 1999).

A tensão interfacial é o parâmetro que permite descrever as propriedades termodinâmicas e estruturais na interface das fases existentes em uma mistura, e conseqüentemente a compatibilidade entre seus componentes (Palmer e Demarquette, 2003). Para modificar a tensão interfacial e consequentemente modificar as características mecânicas e morfológicas da mistura o uso de compatibilizantes tem sido uma solução apropriada. A presença de agentes compatibilizantes nas misturas imiscíveis origina na mistura uma morfologia com boa dispersão da fase dispersa e melhor adesão entre as fases. Como resultado são observadas melhores propriedades na mistura, tais como propriedades mecânicas (Macaúbas e Demarquette, 2001).

A Figura 13 mostra micrografias de microscopia eletrônica de varredura de duas amostras de misturas entre poliamida 6 e polisulfona, compatibilizadas com polisulfona funcionalizada com (a) anidrido fitálico nas terminações, e (b) enxertos de anidrido maleico. É possível observar que após o processamento o segundo agente interfacial reduz a coalescência provocando uma melhor dispersão da fase de polisulfona na mistura, provavelmente pelo fato de o anidrido maleico promover maior redução da tensão interfacial (Charoensirisomboon et al., 2000).



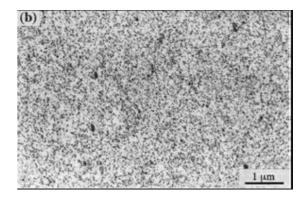


Figura 13 – Micrografia de MEV de misturas de 80/20 de Poliamida 6/polisulfona, misturadas a partir do estado fundido, em 260°C por 8 minutos, usando como compatibilizante polisulfona funcionalizada com (a) anidrido fitálico nas terminações, e (b) enxertos de anidrido maleico (Charoensirisomboon *et al.*, 2000).

Agentes interfaciais como copolímeros, por exemplo, na interface, reduz a tensão interfacial levando a uma estabilização estérica, que retarda a coalescência da fase dispersa, e aumenta a adesão entre as fases na mistura. O principal

benefício para a mistura é a redução dos domínios de fase dispersa que contribuem para a melhora significativa das propriedades físicas (Paul e Bucknall, 1999; Koning et al., 1998). A diferença existente nas propriedades de misturas modificadas e não modificadas é principalmente resultado das mudanças que ocorrem na tensão interfacial (Kopink et al., 1998). A Figura 14 mostra a região de interface entre duas partículas dispersas na fase matriz, representando a atuação de agentes compatibilizantes, tais como copolímeros enxertados ou em bloco. A interação entre as fases de misturas imiscíveis é significamente modificada (Sundararaj e Macosko, 1995).

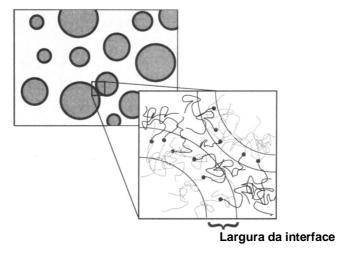


Figura 14 – Representação da região entre dois domínios de fase dispersa com uma camada de copolímeros em bloco ou enxertados ao redor desses domínios (Sundararaj e Macosko, 1995).

A interface equivale a uma camada ou camadas de agentes compatibilizantes como pode ser observado na Figura 14. Essa camada permite impedir o processo de coalescência da fase dispersa porque eles formam uma interface ao redor dos microdomínios com afinidade (miscibilidade) apenas com a matriz. Quando a matriz força a proximidade entre as partículas de fase dispersa, os agentes interfaciais não permitem a coalescência delas que recuam permanecendo dispersas. Para que a coalescência ocorra é necessário remover os copolímeros para fora da área de contato entre domínios e matriz. Uma vez que a viscosidade da interface aumenta pela adição dos compatibilizantes, é pouco provável que os copolímeros sejam removidos (Sundararaj e Macosko, 1995).

2.4 - POLÍMEROS NATURAIS

Os polímeros naturais ocorrem no meio ambiente de forma espontânea, e apresentam propriedades comparáveis a diversos polímeros sintéticos empregados como embalagens, membranas para processos de separação, entre outras aplicações técnicas (Edgar *et al.*, 2001; Nicholson, 1997). Dentre estes polímeros Nicholson (1997), destaca a celulose, o amido, a borracha e os polímeros bacterianos da família dos polihidroxialcanoatos.

Dentre as propriedades que privilegiam os polímeros naturais em relação aos polímeros derivados do petróleo está a biocompatibilidade e biodegradabilidade. A biocompatibilidade é a capacidade que os polímeros naturais apresentam de serem assimilados por tecidos vivos sem que ocorra rejeição. A biodegradabilidade está relacionada à capacidade de o polímero natura se degradar em ambiente apropriado em velocidade superior aos polímeros derivados do petróleo (Nicholson, 1997).

Porém para estimular o uso dos polímeros naturais e ampliar as áreas de aplicação desses, ainda são necessárias pesquisas capazes de otimizar as propriedades desses polímeros através de estratégias de modificação que reduzam o preço de custo envolvido na produção, havendo assim competitividade em relação aos demais polímeros (Nicholson, 1997; Ojumu *et al.*, 2004).

2.4.1 – ÉSTERES DE CELULOSE

A celulose é o polímero natural mais abundante da natureza e mais antigo do qual o homem já teve contato (Buchanan *et al.*,1993). É um polímero com elevada capacidade de ordenamento espacial, e é quimicamente conhecido como poli[β-(1-4)-D-glucopiranose]. A celulose está presente na parede celular de plantas, e possui a estrutura química geral mostrada na Figura 15. É um polissacarídeo que apresenta elevado número de grupos hidroxila (Kiran *et al.*, 1998). As aplicações da celulose são limitadas devido à elevada cristalinidade, baixa estabilidade térmica, pois se degrada antes mesmo de se fundir, e solubilidade limitada em solventes orgânicos comuns. A disponibilidade abundante desse polímero fez necessária a busca de soluções que contornassem as limitações da celulose (Edgar *et al.*, 2001; Gardner *et al.*, 2004).

A substituição dos grupos hidroxila modifica completamente o comportamento cristalino e a solubilidade da celulose. Em termos dessa substituição tem-se o que

se denomina de derivados celulósicos. Dentre os derivados celulósicos é possível destacar os ésteres celulósicos em que as hidroxilas são substituídas por grupos ésteres com estrutura química representada na Figura 15 (b).

(a)
$$RO = CH_2OR$$
 CH_2OR C

Figura 15 – (a) Representação esquemática da unidade repetitiva da celulose, com radicais **R** átomos de hidrogênio. (b) Representação estrutural dos radicais, **R**, na estrutura química de acetato e propionato de celulose (Souza, 2006).

Em aplicações termoplásticas os ésteres celulósicos oferecem uma combinação de características, tais como boa transparência ótica, alta flexibilidade, tensão e resistência ao impacto, bem como altos módulos (Buchanan *et al.*,1993). Os ésteres de celulose mais comuns são o acetato de celulose, acetato propionato de celulose e acetato butirato de celulose. Eles 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 *et al.*, 1998). Em geral os ésteres de celulose são materiais semi-cristalinos, sendo a porcentagem de cristalinidade dependente do grau de substituição e tipo de substituinte (Edgar *et al.* 1998).

O éster celulósico acetato propionato de celulose (CAP) tem sido produzido 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 (Yu e Gray, 1998; Edgar *et al.*, 2001).

O acetato de celulose apresenta potencial de uso para como barreira seletiva em processos de separação de solução. Entretanto possui baixa resistência

mecânica devido ao comportamento rígido à temperatura ambiente. Tal comportamento é atribuído à elevada temperatura de transição vítrea desse éster.

2.4.2 – POLI(3-HIDROXIALCANOATOS)

Os poli(3-hidroxialcanoatos) de cadeia curta (PHAs_{scl}) são uma família de polímeros biodegradáveis e biocompativeis, que são sintetizados principalmente por bactérias. Elas sintetizam esses polímeros basicamente como fonte de reserva de nutrientes, em condições limitadas de nutrientes, tais como, nitrogênio, fósforo, enxofre, oxigênio, ou magnésio, e na presença abundante de fonte de carbono (Zinn *et al.*, 2001). Os PHAs_{scl} possuem até 5 átomos de carbono na unidade monomérica, e tem a estrutura química esquematizada na Figura 16 (Braunegg *et al.*, 1998).

$$\begin{bmatrix} R & O \\ | & | \\ CH \\ (CH_2) & O \end{bmatrix}_n$$

Figura 16 – Estrutura Geral da unidade monomérica do Poli(3-hidroxibutirato) (Braunegg *et al.*, 1998).

O principal fator que torna os PHAs um dos polímeros mais estudados é sua biodegradabilidade. Eles são degradados tanto em ambientes aeróbicos como anaeróbicos pela ação enzimática de diversas bactérias e fungos (Braunegg *et al.*, 1998). Eles são vistos por esses microrganismos como uma fonte de energia (Ojumu *et al.*, 2004).

As aplicações dos PHAs são diversificadas, entre elas está a produção de fibras e filmes para a confecção de embalagens biodegradáveis e fabricação de garrafas. Eles também podem ser utilizados em diversas áreas da agricultura e indústria alimentícia. Na medicina, é um material com elevado potencial de aplicação, devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, na síntese de matrizes para a liberação controlada de fármacos, produção de fios de sutura cirúrgica e implantes ósseos. Contudo, o custo de produção desse polímero devido aos processos de síntese bacteriana é alto e limita as aplicações desse polímero a usos especiais (Ojumu *et al.*, 2004).

O poli(3-hidroxibutirato) (PHB) é um dos PHAs_{scl} mais bem caracterizado na literatura. As macromoléculas do PHB são completamente lineares e devido à sua estereoregularidade, configuração espacial que os átomos da unidade repetitiva possuem, possibilita um arranjo espacial ordenado, assim sua cristalinidade é elevada e sua fração mássica está em torno de 60 a 80% no estado ordenado. Essa capacidade de ordenamento confere ao PHB propriedades mecânicas pobres, ele é um polímero relativamente frágil (Braunegg *et al.*, 1998; Verhoogt *et al.*, 1994).

Outra característica que limita a aplicação do PHB e o seu processo de degradação térmica que tem início próximo de sua temperatura de fusão, entre 160 e 180°C, havendo a possibilidade de sofrer redução significativa da massa molar quando mantido em temperaturas próximas à T_m. Isso faz do PHB um material com muitas limitações para aplicações em que as técnicas convencionais de processamento sejam necessárias (Gonzalez *et al.*, 2005). Uma alternativa para modificar as características do PHB e permitir ampliar sua aplicabilidade pode ser a preparação de misturas miscíveis ou compatíveis entre o PHB e outros polímeros biodegradáveis ou naturais (Saad & Seliger, 2004).

2.4.3 - MISTURAS ENTRE PHB E ÉSTERES DE CELULOSE

Os poli(3-hidoxialcanoatos) de cadeia curta (PHAs_{scl}) possuem aplicações limitadas devido a baixa resistência mecânica e térmica comparada aos demais termoplásticos. Em função dessas limitações a obtenção e caracterização de misturas contendo PHAs_{scl} é de fundamental interesse para diversificar as áreas de aplicação desses polímeros naturais (Maekawa *et al.*, 1999).

O homopolímero PHB tem sido misturado com polímeros como poliacetato de vinila, polióxido de etileno, poliálcool de vinila, formando misturas parcialmente biodegradáveis. Quando misturado com policaprolactona, ou derivados da celulose, tais como propionato de celulose, propionato acetato de celulose, butirato acetato de celulose, formam misturas completamente biodegradáveis (Maekawa *et al.*, 1999).

Scandola *et al.* (1992) em sua revisão descreve que há miscibilidade entre as misturas de PHB e acetato propionato de celulose (CAP) para uma fração em massa 5 a 60% de PHB. Nessa faixa de fração de PHB a interação entre a fase amorfa é homogênea, exibindo um único valor de T_g, que decresce linearmente à medida que o conteúdo de PHB é incrementado.

A boa interação entre as fases é observada no gráfico de análise dinâmico-mecânica, obtido por Scandola e colaboradores, mostrado na Figura 17. O pico na tangente de δ representa a temperatura de transição vítrea da mistura CAP/PHB e exibe apenas um pico, o que indica a existência de miscibilidade entre as fases nas regiões amorfas (Scandola *et al.*, 1992).

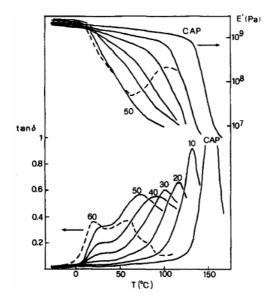


Figura 17 – Análise dinâmico-mecânica para a mistura de PHB/CAP com porcentagem em massa de PHB de 10-60% (Scandola *et al.*, 1992).

O decréscimo do módulo de armazenamento (E') nas misturas comparado ao CAP individual reforçaria a hipótese de miscibilidade para a mistura entre CAP e PHB. Em geral o módulo de armazenamento cai bruscamente quando é atingida a transição vítrea, como observado para o CAP acima de 125°C. Para as misturas essa queda é menos pronunciada até a proporção de 50/50%w dos polímeros e ocorre em temperaturas menores. Entretanto, com 60% de PHB é observada uma relaxação de tensão devido à transição vítrea desse polímero, com queda do módulo de armazenamento, e posterior elevação devido às cadeias de CAP ainda terem movimentos restritos. Isso mostra a má interação entre as fases da mistura para porcentagens maiores de PHB, indicando imiscibilidade (Scandola *et al.*, 1992; Cassu e Felisberti, 2005).

Maekawa *et al.*, (1999), estudaram as misturas entre propionato de celulose (CP) e poli(3-hidroxibutirato) em uma completa faixa de composições, observando que o sistema apresenta miscibilidade. Eles chegaram a essa conclusão através do estudo da T_g e T_m da mistura por DSC, como pode ser observado na Figura 18. Para frações em massa superiores a 75% de CP na mistura, é observada dependência significativa na T_g em função da composição. O aumento na T_g pode ser atribuído à

separação de fases na região amorfa, entretanto os autores afirmam que esse sistema é miscível em toda a faixa de composições.

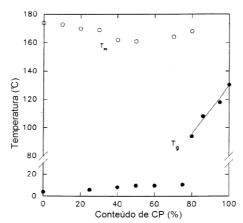


Figura 18 – Comportamento da temperatura de fusão e transição vítrea para a mistura CP/PHB, em diferentes composições (Maekawa *et al.*, 1999).

Embora seja reportado na literatura que as misturas CP/PHB e CAP/PHB sejam miscíveis, pouco é encontrado sobre o efeito que diferenças estruturais dos substituintes ésteres nos derivados celulósicos exercem sobre o comportamento da mistura. Nos trabalhos encontrados na literatura o grau de substituição dos ésteres é maior que 2, para graus de substituição inferior a 2, caso em que os ésteres são mais biodegradáveis devido à presença de hidroxilas residuais que favorecem a hidrólise do polímero, pouco é discutido.

Segundo Buchanan *et al.*, (1993) a miscibilidade do sistema CAP/PHB é devido às interações entre o PHB e os substituintes propionato, pouco se discute a respeito da influência que o substituinte acetato promove na mistura. Em alguns trabalhos feitos por Cruz, (2008) e Souza, (2006) em que ésteres celulósicos, com graus de substituição diferentes dos estudados por Buchanan *et al.*, (1993), Maekawa *et al.*, (1999) e Scandola *et al.*, (1992), os autores observaram que a miscibilidade das misturas obtidas é dependente da composição. Assim um estudo referente ao efeito que os grupos ésteres exercem na mistura CE_s/PHB ainda é necessário, bem como, se for o caso, propor o uso de compatibilizantes para essas misturas com o intuito de melhorar a compatibilidade e consequentemente as propriedades mistura.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS

Foram utilizados, como recebidos, os ésteres de celulose (CEs), acetato de celulose (CA), Propionato de celulose (CP) e acetato propionato de celulose (CAP), adquiridos da Aldrich. A Tabela 2 apresenta as características desses ésteres, disponibilizadas pelo fornecedor. O poli(3-hidroxibutirato) utilizado no processamento reativo foi obtido da PHB Indústria S/A. de Serrana-SP, na preparação das misturas foi utilizado o PHB adquirido da Aldrich, cujas características principais estão relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais características dos polímeros utilizados, fornecidas pelo fabricante

-	РНВ		Ésteres de celulose		
-	PHB Indústria	Aldrich	CP	CA	CAP
Massa molar numérica (M _n)¹	-	_	70.000	30.000	15.000
Massa molar em peso (M _w)¹	~600.000	_	130.000	_	_
Temperatura de fusão (T_m) (~ \mathbb{C})	170	172	175	_	188- 210℃
Temperatura de transição vítrea (T_g) (\mathfrak{C})	< 7	_	-	_	_
Densidade (g/cm³)	1,20-1,24	_	1,22	1,3	1,23
Conteúdo em massa de acetato (%)	_	_	_	39,8	0 – 1
Conteúdo em massa de propionato (%)	_	_	_	_	40 – 45

¹ – Determinada por GPC.

Com grau de pureza para análise foram utilizados como recebido os solventes 1,1,2,2-Tetracloroetano, adquirido da Spectrum; álcool metílico e acetato de etila, adquiridos da VETEC Química S/A; e o 1,1,1,3,3,3,-hexafluor-2-propanol adquirido

da Fluka. Na preparação do agente compatibilizante foi utilizado o catalisador metálico óxido de dibutil-estanho, adquirido da Aldrich, e utilizado como recebido.

3.2 – PREPARAÇÃO DOS FILMES DENSOS

Filmes densos foram preparados nas concentrações em massa de 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 0/100 de CEs/PHB. Os filmes foram obtidos a partir da solução dos polímeros individuais na relação massa/volume de 3/1 e 5/1, para o PHB e os ésteres de celulose, respectivamente. As misturas preparadas a partir das soluções de 1,1,2,2-Tetracloroetano (tetracloroetano) foram obtidas por vigora agitação em banho térmico a 70℃ por 4 horas. Após esse tempo cada solução foi despejada em placas de petri a temperatura de 70℃ sendo mantida nesta temperatura em estufa para a evaporação solvente por aproximadamente 6 horas. As misturas preparadas a partir das soluções de 1,1,1,3,3,3,-hexafluor-2-propanol (hexafluorpropanol) foram obtidas pela vigorosa agitação de cada solução a temperatura ambiente de aproximadamente 28°C por 3 horas e em seguida despejadas em placas de teflon a uma temperatura de 35℃ e mantida em estufa para a evaporação do solvente por aproximadamente 8 horas. Após a secagem as os filmes formados foram colocadas em estufa à vácuo em mantidas por 24 horas a 40℃ para uma completa eliminação de solvente. A mesma metodologia foi empregada para as misturas utilizando agentes compatibilizantes.

3.3 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO AGENTE COMPATIBILIZANTE

3.3.1 – OBTENÇÃO DE COMPATIBILIZANTE POR MISTURA REATIVA ENTRE CA E PHB

O uso de copolímeros em bloco ou enxertados é uma alternativa que permite controlar a morfologia das fases e as propriedades mecânicas de misturas poliméricas imiscíveis. No caso de poliésteres tais copolímeros podem ser obtidos através de transreações entre os grupos hidroxila e carboxila. Assim um copolímero em que cada co-monômero tenha afinidade com uma das fases da mistura pode ser obtido (Cartier *et al.*, 2001).

As trasnreações podem ser feitas em solução ou no estado fundido. Em solução é necessário um solvente comum para os polímeros e o catalisador. Nesse caso pode ocorrer que um dos polímeros não esteja completamente dissolvido, como por exemplo, a fração cristalina, isto reduziria a superfície de contato entre polímeros e catalisador durante desfavorecendo o rendimento da ração. Já nas reações obtidas com os polímeros no estado fundido as reações intermoleculares são favorecidas devido ao fato de que nessas condições o equipamento usado no processamento reativo forçar a interação entre as moléculas e aumenta a superfície de contato (Otera, 1993).

As transreaçãoes ente o acetato de celulose e o poli(3-hidroxibutirato) foram feitas em um misturador interno Haake Rheomix 900 disponível no IMA/UFRJ, utilizando um rotor tipo roler. O PHB utilizado no processamento reativo não passou por purificação prévia, pois na obtenção do compatibilizante a pretensão foi utilizar este polímero da forma como é fornecido para a indústria de transformação de polímeros.

O procedimento de mistura adotado foi adicionar o acetato de celulose na câmara de mistura a uma temperatura de 200°C, e aguardar sua fusão, que ocorre em 5 min nessa temperatura com o rotor a 70 rpm. Após a fusão do CA o PHB foi adicionado juntamente com o catalisador. A Tabela 3 relaciona as características das misturas reativas preparadas como fração entre os componentes reativos, tempo de residência, velocidade de rotação e quantidade de catalisador.

Tabela 3 – Condições de processamento das misturas reativas

N° PHB/CA	Temperatura	Rotação .	Tempo (min)		Catalisador	
		(°C)	3	Total	residência	(ppm)
3	25/75	200	70	15	10	1500
5	25/75	200	70	10	5	1500
6	50/50	200	70	10	5	1500
7	50/50	200	70	15	10	1500

Para cada mistura reativa o cálculo da massa em gramas (g) de cada componente nas proporções relacionadas na Tabela 3 foi determinada Equação 12, válida para o rotor roler.

$$M = \rho$$
. V_n . 0,7 (Equação 12)

Onde: M é valor total em gramas da massa de polímeros a ser adicionada, ρ a densidade do polímero a ser misturado e V_n é o volume livre da câmara de mistura com o rotor roller (69 cm³). Este cálculo é necessário para evitar danos à câmera de mistura devido ao inchamento dos polímeros no fundido.

Após o processamento os produtos de reação foram triturados em moinho de impacto Moinho MF10 IKA, disponível no IMA/UFRJ. A purificação/extração das fases das misturas reativas foi feita através de extração soxhlet por 12 horas usando acetato de etila como solvente para a remoção da fração celulósica.

O produto de extração foi precipitado em metanol e seco em estufa a 40° C por 48 horas. O resíduo que permaneceu no cartucho após o processo de extração foi seco em estufa a 40° C por 48 horas.

3.3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

Resíduo e produto de extração de cada mistura reativa foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H).

3.3.2.1 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica analítica que permite determinar transições térmicas importantes para a caracterização de materiais poliméricos. O conhecimento das transições térmicas é importante para as aplicações dos polímeros, bem como descrever interações microscópicas entre as fases presentes no caso de um mistura polimérica. As transições térmicas são obtidas através da variação de calor, em relação a uma referencia inerte, que a amostra sofre em função de um programa de aquecimento dentro de uma faixa de temperatura de varredura.

Informações referentes às propriedades físico-químicas de um polímero, tais como as temperaturas de transição vítrea (T_g) , fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c) , calores de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_C) podem ser determinadas através da análise de DSC. É possível também estimar, de acordo com a Equação 14, a

cristalinidade de polímeros, desde que seja conhecida a energia para fundir o polímero analisado 100% cristalino.

$$\%C = \left[\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}}\right].100$$
 (Equação 14)

Na Equação 14, ΔH_f é a entalpia de fusão obtida na análise de DSC e $\Delta H_{f100\%}$ a entalpia de fusão para o polímero analisado 100% cristalinidade (Lucas *et al.*, 2001; Manrich, 2005).

As análises de DSC foram feitas para caracterizar as propriedades térmicas do produto de extração e do resíduo, em um DSC 2910 TA Instruments disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL, usando cadinho de alumínio e massa de amostra entre 8 e 10 mg. Uma primeira varredura foi feita da temperatura de - 40 até 220°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min utilizando nitrogênio como gás de arraste (20ml/min). Está primeira varredura foi feita para apagar a história térmica da amostra. O resfriamento foi feito utilizando módulo de alimentação controlada de nitrogênio líquido (LNCA). Após o resfriamento uma segunda varredura foi feita na faixa de temperatura de - 40 a 240°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min utilizan do nitrogênio como gás de arraste (20ml/min).

3.3.2.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para verificar a eficiência da extração/purificação foi feita a análise termogravimétrica (TGA) dos resíduos e dos produtos de extração. Estas análises foram feitas utilizando um sistema de análise termogravimétrica SDT 2960 − TA instruments, disponível na UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. As análises foram feitas com massa entre 9 e 10 mg de amostras em panelas de platina na faixa de temperatura de 30 a 900℃, utilizando taxa de aquecimento de 10 ℃/min, e fluxo de 100ml/min de hélio.

3.3.2.3 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR 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, isto porque cada ligação absorve comprimento de onda específico para alterar seus estados roto-vibracionais. Através dessa radiação absorvida é possível identificar as ligações presentes, grupos químicos entre outras características estruturais de polímeros.

Para avaliar a ocorrência de mudanças na estrutura química dos produtos de extração e resíduos que forneça informações que confirmem as transreações durante o processamento reativo foi utilizado um Espectrofotômetro de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier Shimadzu Prestige 21, disponível na UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. Os espectrogramas foram obtidos a partir de pastilhas de brometo de potássio preparadas com uma pequena fração em pó das amostras, tanto as pastilhas como a obtenção dos espectros foram feitos em temperatura ambiente de 24°C e umidade entre 40 e 35%. O backgr ound do meio/pastilha de KBr foi subtraído. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.3.2.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A mesma capacidade de ordenamento espacial para a formação de estruturas cristalinas encontrada em compostos orgânicos, minerais, e outras substâncias também é observada para os materiais poliméricos. A técnica de difração de raios-X utiliza o espalhamento coerente de radiação eletromagnética de comprimento de onda característico à radiação X por estruturas ordenadas, os cristais, e permite estudar a morfologia dos materiais através da determinação de sua estrutura cristalina e especialmente em polímeros a fração percentual de cristalinidade (Canevarolo, 2007).

Para que um polímero cristalize é necessário que suas unidades fundamentais tenham capacidade de ordenamento espacial e defeitos tais como ramificações, com distintos comprimentos e volumes, e irregularidade estereoquímica das unidades monoméricas impede a capacidade de ordenamento de um polímero.

Na análise de estruturas por difração de raios-X, o comprimento de onda situa-se entre 0,5 e 2,5 Å. O fenômeno de difração ocorre quando um feixe monocromático incide sobre um cristal em que as distâncias entre os planos dos

átomos estão na mesma ordem de grandeza do feixe. A análise da difração de raios-X fornece valores numéricos de dois parâmetros importantes a distância entre os planos dos átomos e a intensidade com que esses difratam os raios-X (Akcelrud, 2007). A difração de raios-X está relacionada à lei de Bragg, dada pela Equação 13.

$$n\lambda = 2d.sen\theta$$
 (Equação 13).

Onde: λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ é o ângulo de Bragg, d é a distância interplanar, e n é um número inteiro. O ângulo de Bragg é igual à metade do ângulo formado entre o feixe incidente e difratado. Os principais resultados que podemos obter a partir da técnica de difração de raios-X são a quantidade relativa das frações cristalinas e amorfas, tamanho e perfeição dos cristais, no caso de materiais poliméricos.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, disponível na UENF/CCT/LAMAV, a partir dos resíduos e produtos de extração em forma de pó, localizados em porta amostra de alumínio adequado para esse tipo de amostra. A fonte de radiação utilizada foi o Cu ($K\alpha$) de comprimento de onda de ~1,54 Å, e a faixa de varredura utilizada foi de $4^{\circ} \le 2\theta \le 35^{\circ}$, com passos de 0,02° a cada 1 segundos.

3.3.2.5 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica amplamente usada para o estudo da estrutura molecular dos compostos. Baseia-se na alteração do número quântico spin em função de um campo magnético externo. A excitação do núcleo, ou a sua oscilação de uma orientação para outra, é detectada como uma voltagem induzida, resultando da absorção de energia do campo de radiofreqüência. A área sob um "pico" depende do número total de núcleos que estão oscilando. De acordo com o ambiente químico dos núcleos excitado a intensidade do campo magnético para a excitação sofre um deslocamento, no valor de freqüência, nos quais os sinais ou as linhas são observados. As posições destas linhas sobre uma escala de freqüência ou um campo magnético dependem dos campos locais, os quais por sua vez, resultam da natureza e da localização dos grupos atômicos na vizinhança dos núcleos, ou seja, pela observação dos deslocamentos das linhas de RMN tem-se informação imediata do ambiente

eletrônico do núcleo. Dentre os núcleos paramagnéticos, os mais utilizados para estudo de estruturas moleculares orgânicas são os de ¹H e ¹³C (Carvalho, 2008).

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear do hidrogênio (RMN ¹H) foi utilizada para verificar a existência das transreações entre o acetato de celulose e o PHB. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Ciências químicas da UENF, utilizando o aparelho JEOL Varian Mercury 300 operando a 400 MHZ para o núcleo do hidrogênio ⁻¹. Soluções foram preparadas em clorofórmio deuterado utilizando 1 mg de amostra para cada 1ml desse solvente. As medidas foram realizadas na temperatura de 25℃ e os deslocamentos químicos for am registrados na faixa de 0-8 partes por milhão (ppm).

3.4 – ESTUDO DA MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE ENTRE AS FASES DO SISTEMA CE_S/PHB

3.4.1 - CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A relação entre as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, e as relaxações moleculares, associadas às mudanças conformacionais e deformações microscópicas, geradas a partir de rearranjos moleculares, é obtida através da análise dinâmico-mecânica (DMA). A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, a deformação sofrida por esse ou a tensão resultante é medida em função da freqüência ou de temperatura (Cassu e Filisbert, 2005).

Em uma análise de DMA é determinada a quantidade de energia armazenada elasticamente (E'), conhecido como módulo de armazenamento, e a energia perdida na forma de calor no movimento de grupos químicos localizados de uma macromolécula, através do módulo de perda (E"). A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é conhecida como tangente de delta ($\tan \delta$) e expressa a capacidade que um material tem para converter energia mecânica em deformação. Assim, é possível avaliar não somente o comportamento viscoelástico do material polimérico, como também a miscibilidade e a compatibilidade de misturas imiscíveis. Através dos módulos e da tangente de deltas ($\tan \delta$) é possível avaliar a interação

entre as fases de um mistura a nível molecular verificando se há miscibilidade ou não em uma mistura polimérica (Cassu e Felisberti, 2005).

A caracterização do comportamento dinâmico-mecânico das misturas foi feira através de corpos de prova retangulares, cortados dos filmes obtidos pela evaporação do solvente, com dimensões aproximadamente de 18,0 x 6,0 x 0,20 mm (alturaxlarguraxespessura). As análises foram feitas em um DMA 2980 multi-frequência TA Instruments, disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. *Clamp* tipo garra em modo de tração foi utilizada, a frequência de oscilação aplicada foi de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min. As análises foram feitas na faixa de tempe ratura de -140 a 220°C, utilizando nitrogênio como gás de resfriamento.

3.4.2 – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A técnica de DSC também fornece informações a respeito da miscibilidade compatibilidade dos componentes de uma mistura. Essas informações são obtidas através das temperaturas de fusão e transição vítrea e da entalpia de fusão (Lucas et al., 2001). As transições térmicas das misturas e dos polímeros individuais foram obtidas utilizado o sistema DSC 2910 TA Instruments, com módulo de alimentação controlada de nitrogênio líquido (LNCA), disponível no setor de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. As análises foram feitas em panelas de alumínio hermeticamente fechadas, com massa de polímero entre 7 e 10 mg, em uma faixa de temperatura de -50 a 220°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando um fluxo de arraste de nitr ogênio de 30ml/min. Termogramas do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento para os polímeros individuais e para as misturas estudadas foram obtidos.

3.4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para verificar a composição em massa dos componentes das misturas formuladas foram feitas medidas de perda de massa em condições dinâmicas em um analisador termogravimétrico SDT 2960 – TA instruments, disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. Esta técnica permite determinar a composição das misturas baseado no princípio de que cada

polímero da mistura tem mecanismos e temperaturas de início e término do processo de degradação diferentes (Canevarolo, 2007). As análises foram feitas com massa de amostra entre 4 e 8 mg, em panelas de platina. A varredura da variação de massa foi feita na faixa de temperatura de 30 a 900℃, com taxa de aquecimento de 10℃/min, utilizando um fluxo de 100 ml/min de hélio.

3.4.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A determinação da cristalinidade de um polímero é feita através da análise da intensidade das radiações difratadas pelos planos das estruturas ordenadas. Um difratograma de materiais poliméricos apresenta um halo amorfo, que é proporcional à fração mássica amorfa, e picos de difração que integrados são proporcionais à fração mássica da região cristalina. A cristalinidade pode ser calculada pela relação da Equação 14.

$$%C = \frac{\sum_{n=1}^{i} A_{p_n}}{A_{total}}.100$$
 (Equação 14)

Onde Cris (%) é a porcentagem de cristalinidade, A_{total} é a área total sob o difratograma, obtida por integração, $\sum\limits_{n=1}^{i}A_{p_n}$ é o somatório da área dos n picos de difração (Akcelrud, 2007).

Os difratogramas do sistema CEs/PHB foram obtidos a partir dos filmes em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, disponível na UENF/CCT/LAMAV. A fonte de radiação utilizada foi o Cu (K α) de comprimento de onda de 1,54 Å, e faixa de varredura de $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 35^{\circ}$, com passos de 0,02° a cada 1 segundo. A determina ção da área total sob o difratograma e a deconvolução e determinação da área dos picos de difração foram feitas com o uso do programa de computador "MicrocalTM Origin ®".

3.4.5 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A microscopia é uma ferramenta de caracterização inestimável na ciência de materiais. A caracterização de superfícies por microscopia é dependente do contraste e da resolução, que determinam a habilidade do equipamento para observar em diferentes escalas (Stamm, 2008; Mark, 2004).

O contraste está relacionado à capacidade de medir mudanças no sinal através de um detector, independente do seu princípio de funcionamento. O contraste de um sinal pode ser originado pela mudança de intensidade, mudança espectral, espalhamentos de elétrons ou íons, transmissão ou tunelamento de elétrons, ou força exercida por um átomo sobre uma sonda (Mark, 2004).

A resolução pode ser definida como a menor distância entre dois pontos de uma amostra. A operação de um microscópio em que a fonte (amostra) e o detector estão distantes um do outro por alguns comprimentos de onda, tem sua resolução limitada ao limite de difração da luz. Isto é uma característica da luz e resulta do princípio de incerteza de Heisenberg. Por outro lado, os microscópios em que a amostra e o detector estão próximos, microscópio de campo próximo, não há a propagação de sinal (luz), entretanto a resolução está limitada ao tamanho da sonda que irá interagir com a amostra (Mark, 2004).

Neste trabalho foi utilizado para a caracterização morfológica dos filmes poliméricos do sistema CEs/PHB um microscópio de campo distante, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio de força atômica (AFM) como um microscópio de campo próximo.

3.4.5.1 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias de varredura (MEV), após preparação das amostras empregando fita adesiva de carbono e recobrimento com camada de ouro mediante a técnica de "Sputtering", foram obtidas num MEV SSX550 Shimadzu, disponível na UENF/CCT/LAMAV. Micrografias em diferentes aumentos foram feitas da superfície dos filmes e também da região de fratura. As amostras foram fraturadas criogenicamente após imersão em nitrogênio líquido.

3.4.5.2 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Um AFM é um tipo de microscópio de campo próximo e, portanto não sofre os efeitos de difração como é o caso dos microscópios de campo distante. As imagens de superfície dos filmes foram obtidas em um AFM Multimode Nanoscope III scanning probe microscope Veeco Instruments, disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. As condições

experimentais utilizadas foram atmosfera ambiente e temperatura controlada de 25°C, modo de interação entre amostra e sonda de contato intermitente, resolução de 256x256 linhas e scaner AS-12 ("E") de área de varredura de 10 x 10 μm e faixa vertical de 2,5 μm. Cantilever de fósforo dopado com silício com frequência de ressonância de 235-295 KHz e constante de mola de 20 a 80 N/m foi utilizado como sonda para a obtenção da imagens. A frequência de varredura foi inferior a 1 Hz.

3.4.5.3 - MICROSCOPIA ÓTICA

Para avaliar os domínios cristalinos dos filmes imagens das superfícies foram obtidas por microscopia óptica de luz polarizada utilizando um microscópio óptico Nikon Eclipse 80i, disponível no IMA/UFRJ. Imagens de diferentes aumentos foram obtidas em temperatura ambiente (25-30℃).

3.4.6 – ANÁLISE DE PERMEABILIDADE POR GRAVIMETRIA

O estudo e a compreensão dos mecanismos envolvidos no transporte de massa em polímeros e a determinação experimental das propriedades de transporte possui inúmeras aplicações, tais como a preservação das qualidades nutritivas, por maiores períodos de tempo, e do sabor dos alimentos utilizando-se embalagens com adequadas taxas de transporte de H₂O, O₂ e CO₂; a separação de poluentes da água através de processes de osmose reversa e de pervaporação (Dias, 2003).

O processo de permeação de gases e vapores em filmes e membranas poliméricas densas ocorre em três estágios, o primeiro deles é a sorção de gases e vapores na face do filme, após a sorção ocorre a difusão desses através do polímero, o fim do processo é observado pela dessorção na face oposta. Assim, a permeabilidade de um filme ou membrana polimérica é resultado da contribuição da difusividade de gases, vapores ou substâncias liquidas e da solubilidade desses no polímero (Dias, 2003).

As medidas de permeabilidade a vapores foram realizadas utilizando-se uma balança termogravimétrica Halogen Moisture Analyzer modelo HR73 da Mettler Toledo. Um frasco foi preenchido com aproximadamente 0,5 g de (água) e, em seguida, fechado hermeticamente através de um lacre de alumínio e colocado na balança termogravimétrica, que monitorou a passagem de vapor de água através do

filme em função do tempo isotermicamente. A configuração do sistema é mostrada esquematicamente na Figura 19 e constitui de anel de teflon, anel de borracha, lacre de alumínio e um frasco de vidro pequeno.

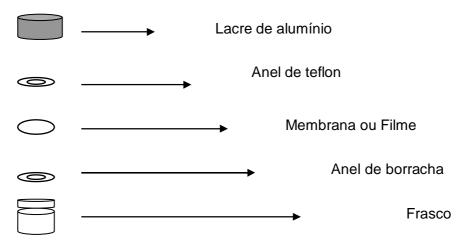


Figura 19 – Sistema tipo "Copo de Payne" utilizado para medidas de transporte de massa.

Como o sistema está hermeticamente fechado ao ser aquecido e mantido em condições isotérmicas a pressão interna aumenta em relação a externa e torna-se constante em um dos lados do filme. Considerando a magnitude das pressões, pode-se supor que a pressão do lado externo do filme seja nula. Nessas condições e supondo a validade da Lei de Henry que diz que a solubilidade do permeante no polímero é proporcional a pressão, a massa que permeia pelo filme é dada pela Equação 15 (Neogi, 1996).

$$\frac{Ql_s}{P_sA} = DH(t - \frac{l_s^2}{6D})$$
 (Equação 15)

Onde Q é o fluxo em massa através da membrana ou filme, P_v a pressão de vapor do permeante, A é a área de permeação, l_s é a espessura do filme, D é o coeficiente de difusão e H a constante de Henry. O produto DH é denominado coeficiente de permeabilidade do sistema em questão. Essa propriedade pode ser expressa em diversas unidades, no Sistema Internacional o coeficiente tem unidades mol.m/Pa, entretanto é reportado na literatura que em estudos de permeabilidade de gases e vapores em polímeros, ela é expressa em Barrer (10^{-10} cm 3 (STP) cm $^{-1}$ cm $^{-2}$ cmHg $^{-1}$). O termo $l_s^2/6D$ é denominado *time-lag*, e representa o tempo necessário para que o processo de permeação atinja condições permanentes. Ele é obtido pela

extrapolação da Equação 15 sobre o eixo do tempo em um gráfico de $\frac{Ql_s}{P_vA}$ em

função do tempo. Esse parâmetro tem sido utilizado para determinação do coeficiente de difusão em experimentos de permeabilidade (Dias, 2003).

Para análises em que o permeante é o vapor de água, deve-se considerar também a temperatura do ambiente, além da temperatura isotérmica de análise, e a umidade relativa do ar. Nessas condições o coeficiente de permeabilidade pode ser obtido pela inclinação da curva de massa que permeou normalizada pela pressão de vapor do permeante e espessura da membrana em função do tempo, conforme a Equação 16.

$$P = \frac{Ql}{A(R_1 - R_2)P_v}$$
 (Equação 16)

Onde Q é o coeficiente de permeabilidade, P é a permeabilidade, l é a espessura do filme, A área do filme, R_1 é a umidade no interior do frasco, R_2 a umidade no ambiente externo ao sistema e P_v a pressão de vapor da água na temperatura do ambiente (Dias, 2003).

Os experimentos de permeabilidade por gravimetria foram realizados utilizando-se como permeante água destilada e deionizada, nas temperaturas isotérmicas de 50°C, 55°C e 60°C. Para cada temperatura um gráfico de perda percentual de massa em função do tempo foi obtido, e o coeficiente de permeabilidade determinado conforme a Equação 16.

3.4.7- DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA POR UNIDADE DE VOLUME

A técnica fotoacústica foi utilizada como técnica complementar para a caracterização das propriedades térmicas das misturas CEs/PHB. As análises utilizando essa técnica foram obtidas em colaboração como o grupo de pesquisa de Fenômenos Fototérmicos do Laboratório de Ciências Físicas da UENF.

A técnica fotoacústica pertence a uma família de técnicas que tem como princípio de medida o chamado efeito fototérmico, este efeito consiste na medida da flutuação da temperatura de um meio devido a absorção de energia radiante modulada. Para determinar a capacidade térmica por unidade de volume foi utilizado o sistema representado na Figura 20 (Castillo, 2002; Dias, 2003).

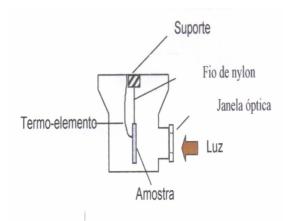


Figura 20 – Representação esquemática da montagem experimental para a medida da capacidade térmica específica (Castillo, 2002).

A capacidade térmica especifica por unidade de volume, pc_P, é obtida monitorando o aumento da temperatura da amostra quando submetida a uma luz branca. A amostra é pintada de preto com uma fina camada de tinta e colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco a vácuo, como mostrada na Figura 20. Sob tais condições o mecanismo principal de troca de calor e o de radiação. O frasco tem uma entrada ótica que possibilita o aquecimento da amostra por meio da luz branca. Um termopar ou termo-elemento, colocado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo. O aumento da temperatura é dado pela Equação 17.

$$\Delta T = \left(\frac{I_0 \tau}{l_s \rho C_p}\right) \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$
 (Equação 17)

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente, l_s é a espessura do filme, ρC_p é a capacidade térmica por unidade de volume, t é o tempo e ΔT a variação de temperatura detectada na amostra. O parâmetro τ é dado por $l_s \rho C_p/(2H)$, onde H é o coeficiente de troca térmica por radiação, esse coeficiente é dado por H= $4\sigma T_0^3$, em que σ é a constante de Stefan-Boltzman e T_0 é a temperatura ambiente (Castillo, 2003). Através de ajustes na Equação 17 pelo uso do parâmetro τ é possível determinar ρC_p .

As análises para a determinação da capacidade térmica específica (ρC_p) dos filmes das misturas entre os ésteres celulósicos e PHB foram feiras utilizando laser de argônio na linha 488 nm com potência de 11 mW. A variação de temperatura foi monitorada em intervalos de tempo de 1 segundo entre 400 e 500 segundos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em laboratório o estudo de materiais poliméricos que possuem limitações de processamento devido a alta viscosidade e baixa estabilidade térmica, frequentemente é feito através de filmes preparados a partir da técnica de evaporação de solvente. Nesta técnica de preparação de filmes a morfologia é dependente de um conjunto de fatores, tais como a concentração da solução e natureza, temperatura e tempo de evaporação do solvente (Canevarolo, 2007).

Os ésteres de celulose objeto de estudo possuem alta viscosidade no estado fundido (Buchanan *et al.*, 1992), enquanto que o PHB tem baixa estabilidade térmica (Souza, 2006). Deste modo, o estudo dos filmes preparados a partir dos ésteres de celulose e PHB, assim como suas misturas, foi feito pela técnica de evaporação de solvente. Como o impacto sobre as características dos filmes é promovido pela natureza do solvente, na preparação de cada filme foi utilizado, individualmente, dois solventes em que os polímeros estudados são completamente solúveis. Estes solventes foram o 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) e o 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol (HFP).

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DOS POLÍMEROS INDIVIDUAIS

4.1.1 – POLI(3HIDROXIBUTIRATO)

O impacto que a natureza do solvente promoveu na formação dos filmes de PHB foi visível macroscopicamente. O filme de PHB formado a partir de solução com HFP apresentou aspecto opaco com coloração esbranquiçada, já o filme obtido a partir da solução de TCE apresentou aspecto translúcido, porém de coloração pouco esbranquiçada. O aspecto esbranquiçado observado nos filmes de PHB pode estar associado à cristalinidade.

Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram feitas nos filmes de PHB para avaliar a cristalinidade e as transições térmicas, bem como a influência da natureza do solvente sobre estas propriedades. As curvas de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento para os filmes de PHB são mostradas na Figura 21.

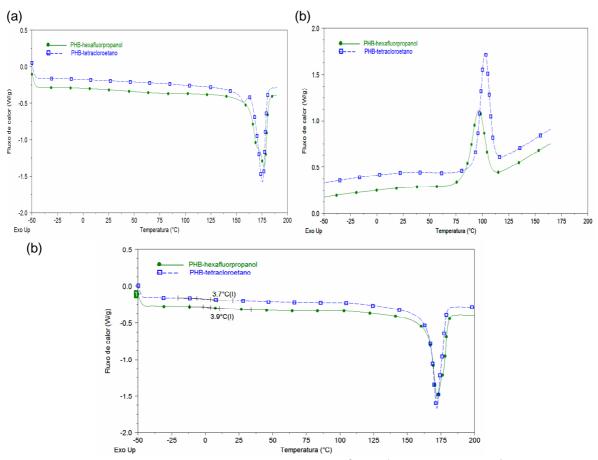


Figura 21 – Termogramas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de PHB obtidos com os solventes TCE e HFP. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

No termograma de primeiro aquecimento para os filmes de PHB, mostrados na Figura 21 (a), não foi detectada transição térmica que possa ser associada à transição vítrea do PHB. Acima de 150°C apenas um p ico endotérmico foi observado para o filme obtido com HFP e dois para o filme obtido com TCE, esses picos são associados à fusão da fase cristalina de PHB. A entalpia associada à fusão cristalina pode ser correlacionada com a fração mássica da fase cristalina do polímero. No caso do PHB este valor é relativamente alto, como pode ser observado na Tabela 4. Os valores obtidos por DSC são coerentes com os reportados na literatura relativos à entalpia de fusão do PHB (Nakamura *et al.*, 1992; El-Shafee, 2001). Conclui-se que os solventes utilizados modificaram levemente o comportamento cristalino do PHB.

A forma do pico endotérmico de fusão para os filmes de PHB indica a existência da formação de diferentes domínios cristalinos. Para o filme de PHB obtido com TCE (PHB-TCE) dois picos endotérmicos são observados, o que sugere a existência de cristais em que as lamelas possuem tamanhos diferentes, esses se

fundem em distintas temperaturas dando origem a picos endotérmicos em diferentes temperaturas (Antunes, 2004). Já para o filme de PHB obtido com HFP (PHB-HFP) foi observado um pico endotérmico de fusão cristalina mais largo e com aparecimento de um discreto ombro. Da mesma forma que para o filme de PHB obtido com o TCE, conclui-se a existência de diferentes domínios cristalinos com imperfeições e diferenças na geometria das lamelas. No caso de um polímero em que os cristais sejam perfeitos o pico endotérmico de fusão cristalina seria melhor definido (Canevarolo, 2007).

Usando a Equação 14, e o valor de entalpia de fusão de 146J/g para o PHB 100% cristalino (Saad e Seliger, 2004), a cristalinidade do filme de PHB obtido a partir da solução de TCE foi calculada em 55,9%, e do filme obtido a partir da solução de HFP em 59,6%. Através da determinação da cristalinidade conclui-se que o uso de HFP possa ter favorecido a cristalinidade das macromoléculas de PHB comparado ao filme obtido com TCE.

Tabela 4 – Transições térmicas para o PHB no primeiro e segundo
aguecimento e no resfriamento.

Solvente	<i>Tm</i> ₁ (℃)	Tm₂ (℃)	ΔH _{f1} (J/g)	Cris (%)	<i>T_c</i> (℃)	ΔH _c (J/g)	Tg (℃)	Tm (℃)	ΔH _f (J/g)	Cris (%)	
	1°Aquecimento				Resfrian	nento	2°Aquecimento				
HFP	177,1 (162,5)*	-	85,6	59,6	102,5 (107,1) *	60,5	3,9	172,4 (165,8) *	88,9	60,9	
TCE	157,5 (150,4)* (175,5 (166,1) *	81,6	55,9	102,5 (110,6) *	68	3,7	172,0 (166,2) *	88,7	60,7	

^{*}Temperatura de início de fusão ou de cristalização.

A não detecção da temperatura de transição vítrea (T_g) para o PHB, no primeiro aquecimento, pode estar relacionada à elevada cristalinidade, neste caso os domínios cristalinos atuam como pontos de ancoragem que impedem a mobilidade dos seguimentos de cadeia da fase amorfa. Isso porque na maioria dos polímeros semicristalinos as cadeias participam tanto da fase cristalina como da fase amorfa. Além destes fatores a história térmica e de processamento destes polímeros podem dificultar, na maioria das vezes, a detecção da T_g por DSC, através da mudança de capacidade calorífica na amostra (Canevarolo, 2007).

A capacidade de cristalização, característica do PHB pode ser observada durante o resfriamento através do pico exotérmico próximo à temperatura de 100℃,

como mostrado na Figura 21 (b), em que a entalpia de cristalização (ΔH_c) está entre 60 e 70 J/g. Essa cristalização ocorreu porque o equipamento de DSC utilizado nas análises possui uma taxa de resfriamento relativamente lenta (~10 $^{\circ}$ C/min), favorecendo a formação e crescimento de núcleos cristalinos durante o resfriamento.

No segundo aquecimento o solvente não promove mais nenhuma influência sobre o PHB, como pode ser observado através dos valores das transições térmicas relacionadas na Tabela 4. Nesta corrida foi possível detectar suave mudança de linha base próxima a 3 ℃, atribuída à transição ví trea do PHB.

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a cristalinidade dos filmes de PHB e avaliar as influências do solvente sobre os domínios cristalinos originados durante a evaporação do solvente. Na Figura 22 é mostrado os difratogramas para os filmes de PHB obtidos com os diferentes solventes. A rede cristalina do PHB é do tipo ortorrômbica e seus picos de difração de maior intensidade são os de 2θ igual a 13,7 17,2 e 22,0° (Antunes, 2003; Buchanan *et al.*, 1992). Através dos difratogramas nota-se que as observações a respeito da formação de diferentes domínios cristalinos para o PHB em função da natureza do solvente, obtidas por DSC, são coerentes.

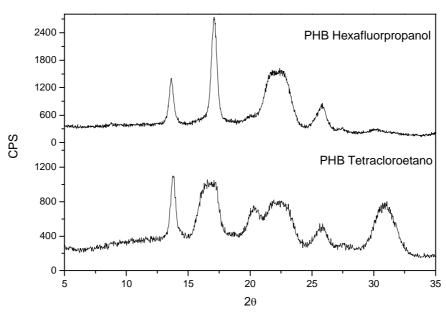


Figura 22 – Difratograma de raios-X obtidos dos filmes de poli(3-hidroxibutirato) preparados com os diferentes solventes.

A existência de diferenças nos domínios cristalinos dos filmes de PHB em função da natureza do solvente é observada através dos principais picos de difração do PHB. É possível notar o aumento na intensidade dos picos de difração de 13,7° e

17,2°, sendo este último mais estreito no difratograma do filme obtido através do uso de HFP em comparação ao mesmo pico visto no filme preparado com TCE. O aumento na intensidade destes picos de difração pode ser associado à maior participação de planos da rede cristalina difratando raios-X nesta direção. No filme preparado com HFP os picos de difração 2θ igual a 22,0 e 31,2 ° não estão bem definidos e possuem intensidades menores, quando se compara ao difratograma do filme de PHB-TCE.

As diferenças observadas nos difratogramas do PHB são provenientes da influencia que a natureza do solvente promoveu na formação e crescimento dos núcleos de cristalinos. Determinando a cristalinidade dos filmes pode-se observar que o filme de PHB-HFP é mais cristalinos que o filme de PHB-TCE, como pode ser observado na Tabela 5. A cristalinidade dos filmes de PHB calculada através da entalpia de fusão nas análises de DSC é comparável à determinada por DRX, sendo possível concluir que o TCE atuou de modo a impedir a cristalinidade do PHB.

Tabela 5 – Relação da área total sobre o difratograma, somatório da área dos picos e porcentagem de cristalinidade para os filmes de PHB.

solvente	Integral sobre o difratograma $(2^{\circ} \le 2\theta \le 35^{\circ})$	Somatório da área dos picos	Cristalinidade (%)
TCE	10794,8	5372,4	49,8
HFP	11006,4	5992,2	54,4

Imagens de microscopia ótica de luz polarizada da superfície dos filmes de PHB-TCE e PHB-HFP permitiram confirma as conclusões já feitas a respeito da influência da natureza do solvente sobre a cristalinidade do PHB. Através das imagens, mostradas na Figura 23, nota-se que o filme obtido com HFP possui domínios cristalinos grandes com estrutura esferulítica bem definida, este comportamento não foi observado nas imagens do filme de PHB-TCE. A não observação de domínios cristalinos nesse filme permite concluir que seus domínios cristalinos possuem tamanhos menores comparado ao filme de PHB-HFP, o que seria coerente com o aspecto macroscópico observado para estes filmes e os dados os dados obtidos por DSC e DRX.

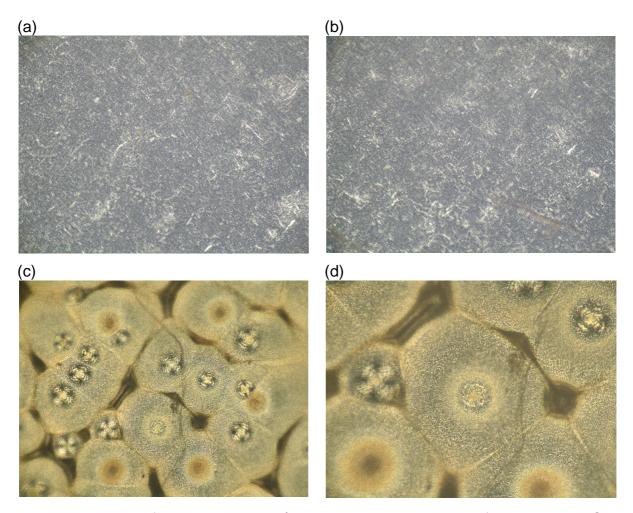


Figura 23 – Fotografias de microscopia ótica de luz polarizada para os filmes de PHB-TCE com aumentos de (a) 10x e (b) 20x; e de PHB-HFP com aumentos de (c) 10x e (d) 20x.

Um polímero semicristalino pode ser considerado um sistema bifásico em que os domínios cristalinos estão dispersos em uma fase amorfa. A forma como esta dispersão se encontra irá influenciar as propriedades mecânicas e térmicas do polímero (Akcelrud, 2007). Para avaliar o impacto que a natureza do solvente promoveu no comportamento dinâmico-mecânico dos filmes de PHB a análise dinâmico-mecânica (DMA) desses foi feita. O módulo de armazenamento e de perda e a tangente de delta são mostrados comparativamente para os filmes de PHB na Figura 24.

O módulo de armazenamento do filme de PHB-TCE possui valor elevado o que caracteriza um comportamento rígido em que as moléculas possuem restrições de mobilidade. Próximo à temperatura de -10°C observa-se que o módulo cai de forma mais acentuada com o aumento de temperatura, e há o surgimento de um pico tanto no módulo de perda como na curva de tangente de delta, estes comportamentos caracterizam a transição vítrea do PHB. Este comportamento é

caracterizado pelo fato das macromoléculas do polímero passarem de um estado vítreo para um estado de maior mobilidade. Não se observa queda brusca dos módulos tendendo a zero devido à presença dos domínios cristalinos do PHB.

O filme de PHB-HFP apresentou um módulo de armazenamento bem inferior comparado ao PHB-TCE. Esta diferença no comportamento do módulo de armazenamento pode ser associada à cristalinidade do filme. O módulo de perda que permite avaliar o movimento de arranjos moleculares específicos (Menard, 1999; Cassu e Felisberti, 2005) é mostrado na Figura 24 (b). Observam-se diferenças no comportamento do módulo de perda em função da natureza do solvente, no filme de HFP a intensidade dos picos é inferior à do filme preparado com TCE. A queda na intensidade do módulo de perda e de seus picos no PHB-HFP poderia ser atribuída ao fato de as frações das macromoléculas que não participam dos domínios cristalinos ter a mobilidade restringida pelos grandes domínios cristalinos deste filme.

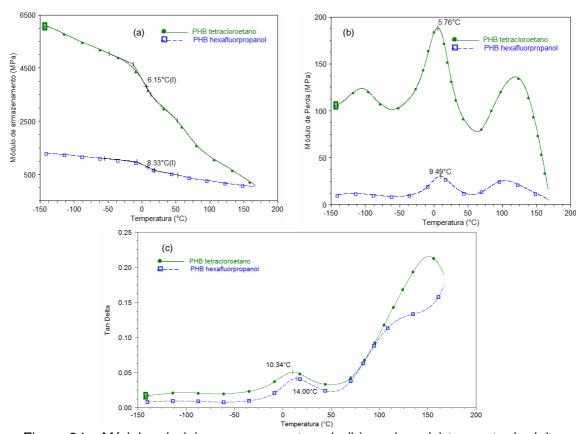


Figura 24 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes de Poli(3-hidroxibutirato) obtidos com os solventes TCE e HFP.

Entre os fatores que afetam a temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros semicristalinos pode-se destacar a fração mássica cristalina, com a

redução dessa a T_g é deslocada para temperaturas menores (Plazek e Ngai, 2007). Concordando com os resultados já analisados em relação à natureza do solvente sobre a cristalinidade do PHB nos filmes, observa-se que a transição vítrea do PHB no filme obtido com TCE é deslocada levemente para temperaturas menores. A temperatura de transição vítrea para o filme de PHB-HFP foi de 14 $^{\circ}$ C, sendo coerente com o obtido por Ikejima e Inoue (2000), que determinaram um valor de T_g em torno de 15 $^{\circ}$ C através do pico de tangente de del ta ao estudarem o comportamento dinâmico-mecânico de filmes de PHB preparados com HFP. A intensidade da curva de tangente de delta aumenta de intensidade após a transição vítrea porque as cadeias de fase amorfa que participam de diferentes domínios cristalinos, e que tem a mobilidade restringida por estes domínios, ganham mobilidade com o aumento de temperatura. Este comportamento é responsável pela queda mais pronunciada do módulo de armazenamento acima da T_g , como pode ser observado na Figura 24 (c).

A literatura considera que os picos na curva de módulo de perda seriam relacionados à temperatura de início da transição térmica. Percebe-se que a temperatura de início da transição vítrea dos filmes de PHB está em torno de 2 a 5°C maior que os valores obtidos por DSC. Os valores da T_g na análise dinâmico-mecânica são maiores do que os observados através das análises de DSC basicamente devido ao princípio de medida utilizado pelas técnicas serem distintos. Embora o solvente possa exercer influência sobre este comportamento.

4.1.2 - ÉSTERES CELULÓSICOS

As propriedades térmicas e mecânicas dos derivados celulósicos são controladas pelo grau de substituição das hidroxilas da celulose original, pela natureza química do substituinte e pela uniformidade de distribuição dos substituintes nas macromoléculas (Barud *et al.*, 2008; Kamide, K. e Saito, 1985).

As Figuras 25 (a) e 26 (a) mostram as curvas de DSC para o primeiro aquecimento dos filmes de acetato de celulose e acetato propionato de celulose, respectivamente. Para os ésteres celulósicos independente do solvente utilizado na preparação do filme observa-se um pico endotérmico largo em torno de 100℃. Este pico, segundo reportado na literatura, está associado à liberação de água absorvida,

que é uma característica dos derivados celulósicos (Barud *et al.*, 2008; Kamide e Saito, 1985).

Independente do tipo do substituinte foi possível notar que o filme preparado com HFP favoreceu capacidade de ordenamento das macromoléculas. A entalpia de fusão observada para os ésteres é relativamente baixa, como pode ser observado através dos valores relacionados na Tabela 6, indicando menor fração mássica do polímero no estado cristalino. Analisando as curvas de resfriamento do CA mostrada na Figura 25 (a) e do CAP mostrada na Figura 26 (a), pode-se concluir que não foram detectados eventos térmicos para estes ésteres durante esta corrida.

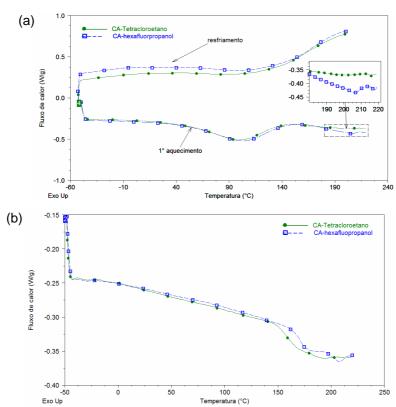


Figura 25 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de acetato de celulose obtidos com os solventes TCE e HFP. (a) Primeiro aquecimento e resfriamento; e (b) segundo aquecimento.

Tabela 6 – Transições térmicas para os ésteres celulósicos no primeiro e segundo aquecimento.

	,	Acetato de	e celulos	e (CA)	Acetato propionato de celulose (CAP)					
Solvente	mT (℃)	ΔH _f (J/g)	Tg (℃)	Tm (℃)	ΔH _f (J/g)	Tm (℃)	ΔH _f (J/g)	Tg (℃)	ΔH _f (J/g)	Tm (℃)
	1° Aque	cimento	2°A	quecime	nto	1° Aqueci	mento	2°Aqu ecimento		
HFP	218,0	0,2	171,4	207,2	0,8	_	_	160,1	-	_
TCE	215,8	0,1	159,2	_	_	185,5	0,7	158,7	_	_

Nas curvas de segundo aquecimento mostradas nas Figuras 25 (b) e 26 (b) os filmes dos ésteres de celulose não apresentaram picos endotérmicos associados à fusão cristalina, com exceção do filme de CA preparado com HFP. Como o grau de substituição do acetato de celulose é baixo e não há controle na distribuição dos substituintes para que esta seja uniforme nas macromoléculas. Possivelmente as diferenças, nos dados de DSC de segundo aquecimento não estariam associadas à natureza do solvente, mas sim na diferença de distribuição dos substituintes acetato nas macromoléculas de CA (Barud *et al.*, 2008). Com isso seria possível concluir que o filme preparado com HFP tenha maior contribuição de macromoléculas com maior uniformidade na distribuição dos substituintes favorecendo assim a capacidade de ordenamento. Por outro lado, no filme preparado com TCE esta uniformidade tenha sido inferior dificultando a capacidade de ordenamento e reduzindo a T_g, além do que essa não é bem definida como no filme de HFP de modo que isso poderia ser uma sobreposição ao pico de fusão cristalino.

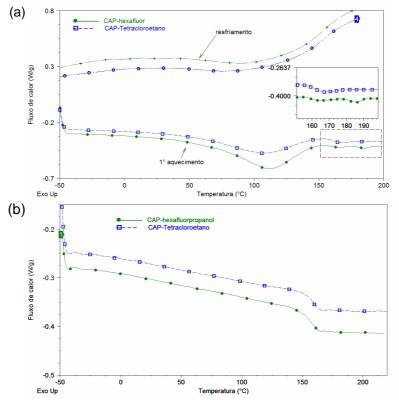


Figura 26 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes de acetato propionato de celulose obtidos com os solventes TCE e HFP. (a) Primeiro aquecimento e resfriamento; e (b) segundo aquecimento.

Diferente do observado para o PHB a mudança de linha base associada à T_g dos ésteres celulósicos é mais bem definida, devido à menor cristalinidade desses. Os substituintes ésteres possuem volume grande, dependente de sua estrutura

química, isto faz com que o volume livre das cadeias seja maior o que dificulta a cristalização e favorece a mobilidade dos seguimentos das macromoléculas reduzindo assim a temperatura de transição vítrea. A adição do substituinte propionato, que tem volume maior que o substituinte acetato, fez a temperatura de transição vítrea de o CAP ser menor que a observada para o CA, como pode ser comparado através dos dados relacionados na Tabela 6. A queda da T_g para temperaturas menores favorece a mobilidade das cadeias promovendo maior flexibilidade ao polímero, entretanto as T_g s dos ésteres ainda permanecem significativamente maiores que a temperatura ambiente, por exemplo, de 25°C, implicando em um comportamento rígido.

Os ésteres de celulose são polímeros semicristalinos com baixa fração mássica ordenada (Kamide, K. e Saito, 1985) o que poderia ser uma explicação para os picos endotérmicos de fusão observados por DSC serem largos e com baixa entalpia associada a esta transição térmica. Para avaliar o comportamento cristalino desses, foi feita a análise de difração de raios-X para os filmes obtidos com os diferentes solventes. As Figuras 27 e 28 mostram os difratogramas para os filmes de acetato de celulose (CA) e acetato propionato de celulose (CAP), respectivamente.

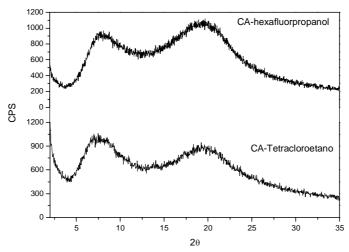


Figura 27 – Difratograma de raios-X obtidos dos filmes de CA preparados com os diferentes solventes.

Dois picos de difração largos são observados tanto nos filmes de CA como nos de CAP, o primeiro entre 5 e 12° e o segundo en tre 13 e 25°, como os picos são largos pode-se concluir que poucos planos participam do fenômeno de difração, indicativo de baixa cristalinidade. O tipo de solvente utilizado modificou os domínios cristalinos dos ésteres, isto porque o primeiro pico é deslocado para ângulos

menores nos filmes de TCE, comparado ao filme de HFP. Este deslocamento pode ser atribuído ao aumento de distância interplanar para os filmes de TCE, devido à maior participação da fase amorfa entre lamelas dos domínios cristalinos. Embora tenha sido observado deslocamento dos picos de difração a fração mássica cristalina dos ésteres não foi modificada da mesma maneira como nos filmes de PHB, como pode ser comparado através dos valores de cristalinidade mostrados na Tabela 7.

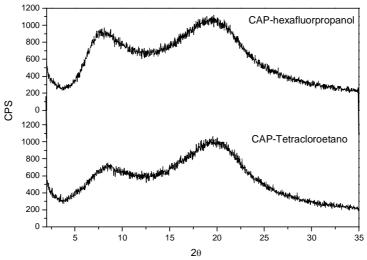


Figura 28 – Difratograma de raios-X obtidos dos filmes de CAP preparados com os diferentes solventes.

Tabela 7 – Relação da área total sobre o difratograma, somatório da área dos picos e porcentagem de cristalinidade para os filmes dos ésteres de celulose

Amostra	Integral sobre of difratograma $(5^{\circ} \le 2\theta \le 35^{\circ})$	Somatório da área dos picos	Cristalinidade (%)
	1,1,2,2-te	tracloroetano	
CA	16799,6	2832,3	16,9
CAP	16263,6	2616,8	16,1
	1,1,1,3,3,3-hex	rafluor-2-propanol	
CA	18615,0	2888,6	15,5
CAP	18077,7	2905,7	16,1

A caracterização das transições térmicas e do comportamento viscoelásticos foi feita através da análise dinâmico-mecânica. Nas Figuras 29 e 30 são mostrados os módulos de armazenamento e de perda e a curva de tangente de delta dos filmes de acetato de celulose e acetato propionato de celulose, respectivamente. Observase que tanto o CA quanto o CAP possuem módulo de armazenamento elevado, este comportamento pode ser atribuído à elevada T_g característica a estes polímeros. A

literatura reporta que materiais poliméricos com módulo de armazenamento de magnitude maior que 10⁹ Pa são considerados rígidos, ou seja, têm pouca flexibilidade (Turi, 1997; Menard, 1999).

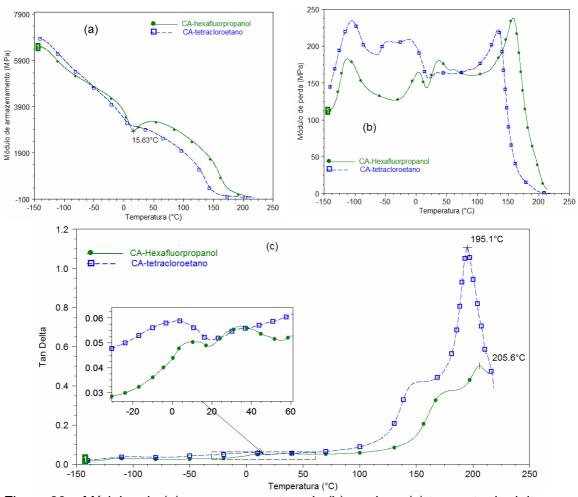


Figura 29 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes de CA obtidos com os solventes TCE e HFP.

O comportamento dinâmico-mecânico dos filmes dos ésteres celulósicos (CEs) mostra diferenças significativas dependente da natureza do solvente. A princípio nota-se nos filmes dos CEs preparados com HFP a ocorrência do fenômeno de cristalização a fio, observado pelo aumento de intensidade tanto no módulo de perda como no módulo de armazenamento (Turi, 1997; Menard, 1999) próximo a 15°C. O módulo de armazenamento aumenta como consequência do aumento da cristalinidade.

A análise de DMA é útil para o estudo das relaxações moleculares de polímeros, particularmente para a detecção da relaxação associada à transição do estado vítreo para o borrachoso, a temperatura em que esta relaxação ocorre é

denominada de transição vítrea (T_g). Em uma análise típica de DMA na T_g é observada uma queda no módulo de armazenamento e um máximo no módulo de perda e tangente de delta. Adicionalmente à detecção da mobilidade de grandes segmentos de cadeia é possível obter informações a respeito de transições secundárias que ocorrem abaixo da T_g , no estado vítreo do polímero, que são associados à mobilidade de seguimentos restritos das macromoléculas (Buchanan *et al.*, 1993). Normalmente as transições observadas como picos tanto no módulo de perda como na curva de tangente de delta são classificadas através de letras gregas. A T_g é denominada de transição alfa α , as demais transições que ocorrem abaixo desta temperatura são classificadas como β , γ , δ em ordem decrescente de temperatura (Menard, 1999).

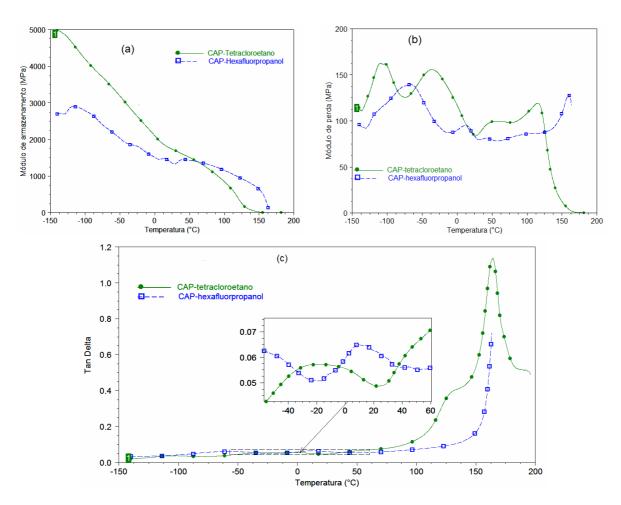


Figura 30 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes de CAP obtidos com os solventes TCE e HFP.

Em relação às transições térmicas secundárias, observadas em análises de DMA, para os ésteres de celulose nota-se a presença de uma transição β entre

-40 e -35℃, uma transição * β localizada acima da temperatura ambiente que normalmente aparece como um ombro associado à transição alfa. Entre -110 e -90 ℃ é observada uma transição gama. A transição beta segundo reportado na literatura envolve o movimento rotacional dos substituintes laterais da macromolécula no estado vítreo. A transição *β é associada à presença de água absorvida pelo éster celulósico durante o período de armazenamento. A transição γ pode ser atribuída à mobilidade das moléculas de água associadas ao polímero por interações polares (Buchanan *et al.*, 1993).

De acordo com o trabalho de Buchanan *et al.* (1993), no espectro de DMA do CAP a tangente de delta mostra um pico largo associada à queda no módulo de armazenamento que é atribuída à transição vítrea do CAP. Observa-se também um ombro largo que aparece entre 50 e 125°C que segund o os autores seria relacionado à transição *β. A transição beta aparece na curva de tangente de delta como um pico largo e de fraca intensidade próximo a -25°C. Adicionalmente a este pico o módulo de armazenamento mostra uma queda gradual entre -75°C até 30°C e um pico largo no módulo de perda. Esta transição é fraca e se refere à mobilidade de grupos locais na cadeia principal de derivados celulósicos.

Nas análises de DMA dos ésteres de celulose estudados as transições α , β e γ são deslocadas em não apenas em função do substituinte éster como também da natureza do solvente utilizado na preparação do filme. Este comportamento indica de forma mais nítida a influência da natureza do solvente nas características dos filmes obtidos, concordando com o observado nas análises de DRX e DSC.

No filme de CA preparado com HFP observa-se em comparação ao filme obtido com TCE que as transições alfa e *beta são deslocadas para temperaturas maiores com perda de intensidade na transição alfa, este comportamento pode ter sido provocado pelo processo de cristalização a fio observado neste filme.

Para o CAP preparado com HFP as relaxações são deslocadas para temperaturas maiores, este comportamento foi observado também para o filme de CA preparado com este solvente. Isso pode ser um indicativo de que o HFP favoreça a formação de interações entre as macromoléculas do polímero em que a mobilidade de pequenos seguimentos seja limitada ou mesmo impedida.

4.1.2 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes preparados a partir das soluções dos polímeros individuais usando os solventes TCE e HFP mostraram que a natureza do solvente influenciou nas características térmicas e dinâmico-mecânicas dos mesmos. O uso do HFP na preparação dos filmes de PHB favoreceu a cristalinidade deste e a existência de imperfeições tornando-o mais frágil e quebradiço comparado ao filme obtido com TCE.

Para os ésteres celulósicos não foram observadas mudanças significativas em relação à cristalinidade dos filmes que pudesse ser associada à natureza do solvente. Entretanto o comportamento dinâmico-mecânico dos filmes destes ésteres é influenciado pela natureza do solvente. Nos filmes preparados com HFP foi observado através análises de DMA a ocorrência do processo de cristalização a frio, que ocorreu próximo à temperatura ambiente. Além do que este solvente deslocou para maiores temperaturas as transições térmicas dos filmes.

4.2 – AVALIAÇÃO DA MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE ENTRE AS FASES DO SISTEMA CE $_{\rm S}$ /PHB

Na preparação do filme de PHB e dos ésteres celulósicos foi observado que a natureza do solvente utilizado promoveu mudanças nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas desses. No caso de misturas poliméricas preparadas a partir da evaporação de solvente além da morfologia a interação entre as fases poderá ser influenciada pela natureza do solvente (Canevarolo, 2007). Embora o HFP tenha favorecido o crescimento dos domínios cristalinos no filme de PHB, na preparação das misturas de CEs/PHB foi utilizado este solvente e o TCE para avaliar não apenas o efeito sobre as propriedades dos filmes formulados mas também o efeito deles sobre a miscibilidade e compatibilidade destes filmes.

4.2.1 - ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é bastante utilizada para o estudo da interação entre as fases de misturas poliméricas, a princípio pelo seu uso estar associado à determinação da temperatura de transição vítrea (Canevarolo, 2007). As análises de DMA podem ser usadas também para determinar as propriedades mecânicas de misturas poliméricas e relacioná-las à composição, estrutura química e morfologia. Assim é possível avaliar características tais como interação entre as fases amorfas, distribuição e tamanho de domínios de fase dispersa em misturas poliméricas, além de permitir avaliar a compatibilidade de misturas imiscíveis.

Na Figura 31 são mostrados os módulos de armazenamento e de perda e a tangente de delta para os filmes das misturas de CAP/PHB preparadas com o 1,1,2,2-tetracloroetano (CAP/PHB-TCE). O módulo de armazenamento das misturas apresenta queda semelhante à observada para o CAP individual até a temperatura próxima a -10°C, onde se observa aumento pronunciad o na queda deste módulo, tal aumento seria atribuído à transição vítrea da fase de PHB na mistura. Acima da temperatura de transição vítrea a queda no módulo de armazenamento é mais acentuada, e aumenta com o incremento do conteúdo de PHB na mistura. Nesta região das curvas, acima de 25°C, elas mostram comportamento intermediário ao filme de CAP e ao PHB individual.

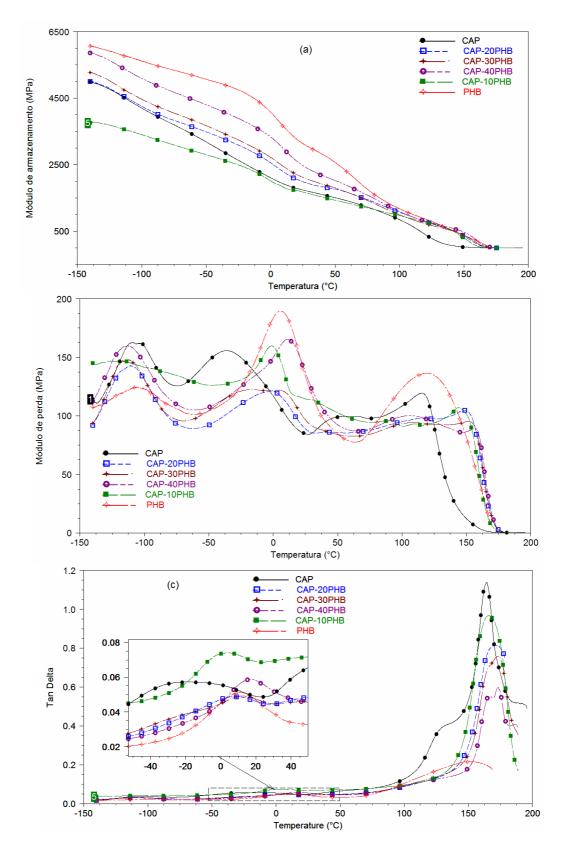


Figura 31 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CAP/PHB obtidos com TCE, com diferentes conteúdos de PHB.

A transição beta associada ao movimento dos substituintes ésteres (Buchanan et~al., 1993) é deslocada para temperatura maior nas misturas e ocorre próximo à T_g da fase de PHB. Este deslocamento poderia ser indicativo de interação entre os grupos laterais das macromoléculas de CAP e PHB. O pico associado à T_g da fase de PHB é mais bem definido na mistura CA/10%PHB, com o incremento de PHB na mistura observa-se que esse se torna mais largo com perda de definição. Em relação às transições γ e * β associadas à presença de água absorvida pelo CAP (Buchanan et~al., 1993) nota-se que a transição γ não é observada na mistura de CA/10%PHB e que a transição * β , um ombro na curva de tangente de delta, quase não é observada. Estas observações reforçariam a hipótese de interação, mencionada anteriormente, visto que os grupos ésteres não possuem as interações com grupos de água absorvida.

Na Figura 32 são mostrados os módulos de armazenamento e de perda e a tangente de delta para os filmes das misturas CAP/PHB preparados com 1,1,1,3,3,3,-hexafluor-2-propanol (CAP/PHB-HFP). Nestes filmes é possível observar que o módulo de armazenamento cai de forma semelhante à observada para as misturas de CAP/PHB-TCE. A queda no módulo de armazenamento é bem acentuada para a mistura CAP/10%PHB e menos pronunciada nas demais misturas com o incremento de PHB. Não se observa para as misturas de CAP/PHB-HFP o processo de cristalização a frio como é visto no filme de CAP-HFP individual. Este comportamento poderia ser atribuído à presença de PHB impedindo o processo de cristalização do CAP.

Através das análises de DMA nota-se que o comportamento entre as fases para as misturas de CAP/PHB-HFP é diferente do observado para as misturas de CAP/PHB-TCE. O módulo de armazenamento das misturas preparadas com HFP é inferior ao apresentado pelo CAP individual indicando que a presença da fase de PHB promove maior mobilidade das macromoléculas de CAP, ou seja, redução da rigidez desta fase nas misturas. Os picos de módulo de perda e tangente de delta entre -50 e 30°C, que podem ser associados à transi ção vítrea da fase de PHB na mistura, são mais bem definidos nas misturas de CAP/PHB-HFP em comparação às mesmas obtidas com TCE. Nota-se que estes picos são deslocados para temperaturas diferente da observada para os polímeros individuais e são mais intensos nas misturas. Este comportamento reforçaria a hipótese de interação entre as fases da mistura de CAP/PHB.

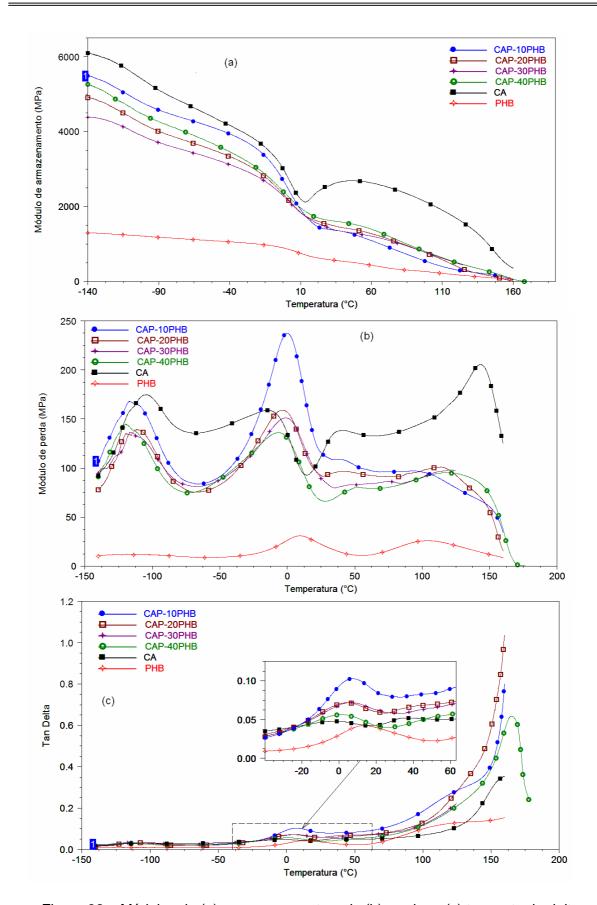


Figura 32 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas CAP/PHB-TCE, com diferentes conteúdos de PHB.

A análise de DMA para os filmes das misturas de CA/PHB preparados com HFP (CA/PHB-HFP) é mostrada na Figura 33. Diferente do observado para os filmes das misturas de CAP/PHB, preparados com o mesmo solvente, o processo de cristalização a frio observado no filme de CA-HFP não é impedido nas misturas pela presença de PHB. Embora este processo nas misturas seja menos pronunciado e diminua com o incremento de PHB, ele ainda é observado.

Nota-se que as mudanças no comportamento das curvas de DMA associadas à T_g da fase de PHB são suavemente deslocadas para temperaturas maiores na mistura de CA/10%PHB. Para as demais misturas observa-se um aumento do pico de tangente de delta associado, contudo não se nota deslocamentos nas temperaturas das transições térmicas com o incremento do conteúdo de PHB nas demais misturas. Com exceção da mistura de CA/10%PHB o módulo de armazenamento apresenta perfil semelhante ao observado para o PHB, e sua intensidade diminui com o incremento de PHB na mistura. Estas observações podem ser associadas ao fato de a presença de PHB promover mudanças no comportamento rígido da fase de acetato de celulose.

Na Figura 34 são mostradas as análises de DMA para os filmes das misturas CA/PHB preparados com TCE (CA/PHB-TCE). Os filmes destas misturas possuem módulo de armazenamento inferior ao dos polímeros individuais, como pode ser observado na Figura 34 (a), o que permite concluir que o comportamento rígido das macromoléculas de CA é modificado pela presença de PHB nas misturas.

A queda no módulo de armazenamento das misturas CA/PHB-TCE é semelhante à observada para o filme de CA individual. Acima de 25°C esta queda é mais pronunciada, provavelmente devido à ocorrência da transição vítrea da fase de PHB nas misturas permitir maior mobilidade das fases rígidas de CA. Acima de 120°C percebe-se que o módulo de armazenamento cai rapidamente para valores próximos a 50 MPa, acima desta temperatura há a ocorrência de três transições térmicas que se sobrepõem. Primeiro ocorre a transição *β do CA que surge como um ombro na curva de tangente de delta, e que normalmente é associada à água absorvida por este polímero, esta transição é modificada com o incremento de PHB na mistura. Segundo ocorre a fusão da fase de PHB acima de 160°C. A terceira seria a transição vítrea da fase de CA nas misturas, que ocorre acima de 180°C.

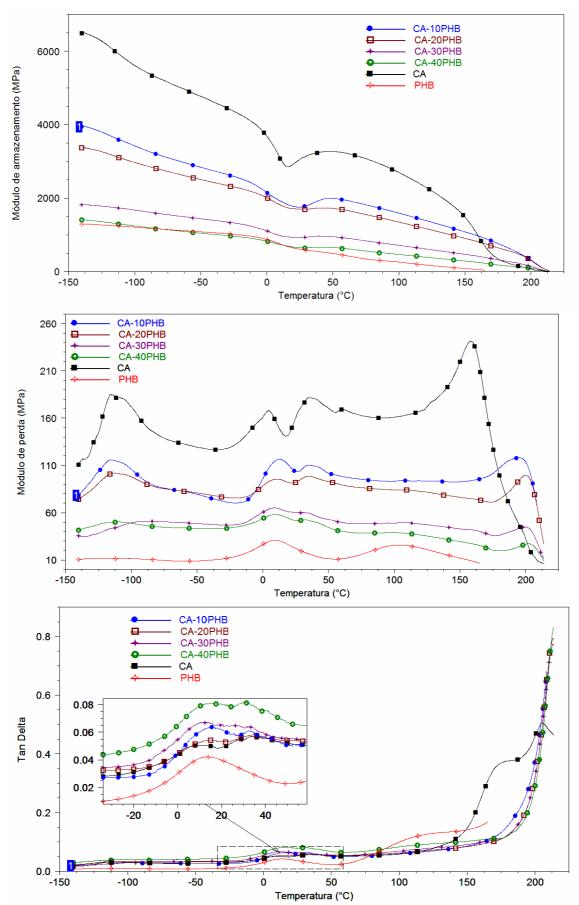


Figura 33 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CA/PHB-HFP .

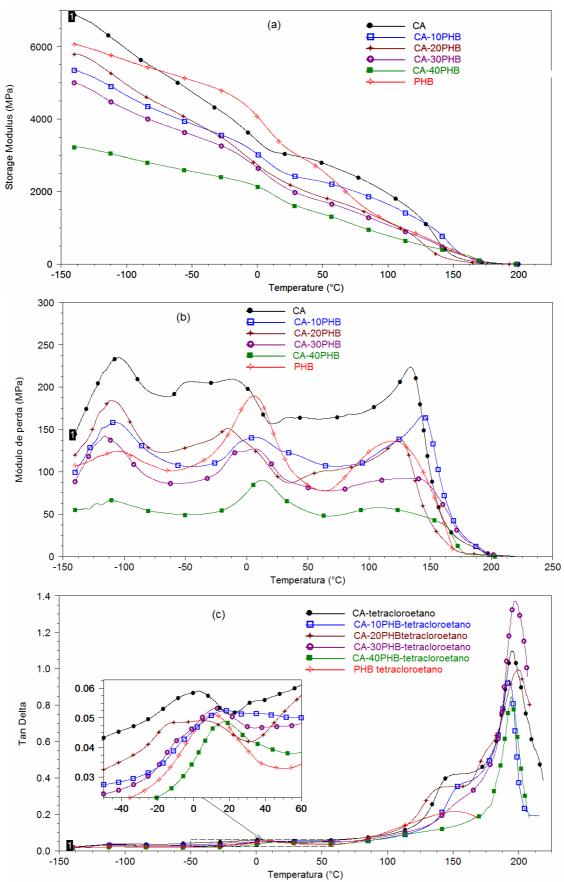


Figura 34 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CA/PHB-TCE.

Acima de 170℃ não há sentido em tratar o sistema c omo uma mistura sólida, pois o PHB estando no estado fundido atuaria como um plastificante de alta massa molar na mistura CA/PHB (Canevarolo, 2007).

Diferente do que se observou nas misturas preparadas com HFP a mobilidade dos seguimentos de cadeia não são restringidos pela presença de PHB nas misturas preparadas com TCE. Embora não tenha sido observado que o comportamento dos módulos de armazenamento e de perda e da curva de tangente de delta não seja característico a uma mistura miscível, é possível observar que há interação entre as fases da mistura de CA/PHB e que essa é favorecida com o uso do TCE como solvente na preparação dos filmes.

A Tabela 8 relaciona os valores de módulo de armazenamento e as temperaturas associadas às transições térmicas para as misturas entre os ésteres celulósicos e o PHB. É possível observar que há uma queda do módulo de armazenamento das misturas com a adição de PHB, o que indicaria melhora na flexibilidade da fase de CA nas misturas pela adição deste polímero comparado aos componentes individuais.

O comportamento dinâmico-mecânico entre misturas poliméricas em que os componentes são semicristalinos torna-se uma tarefa complexa para ser avaliada. Pois além da interação entre as fases existe a presença de domínios cristalinos que atuam como pontos de ancoragem para a mobilidade dos seguimentos das cadeias (Fried, 2007). Para avaliar o comportamento dinâmico-mecânico de uma mistura miscível entre ésteres celulósicos e PHB foram preparados filmes de misturas entre CP e PHB a partir de soluções de TCE com conteúdo em massa de PHB de até 40%. Segundo reportado na literatura esta mistura apresenta miscibilidade entre as fases (Maekawa *et al.*, 1999). As curvas de módulos de armazenamento e de perda e tangente de delta são apresentadas para as misturas CP/PHB-TCE na Figura 35.

Tabela 8 – Valores de módulo de armazenamento a diferentes temperaturas e temperatura de pico das curvas de tangente de delta e módulo de perda para as misturas estudadas

Mistura	Módu	lo de ari (M	mazena Pa)	mento	Tangente de delta (℃)			Módulo de perda (℃)			
			<u> </u>		exafluo						
	-50℃	30℃	100℃	180℃	Т	emperat	uras de p	ico das tr	ansições	térmicas	3
CA/10PHB	2847,0	1791,0	1586,0	665,0	_	15,6	-	-116,0	13,1	34,2	194,7
CA/20PHB	2507,0	1700,0	1342,0	587,0	13,8	34,5	-	-114,0	11,4	34,7	200,3
CA/30PHB	1442,0	939,6,0	731,0	290,6	12,35	32,7	-	-89,3	9,2	32,9	199,8
CA/40PHB	1048,0	647,0	465,0	158,1	15,7	30,7	-	110,8	9,6	31,9	202,4
CAP/10PHB	4097,0	1392,0	518,0	0,6	-110,9	7,4	167,3	-116,0	-0,1	_	_
CAP20/PHB	3486,0	1523,0	735,0	0,7	-109,1	4,5	164,6	-111,2	-3,5	113,5	_
CAP/30PHB	3255,0	1419,0	744,5	-	-118,8	6,2	-	-115,3	-1,1	_	_
CAP/40PHB	3645,0	1632,0	782,4	0,5	-119,0	1,5	164,9	-120,2	-6,2	_	_
PHB	1083,0	580,9	257,3	0,6	13,4	_	_	-112,8	4,5	37,4	158,1
CA	4780,0	3158,0	2686,0	251,7	9,6	34,0	205,6	-118,9	9,4	_	104,2
CAP	2041,0	1335,0	1159,0	-	-59,7	10,5	-	-65,9	12,2	41,9	160,2
	ı		1	I,1,2,2-	tetraclo	roetan	0				
CA/10PHB	3868,0	2405,0	1648,0	37,0	-104,0	18,3	192,0	-106,0	-	6,8	144,1
CA/20PHB	3950,0	2114,0	1149,0	5,9	-106,7	4,9	200,4	-111,4	-15,6	-	125,2
CA/30PHB	3568,0	1963,0	1076,0	32,0	-115,2	13,6	196	-115,7	_	6,8	135,8
CA/40PHB	2555,0	1599,0	781,2	5,7	-109,8	16,9	193,8	-110,8	_	_	108,3
CAP/10PHB	2789,0	1627,0	972,0	1,1	_	-1,5	167,0	_	-1,2	143,3	_
CAP/20PHB	3477,0	1919,0	1072,0	1,5	-107,5	8,7	171,7	-109,9	-1,3	148,3	_
CAP/30PHB	3675,0	2044,0	987,4	0,7	-109,3	12,4	172,8	-112,2	_	108,7	_
CAP/40PHB	4303,0	2348,0	1093,0	0,7	-109,8	16,9	170,5	-113,1	11,3	106,6	_
CP/10PHB	3722,0	1866,0	531,0	_	10,6	128,0	_	4,2	101,8	_	_
CP/20PHB	4836,0	1845,0	179,0	_	15,8	118,0	_	7,7	_	_	_
CP/40PHB	3489,0	1601,0	357,0	_	13,8	127,5	_	8,6	95,0	_	_
PHB	5072,0	4053,0	2558,0	45,2	-100,8	11,4	151,1	-107,0	5,8	119,1	_
CA	4751,0	2973,0	1942,0	24,4	-101,3	2,6	194,0	-104,3	-44,9	13,4	133,7
CP	4412,0	2612,0	1286,0	_	_	_	133,9	-13,1	101,6	_	_
CAP	3188,0	1691,0	848,8	0,6	-101,2	-1,9	163,6	-108,0	-36,5	115,5	_

Através do módulo de armazenamento mostrado na Figura 35 (a) e dos valores apresentados na Tabela 8 é possível observar que o comportamento rígido do CP é modificado pela presença do PHB nas misturas. A queda no módulo de armazenamento acima de -20℃ é mais pronunciada o que seria um indicativo da redução da cristalinidade da fase de PHB presente nas misturas.

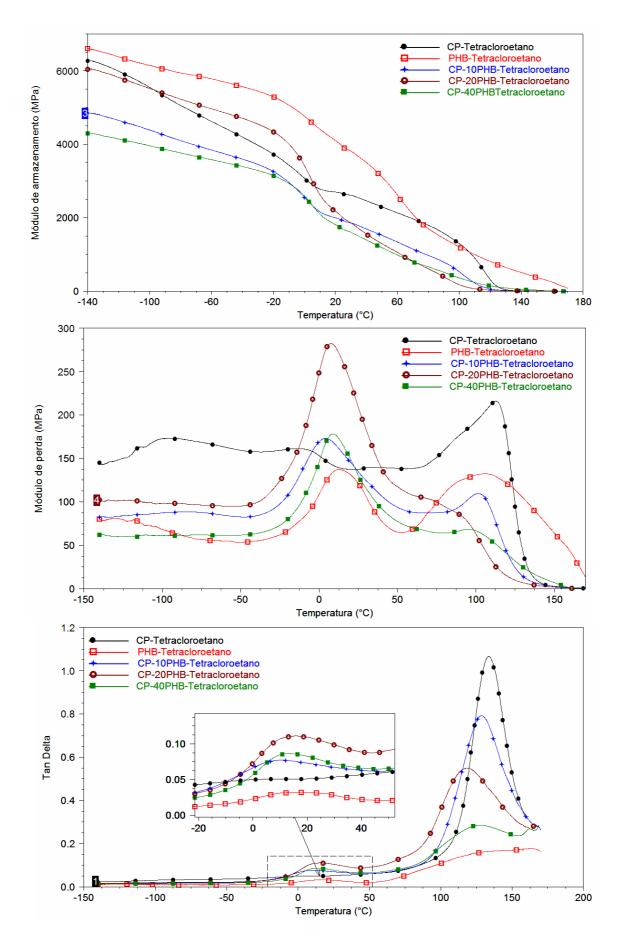


Figura 35 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CP/PHB-TCE.

A mudança no comportamento cristalino destas misturas foi avaliada por Maekawa *et al.* (1999). Os picos associados à transição vítrea do PHB nas misturas possuem maior intensidade e são mais bem definidos. Já o pico associado à transição vítrea da fase de CP apresenta uma queda na intensidade e é levemente deslocado para temperaturas menores. Estes resultados são coerentes com os encontrados por Maekawa *et al.* (1999), visto que um decréscimo da cristalinidade da fase de PHB aumentaria a intensidade dos picos de T_g desta fase e deslocaria os mesmos para menores temperaturas, pois menos pontos de ancoragem estariam presentes. Comportamento semelhante à fase de PHB para as misturas com CA e CAP, contudo não foi observado comportamento semelhante para a T_g destes ésteres, provavelmente devido à fase de PHB esta fundindo nesta temperatura, e assim atuar como plastificante.

Nota-se a existência de interação entre as fases das misturas de CEs/PHB através do comportamento das curvas de DMA. Entretanto esta interação não é possui a mesma intensidade para as misturas entre PHB e os ésteres CA e CAP como as observada para as misturas com CP. Vale ressaltar que a grande parte dos resultados reportados na literatura em relação às misturas de ésteres celulósicos e PHA_{scl} foram obtidos para misturas preparadas a partir do estado fundido por extrusão. Nesta técnica a interação entre as fases da mistura é forçada devido ao cisalhamento na câmera de mistura e o fato de os polímeros estarem fundidos. No caso de misturas preparadas através da técnica de evaporação de solvente o tempo e temperatura de evaporação do solvente pode favorecer a coalescência da fase dispersa, principalmente quando as misturas são termodinamicamente imiscíveis.

4.2.2 – ESTUDO DAS TRANSIÇÕES TÉRMICAS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As Figuras 36 (a) e 37 (a) mostram as curvas de DSC para o primeiro aquecimento dos filmes das misturas de CAP/PHB obtidos a partir das soluções de TCE e HFP, respectivamente. No primeiro aquecimento observa-se o surgimento de um pico endotérmico largo próximo a 100°C, independ ente da natureza do solvente utilizado, que é característico aos ésteres de celulose devido à presença de água absorvida. A transição vítrea associada ao PHB nas misturas não foi observada,

assim como a associada ao CAP, essa porque ocorre próxima à temperatura de fusão cristalina (T_m) do PHB.

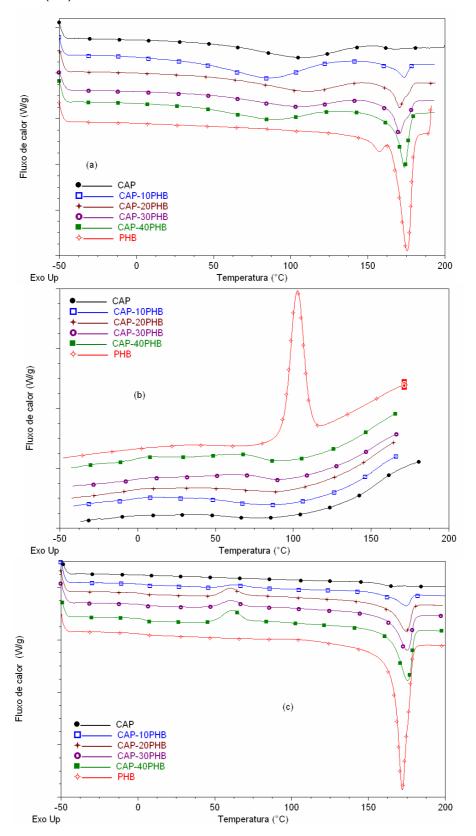


Figura 36 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CAP/PHB-TCE. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

Um pico endotérmico foi observado nas misturas entre 160 e 180 ℃, que é associado à temperatura de fusão cristalina (T_m) da fase de PHB. O pico endotérmico de fusão das misturas de CAP/PHB é largo e é evidente a sobreposição de picos endotérmicos, tal comportamento é característico a uma fase cristalina com imperfeições e diferentes tamanhos de lamelas. Os valores de entalpia de fusão no primeiro aquecimento das misturas CAP/PHB estão relacionados na Tabela 9, bem como para as demais transições térmicas desta mistura. A T_m da fase de PHB nas misturas é suavemente deslocada para temperaturas menores em função da composição. Para as misturas de CAP/PHB-HFP o pico endotérmico associado à T_m da fase de PHB apresentou baixo valor de entalpia envolvida no processo de fusão cristalina, em particular para as misturas com conteúdos de 10 e 20% em massa de PHB. Este comportamento poderia ser associado à redução da cristalinidade do PHB nas misturas, que pode ter ocorrido através de interação entre as fases amorfas de CAP e PHB e favorecida pela natureza do solvente utilizado.

Nas Figuras 36 (b) e 37 (b) são mostradas as curvas de resfriamento para os filmes das misturas de CAP/PHB obtidos com TCE e HFP, respectivamente. Nenhum evento térmico é observado durante o resfriamento dessas misturas. No segundo aquecimento destas misturas, mostrado nas Figuras 36 (c) e 37 (c), observa-se que a Tg associada à fase de PHB está bem definida como uma mudança de linha base e não sofre deslocamentos significativos em função da composição. Um pico exotérmico largo e de baixa intensidade é observado durante o segundo aquecimento das misturas de CAP/PHB-TCE, este é relacionado à cristalização da fase de PHB. Neste segundo aquecimento não se considera nenhuma influência sobre as transições térmicas da mistura em função da natureza do solvente. Já para as misturas de CAP/PHB-HFP durante o segundo aquecimento os picos exotérmicos, associados à cristalização da fase de PHB possuem baixa resolução e, portanto baixa entalpia de cristalização, tal comportamento pode ser associado à dificuldade de cristalização da fase de PHB nestas misturas.

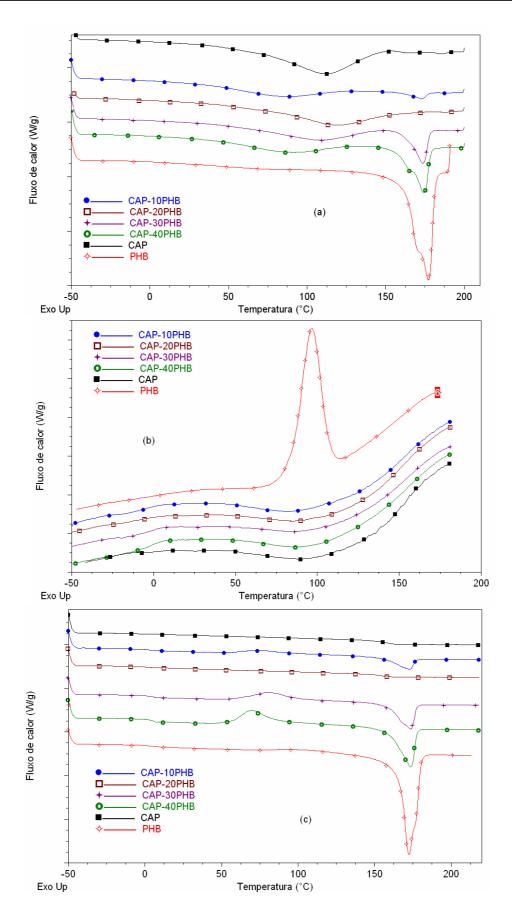


Figura 37 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CAP/PHB-HFP. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

Observa-se que as misturas de CAP/10PHB e CAP/20PHB obtidas a partir das soluções com HFP mostraram mudanças significativas nas transições térmicas associadas à fase de PHB. Estas misturas apresentaram menor cristalinidade, associada à fase de PHB, tal comportamento não foi observado para as mesmas misturas preparadas com TCE. A esta observação pode-se concluir que a natureza do solvente tenha favorecido o aparecimento de interações especificas entre as fases impedindo o processo de cristalização do PHB.

Tabela 9 - Transições térmicas das misturas CAP/PHB obtidas a partir dos diferentes solventes

Mistura	1°Aq	uecime	nto		2°Aquecimento						
	ΔH_{f} (J/g)	Cris (%)*	<i>T_m</i> (℃)	<i>T_{g1}</i> (℃)	<i>T_{g2}</i> (℃)	ΔH_{C} (J/g)	<i>T</i> _C (℃)	$\Delta H_{\rm f}$ (J/g)	Cris (%)*	T_m (°C)	
Hexafluorpropanol											
CAP/10PHB	3,2	2,2	172,7	3,4	132,7	4,3	75,0	6,9	2,9	172,5	
CAP/20PHB	_	_	_	2,5	151,7	_	_	_	_	_	
CAP/30PHB	18,7	12,8	173,6	5,5	_	14,2	81,5	21,6	9,7	173,5	
CAP/40PHB	32,3	22,2	174,2	5,3	_	19,7	70,0	31,3	13,5	173,6	
			7	Tetracl	oroetan	0					
CAP/10PHB	10,5	7,2	173,0	4,4	_	2,6	63,5	9,1	6,2	174,0	
CAP/20PHB	17,07	11,7	170,1	4,5	_	5,7	59,9	19,1	13,1	174,4	
CAP/30PHB	24,9	17,1	170,8	4,3	_	4,9	60,2	24,9	17,1	175,1	
CAP/40PHB	36,6	25,1	173,0	5,1	_	9,1	61,0	30,6	21,0	175,5	

^{*}Calculada pela Equação 14, usando para o PHB $\Delta H_{f100\%}$ =146 J/g (Saad e Seliger, 2004).

As Figuras 38 e 39 mostram as curvas de DSC de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, para as misturas de acetato de celulose e PHB obtidas a partir das soluções de TCE e HFP, respectivamente.

Independente do solvente utilizado na preparação das misturas é possível observar através das curvas de DSC mostradas nas Figuras 38 (a) e 39 (a), o surgimento do pico endotérmico largo próximo de 100℃ característico de água absorvida pelo acetato de celulose. O pico endotérmico relativo à fusão cristalina da fase de PHB nas misturas preparadas a partir de soluções de TCE é levemente deslocado para temperaturas menores que a observada para o PHB individual. Os valores das T_ms das misturas de CA/PHB são relacionados na Tabela 10.

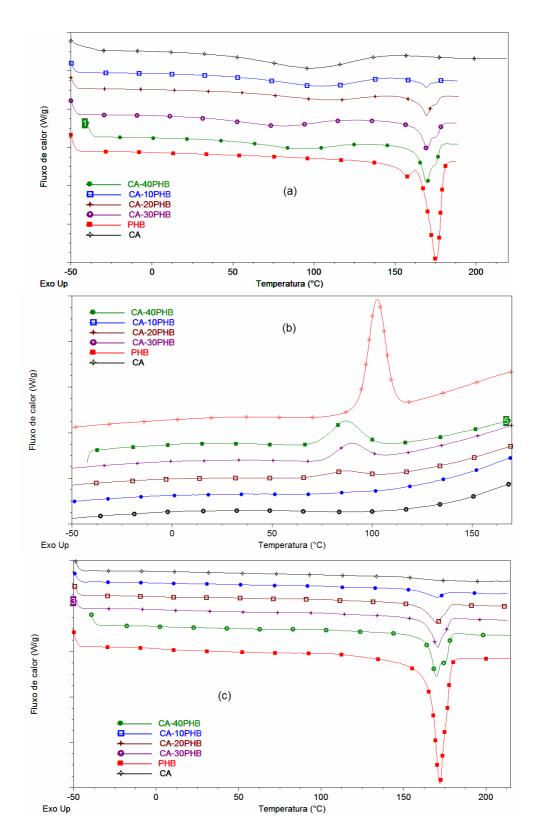


Figura 38 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CA/PHB-TCE. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

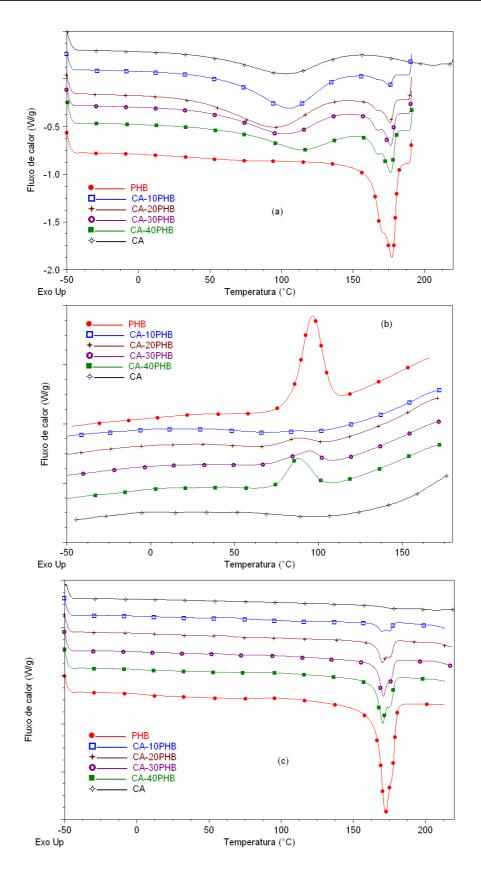


Figura 39 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CA/PHB-HFP. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

Diferente do observado para as misturas de CAP/PHB, as formuladas entre acetato de celulose e poli(3-hidroxibutirato) mostraram um discreto pico exotérmico durante o resfriamento, como pode visto nas Figuras 38 (b) e 39 (b). A entalpia de cristalização referente a esses picos decresce com a redução de PHB na mistura, esta transição térmica pode ser atribuída à cristalização da fase PHB na mistura.

Nas curvas de segundo aquecimento mostradas nas Figuras 38 (c) e 39 (c) para as misturas preparadas com TCE e HFP, respectivamente, não se observa pico exotérmico de cristalização como visto para as misturas de CAP/PHB, além de a transição vítrea da fase de PHB não estar bem definida para estas misturas. Tal comportamento em relação à T_g poderia ser devido atribuído à existência de interações entre as fases amorfas rígidas de CA com as de PHB (Ikejima e Inoue, 2000).

Tabela 10 – Transições térmicas das misturas CA/PHB obtidas a partir dos diferentes solventes

Mistura	1°Aquecimento				2°Aquecimento					
	$\Delta H_{\rm f}$ (J/g)	Cris (%)*	\mathcal{T}_m	T_{g1} (°C)	<i>T_{g2}</i> (℃)	ΔH_{C} (J/g)	<i>T_C</i> (℃)	ΔH_{f} (J/g)	Cris (%)*	T_m (°C)
				HI	FP					
CA/10PHB	5,7	3,9	175,5	4,4	_	1,1	65,3	5,9	4,0	169,9
CA/20PHB	14,23	9,7	175,9	5,3	_	0,3	63,0	13,4	9,2	170,4
CA/30PHB	21,5	14,7	176,3	3,0	_	0,3	59,0	20,8	14,2	170,8
CA/40PHB	29,7	20,3	170,4	3,1	_	-	_	26,7	18,3	176,4
	TCE									
CA10/PHB	5,7	3,9	169,0	-11,0	_	_	_	5,9	4,0	170,0
CA20/PHB	15,2	10,4	169,6	-7,0	_	5,5	85,9	16,7	11,4	170,1
CA/30PHB	24,9	17,1	170,0	4,0	_	13,2	89,2	24,5	16,8	170,7
CA/40PHB	32,4	22,2	169,6	2,6	_	21,2	87,0	32,2	22,0	169,9

^{*}Calculada pela Equação 14, usando para o PHB $\Delta H_{f100\%}$ =146 J/g (Saad e Seliger, 2004).

Segundo Saad e Selinger (2004), normalmente, o grau de perfeição dos cristais e a espessura das lamelas controlam a energia e a temperatura associada à fusão da fase cristalina. Para as misturas formuladas entre CA e PHB pode-se concluir através do pico de entalpia de fusão das misturas, que tanto no primeiro aquecimento como no segundo aquecimento, os domínios cristalinos da fase de PHB possuem imperfeições e lamelas com diferentes espessuras. Chega-se a esta conclusão devido ao fato de os picos endotérmicos estarem sobrepostos tanto no primeiro aquecimento como no segundo aquecimento. Este comportamento pode ser resultante das interações entre as fases, o que daria suporte a hipótese desta

interação impedir o processo de surgimento e crescimento de núcleos cristalinos da fase de PHB.

El-Shafee *et al.* (2001) estudando misturas entre PHB e acetato butirato de celulose (CAB), e observaram a presença de CAB entre as lamelas da fase cristalina de PHB. Devido à presença de CAB houve redução na cristalinidade da fase de PHB nas misturas. Scandola *et al.* (1992), também observaram este comportamento para misturas de CAP/PHB e CAB/PHB.

Para avaliar a existência de interação entre as frações amorfas das fases das misturas CA/PHB e CAP/PHB a Tabela 11 relaciona a entalpia de fusão associada à fase de PHB obtida por DSC e a cristalinidade calculada de acordo com a Equação 14. Levando em conta que o PHB fosse mantido nas mesmas condições da mistura, porém na ausência de éster celulósico, portanto a entalpia de fusão da mistura seria a mesma para um filme com 100% de PHB, foi calculada a entalpia de fusão e a cristalinidade para este filme imaginário. Os resultados deste cálculo estão relacionados na Tabela 11. Comparando os cálculos feitos com o valor obtido para o PHB individual pode-se concluir a existência discreta de interação entre as fases, que é influenciada pela natureza do solvente e pela composição entre as fases.

Tabela 11 – Cálculo da entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade baseado nos dados das misturas

	1%quecimento				2%quecimento			
-	DSC		Calc	Calculado DS		SC .	Calc	ulado
_	ΔH_f	Cris	ΔH_f	Cris	ΔH_f	Cris	ΔH_f	Cris
	(J/g)	(%)	(J/g)	(%)	(J/g)	(%)	(J/g)	(%)
Hexafluorpropanol								
CA/10PHB	5,7	3,9	57,0	39,0	5,9	4	59,0	40,4
CA/20PHB	14,23	9,7	71,2	48,7	13,4	9,2	67,0	45,9
CA/30PHB	21,5	14,7	71,7	49,1	20,8	14,2	69,3	47,5
CA/40PHB	29,7	20,3	74,3	50,9	26,7	18,3	66,8	45,7
CAP/PHB10	3,2	2,2	32,0	21,9	6,9	2,9	69,0	47,3
CAP/PHB20	_	_	-	-	_	_	_	_
CAP/PHB30	18,7	12,8	62,3	42,7	21,6	9,7	72,0	49,3
CAP/PHB40	32,3	22,2	80,8	55,3	31,3	13,5	78,3	53,6
PHB	85,6	59,6	_	_	88,9	60,9	_	_
			Tetracl	oroetan	0			
CA10/PHB	5,7	3,9	57,0	39,0	5,9	4	59,0	40,4
CA20/PHB	15,2	10,4	76,0	52,1	16,7	11,4	83,5	57,2
CA/30PHB	24,9	17,1	83,0	56,8	24,5	16,8	81,7	55,9
CA/40PHB	32,4	22,2	81,0	55,5	32,2	22	80,5	55,1
CAP/10PHB	10,5	7,2	105,0	71,9	9,1	6,2	91,0	62,3
CAP/20PHB	17,07	11,7	85,4	58,5	19,1	13,1	95,5	65,4
CAP/30PHB	24,9	17,1	83,0	56,8	24,9	17,1	83,0	56,8
CAP/40PHB	36,6	25,1	91,5	62,7	30,6	21	76,5	52,4
PHB	81,6	55,9	_	_	88,7	60,7	_	_

Comparando os resultados obtidos por DSC com os já avaliados por DMA pode-se notar que as misturas entre CAP e PHB apresentam melhor interação entre as fases quando preparadas com HFP. Provavelmente este solvente favorece a formação de interações específicas entre as hidroxilas (OH) do éster celulósico e as carbonilas (C=O) do PHB (Souza, 2006).

4.2.3 – AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DAS MISTURAS CE_S/PHB

A cristalinidade determinada por DSC foi feita de forma indireta comparando a entalpia de fusão associada ao PHB na mistura à entalpia de fusão de um cristal perfeito de PHB com 100% de cristalinidade. A difração de raios-X permitiu avaliar a fração da mistura ordenada e comprovar as observações feitas nas análises de DSC em relação às imperfeições dos domínios cristalinos.

A Figura 40 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes das misturas CA/PHB-TCE, juntamente com os dos filmes dos polímeros individuais. Nota-se a presença dos picos de difração característicos à fase cristalina de PHB, e que há um deslocamento destes picos para ângulos de difração 2θ menores. Normalmente este deslocamento é atribuído ao aumento da distância interplanar. A intensidade dos picos decresce com o aumento da fase de acetato de celulose concordando com os valores de entalpia de fusão observados nas análises de DSC para a fase cristalina de PHB. Por outro lado os picos de difração referentes ao CA não são bem definidos nas misturas.

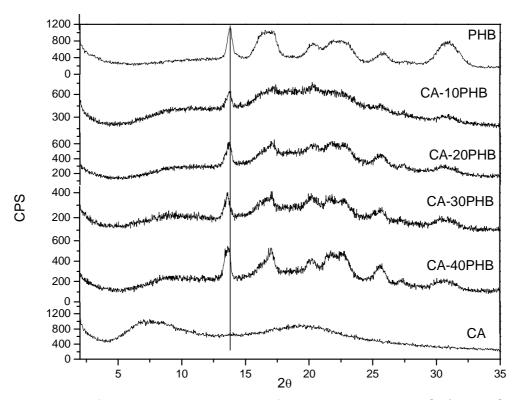


Figura 40 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CA/PHB-TCE.

Na Figura 41 são mostrados os difratogramas dos filmes das misturas CA/PHB-HFP. Os domínios cristalinos formados nestas misturas são diferentes dos desenvolvidos nas misturas obtidas a partir de soluções de TCE. Tal conclusão pode ser feita com base na comparação dos difratogramas de cada mistura, há diferença tanto de intensidade com ângulos de difração. Na Tabela 12 são relacionados os valores de cristalinidade das misturas calculados conforme descrito na metodologia experimental. Nota-se que para as misturas de CA/PHB preparadas com HFP a cristalinidade é levemente menor comparada às misturas preparadas com TCE.

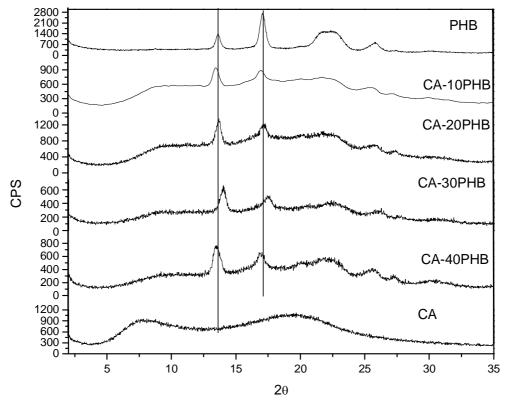


Figura 41 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CA/PHB-HFP.

Tabela 12 – Cristalinidade dos filmes das misturas CA/PHB preparados com os solventes TCE e HFP

Amostra	Área total	Somatório da área dos picos	Cristalinidade (%)			
TCE						
PHB	12749,9	5824,9	45,7			
CA	13884,1	2754,3	19,8			
CA/10PHB	12832,4	1382,7	10,8			
CA/20PHB	10124,9	1584,3	15,6			
CA/30PHB	6339,6	1078,6	17,0			
CA/40PHB	7255,6	1740,7	24,0			
HFP						
PHB	13507,5	11170,1	82,6			
CA	14323,5	2896,1	20,3			
CA/10PHB	14604,1	1323,6	9,1			
CA/20PHB	18861,0	2226,5	11,8			
CA/30PHB	7511,4	1127,2	15,0			
CA/40PHB	9782,2	1886,7	19,3			

Nas Figuras 42 e 43 são apresentados os difratogramas dos filmes das misturas de CAP/PHB obtidos a partir das soluções de TCE e HFP, respectivamente. Para as misturas preparadas com TCE observa-se o surgimento de picos de difração associados à fração cristalina de PHB, que aumentam de intensidade com o

decréscimo do conteúdo de CAP na mistura. Tal comportamento foi observado através das análises de DSC para a fração cristalina da fase de PHB. O que sugere que a presença da fase de CAP nas misturas de CAP/PHB formuladas com TCE possuem pouca influência sobre o surgimento e crescimento de núcleos cristalinos da fase de PHB. Tal conclusão permite afirmar que há pouca interação entre as fases desta mistura quando elas são preparadas com TCE.

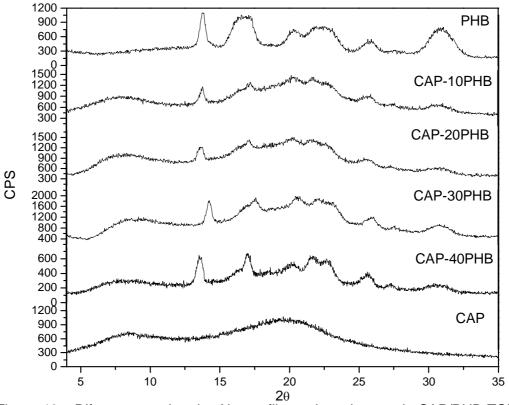


Figura 42 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CAP/PHB-TCE.

Para as misturas preparadas com HFP picos de difração associados à fração cristalina de PHB não são observados nos difratogramas de DRX para as misturas com fração em massa de PHB inferior a 20%. Concordando com os resultados obtidos por DSC, em que a entalpia de fusão associada à fase cristalina de PHB não foi observada para a mistura CAP/20PHB-HFP e relativamente baixa para a mistura CAP/10PHB-HFP. Na Tabela 13 estão relacionadas os valores de cristalinidade das misturas de CAP/PHB determinadas conforme metodologia experimental.

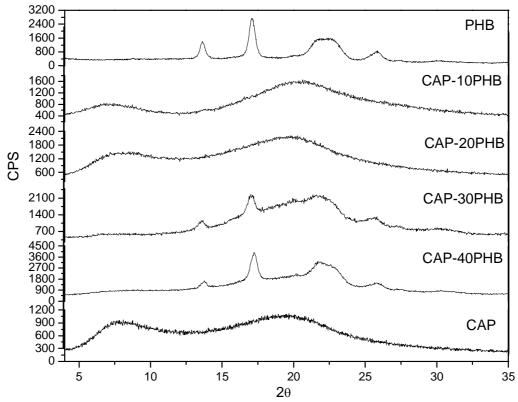


Figura 43 – Difratograma de raios-X para filmes das misturas de CAP/PHB-HFP.

Tabela 13 – Cristalinidade dos filmes das misturas CAP/PHB preparados com os solventes TCE e HFP

Amostra	Área total	Somatório da área dos picos	Cristalinidade (%)				
TCE							
PHB	12749,9	5824,9	45,7				
CAP	12709,8	2539,0	19,9				
CAP-10PHB	24192,8	4041,5	16,7				
CAP-20PHB	25474,8	<i>4</i> 538,0	17,8				
CAP-30PHB	31513,9	4078,6	12,9				
CAP-40PHB	8901,0	2169,2	24,4				
HFP							
PHB	13507,5	11170,1	82,6				
CAP	14144,0	2895,0	20,5				
CAP-10PHB	25060,7	8347,1	33,3				
CAP-20PHB	37294,7	6770,7	18,2				
CAP-30PHB	29562,7	<i>4</i> 783,9	16,2				
CAP-40PHB	36318,5	8078,7	22,2				

Conclui-se a partir dos dados de DRX das misturas de CAP/PHB e CA/PHB que o comportamento cristalino é influenciado tanto pela natureza do solvente e como pelo éster de celulose.

Para os filmes das misturas de CA/PHB obtidos com TCE foi observado aumento da distância interplanar da fase de PHB, embora a cristalinidade destas

misturas tenham sido levemente maior do que a observada para os filmes das misturas preparadas com HFP. Nestas não se observa as mesmas mudanças em relação aos picos de difração vistas nas misturas preparadas com TCE. O que permite concluir que a natureza do solvente promoveu mudanças na estrutura cristalina da fase de PHB, que apresenta maiores imperfeições nas misturas de CA/PHB-TCE.

Para os filmes das misturas de CAP/PHB obtidos com HFP observou-se que o processo de cristalização da fase de PHB nas misturas foi significativamente influenciado pela presença deste solvente. Estas misturas mostraram redução da intensidade dos picos de difração característicos da fase cristalina de PHB e aumento dos picos associados ao CAP. O que permite concluir que a cristalinidade do CAP nestas misturas foi favorecida pela natureza do solvente (HFP), este comportamento não foi observado para as mesmas misturas preparadas a partir das soluções de TCE.

4.2.4 – AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MISTURAS

Nas Figuras 44 (a) e (b) são mostradas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região de fratura criogênica e de superfície, respectivamente, para o filme de acetato de celulose obtido tetracloroetano. Nas Figuras 44 (c) e (d) são mostradas as micrografias de MEV da região de fratura criogênica e de superfície, respectivamente, para o filme de acetato de celulose obtido hexafluorpropanol. Nota-se que o filme formado a partir da solução de TCE apresenta morfologia característica a de um filme denso, enquanto que o filme formado através das soluções de HFP mostrou uma morfologia porosa.

Na Figura 45 são mostradas as micrografias de MEV para os filmes de CAP obtidos com TCE e HFP. Contrário ao observado para o filme de CA os filmes de CAP, independente da natureza do solvente, deu origem a filmes com morfologia densa.

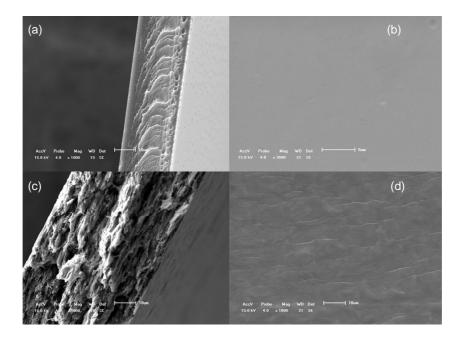


Figura 44 - Micrografias de MEV do acetato de celulose. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme preparado com TCE. Imagem (c) transversal e (d) de superfície para os filmes preparados com HFP.

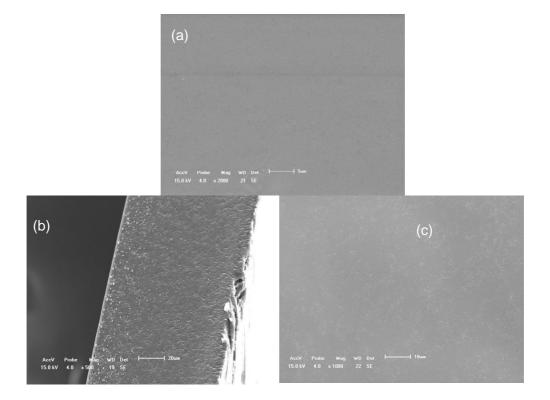


Figura 45 - Micrografias de MEV do CAP. (a) imagem de superfície do filme preparado com TCE. Imagem (b) transversal e (c) de superfície do filme preparado com HFP.

Na Figura 46 são mostradas as micrografias de MEV para os filmes das misturas de CAP com 20 e 40% em massa de PHB obtidos com TCE. As imagens de fratura criogênica destes filmes mostram a existência de uma fase dispersa esférica de PHB na fase contínua (matriz) de CAP. Nota-se através das micrografias que a fase dispersa possui fraca adesão com a fase matriz. Isto é evidenciado não apenas nas imagens de superfície como também nas imagens transversais, atribuído ao fato de algumas esferas de fase dispersa terem sido removidas durante a fratura criogênica.

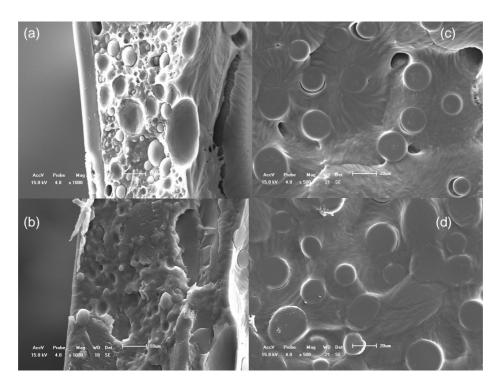


Figura 46 - Micrografias de MEV dos filmes de acetato propionato de celulose com PHB obtidos com tetracloroetano. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme de CAP-20%PHB. Imagem (c) transversal e (d) de superfície o filme de CAP-40%PHB.

Na Figura 47 são mostradas as micrografias de MEV para os filmes das misturas de CAP com 20 e 40% em massa de PHB obtidos com HFP. Não se observa a presença de domínios de fase de PHB na matriz de tamanho semelhante ao observado para estas misturas preparadas com TCE. As imagens de MEV permitem corroborando com os dados obtidos por DMA, DSC e DRX que a mistura de CA/PHB-HFP apresentam maior compatibilidade entre as fases. Como resultado os domínios de fase dispersa são pequenos e melhor adesão interfacial é observada.

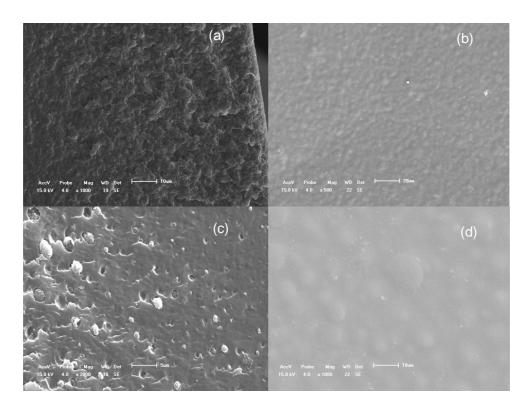


Figura 47 - Micrografias de MEV dos filmes de acetato propionato de celulose com PHB obtidos com hexafluorpropanol. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme de CAP-20%PHB. Imagem (c) transversal e (d) de superfície o filme de CAP-40%PHB.

Não é visível nas micrografias de superfície e de fratura criogênica para a mistura de CAP/20PHB a existência de fase dispersa de PHB como foi observado nas Figuras 46 (a) e (b). Isto reforçaria a hipótese de o HFP favorecer a interação entre as fases e como consequência modifica a compatibilidade entre as mesmas. Para a mistura CAP/40PHB algumas esferas de fase dispersa na matriz de CAP são observadas, entretanto percebe-se que os domínios de fase dispersa possuem tamanhos menores do que os observados no mesmo filme obtido com TCE.

Na Figura 48 são mostradas as micrografias de MEV da fratura criogênica e de superfície para os filmes das misturas de CA com 20, 30 e 40% em massa de PHB obtidos com TCE.

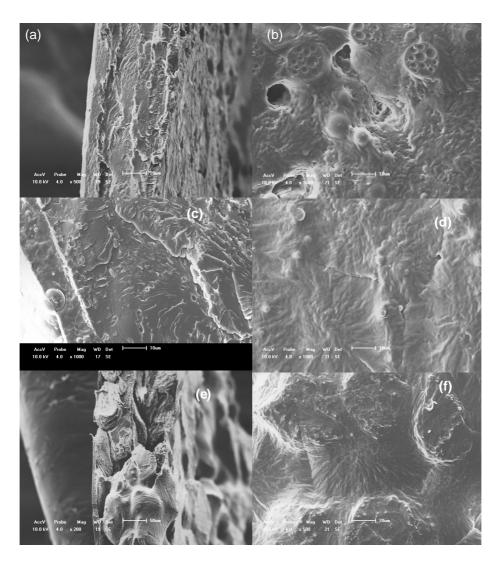


Figura 48 - Micrografias de MEV dos filmes de CA-PHB preparados com TCE. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme CA/20PHB. Imagem (c) transversal e (d) de superfície para o filme CA/30PHB. Imagem (e) transversal e (f) de superfície para o filme CA/40PHB.

Analisando as micrografias da Figura 48 nota-se que as misturas com 20 e 30 % em massa de PHB apresentam a existência de fase dispersa de PHB em forma de esferas na matriz de CA. Para a mistura CA/40PHB observa-se através da micrografia de fratura criogênica a presença de segregação de fase grosseira. Na micrografia de superfície percebe-se a formação de macrodomínos de fase dispersa. Não se observa má adesão entre as fases da mistura de CA/PHB igual à observada nas misturas de CAP/PHB, para os filmes preparados com o mesmo solvente. Embora a adesão seja melhor o tamanho dos domínios de fase dispersa são relativamente grandes.

Na Figura 49 são mostradas as micrografias de MEV da superfície dos filmes das misturas de CA com 10, 20, 30 e 40% em massa de PHB obtidos com HFP.

Analisando essas micrografias é possível observar a forte tensão interfacial presente entre as fases desta mistura. Tal tensão seria responsável pela inexistência de adesão entre a fase matriz e os domínios de fase dispersa.

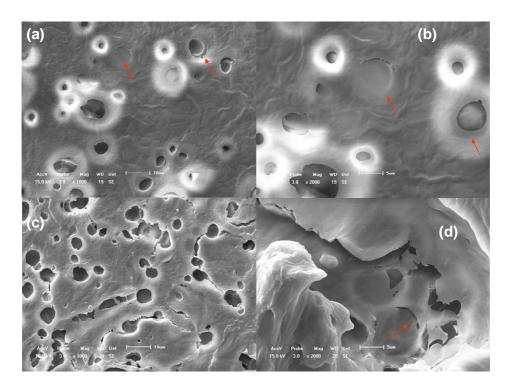


Figura 49 – Micrografias de MEV de superfície dos filmes (a) CA/10%PHB, (b) CA/20%PHB, (c) CA/30%PHB, e (d) CA/40%PHB, obtidos com HFP.

Em relação às misturas entre CA e PHB pode-se concluir que o TCE atua de modo a reduzir a tensão interfacial entre as fases, provavelmente devido ao surgimento de interação entre essas favorecido por este solvente.

4.2.5 – ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DA COMPOSIÇÃO ENTRE AS FASES DAS MISTURAS DE CE_8/PHB

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu avaliar a estabilidade térmica dos componentes da mistura polimérica e a composição mássica de cada fase (Souza, 2006; Canevarolo, 2007). A verificação da composição das fases na mistura foi possível para as misturas CEs/PHB porque o perfil de degradação térmica destes polímeros são distintos como pode ser observado através das Figuras 50 (a) e (b) e

52 (b), através do perfil de degradação térmica do PHB, CA e CAP, respectivamente.

O PHB se degrada termicamente em um único estágio de degradação com curto intervalo de reação. Os ésteres celulósicos possuem o intervalo de temperatura do processo de degradação térmica relativamente maior, e o processo de degradação ocorre em três estágios de degradação, sendo o primeiro associado à perda de água absorvida e os demais estágios relacionado à perda de massa de fragmentos originados através de cisões aleatórias de grupos laterais e da cadeia principal (Souza, 2006; Barud *et al.*, 2008).

Na Figura 50 são apresentados o perfil de degradação térmica para o PHB, CA e misturas de CA/PHB com 30 e 40% em massa de PHB. As misturas mostram 4 etapas de degradação, sendo que a segunda pode ser associada ao processo de degradação térmica do PHB. Deste modo, pode-se verificar que nas misturas o estágio de degradação correspondente ao PHB possui fração em massa de aproximadamente 9% acima do conteúdo desejado para esta fase nas misturas, quando são obtidas a partir das soluções de TCE, e 5% quando preparadas a partir das soluções de HFP. Esses discordância em relação ao conteúdo de PHB proposto para as misturas poderiam ser atribuído à má distribuição desta fase no filme, onde regiões do filme apresentariam maior concentração desta fase. Foi observado que as bordas dos filmes apresentaram aspecto translúcido, o que indicaria uma região rica em éster celulósico. Pode-se supor a partir de tal aspecto que a fase dispersa de PHB seria menos concentrada nas bordas e mais concentrada no restante do filme, isto porque os filmes desta mistura apresentam aspecto opaco, justamente devido à presença de PHB.

A curva de variação de massa dos filmes das misturas CA/PHB-TCE mostrou um estágio de degradação intermediário à perda de água do éster celulósico e o início do estágio de degradação térmica associado ao PHB. Esta etapa pode ser relacionada à saída de solvente residual, mesmo após a secagem dos filmes conforme descrito na metodologia experimental. Segundo Canevarolo (2007) é quase impossível a remoção completa de alguns solventes quando os filmes são preparados pela técnica de evaporação de solvente.

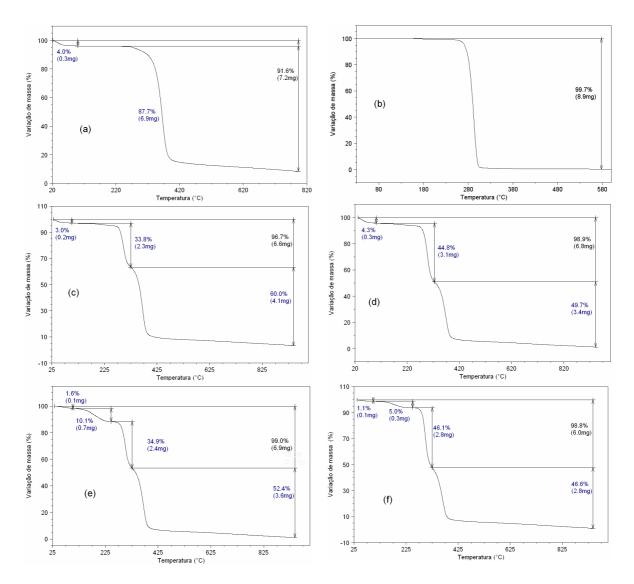


Figura 50 – Curvas de variação de massa para os filmes de (a) CA-TCE, (b) PHB-TCE, e misturas de (c) CA/30PHB-HFP, (d) CA/40PHB-HFP, (e) CA/30PHB-TCE e (f) CA/40PHB-TCE.

Na Figura 51 são apresentadas as derivadas da curva de variação de massa para o PHB, CA e suas misturas com 30 e 40% em massa de PHB. É possível observar que a fase de PHB nas misturas possui a temperatura de pico de máxima taxa de degradação (T_{max}) levemente deslocada para temperatura maior do que a observada para o filme de PHB individual. O que indica que a presença de CA nas misturas de CA/PHB modifica o perfil de degradação térmica do PHB.

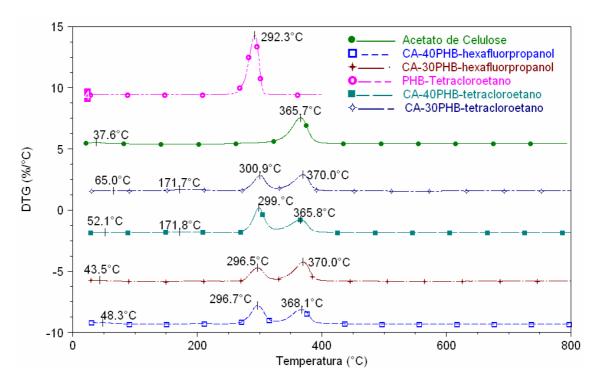


Figura 51 – Derivada da curva de variação de massa dos filmes de PHB, CA e dos filmes das misturas de CAP/30PHB e CAP/40PHB, obtidos com TCE e HFP.

Nas Figuras 52 (a), (b) (c) e (d) são apresentadas, respectivamente, as curvas de variação de massa para os filmes de PHB, CAP e misturas de CAP/30PHB e CAP/40PHB, preparados a partir de soluções de tetracloroetano. Nos filmes das misturas de CAP/PHB preparados com TCE foi observado um estágio de degradação intermediário à perda de água absorvida pelo CAP e ao início do estágio de degradação térmica do PHB. Assim como nas misturas de CA/PHB preparadas com este solvente este estágio de degradação térmica pode estar relacionada à presença de solvente residual. Considerando a massa total degradada da mistura como 100% e subtraindo a massa de solvente residual é possível notar que a fração mássica de PHB nas misturas está em torno de 10% acima do conteúdo previsto. Este comportamento é semelhante ao observado para as misturas de CA/PHB preparadas com este solvente.

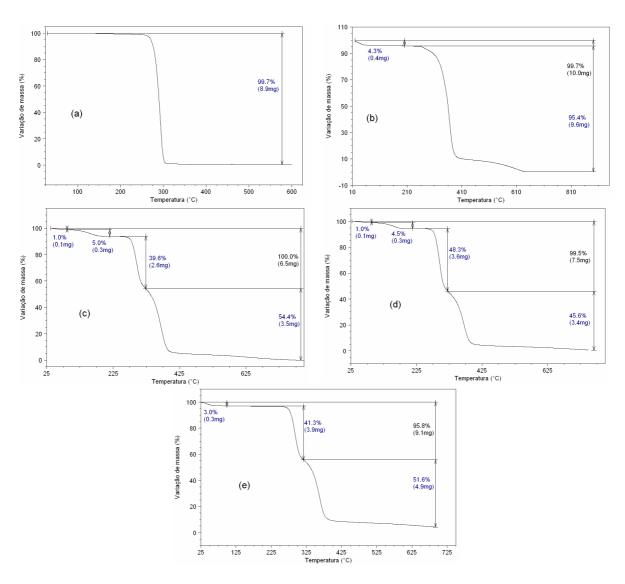


Figura 52 – Curvas de variação de massa para os filmes de (a) PHB e (b) CAP e das misturas de (c) CAP/30PHB e (d) CAP/40PHB, obtidos com tetracloroetano; (e) para uma mistura entre pós dos componentes equivalente a uma mistura de CAP/40PHB.

Para avaliar a validade na determinação da fração mássica das fases por TGA na Figura 52 (e) é apresentada a curva de variação de massa para uma mistura feita a partir dos componentes em pó equivalente a uma proporção em massa de 40% de PHB e 60% de CAP. Observar-se perda de 41% de massa no estágio de degradação térmica associada ao PHB, equivalente à fração mássica de PHB na mistura de pós.

Não foi observado um estágio de degradação intermediário à perda de água absorvida pelo éster celulósico e o de degradação térmica do PHB para a mistura feita entre pós. Esta observação reforçaria a hipótese deste estágio intermediário, observado no perfil de degradação térmica das misturas de CAP/PHB-TCE e CA/PHB-TCE, ser associado à presença de solvente residual.

Na Figura 53 são mostradas a derivada da curva de variação de massa para o PHB, CA e misturas de CAP/PHB preparados com TCE e para a mistura de pós CAP/40PHB. Comparando as T_{max} das misturas obtidas a partir da evaporação de solvente com a observada nos filmes dos polímeros individuais é possível notar uma discreta mudança dessa para temperaturas maiores. Enquanto que na mistura de pós (CAP/40PHB) pouca mudança foi observada em comparação ao perfil de degradação térmica dos polímeros individuais.

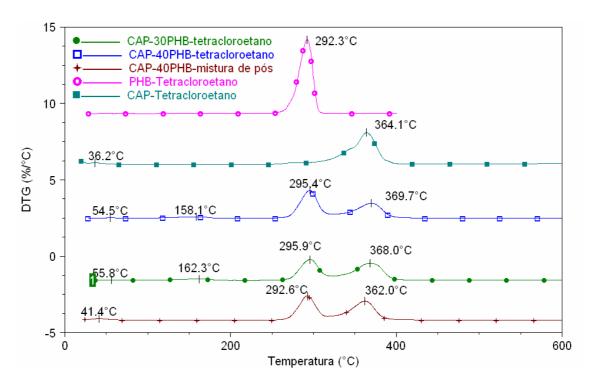


Figura 53 – Derivada da curva de variação de massa dos filmes de PHB, CA e das misturas de CAP/30PHB-TCE e CAP/40PHB-TCE, e da mistura em pós dos componentes com massa equivalente à mistura CAP/40PHB.

4.2.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das análises de DMA foi observado que as misturas de CA/PHB preparadas a partir das soluções de HFP formaram filmes em que as relaxações térmicas, que ocorre abaixo da transição vítrea nos polímeros individuais, foram modificadas. Observa-se em comparação aos filmes destas misturas preparados com TCE que as relaxações encontram restrições em suas mobilidades. Tais restrições poderiam ser provocadas pela má adesão interfacial entre os domínios de fase dispersa e fase matriz, conforme foi observado nas micrografias de MEV.

Através das análises de DSC foi observado que as misturas preparadas com HFP mostraram redução da fração cristalina da fase de PHB, e que essa não se deve unicamente à fração mássica de PHB na mistura, mas também às interações entre as fases. Como a mobilidade dos seguimentos de cadeia é modificada pela presença de domínios cristalinos, por esses aturarem como pontos de ancoragem, espera-se que a redução de cristalinidade reduza as restrições à mobilidade seguimental das macromoléculas. Porém, esse comportamento não foi observado para as misturas de CA/PHB-HFP que mostraram má adesão entre as fases. Embora as misturas de CAP/PHB-TCE tenham apresentado discreta redução de cristalinidade e melhor adesão entre as fases foi observada.

Em termos de interação entre as fases foi possível observar que as misturas entre CAP e PHB mostram maior compatibilidade que as misturas entre CA e PHB quando obtidas a partir de soluções em HFP, isso devido ao tamanho dos domínios de fases dispersa (PHB) serem menores que o observado nas misturas de CA/PHB-TCE. A redução no tamanho dos domínios provavelmente se atribuiu ao fato de a fase matriz impedir a coalescência da fase dispersa, devido a existência de interações especificas favoráveis entre as fases.

Ikejima e Inoue (2000) estudaram a miscibilidade entre as fases de PHB e derivados de polissacarídeos, tais como quitina e quitosana, a partir de filmes preparados através da evaporação de solvente, utilizando como solvente o HFP. Eles observaram que o comportamento dinâmico-mecânico da fase de PHB nas misturas é pouco modificado em comparação ao PHB individual. Porém observaram uma redução na cristalinidade da fase de PHB nas misturas, atribuindo esta redução à interações entre as fases amorfas da mistura.

El-Shaffe *et al.* (2001), estudaram a miscibilidade de misturas de CAB/PHB através de filmes obtidos por evaporação de solvente, estas mesmas misturas foram estudadas por Buchanan *et al.* (1993), a partir de amostras preparadas a partir do estado fundido em extrusora, que consideraram estas misturas como miscíveis. Diferente do observado por Buchanan *et al.* (2001), El-Shafee *et al.* (1993), observaram que a miscibilidade das misturas preparadas por evaporação de solvente é dependente da composição, e consideraram esta dependência como sendo o limite de solubilidade entre as fases das misturas de CAB/PHB, quando estas foram preparadas por evaporação de solvente. Este limite de solubilidade determina a composição entre as fases em que a mistura é termodinamicamente

miscível. Os dois grupos de pesquisadores observaram independente da composição entre as fases e da técnica de preparação das misturas que há redução da cristalinidade da fase de PHB, e esta é devido à presença da fase amorfa de CAB nas lamelas cristalinas de PHB.

Assim, para melhorar a interação entre as fases das misturas de CA/PHB, a princípio devido ao interesse tecnológico do acetato de celulose por ser um polímero com grande aplicabilidade em processos de separação de misturas, foi preparado um compatibilizante para estas misturas. Esse compatibilizante foi obtido através de reações em estado fundido entre o CA e o PHB e utilizado na prepara da misturas físicas.

4.3 – PROCESSAMENTO REATIVO: CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

Reações entre polímeros que possuem grupos ésteres podem ocorrer através das hidroxilas e carbonilas, estas reações são favorecidas quando os polímeros estão em estado fundido devido ao aumento da superfície de contato entre as macromoléculas e o estado energético das mesmas (Otera, 1993, Buchanan *et al.*, 1993). O acetato de celulose (CA) utilizado nesse trabalho possui além dos substituintes acetatos hidroxilas residuais, visto que seu grau de substituição é inferior a 2, o poli(3-hidroxibutirato) (PHB) é um poliéster. Portanto, estes polímeros apresentam grupos químicas que favorecem a ocorrência de transreações.

Deste modo misturas reativas entre o acetato de celulose e o PHB foram feitas no estado fundido na presença de um catalisador, com o objetivo de obter uma macromolécula que atue como agente compatibilizante para as misturas de CA/PHB. As reações foram feitas em um misturador interno conforme descrito no capítulo de metodologia experimental. Para a obtenção do agente compatibilizante o tempo e a fração mássica de cada componente da mistura reativa foram avaliados. A Figura 54 representa a estrutura proposta (Koning *et al.*,1998) para os prováveis produtos de reação obtidos através das transreações entre CA e PHB.

Após o processamento reativo, os produtos de reação foram retirados do misturador interno e mantidos em temperatura ambiente para serem resfriados, e em seguida a redução de tamanho e homogeneização desses foi feita em moinho de impacto.

A purificação das misturas reativas foi feita através da técnica soxhlet usando como solvente o acetato de etila, esse é um bom solvente para os ésteres de celulose e mal solvente para o PHB, o que permitiu fazer a separação entre as fases da mistura reativa. Para cada mistura reativa o produto de extração se refere à fração da mistura solúvel em acetato de etila e o resíduo não. Para avaliar a eficiência do processamento reativo verificando a existência de transreações entre CA e PHB os produtos e resíduos de extração foram caracterizados pelas técnicas de DSC, TGA, DRX, FTIR e RMN ¹H.

PHB

Reação de troca: transesterificação

Reação de troca: alcóolise

Figura 54 – Possíveis reações durante o processamento reativo entre o PHB e o acetato de celulose adaptado de Koning *et al.* (1998).

4.3.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSIÇÕES TÉRMICAS DOS PRODUTOS DE EXTRAÇÃO E RESÍDUOS POR DSC

Na Figura 55 são mostradas as curvas de DSC do acetato de celulose e do PHB, não processados, e dos produtos de extração. A história térmica das amostras foi apagada em um primeiro aquecimento e na Figura 55(a) são mostradas as curvas referentes ao resfriamento, nessas não se observa nos produtos de extração o surgimento de pico exotérmico de cristalização, como ocorre com o PHB.

No segundo aquecimento mostrado na Figura 55 (b), observado-se que os produtos de extração das misturas reativas com tempo de residência de 10 minutos apresentam mudança de linha base que aparece em temperatura inferior à T_g do acetato de celulose. Essa mudança normalmente pode ser associada à mudança na capacidade calorífica da amostra, sendo normalmente ocasionada pelas relaxações de seguimentos das cadeias poliméricas e são caracterizadas como a T_g do polímero (Canevarolo, 2007).

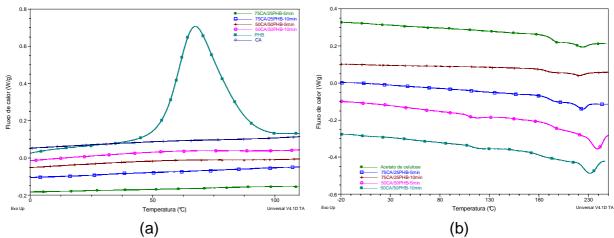


Figura 55 – Termogramas de DSC (a) resfriamento; (b) segundo aquecimento; para o extraído.

Nota-se o surgimento de um pico endotérmico acima de 200℃ na curva de DSC dos produtos de extração, comparado ao CA não processado a intensidade desse é maior e temperatura de pico deslocada para maior temperatura. Na Tabela 14 são relacionadas as temperaturas das transições térmicas e entalpia de fusão para os produtos de extração obtidos no segundo aquecimento. As mudanças nos valores das transições térmicas dos produtos de extração podem ter sido provocadas devido a mudanças na estrutura das macromoléculas ocasionadas durante o processamento reativo.

Tabela 14 – Valores de transições térmicas para o segundo aquecimento dos produtos de extração.

Amostra	Tg (℃)	Tm (℃)	ΔH _{fusão} (J/g)
Acetato de celulose	193,7	224,1	1,8
75CA/25PHB-5min	191,9	223,7	2,2
75CA/25PHB-10min	188,6	220,1	1,3
50CA/50PHB-5min	107,1/191,6	237,9	8,9
50CA/50PHB-10min	121,3	229,9	20,5

A Figura 56 mostra as curvas de DSC para os resíduos de extração, a história térmica destas amostras foi apagada em um primeiro aquecimento. No resfriamento é possível observar o surgimento de um pico exotérmico em cada amostra que pode ser associado à cristalização dos resíduos de extração. Embora as temperaturas de cristalização tenham sido deslocadas para temperaturas maiores, comparada ao PHB individual, elas são características ao processo de cristalização deste polímero. O deslocamento desta temperatura pode ser associado à degradação deste

polímero durante o processamento reativo, isto porque a redução da massa molar promove maior facilidade de ordenamento para as macromoléculas (Lehrle *et al.*, 1995).

No segundo aquecimento, mostrados na Figura 56 (b), é observado o surgimento de picos endotérmicos sobrepostos e em temperaturas menores do que a observada para o PHB individual. O surgimento desses picos reforçaria a hipótese de degradação térmica do PHB durante o processamento reativo (Lehrle *et al.*, 1995). Essa degradação aumenta a dispersão de massa molar provocando o surgimento de cristais com imperfeições e diferentes tamanhos de lamelas, assim diferentes domínios cristalinos se fundem em temperaturas distintas.

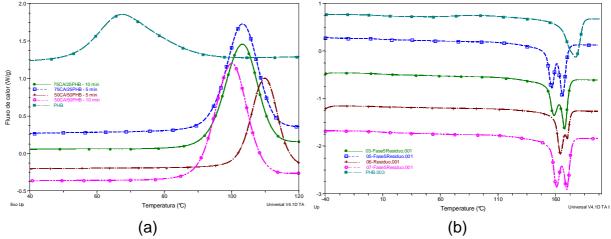


Figura 56 – Termogramas de DSC para os resíduos de extração (a) resfriamento; (b) segundo aquecimento.

Na Tabela 15 são relacionadas as transições térmicas e a entalpia de fusão dos resíduos de extração observadas no segundo aquecimento. A entalpia de fusão para todas as amostras é relativamente elevada indicando que maior fração mássica se encontra no estado cristalino. Estes resultados permitem concluir que as características dos produtos de extração são predominantemente semelhantes à da estrutura do PHB.

Tabela 15 – Temperaturas de transição e entalpia de fusão no segundo aquecimento para os resíduos de extração.

Amostra	Tg	Tm	$\Delta H_{fus ilde{a}o}$
PHB	5,7	177,1	80J/g
75CA/25PHB-5min	4,3	156,7/166,1	87,8
75CA/25PHB-10min	5,5	158,5/167,8	83,8
50CA/50PHB-5min	9,1	164,2/169,9	61,0
50CA/50PHB-10min	5,8	160,8/169,6	87,9

Mudanças mas significativas foram observadas nos termogramas de DSC dos produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB. Além da hipótese de modificação na estrutura química destes, tais mudanças poderiam ter ocorrido devido à ocorrência de mistura física entre os produtos de reação devido a um processo de purificação ineficiente.

4.3.2 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS PRODUTOS DE EXTRAÇÃO

Para avaliar se as mudanças das transições térmicas dos produtos de extração, observadas pelas análises de DSC, são provocadas pela mistura física entre CA e PHB a análise termogravimétrica destes produtos foi feita. Na Figura57 é mostrado o perfil de degradação térmica do PHB, CA e dos produtos de extração. Observa-se que os produtos de extração apresentam o perfil de degradação térmica semelhante ao observado para o acetato de celulose, e que presença significativa de PHB não foi detectada nos termogramas de TGA dos resíduos de extração. Os produtos de extração apresentam as curvas de perda de massa e as temperaturas de máxima taxa de degradação deslocadas para temperaturas maiores quando se compara ao perfil de degradação térmica do CA individual. O que reforçaria a hipótese de modificação da estrutura química dos produtos de extração.

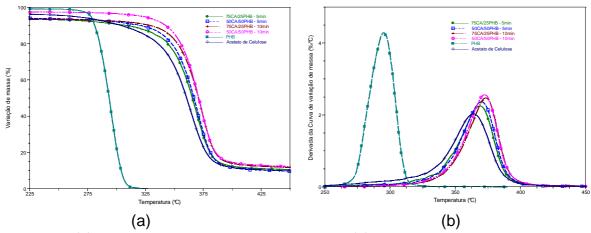


Figura 57 – (a) Termogramas de variação de massa e (b) derivada da curva de variação de massa, para o CA, PHB e produtos de extração.

4.3.3 - AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DOS PRODUTOS DE EXTRAÇÃO

Para verificar o comportamento cristalino dos produtos de extração observado nas análises de DSC, a avaliação da cristalinidade destes produtos foi feita pos difração de raios-X com as amostras na forma de pó. A Figura 58 apresenta os difratogramas dos produtos de extração e dos polímeros reagentes individuais.

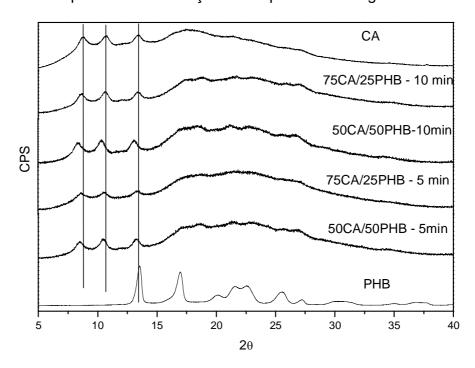


Figura 58 – Difratograma de raios-x para os produtos de extração das misturas reativas.

O acetato de celulose na forma de pó apresentou picos de difração diferente dos observados para este polímero na forma de filme, o que se trata de uma variável de processo e não característica da amostra. Picos de difração com baixa intensidade em 2θ igual a 8, 11,5 e 18° foram observados. Nos produtos de rea ção estes picos também foram observados, porém são deslocados para ângulos 2θ menores. Mostrando mudanças no ordenamento dos domínios cristalinos destes produtos, que provavelmente foi promovida pela mudança na estrutura química das macromoléculas. A Tabela 16 relaciona a cristalinidade das amostras.

Tabela 16 – Cristalinidade do PHB, CA e dos produtos de extração das diferentes
misturas reativas.

Amostra	Integral sob o difratograma	Somatório da área dos picos	Cris (%)
Acetato de celulose	194745,3	29343,6	15,1
25PHB/75CA 10 min	142398,7	20174,1	14,2
50PHB/50CA 5 min	118084,9	26509,7	22,4
25PHB/75CA 5 min	109513,8	22395,3	20,4
50PHB/50CA 10 min	112875,5	33573,9	29,7
PHB	208160,9	141755	68,1

Os resultados de porcentagem de cristalinidade obtidos por DRX são comparáveis aos valores de entalpia de fusão obtidos por DSC. Observar-se que há discreto aumento na porcentagem de cristalinidade e na $\Delta H_{fusão}$ para os produtos de extração das misturas reativas com maior conteúdo de PHB e maior tempo de residência. Os resultados já analisados revelam a existência de modificação química durante o processamento reativo, a princípio da estrutura do acetato de celulose, esta modificação parece ser favorecida com o incremento da fração de PHB na mistura reativa e do tempo de residência.

4.3.4 – AVALIAÇÃO DE MUDANÇAS NA ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRODUTOS DE EXTRAÇÃO POR FTIR E RMN ¹H

Para avaliar se as mudanças nas propriedades dos produtos de extração estão associadas a mudanças na estrutura química do acetato de celulose, análises de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética do ¹hidrogênio foram feitas nos produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB com tempos de residência de 5 e 10 min.

A Figura 59 mostra os espetros de infravermelho de PHB, CA e dos produtos de extração. É possível observar que a banda referente ao estiramento da carbonila dos ésteres, que normalmente aparece entre 1700 e 1760 cm⁻¹, ocorre em número de onda intermediário para os produtos de extração quando se compara essa banda ao PHB e ao CA. A banda larga referente ao estiramento das hidroxilas do acetato de celulose apresenta aumento na intensidade de transmitância, comparada ao CA puro. Segundo Barud *et al.* (2008) o acréscimo de transmitância nessa banda estaria

associado à substituição das hidroxilas da celulose por substituintes acetato no processo de acetilação da celulose. No caso do processamento reativo em estudo, a modificação dessa banda, comparada ao CA não modificado, poderia ser associada ao enxerto de cadeias de PHB devido a uma transreação do tipo alcoólise. A banda que surge entre 1350 e 1400 estaria associada à deformação angular de grupos metilênicos do PHB e a deformações angulares das hidroxilas do acetato de celulose. Essas bandas têm a intensidade de transmitância maior para os produtos de extração e são mais bem definidas, comparada ao CA puro (Antunes, 2004; Chen, 2006; Barud *et al.*, 2008).

Conclui-se através da análise de FTIR que os produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB mostram indícios de suaves modificações em suas estruturas químicas. Caso essas modificações tenham sido provocadas pelo enxerto das cadeias de PHB na estrutura do acetato de celulose durante o processamento reativo o produto de extração modificado deverá apresentar deslocamentos químicos em uma análise de RMN diferente do que se observaria se não houvesse modificação estrutural.

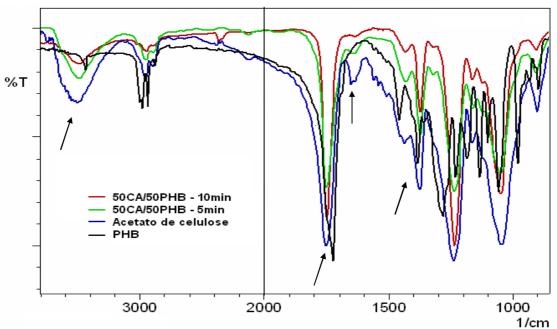


Figura 59 – Espectros de FTIR para os produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB com tempos de residência de 5 e 10 min, o acetato de celulose e o PHB.

Sei et al. (1985) estudaram os deslocamentos químicos associados aos prótons do acetato de celulose e observaram três picos de deslocamento que os autores consideraram os principais, são eles 1,95, 2,01 e 2,13 ppm. Segundo os

autores estes picos são associados aos prótons dos grupos metilênicos do substituinte acetato.

De acordo com Doi *et al.* (1986) e (Antunes, 2004) os deslocamentos químicos associados aos prótons do PHB estão entre 5,17 e 5,35 ppm para o –CH–, entre 2,47 e 2,61 ppm para o –CH₂– e 1,24 a 1,30 ppm para os prótons dos grupos metilênicos (–CH₃).

Na Figura 60 são apresentados o espectro de RMN-¹H simulado para a estrutura do PHB, CA e para as estruturas sugeridas na Figura 54 como possível produto das transreações entre CA e PHB. Os espectros de simulação foram feitos através do programa de computador Molecule Editor Window, para auxiliar na interpretação dos resultados.

Nota-se que não são observados deslocamentos químicos nos espectros de RMN simulados para as estruturas propostas como produto de transreações diferentes dos observados nas estruturas do PHB e CA. Observa-se apenas que dos deslocamentos químicos dos polímeros individuais se sobrepõem no espectro simulado para a estrutura proposta. A única diferença entre os espectros das reações de transesterificação e alcoólise é o surgimento de um pico com deslocamento químico próximo a 5,14 ppm que estaria relacionado ao próton do grupo –CH– da cadeia principal ligado ao substituinte éster.

Na Figura 61 são apresentados os espectros de RMN ¹H para o produto de extração da mistura reativa de 50CA/50PHB com 10 min de tempo de residência e para o acetato de celulose.

No produto de extração é possível observar o aparecimento dos deslocamentos químicos característicos aos prótons do PHB. Embora os sinais sejam discretos, é possível observar notar o deslocamento principal do PHB associado aos prótons do grupo metilênico ($-CH_3$), ele aparece levemente deslocado para δ menor que 1,24 ppm. Os demais deslocamentos referentes à estrutura do PHB são observados nas ampliações do espectro mostrado na Figura 61.

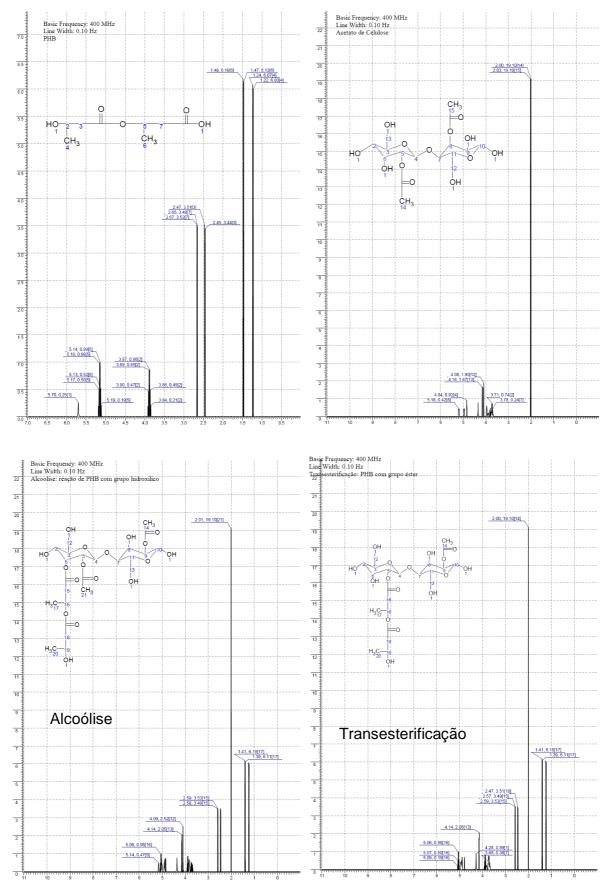


Figura 60 – Espectro simulado de RMN-¹H para a estrutura do PHB, CA e para as estruturas sugeridas como produtos de transreações.

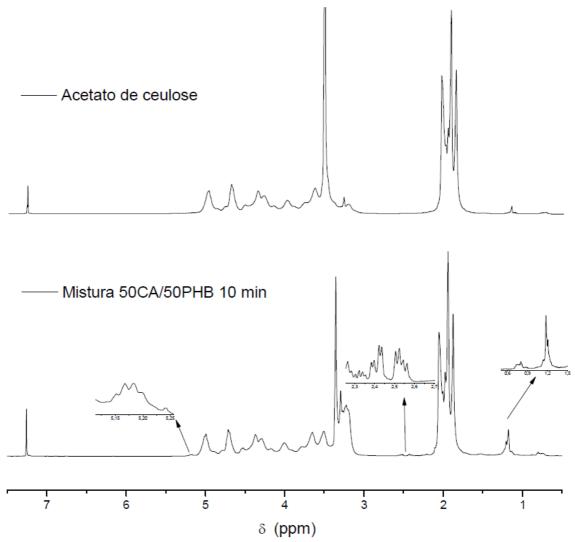


Figura 61 – Espectro de RMN - ¹H para os produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB para os tempos de residência de 5 e 10 min e para o acetato de celulose.

4.3.5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das análises de DSC foi possível observar que os resíduos apresentam transições térmicas semelhante à estrutura do PHB. Enquanto que os produtos de extração mostraram transições térmicas semelhantes à estrutura do acetato de celulose, porém há significativa mudança destas transições quando se compara às transições térmicas do acetato de celulose.

Os produtos de extração apresentaram mudança de linha base nas curvas de DSC, que pode estar associada às relaxações características da transição vítrea, que ocorreu em temperatura menor do que a observada para o acetato de celulose.

O aumento de volume pelo enxerto de cadeias de PHB na estrutura do CA promoveria o deslocamento da T_{α} para temperaturas menores.

Observou-se por DSC e DRX que os produtos de extração mostraram maior capacidade de ordenamento, atribuído ao aumento da entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade. Pelas análises de DRX notou-se que os domínios cristalinos dos produtos de extração são levemente modificados quando se compara os difratogramas desses com o do CA não modificado. Os picos de difração característicos da estrutura cristalina do acetato de celulose são deslocados para ângulos de difração menores, e há o surgimento de picos de difração característicos da estrutura cristalina de PHB.

Através das análises de TGA viu-se que a estabilidade térmica dos produtos de extração é alterar em relação ao CA não modificado e que não foi detectada presença significativa de PHB que pudesse ser atribuída à um processo de extração/purificação ineficiente.

Evidências de modificação física foram mais acentuadas nos produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB com tempos de residência de 5 e 10 min. As análises de FTIR mostraram que as bandas características à estrutura de acetato da celulose são modificadas nos produtos de extração, assim como as análises de RMN mostraram deslocamentos químicos referentes a estrutura de PHB no produto de extração 50CA/50PHB com 10 min de tempos de residência.

Os resultados obtidos mostram indícios de transreações entre o CA e o PHB, tais reações foram favorecidas pela proporção reativa e tempo de residência. Embora a extensão da reação pareça ter sido pequena o objetivo principal do processamento reativo foi o de obter uma molécula que atue como modificador de interface em misturas físicas de ésteres celulósicos e PHB. Assim o capítulo seguinte avaliará o efeito que o produto de extração 50CA/50PHB com 10 min de tempos de residência promove nas propriedades das misturas de CA/PHB, para verificar a validade desse como agente compatibilizante.

4.4 – ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA MISTURA DE CA/PHB

4.4.1 – AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO COMPATIBILIZANTE SOBRE AS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

A miscibilidade de polímeros é caracterizada pela existência de diluição efetiva entre os componentes da mistura, tal diluição é mais favorável entre as regiões amorfas. Caso esta diluição não seja efetiva haverá o surgimento de domínios de fase dispersa que poderão ou não apresentar adesão com a fase matriz, esta adesão será determinante para as propriedades térmicas, mecânicas e de transporte de energia e massa da mistura (Paul e Bucknall, 1999; Utracki, L.A. 1989).

A adesão interfacial observada para as misturas de CAP/PHB-TCE foi menor do que nas misturas de CA/PHB-TCE. Entretanto, os domínios de fase dispersa na mistura de CA/PHB é relativamente grande o que poderia ocasionado pelo fenômeno de coalescência de fase dispersa. Para modificar estas características a literatura tem mostrado como alternativa o uso de compatibilizantes, eles atuam nas interfaces de modo a promover maior adesão entre as fases, impedir a coalescência de fase dispersa e assim melhorar as propriedades da mistura (Koning, 1998; Macaúbas e Demarquette, 2001; Cassu e Felisberti, 2005; Fried, 2007).

A existência de interações entre as fases promovidas pelo uso de compatibilizante modificará as relaxações térmicas associadas à mobilidade de grupos químicos e de seguimentos das macromoléculas da mistura (Fried, 2007). Na Figura 62 são mostrados os módulos de armazenamento e de perda e a curva de tangente de delta para as misturas de CA/PHB com 4% massa de compatibilizante (CA/PHB-4%c-TCE). Em relação ao módulo de perda dos filmes das misturas de CA/PHB-4%c-TCE observa-se que sua intensidade é inferior à observada para os componentes individuais da mistura. Diferente do observado para as misturas não compatibilizadas a queda na intensidade do módulo de perda com o aumento de temperatura é menos pronunciada, e apresenta-se semelhante à queda apresentada para o PHB individual.

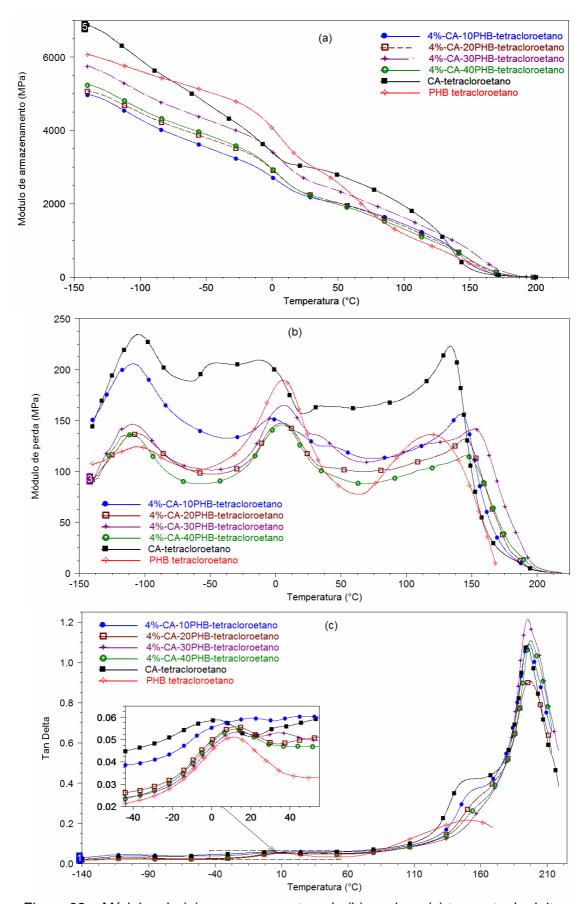


Figura 62 – Módulos de (a) armazenamento e de (b) perda, e (c) tangente de delta para os filmes das misturas de CA/PHB-4%c-TCE.

Até 70℃ aproximadamente as curvas de módulo de arm azenamento apresentam intensidades menores que a dos polímeros individuais. Acima desta temperatura observa-se que a intensidade do módulo para o PHB cai de forma mais acentuada que nas misturas, e essas passam a apresentar intensidade intermediária à observada nos polímeros individuais. Como é esperado que a presença do compatibilizante aumente a interação entre as fases a queda menos acentuada do módulo de armazenamento nas misturas poderia ser atribuída às interações entre as fases de CA e PHB nas misturas promovidas pelo compatibilizante.

Devido ao fato de o CA possuir T_g elevada suas moléculas estão abaixo desta temperatura em um estado rígida, caracterizado por baixa mobilidade dos seguimentos de cadeia (Buchanan *et al.*, 1992). Os domínios de PHB na misturas estariam dispersos em uma fase matriz rígida, porém a interação entre as fases é modificada pela presença do compatibilizante provavelmente diminuindo o comportamento a rígido da fase matriz. Esta hipótese é evidente quando se compara a queda no módulo de armazenamento, devido à transição vítrea dos domínios de fases dispersa das misturas compatibilizadas com a queda deste nas misturas não compatibilizadas, mostrada na Figura 34 (a).

Na Figura 62 (b) nota-se, através do módulo de perda, mudanças nos picos referentes às transições térmicas em comparação aos polímeros individuais, estas transições são associados à mobilidade dos segmentos de cadeia. Observa-se que a relaxação associada à T_g da fase dispersa de PHB apresenta intensidade maior que observada nas misturas não compatibilizadas, o que indica que a presença do compatibilizante esteja favorecendo a interação entre as fases amorfas da mistura.

Na Figura 62 (c) o pico de tangente de delta relativo à T_g da fase de PHB é discretamente deslocado para temperaturas maiores que a do PHB individual e que sua intensidade é maior aumentada. Não se observa, especificamente para as misturas compatibilizadas com 20 e 40% em massa de PHB, a sobreposição do pico de T_g da fase do PHB com a transição β do acetato de celulose. Esta sobreposição nas misturas não compatibilizadas faz com que o pico se torne mais largo, indicando má interação entre fase dispersa e matriz.

Na Tabela 17 são relacionados os valores dos módulos de armazenamento e temperaturas de pico das transições térmicas das misturas compatibilizadas, comparativamente, são incluídos na Tabela 17, estes valores para as misturas não compatibilizadas.

Tabela 17 – Valores de módulo de armazenamento a diferentes temperaturas e temperatura de pico das curvas de tangente de delta e módulo de perda para a mistura de CA/PHB com e sem compatibilizante

Mioturo	Módulo de armazenamento			Tangente de delta [*]		Módulo de perda [*]					
Mistura	(MPa)			(℃)		(°C)					
-	1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol										
	-50℃	30℃	100℃	180℃	7	empera	tura de pi	co das tra	ansições	térmicas	
			l	Vão co	mpatibili	zadas					
CA/10PHB	3868,0	2405,0	1648,0	37,0	-104,0	18,3	192,0	-106,0	-	6,8	144,1
CA/20PHB	3950,0	2114,0	1149,0	5,9	-106,7	4,9	200,4	-111,4	-15,6	_	125,2
CA/30PHB	3568,0	1963,0	1076,0	32,0	-115,2	13,6	196	-115,7	_	6,8	135,8
CA/40PHB	2555,0	1599,0	781,2	5,7	-109,8	16,9	193,8	-110,8	_	_	108,3
PHB	5072,0	4053,0	2558,0	45,2	-100,8	11,4	151,1	-107,0	5,8	119,1	_
CA	4751,0	2973,0	1942,0	24,4	-101,3	2,6	194,0	-104,3	-44,9	13,4	133,7
Compatibilizadas											
CA/10PHB-4%c	3542,0	2162,0	1441,0	30,8	-105,1	20,8	196,9	-109,9	-3,3	141,9	_
CA/20PHB-4%c	3803,0	2223,0	1387,0	39,2	-101,7	12,3	197,6	-106,1	5,4	144,5	_
CA/30PHB-4%c	4268,0	2537,0	1555,0	101,5	-104,4	13,8	197,6	-105,7	7,8	151,1	_
CA/40PHB-4%c	3894,0	2200,0	1307,0	45,6	-106,5	11,9	197,6	110,2	4,9	145,3	_

O uso do compatibilizante modificou a intensidade dos módulos e as relaxações dos seguimentos das misturas de CA/PHB. As mudanças das relaxações térmicas das misturas se atribuem às interações promovidas pelo compatibilizante entre as fases dispersa e matriz. Este provavelmente melhora a solubilidade entre as fases da mistura de CA/PHB, modificando as relaxações térmicas associadas aos seguimentos de cadeia.

4.4.2 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS POR DSC DAS MISTURAS COMPATIBILIZADAS

Na Figura 63 são mostradas as curvas de DSC para o primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento das misturas de CA/PHB-4%c. No primeiro aquecimento o comportamento das curvas de fluxo de calor em função da temperatura das misturas compatibilizadas apresentam um pico endotérmico largo próximo à 100°C, semelhante ao observado para as misturas não compatibilizadas. Como discutido na caracterização dos componentes individuais este pico é associado à perda de água absorvida pelos ésteres de celulose.

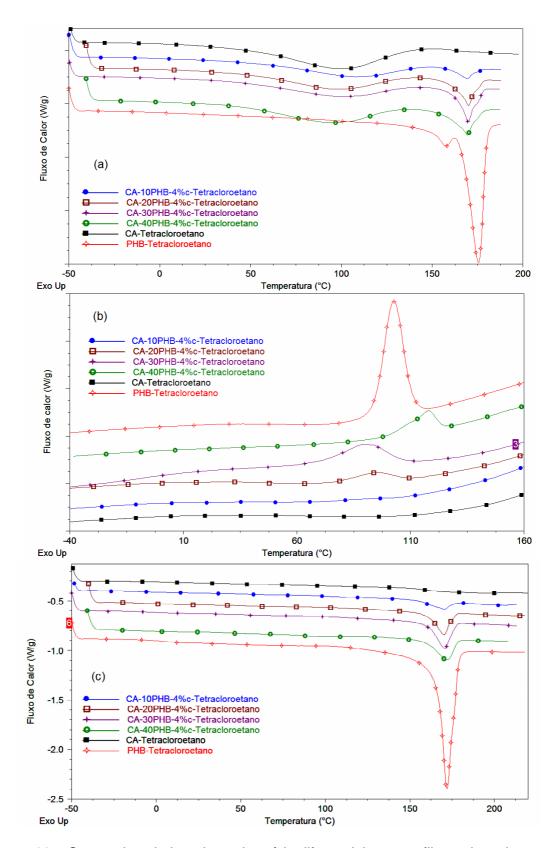


Figura 63 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial para os filmes das misturas de CA/PHB-4%c-TCE. (a) Primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

Nota-se o aparecimento de um pico endotérmico acima de 160℃ nas curvas de primeiro aquecimento das misturas de CA/PHB-4%c, que pode ser atribuído à fusão cristalina da fase de PHB. A temperatura de pico deste é levemente deslocada para temperatura menor nas misturas, em comparação à observada para o PHB individual, e a entalpia de fusão nas misturas compatibilizadas decresce com o incremento de PHB. Não se observa no primeiro aquecimento mudança na capacidade calorífica que possa ser associada a transição vítrea dos polímeros individuais ou da mistura.

Na Figura 63 (b) são mostradas as curvas de resfriamento para as misturas de CA/PHB-4%c. Durante o resfriamento, que normalmente ocorre a uma taxa de 10°C/min e é característico ao DSC utilizado, nota-se o surgimento de um pico exotérmico, este está relacionada ao processo de cristalização característico à fase de PHB. No segundo aquecimento das misturas de CA/PHB-4%c, mostrado na Figura 63 (c), é possível observar o aparecimento discreto de mudança de linha base que pode estar associado à relaxações características da transição vítrea da dos componentes da mistura. Na Figura 64 é mostrado comparativamente as curvas de DSC para as misturas compatibilizadas e não compatibilizadas.

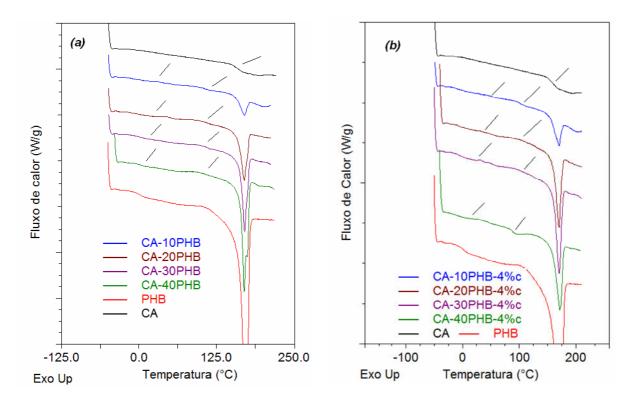


Figura 64 – Comparação entre as curvas de DSC para os filmes das misturas CA/PHB, obtidos com tetracloroetano para (a) não compatibilizadas e (b) compatibilizadas.

Percebe-se através da Figura 64 (b) a mudança de linha base próxima a 100°C que poderia estar associada à mobilidade dos seguimentos rígidos de CA na mistura. A relaxação associada à água absorvida pelo acetato de celulose ocorre acima de 100°C e é considerada como uma transição *β (Buchanan *et al.*, 1992). Esta transição não seria observada no segundo aquecimento, pois a água absorvida foi perdida no primeiro aquecimento, tanto é que não se observa no segundo aquecimento a ocorrência do pico endotérmico largo visto no primeiro aquecimento. Deste modo a mudança de linha base seria resultante de interações entre as fases amorfas dos seguimentos rígidos de CA e dos seguimentos de PHB provavelmente devido à presença do compatibilizante. Na Tabela 18 são relacionadas as transições térmicas das misturas compatibilizadas.

Tabela 18 – Temperaturas características das misturas CA/PHB compatibilizadas e não compatibilizadas

Mistura	1°Aquecimento			2°Aquecimento				
	$\Delta H_{\rm f}$ (J/g)	Cris (%)*	T_m (\mathbb{C})	<i>T</i> _{g1} (℃)	<i>T_{g2}</i> (℃)	ΔH_{f} (J/g)	Cris (%)*	T_m (\mathfrak{C})
Compatibilizada								
CA/10PHB-4%c	6,2	4,2	169,3	1,7	103,7	6,9	4,7	169,8
CA/20PHB-4%c	16,2	11,1	169,9	-7,1	129,3	17,1	11,7	169,9
CA/30PHB-4%c	18,9	12,9	162,9	-8,1	124,9	18,1	12,4	170,5
CA/40PHB-4%c	18,4	12,6	169,4	-9,3	86,0	17,7	12,1	172,0
Não compatibilizada								
CA10/PHB	5,7	3,9	169,0	-12,5	103,7	5,9	4,0	170,0
CA20/PHB	15,2	10,4	169,6	-6,0	111,3	16,7	11,4	170,1
CA/30PHB	24,9	17,1	170,0	5,0	109,3	24,5	16,8	170,7
CA/40PHB	32,4	22,2	169,6	3,0	113,0	32,2	22,0	169,9

Na Figura 65 é mostrada a variação de entalpia de fusão em função do conteúdo de PHB para as misturas não compatibilizadas obtidas com os diferentes solventes e para as misturas compatibilizadas. Observa-se para as misturas de CA/PHB compatibilizadas com conteúdo de PHB maior que 20% queda significativa da entalpia de fusão, consequentemente menor cristalinidade é observada nestas misturas para a fase de PHB. Em particular para a mistura CA/40PHB-4%c nota-se que sua entalpia de fusão é semelhante à observada para a mistura de CA/40PHB-HFP.

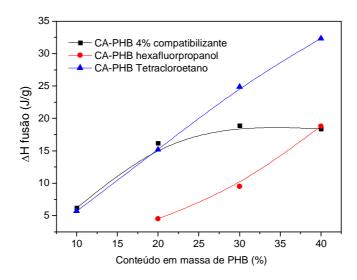


Figura 65 – Variação da entalpia de fusão no primeiro aquecimento em função do conteúdo em massa de PHB para as misturas de CA/PHB.

Para as misturas compatibilizadas foi observado pelas análises de DSC tanto queda na cristalinidade como o aparecimento de uma relaxação abaixo da T_m da fase cristalina de PHB na mistura. Estes resultados reforçam a hipótese de o agente compatibilizante contribuir para o aumento da interação entre as fases.

4.4.3 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DO COMPATIBILIZANTE SOBRE A CRISTALINIDADE DAS MISTURAS

Na Figura 66 são mostrados os difratogramas de raios-X dos filmes de CA, PHB e misturas de CA/PHB-4%c. Observa-se nos difratogramas das misturas compatibilizadas que os picos de difração característicos à fase cristalina de PHB possuem diferenças de intensidade e deslocamentos dos ângulos de difração 2θ, comparado ao difratograma de PHB individual. Essas mudanças forma observadas também nas misturas não compatibilizadas, entretanto elas são mais acentuadas nas misturas compatibilizadas.

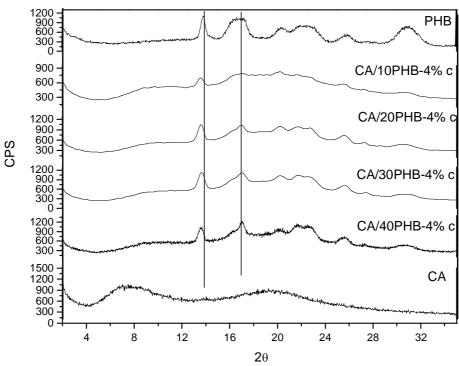


Figura 66 – Difratograma de raios-X dos filmes das misturas de CA/PHB-4%c.

Diferente do observado para as misturas não compatibilizadas o pico 2θ =13,5° é deslocado para ângulos menores e possui ma ior largura do que a observada no difratograma do filme de PHB individual. A mudança neste pico de difração poderia ser relacionada ao fato de o compatibilizante favorecer a interação entre a fase matriz os seguimentos amorfos de PHB nas lamelas dos domínios cristalinos deste. Esta interação modificaria a estrutura cristalina do PHB e provavelmente favoreceria o aumento da distância interplanar, como foi observado nos difratogramas. O pico de difração largo observado entre os ângulos de difração $16^{\circ} < 2\theta < 18^{\circ}$ é mais bem resolvido nas misturas compatibil izadas, e o pico largo em $2\theta = 31^{\circ}$ no PHB quase não é resolvido nas misturas. D e modo geral, os picos de difração característicos da fase de PHB nas misturas são modificados pela presença do compatibilizante que, por conseguinte modificam o comportamento cristalino da mistura.

A cristalinidade das misturas de CA/PHB-4%c foi calculada a partir dos difratogramas e são relacionadas na Tabela 19. A cristalinidade destas misturas é significativamente modificada para menores conteúdos de acetato de celulose nas misturas. Caso não houvesse interação sinergética entre as fases a cristalinidade da fase de PHB e da mistura deveriam aumentar com o incremento de PHB na mistura, assim como foi observado nas misturas não compatibilizadas (El-Shafee *et al.*, 2001).

Tabela 19 – Porcentagem de cristalinidade das misturas compatibilizadas e não compatibilizadas.

Amostra	Área total	Somatório da área dos picos	Cristalinidade (%)			
1,1,2,2-tetracloroetano						
PHB	12749,9	5824,9	45,7			
CA	13884,1	2754,3	19,8			
CA/10PHB	12832,4	1382,7	10,8			
CA/20PHB	10124,9	1584,3	15,6			
CA/30PHB	6339,6	1078,6	17,0			
CA/40PHB	7255,6	1740,7	24,0			
CA/10PHB-4%c	15905,6	980,0	6,2			
CA/20PHB-4%c	17771,7	2294,1	12,9			
CA/30PHB-4%c	18016,9	2526,8	14,0			
CA/40PHB-4%c	17958,6	2823,4	15,8			

Os resultados de cristalinidade da mistura obtidos por DRX são coerentes com os observado nas análises de DSC em relação à fusão do PHB na mistura. Para as misturas compatibilizadas a entalpia de fusão desta fase decresce com o decréscimo do conteúdo de CA na mistura. As mudanças no padrão de difração da fase de PHB nas misturas e a redução da cristalinidade da mistura reforçam a hipótese de interações favoráveis entre as fases amorfas de CA e PHB o que justificaria a queda de cristalinidade.

4.4.4 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS MISTURAS COMPATIBILIZADAS

Na Figura 67 são mostradas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região de fratura criogênica e de superfície das misturas de CA/PHB-4%c. Observa-se que os filmes formados apresentam estrutura densa e a existência de fase dispersa de PHB com domínios esféricos distribuídos na matriz de acetato de celulose. Para as misturas de CA/20PHB-4%c e CA/40PHB-4%c há melhor uniformidade na distribuição dos domínios de fase dispersa do que nas misturas de CA/10PHB-4%c e CA/30PHB-4%c em que nota-se má dispersão desta fase na matriz.

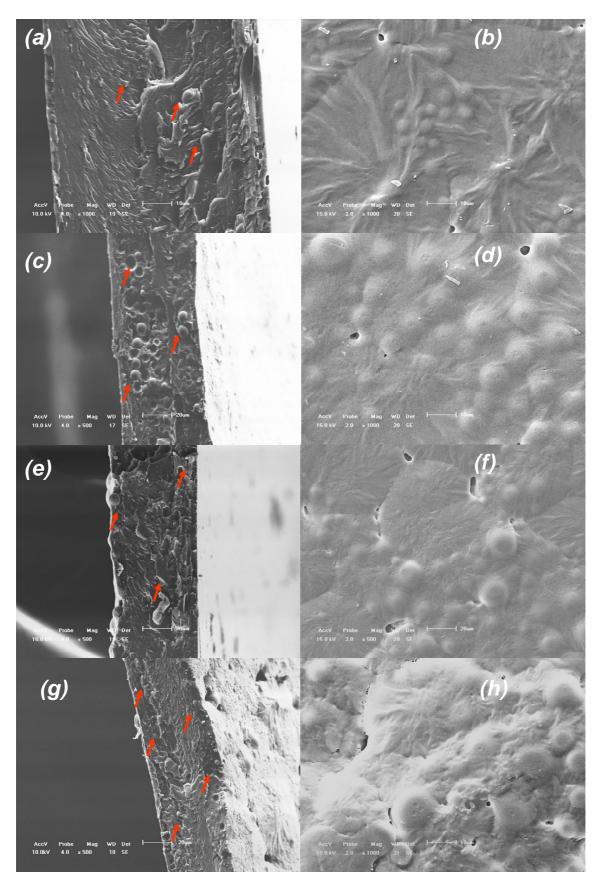


Figura 67 - Micrografias de MEV dos filmes de CA-PHB com 4% de compatibilizante preparados com tetracloroetano. Imagem (a) transversal e (b) de superfície para o filme CA/10PHB-4%. Imagem (c) transversal e (d) de superfície para o filme CA/20PHB-4%. Imagem (e) transversal e (f) de superfície para o filme CA/30PHB-4%. Imagem (g) transversal e (h) de superfície para o filme CA/40PHB-4%.

O tamanho dos domínios de fase dispersa possuem dimensões inferiores em comparação às misturas não compatibilizadas. A redução no tamanho dos domínios de fase dispersa pode ser atribuída à ação do agente compatibilizante que atuando na superfície desses impede o fenômeno de coalescência tornando-os menores. Além da redução do tamanho dos domínios de fase dispersa nota-se melhor adesão entre a fase matriz e a fase dispersa nas misturas compatibilizadas.

Na micrografia de superfície da mistura CA/10PHB-4%c, mostrada na Figura 65 (b), observa-se a existência de regiões cuja morfologia se assemelha à estrutura de um dendrimero. Chen e Hong (2002), ao estudarem a morfologia de filmes obtidos por evaporação de solvente a partir de polímeros semicristalinos atribuíram esta morfologia à cristalinidade do filme. Esta estrutura morfológica é modificada com o incremento de PHB nas misturas compatibilizadas.

Através das análises de DSC foi observado o decréscimo da cristalinidade da fase de PHB nos filmes com o incremento do conteúdo desta fase na mistura. Pelas análises de DRX a cristalinidade da mistura também decresceu com o aumento do conteúdo de PHB. Estes resultados concordam com a mudança na estrutura morfológica observa na Figura 67 com o incremento de PHB.

Na Figuras 68 são mostradas as imagens de superfície dos filmes das misturas de CA/PHB-TCE obtidas por AFM. Nota-se que a presença da fase de PHB nastas misturas modifica a morfologia da fase matriz, essa passa de uma estrutura menos rugosa para uma estrutura com maior rugosidade. Na Figura 69 são mostradas as imagens tridimensionais de superfície destas misturas e é possível avaliar qualitativamente que a tensão interfacial entre a fase dispersa e matriz é relativamente grande. Os domínios de fase dispersa se encontram em maior elevação em relação à superfície da fase matriz. Tal aspecto se deve à magnitude da tensão interfacial que é suficientemente grande a ponto de parecer provocar a expulsão dos domínios de fase dispersa para fora da superfície da fase matriz, provocando também descontinuidades na fase matriz.

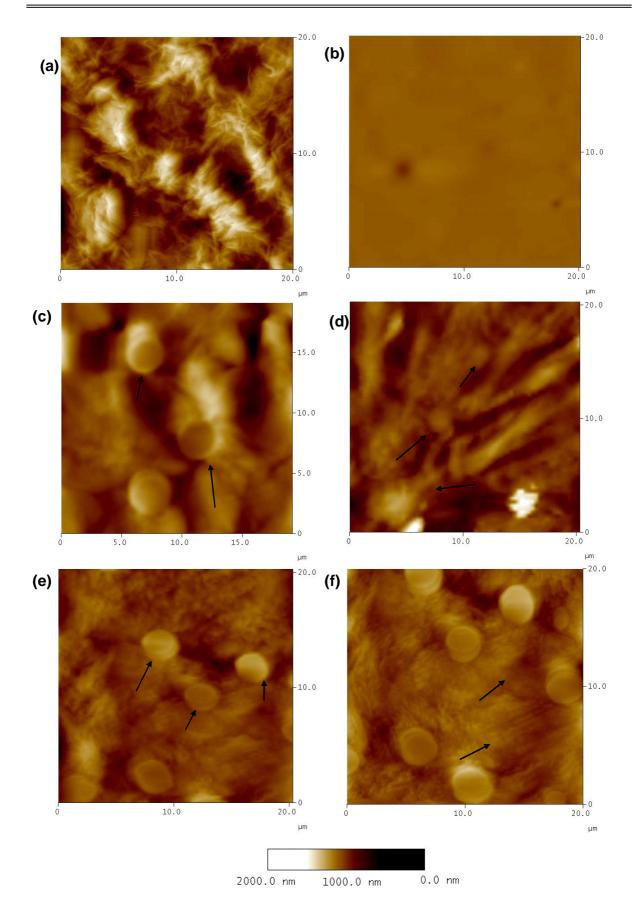


Figura 68 – Imagens de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para os filmes de (a) PHB, (b) CA, (c) CA/10PHB, (d) CA/20PHB, (e) CA/30PHB e (f) CA/40PHB, obtidos com TCE.

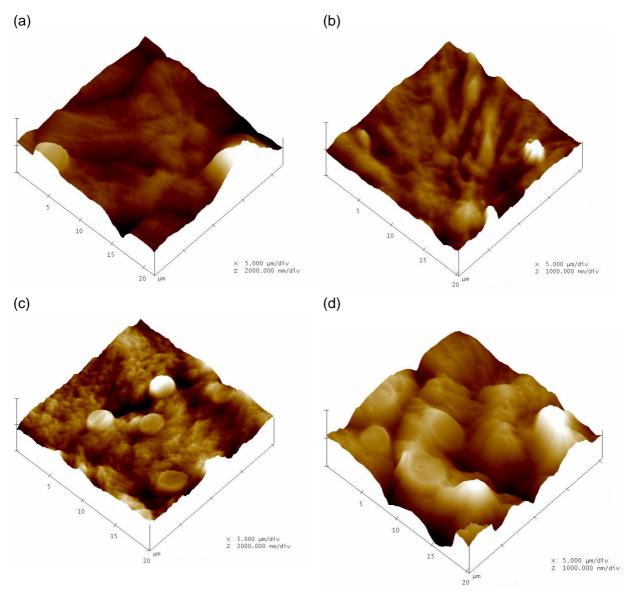


Figura 69 – Imagens tridimensionais de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para os filmes de (a) CA/10PHB, (b) CA/20PHB, (c) CA/30PHB e (d) CA/40PHB, obtidos com TCE.

Na Figura 70 são mostradas as imagens de superfície para as misturas de CA/PHB compatibilizadas. Nota-se que a morfologia das misturas compatibilizadas, assim como observado por MEV, é diferente da apresentada pelas misturas não compatibilizadas. Para a mistura CA/10PHB-4%c observa-se a ocorrência de concentração de domínios de fase dispersa em determinadas regiões da superfície, este mesmo comportamento foi visto nas imagens de MEV de superfície desta mistura. Na compatibilização de misturas físicas quando a concentrações de compatibilizante é relativamente alta, esse pode provocar um efeito contrário ao esperado, ou seja, a saturação da superfície de fase dispersa pode desfavorecer as

interações entre matriz e fase dispersa, bem como provocar a aglomeração dessa (Paul e Bucknall, 1999).

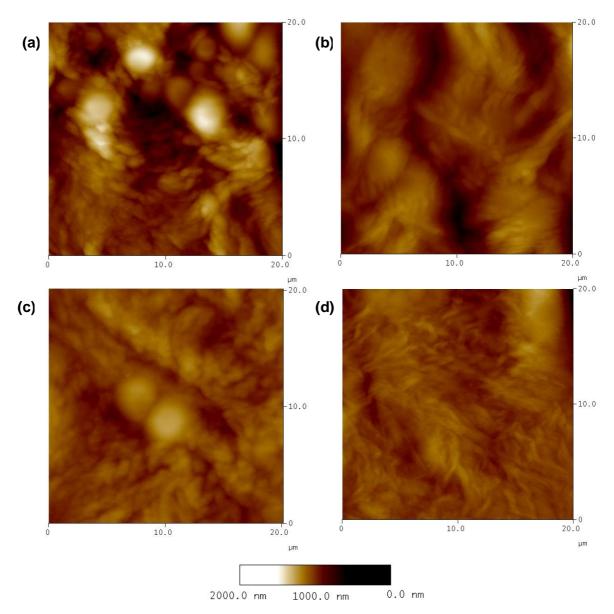


Figura 70 – Imagens de superfície obtidas por AFM em modo contato intermitente para (a) CA/10PHB-4%c, (b) CA/20PHB-4%c, (c) CA/30PHB-4%c e (d) CA/40PHB-4%c.

Para as misturas de CA/20PHB-4%c e CA/40PHB-4%C não são observados concentrações de fase dispersa pelas imagens de AFM. Observa-se para estas misturas, através da Figura 70 (b) e (d), que a fase dispersa possui melhor adesão com a matriz comparada as imagens obtidas para as mesmas misturas não compatibilizadas, mostradas na Figura 68. Na Figura 70 (c) é mostrada a imagem de superfície do filme para a mistura CA/30PHB-4%c, nota-se a existência de domínios de fase dispersa que foram impedidos coalescer. A não coalescência é provavelmente provocada pelo fato da superfície destes domínios, envolvida pelo

agente compatibilizante, estar interagindo com a matriz e esta iteração impede o processo.

4.4.5 – EFEITO DA COMPATIBILIZAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DAS MISTURAS

Análises de permeabilidade foram feitas para verificar o impacto que o agente compatibilizante promoveu nas propriedades de transporte de massa das misturas de CA/PHB, como permeante foi utilizado o vapor de água. Na Figura 71 são mostradas as curvas de massa permeada em função do tempo a diferentes temperaturas isotérmicas para os filmes das misturas de CA/10PHB e CA/10PHB-4%c, e comparativamente para os filmes de PHB e CA. Na Figura 72 são mostradas as curvas de massa permeada em função do tempo a diferentes temperaturas isotérmicas para os filmes das misturas de CA/20PHB e CA/20PHB-4%c, e comparativamente para os filmes de PHB e CA.

Para as misturas de CA/10PHB e CA/20PHB não compatibilizadas observa-se que a curva de massa permeada por unidade de tempo apresenta valores intermediários aos obtidos para os filmes de PHB e CA. Para estas misturas compatibilizadas os valores de massa permeada são inferiores ao observado para o CA individual, o que estaria relacionado à menor permeabilidade.

Na Figura 73 são mostradas as curvas de massa permeada em função do tempo a diferentes temperaturas isotérmicas para os filmes das misturas de CA/40PHB e CA/40PHB-4%c, e comparativamente para os filmes de PHB e CA. Diferindo das misturas com menor conteúdo de PHB observa-se que a curva de massa permeada para a mistura CA/40PHB apresenta maior permeabilidade que o PHB. Foi observado através das imagens de MEV e AFM que este filme apresenta segregação grosseira de fases e pela imagem de fratura criogênica notou-se descontinuidade da fase matriz. O aumento na permeabilidade deste filme pode ser atribuída a estas imperfeições morfológicos. Na mistura CA/40PHB-4%c onde se observou maior adesão entre fase dispersa e matriz a curva de massa permeada é inferior à observada para o CA individual. Este comportamento permite reforçar a hipótese de as imperfeições morfológicas terem favorecido a permeabilidade no filme de CA/40PHB-TCE. E no caso da mistura compatibilizada a interação entre as fases impedido a permeabilidade de vapor de água pelo filme.

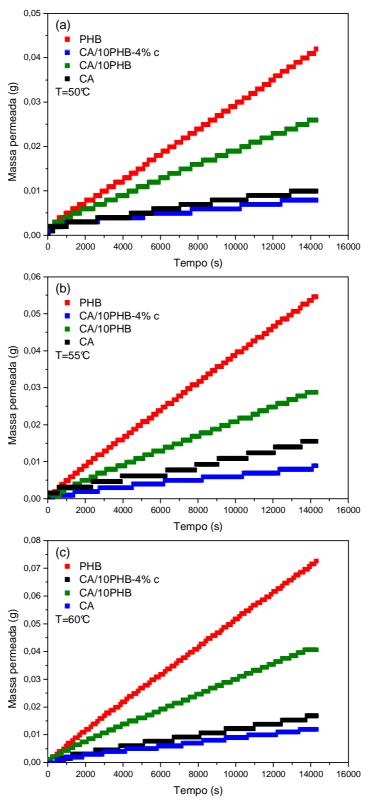


Figura 71 – Curvas de massa permeada em função do tempo para os filmes de PHB, CA e misturas de CA/10PHB compatibilizadas e não compatibilizadas, para as temperaturas de ensaio de (a) 50℃, (b) 55℃ e (c) 60℃.

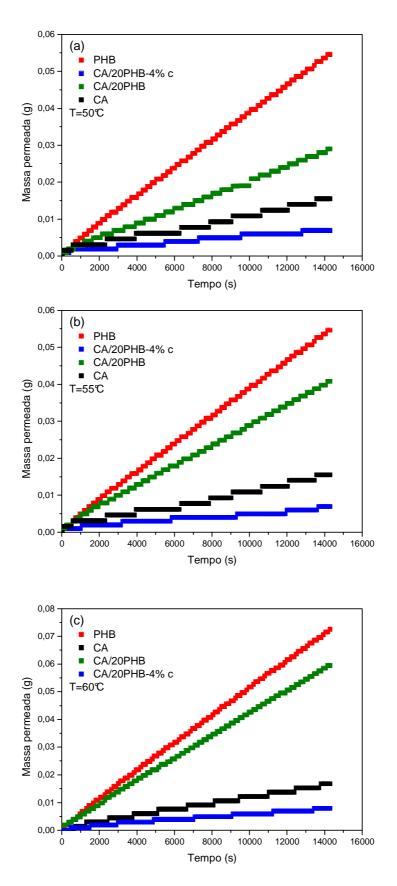


Figura 72 – Curvas de massa permeada em função do tempo para os filmes de PHB, CA e misturas de CA/20PHB compatibilizadas e não compatibilizadas, para as temperaturas de ensaio de (a) 50℃, (b) 55℃ e (c) 60℃.

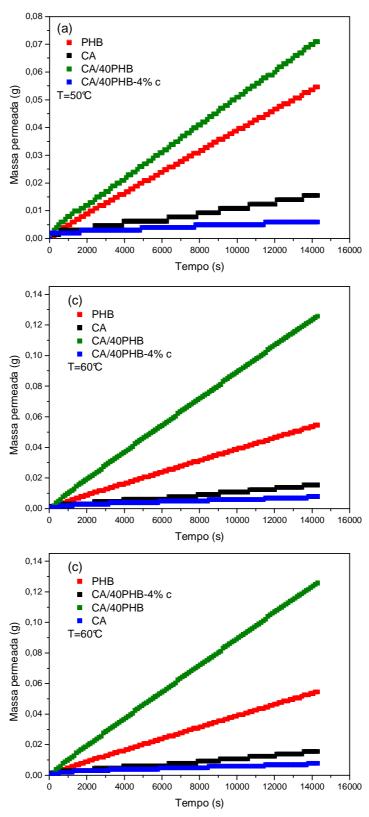


Figura 73 – Curvas de massa permeada em função do tempo para os filmes de PHB, CA e misturas de CA/40PHB compatibilizadas e não compatibilizadas, para as temperaturas de ensaio de (a) 50℃, (b) 55℃ e (c) 60℃.

A permeabilidade das misturas de CA/PHB e dos polímeros individuais foi calculada pelo uso da Equação 16 através dos dados de massa permeada em função do tempo, para as diferentes temperaturas de análise. Os valores de permeabilidade obtidos são apresentados na Tabela 20.

Em relação aos polímeros individuais pode-se destacar que o PHB possui permeabilidade relativamente maior que o acetato de celulose. Embora os domínios cristalinos atuem como barreiras para a permeação de vapores e gases através do filme, o PHB apresenta T_g menor que a temperatura de análise, portanto maior mobilidade dos segmentos de cadeia da fase amorfa, esta permite a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas do permeante, denominada clusters (Galego *et al.*, 2002). Tais características da fase amorfa favorecem a difusão do permeante através do filme apesar da elevada cristalinidade (Naylor, 1989). Já o acetato de celulose apresenta a temperatura de transição vítrea acima das temperaturas de análise. Portanto, concluir-se (Naylor, 1989) que os seguimentos de cadeia possuem mobilidades restritas dificultando desta forma a difusão do permeante através do filme.

Em misturas poliméricas a permeabilidade é dependente da interação entre as fases. No caso das misturas serem termodinamicamente imiscíveis o fenômeno de permeabilidade está associado a fatores tais como as interfaces entre as fases, ao estado vítreo dos componentes e afinidade dos componentes com o permeante (Naylor, 1989).

Nas misturas de CA/PHB a fase matriz é constituída por um polímero de moléculas rígidas, devido à elevada T_g, e fase dispersa de PHB. Esta permite a formação de clusters através das ligações de hidrogênio com o permeante e concomitantemente possui mobilidade dos seguimentos de cadeia que favorecem a difusão do permeante. Observa-se um aumento dos valores de permeabilidade dos filmes das misturas de CA/PHB com o aumento de temperatura de ensaio, que é um comportamento habitual, pois o aumento da atividade térmica favorece a mobilidade do permeante e consequentemente aumento na difusão desse através do filme (Naylor, 1989).

O comportamento observado nas misturas compatibilizadas é contrário ao visto nas misturas não compatibilizadas. Para as misturas de CA/PHB-4%c nota-se que a permeabilidade dos filmes diminui com o aumento do conteúdo de PHB. Este comportamento pode ser atribuído à modificação da interface entre as fases.

Tabela 20 – Valores dos coeficientes de permeabilidade obtidos para CA, PHB e misturas contendo 10, 20 e 40% de PHB em diferentes temperaturas.

	Permeabilidade em Barrer*					
Mistura física —	Temperatura de ensaio					
	<i>50℃</i>	55℃	60℃			
PHB	163,9	220,8	293,3			
CA	7,7	12,4	14,1			
CA/10PHB	78,7	92,5	130,4			
CA/20PHB	122,9	174,4	259,8			
CA/40PHB	389,6	528,7	702,4			
CA/10PHB-4%c	49,4	63,8	88,5			
CA/20PHB-4%c	56,8	65,3	79,8			
CA/40PHB-4%c	45,3	50,9	65,2			

^{*1}Barrer = [(1x10⁻¹⁰ cm³(SPT).cm)/(cm².s.cmHg)]. (SPT- condições de temperatura e pressão padrão de 273,15K e 1atm, respectivamente) (Stern e Fried, 2007).

Como mencionado anteriormente os domínios cristalinos servem como barreiras que dificultam a difusão do permeante através do filme. Nas misturas compatibilizadas a cristalinidade dos filmes, em específico para a mistura CA/40PHB-4%c, é menor do que a observada para esta mistura não compatibilizada. Neste sentido era de se esperar maior permeabilidade para as misturas compatibilizadas. No entanto observa-se comportamento contrário ao esperado permitindo concluir que a permeabilidade nas misturas compatibilizadas é controlada pela mudança nas características da interface.

O fenômeno de permeabilidade é atribuído a três processos, em que o iniciase através da sorção do permeante na superfície do filme polimérico, após essa a difusão é predominante seguida pela dessorção na face oposta do filme. A de sorção do permeante na superfície do filme pode ser relacionada á rugosidade da superfície (Dias, 2002).

A determinação da rugosidade de superfícies tem sido feita através das análises de microscopia de força atômica quando operado em modo de contato intermitente. As diferenças relativas à morfologia da superfície dos filmes foi avaliada através de três parâmetros de rugosidade. Esses foram a diferença entre o ponto mais alto e mais baixo para uma dada área, simbolizada pela letra z; o desvio padrão do valor de z (R_q) para a área superficial analisada; e a rugosidade média (R_a) que representa o valor médio das alturas da superfície, relativas a um plano central que divide a mesma em duas porções de igual volume.

O desvio padrão (R_a) é determinado através da Equação 18.

$$R_{q} = \sqrt{\frac{\Sigma(z_{i} - z_{m})^{2}}{N_{p}}}$$
 (Equação 18)

Onde z_i é a altura no ponto i, N_p o número de pontos, z_m é a média das alturas. A rugosidade média (Ra) é determinada através da Equação 19.

$$R_{a} = \frac{1}{L_{x}L_{y}} \int_{0}^{L_{x}} \int_{0}^{L_{y}} |f(x,y)| dxdy$$
 (Equação 19)

Onde f(x,y) é o perfil superficial relativo ao plano central, e L_x e L_y são as dimensões da superfície nas direções x e y, respectivamente (Khayet *et al.*, 2004). As medidas de rugosidade foram feita pelo programa de computador NanoScope (R) III, fornecido pela fabricante do AFM utilizado nas análises. A área da superfície dos filmes avaliados foi de $20\mu mx20\mu m$, sem tratamento prévio da imagem. São relacionados na Tabela 21 os valores de Ra, Rq e z dos filmes das misturas de CA/PHB e CA/PHB-4%c, e comparativamente para os filmes dos componentes individuais da mistura.

Tabela 21 – Valores dos parâmetros de rugosidade da superfície dos filmes de CA, PHB e misturas CA/PHB e CA/PHB-4%c.

Filme	R _a (nm)	R _q (nm)	z (µm)
CA	1,10	2,01	0,034
PHB	185,6	231,6	1,68
CA/10PHB	167,8	221,8	1,58
CA/20PHB	185,6	226,9	1,28
CA/30PHB	265,2	200,0	1,75
CA/40PHB	309,2	230,6	2,84
CA/10PHB-4%c	168,1	241,1	1,44
CA/20PHB-4%c	156,4	197,7	1,35
CA/30PHB-4%c	105,7	134,7	0,91
CA/40PHB-4%c	82,8	109,7	1,26

Para as misturas compatibilizadas com conteúdos de 30 e 40% em massa de PHB observa-se decréscimo dos parâmetros de rugosidade enquanto que nas demais misturas pouca diferença referente a estes parâmetros é observada. Considerando a rugosidade dos filmes pode-se concluir que a mudança nas interfaces, provocada pelo compatibilizante, tenha sido a principal responsável pela redução da permeabilidade.

4.4.6 – EFEITO DA COMPATIBILIZAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE TÉRMICA ESPECÍFICA DAS MISTURAS

O conhecimento das propriedades térmicas de polímeros é fundamental para determinar suas condições de uso. Estas propriedades são dependentes de fatores tais como composição química dos constituintes, grupos laterais, densidade, nível de cristalinidade, defeitos e ou falhas estruturais. Há evidência de que a morfologia de materiais poliméricos também possa afetar de forma significativa as propriedades térmicas, em particular para materiais semi-cristalinos (Dashora e Gupta, 1996).

A capacidade térmica específica por unidade de volume é uma propriedade importante, pois esta relacionada na quantidade de transferência de calor de uma região de maior energia térmica para outra de menor energia térmica. Como em misturas termodinamicamente imiscíveis além da compatibilidade é necessário que essas apresentem propriedades úteis para aplicações específicas, foi avaliado a influência que o agente interfacial promove na capacidade térmica especifica por unidade de volume das misturas.

A capacidade térmica específica por unidade de volume (pc_P) foi obtida monitorando o aumento da temperatura da amostra quando submetida a uma luz branca, conforme descrito no capítulo de metodologia experimental. Na Figura 74 é mostrada a variação de temperatura obtida para os filmes de PHB, CA, CA/40PHB e CA/40PHB-4%c, preparados com TCE.

Na Figura 74 a curva superior representa o aumento de temperatura dos filmes quando expostos à luz branca, enquanto a curva inferior representa a interrupção da chegada da luz à amostra após a temperatura da mesma atingir o patamar de saturação (Dias, 2003). Com o uso da Equação 17 os dados obtidos através das curvas de aumento de temperatura e redução de temperatura após a saturação ser atingida foi possível calcular ρc_P.

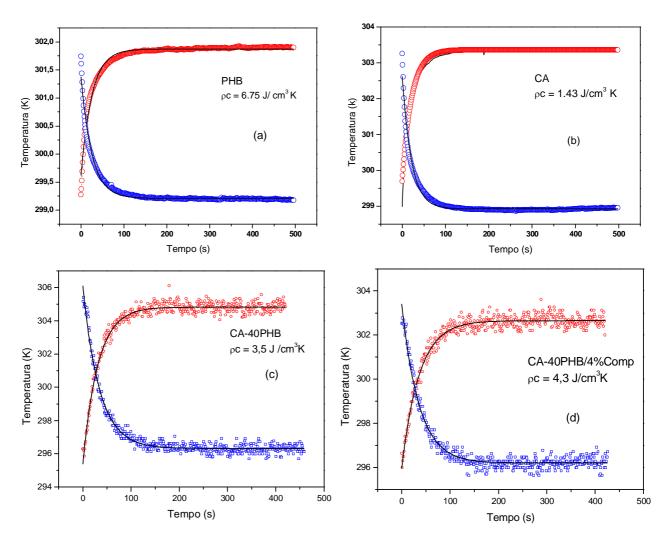


Figura 74 – Variação de temperatura em função do tempo para os filmes de (a) PHB, (b) CA, para as misturas (c) CA/40PHB e (d) CA/40PHB-4%c, preparados com TCE.

O PHB possui capacidade térmica específica por unidade de volume relativamente alta, a magnitude deste valor estaria associada à cristalinidade deste polímero, pois essa favorece a condução de calor. Polímeros amorfos tendem a apresentar defeitos que dificultam a condução do calor quando este se propaga, no caso de polímeros, através de fônons, esses são espalhados por estes defeitos e observa-se aumentando da resistência térmica do polímero (Dashora e Gupta, 1996). No caso do PHB os defeitos na estrutura são reduzidos devido à elevada capacidade de orientação das macromoléculas reduzindo assim a resistência térmica.

O CA, no entanto mostra ρc_P com magnitude bem inferior comparado ao observado para o PHB. Tal valor estaria associado à baixa cristalinidade observada para esse polímero através das análises de DRX e DSC.

Foi observado que a capacidade térmica específica por unidade de volume na mistura CA/40PHB contendo 4% em massa de compatibilizante é maior que a apresentada por esta mistura não compatibilizada. O que indica que a capacidade de troca de calor da mistura é melhorada pela influência que o compatibilizante promove nas interfaces.

Segundo Dashora e Gupta (1996) a variação nas propriedades térmicas dos materiais polimérico estaria associada à estrutura química e aos defeitos morfológicos. Comparando os resultados obtidos através da DRX, DSC pode-se concluir que a capacidade térmica específica por unidade de volume da mistura compatibilizada deveria ser menor, pois a mesma apresentou menor cristalinidade. Entretanto, analisando os aspectos morfológicos é possível observar que o agente compatibilizante modificou a região de interface entre as fases de modo a promover uma melhor interação entre elas, e provavelmente aumentou a condutividade de energia térmica através das interfaces.

4.4.7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

As misturas de CA/PHB com 4% em massa do agente compatibilizante mostraram melhores propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de massa quando comparadas às observadas nas misturas não compatibilizadas. Observou-se que as misturas compatibilizadas mostram maior mobilidade dos seguimentos de cadeia de fase amorfa de PHB, devido às mudanças nas relaxações térmicas destas misturas em comparação às misturas não compatibilizadas.

Nas misturas de CA/PHB formuladas tem-se um polímero com elevada temperatura de transição vítrea, portanto de comportamento rígido, formando a fase matriz, enquanto que a fase dispersa é constituída de um polímero em que a transição vítrea é inferior à ambiente, porém de elevada fração mássica cristalina. A interação sinergética entre as fases promovida pelo compatibilizante formou misturas com menor cristalinidade, em particular para as de conteúdo maior que 30% em massa de PHB. Esta redução de cristalinidade favorece a mobilidade dos seguimentos de cadeia de fase amorfa do PHB reduzindo a T_g, entretanto a presença de uma fase rígida, a matriz, atua de modo a impedir a mobilidade destes seguimentos. Provavelmente o não deslocamento da T_g da fase de PHB na mistura é atribuído à existência de interação entre as fases além da contribuição de maior fração amorfa de PHB nas misturas.

As misturas compatibilizadas mostraram que os domínios cristalinos característicos à fase de PHB são modificados tanto pela presença da fase de CA como do compatibilizante. Tal modificação pode ser associada ao fato de a fase amorfa de CA estar interagindo com a fase amorfa de PHB presente entre as lamelas da fase cristalina de PHB. Esta conclusão é coerente com dados vistos na literatura referente ao estudo entre as fases de misturas de CE_s/PHB em que os autores observam por difração de raios-X de baixo ângulo a presença de éster entre os domínios cristalinos de PHB.

A morfologia dos filmes compatibilizados é completamente diferente da observada para os filmes não compatibilizados, em particular para a mistura CA/40PHB-4%c. Notou-se que a fase dispersa de PHB na matriz de CA possui uniformidade em sua distribuição e redução dos tamanhos dos domínios desta fase. Estas mudanças morfológicas são atribuídas à presença do agente compatibilizante. Este impede a coalescência da fase dispersa além de melhorar a interação entre as entre as interfaces.

As propriedades de transporte de massa dos filmes compatibilizados foram completamente modificadas pela adição do compatibilizante. Conforme já discutido, este atuou de modo a favorecer a interação entre fase dispersa e matriz, esta interação resultou em interfaces com menores defeitos. Como nas misturas não compatibilizadas a permeabilidade foi principalmente atribuída aos defeitos da interface a mudança nesta, provocada pelo compatibilizante, dificultou a difusão do permeante nas misturas compatibilizadas. A rugosidade dos filmes pode favorecer a sorção do permeante e consequentemente a permeabilidade, embora a rugosidade das misturas tenha sido menor do que as misturas não compatibilizadas o parâmetro predominante para a queda de permeabilidade estaria associado às mudanças da interface.

As mudanças nas interfaces das misturas, devido à presença do agente compatibilizante, impediram a existência de imperfeições nestas que favoreceriam o transporte de massa. Por outro lado estas mudanças favoreceram o transporte de energia térmica através da mistura compatibilizada que mostrou maior capacidade térmica específica que a observada na mistura não compatibilizada.

5 - CONCLUSÕES

- Os filmes preparados a partir das soluções dos polímeros individuais usando os solventes TCE e HFP mostraram que a natureza do solvente influenciou nas características térmicas e dinâmico-mecânicas dos mesmos. O uso do HFP na preparação dos filmes de PHB favoreceu a cristalinidade deste e a existência de imperfeições tornando-o mais frágil e quebradiço comparado ao filme obtido com TCE.
- Para os ésteres celulósicos não foram observadas mudanças significativas em relação à cristalinidade dos filmes que pudesse ser associada à natureza do solvente. Entretanto o comportamento dinâmico-mecânico dos filmes destes ésteres é influenciado pela natureza do solvente. Nos filmes preparados com HFP foi observado através análises de DMA a ocorrência do processo de cristalização a frio, que ocorreu próximo à temperatura ambiente. Além do que este solvente deslocou para maiores temperaturas as transições térmicas dos filmes.
- Através das análises de DMA foram observadas mudanças nas relaxações térmicas dos componentes individuais da mistura CA/PHB em função da natureza do solvente. Observa-se para as misturas de CA/PHB-HFP que as relaxações encontram restrições em suas mobilidades. Já para os filmes das misturas de CA/PHB-TCE tais restrições não são impedidas provavelmente devido ao favorecimento de interações entre as fases pelo uso deste solvente. As restrições às relaxações moleculares da mistura CA/PHB-HFP poderiam ser provocadas pela má adesão interfacial entre os domínios de fase dispersa e fase matriz, conforme foi observado nas micrografias de MEV.
- Para as misturas de CAP/PHB a influência da natureza do solvente foi contrária à observada nas misturas de CA/PHB. Para as misturas de CAP/PHB-HFP as relaxações térmicas são mais bem definidas, indicando maior interação entre as fases. Esta interação tem como consequência redução significativa da cristalinidade da fase de PHB na mistura e melhor adesão entre as fases.
- Através das análises de DSC foi observado que as misturas CAP/PHB preparadas com HFP mostraram redução da fração cristalina da fase de PHB, e que essa não se deve unicamente à fração mássica de PHB na mistura,

Conclusões 145

mas sim à existência de interação entre as fases. Por outro lado, as misturas de CAP/PHB-TCE, que mostraram discreta redução de cristalinidade, observou-se pobre adesão entre as fases. Para as misturas de CA/PHB o HFP também atuou de forma a reduzir a fração cristalina de PHB na mistura.

- Em termos de interação entre as fases foi possível observar que as misturas entre CAP e PHB mostram maior compatibilidade que as misturas entre CA e PHB quando obtidas a partir de soluções com HFP, isso devido ao tamanho dos domínios de fases dispersa (PHB) serem menores que o observado nas misturas de CA/PHB-TCE. A redução no tamanho dos domínios pode ter sido provocada divido ao fato de a fase matriz impedir a coalescência da fase dispersa, este comportamento é atribuído principalmente à ocorrência de interações especificas favoráveis entre as fases.
- As misturas formuladas entre CA/PHB e CAP/PHB mostraram imiscibilidade termodinâmica, porém estas misturas mostram compatibilidade entre as fases, em particular para as misturas de CAP com menores conteúdos de PHB. Esta compatibilidade foi dependente da natureza do solvente.
- Assim, para melhorar a interação entre as fases das misturas de CA/PHB, a
 princípio devido ao interesse tecnológico do acetato de celulose por ser um
 polímero com grande aplicabilidade em processos de separação de misturas,
 foi preparado um compatibilizante para estas misturas. Este compatibilizante
 foi obtido através de misturas reativas entre CA e PHB.
- Os produtos de extração das misturas reativas apresentaram mudança de linha base nas curvas de DSC, que pode estar associada às relaxações características da transição vítrea, que ocorreu em temperatura menor do que a observada para o acetato de celulose. O aumento de volume pelo enxerto de cadeias de PHB na estrutura do CA promoveria o deslocamento da Tg para temperaturas menores.
- Observou-se por DSC e DRX que os produtos de extração mostraram maior capacidade de ordenamento, atribuído ao aumento da entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade. Pelas análises de DRX notou-se que os domínios cristalinos dos produtos de extração são modificados quando se compara os difratogramas desses com o do CA não modificado. Os picos de difração característicos da estrutura cristalina do acetato de celulose são

Conclusões 146

deslocados para ângulos de difração menores, e há o surgimento discreto de picos de difração característicos da estrutura cristalina de PHB.

- Através das análises de TGA viu-se que a estabilidade térmica dos produtos de extração é alterar em relação ao CA não modificado e que não foi detectada presença significativa de PHB que pudesse ser atribuída a um processo de extração/purificação ineficiente.
- Evidências de modificação química foram mais acentuadas nos produtos de extração das misturas reativas de 50CA/50PHB com tempos de residência de 5 e 10 min. As análises de FTIR mostraram que as bandas características à estrutura de acetato da celulose são modificadas no produto de extração 50CA/50PHB com 10 min de tempos de residência, assim como as análises de RMN mostraram deslocamentos químicos referentes à estrutura de PHB. Os resultados obtidos permitem concluir a ocorrência de transreações entre o CA e o PHB, e que tais reações foram favorecidas pela proporção entre os componentes da mistura reativa e do tempo de residência.
- O uso do agente compatibilizante, obtido por processamento reativo, favoreceu a interação entre as fases amorfas da mistura de CA/PHB. Esse modificou as interfaces melhorando adesão entre as fases. Consequentemente melhores propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de massa foram obtidas, no que diz respeito ao uso destes como filmes, quando estas propriedades são comparadas às obtidas pelas misturas não compatibilizadas. Observou-se que as misturas compatibilizadas mostram maior mobilidade dos seguimentos de cadeia de fase amorfa de PHB, devido às mudanças nas relaxações térmicas destas misturas.
- Foi observado que as misturas compatibilizadas apresentaram redução de cristalinidade, em particular para as misturas com conteúdo maior que 30% em massa de PHB. Esta redução de cristalinidade favorece a mobilidade dos seguimentos de cadeia de fase amorfa do PHB, reduzindo a Tg, entretanto a presença de uma fase rígida, a matriz, atua de modo a impedir a mobilidade destes seguimentos. Provavelmente o não deslocamento da Tg da fase de PHB na mistura é atribuído à existência de interação entre as fases visto que a fase rígida atua de modo a impedir a mobilidade e a redução de cristalinidade deslocar esta para menores temperaturas.

Conclusões 147

 As misturas compatibilizadas mostraram que os domínios cristalinos característicos à fase de PHB são modificados tanto pela presença da fase de CA como do compatibilizante. Tal modificação pode ser associada ao fato de a fase amorfa de CA estar interagindo com a fase amorfa de PHB presente entre as lamelas da fase cristalina de PHB.

- A morfologia dos filmes compatibilizados é completamente diferente da observada nos filmes não compatibilizados, em particular para a mistura CA/40PHB-4%c. Notou-se que a fase dispersa de PHB na matriz de CA possui melhor uniformidade em sua distribuição e que seus domínios apresentam redução de tamanho. Estas mudanças morfológicas são atribuídas à presença do agente compatibilizante, que impede a coalescência da fase dispersa além de melhorar a interação entre as interfaces.
- As propriedades de transporte de massa dos filmes compatibilizados foram completamente modificadas pela adição do compatibilizante. Este atuou de modo a favorecer a interação entre as regiões amorfas da fase dispersa e matriz, esta interação resultou em interfaces com menores imperfeições, dificultando a difusão do permeante. A rugosidade dos filmes pode favorecer a sorção do permeante e consequentemente a permeabilidade, embora a rugosidade das misturas tenha sido menor do que as misturas não compatibilizadas o parâmetro predominante para a queda de permeabilidade parece ser predominantemente associado às mudanças da interface.
- As mudanças nas interfaces das misturas, devido à presença do agente compatibilizante que impediram a existência de imperfeições favoreceram o transporte de energia térmica através da mistura compatibilizada que mostrou maior capacidade térmica específica que a observada na mistura não compatibilizada.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Akcelrud, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Barueri, SP: Manole, 2007. 288p.

Antunes, M. C. M. *Transesterificação do poli(3-hidroxibutirato) com etilenoglicol via catálise ácida – Influencia nas propriedades finais e morfologia.* Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

Avella, M., Martuscelli, E., Raimo, M. Review Properties of blends and composites base don poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutirate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. Journal of materials science, 2000, vol. 35. 523-545p.

Avella, M; Immirzi, B; Malinconico, M; Martuscelli, E; Volpe, M.G. *Reactive blending methodologies for biopol.* Polymer International, 1996, vol. 39, 191-204p.

Barud, H. S., Araújo Junior, A M., Santos, D. B., Assunção, R. M.N., Meireles, C. S., Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G.b, Ribeiro, C. A., Messaddeq, Ribeiro, Y., S. J.L. *Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose*. Thermochimica Acta, 2008, vol. 471. 61–69p.

Braunegg, G., Lefebvre, G., Genser, K. F. *Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects.* Journal of Biotechnology, 1998, vol. 65; 127-161p.

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

Buchanan, C. M., Gedon, S. C., White, A. W., Wood, M. D. *Cellulose Acetate butyrate and Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) copolymer blends*. Macromolecules, 1992, vol. 25. 7373-7381p.

Buchanan, C. M., Gedon, S. C., White, A. W., Wood, M. D. *Cellulose acetate propionate and Poly(tetramethylene glutarate) blends*. Macromolecules, 1993, vol. 26. 2963-2967p. (a).

Canevarolo Jr., S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002. 184p.

Canevarolo Jr., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artiliber: São Paulo, 2007.

Cartier, H., Hu, G.-H. *A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends.* Polymer, 2001, vol. 42. 8807-8816p.

Carvalho, E. A. S. Caracterização estrutural e propriedades do acrilamidometil acetato propionato de celulose modificado via radicalar. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2008.

Cassu, S.N., Felisberti, M.I. *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e misturas poliméricas.* Química Nova, 2005, vol. 28, n°.2. 255-263p.

Castillo, T. E. *Biossíntese e caracterização de um elastômero biodegradável a partir de recursos renováveis*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2002.

Charoensirisomboona, P., Inouea, T., Weberb, M. *Pull-out of copolymer in situ-formed during reactive blending: effect of the copolymer architecture.* Polymer, 2000, vol. 41. 6907–6912p.

Chen, C., Dong, L., Yu, P. H. F. Characterization and properties of biodegradable poly(hydroxyalkanoates) and 4,4-dihydroxydiphenylpropane blends: intermolecular hydrogen bonds, miscibility and crystallization. European Polymer Journal, 2006, vol. 42. 2838-2848p.

Chen, N. e Hong, L. Surface phase morphology and composition of the casting films of PVDF-PVP blend. Polymer, 2002, vol. 43. 1429-1436.

Cruz, R. G. *Modificação de ésteres celulósicos para a formulação de membranas poliméricas*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2006.

Dashora, P. e Gupta, G. *On the temperature dependence of the thermal condutctivity of linear amorphous polymers.* Polymer, 1996, vol. 37 (2). 231-234p.

Dias, L. H. P. V. Aplicação de técnicas fototérmicas ao estudo de propriedades fisicas de polímeros biodegradáveis. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2003.

Doi, Y., Kunioca, M., Nakamura, Y, Soga, K. *Nuclear magnetic ressonance studies on poly(3-hydroxybutyrate) and copolyester of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyvalerate isolated from Alcaligenes eutrophus H16.* Macromolecules, 1986, vol. 19 (11). 2860-2864p.

Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler B. D., Shelton, M. C., Tindall, D. *Advanced in cellulose ester performance and application*. Progress in polymer science, 2001, vol. 26. 1605

El-Shafee, E., Saad, G. R., Fahmy, S. M. Miscibility, crystallization and phase structure of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends. European Polymer Journal, 2001, vol. 37. 2091-2104.

Falcone, D.M.B., Agnelli, J.A., Faria, L.I.L. *Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis.* Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007, vol. 17, nº1. 5-9p

Fried, J. R. Sub-T_g Transitions. In: Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2^a ed. New York: Springer, 2007. 217-232p.

Galego, N., Mingues, F. C., Sánchez, R. *Physical and functional characterization of PHA_{scl} membranes*. Polymer, 2002, vol. 43. 3109-3114p.

Gardner, J.S., Walker J.O., Lamb, J.D. *Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes*. Journal of Membrane Science, 2004, vol. 229. 87-93p.

Gonzalez, A. Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Iriarte, M., Iruin, J. J. *Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polymer Degradation and Stability, 2005, vol. 87. 347-354.

Kamide, K. Saito, M. *Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92.* Polymer Journal, 1985, vol. 17 (8). 919-928p.

Khayet, M., Khulbe, K. C., Matsuura, T. Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their water vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process. Journal of Membrane Science, 2004, vol. 238. 199–211p

Kiran, E., Pöhler, H. 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, 1998, vol.13. 135-147.

Koning, C, Duin, M.V., Pagnoulle, C., Jerome, R. *Strategies for compatibilization of polymers blends.* Progress in Polymer Science, 1998, vol. 23. 707-757p.

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

Lucas, E.F., Soares, B.G., Monteiro, E.L. *Caracterização de polímeros:* determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366p.

Macaúbas, P.H.P., Demarquette, N.R. *Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers*. Polymer, 2001, vol. 42. 2543-2554p.

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

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

Mark, H.F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, 2004.

Miguel, O., Fernandez-berrid, M. J., Iruin, J. J. Survery on transport properties of liquids, vapors and gases in biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) (PHB). Journal Applied Polymer Science, 1997, vol. 64. 1849-1859p.

Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. Progress polymer science, 1999, vol. 24. 81-142p.

Nakamura, S., Doi, Y., Scandola M. *Microbial synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate).* Macromolecules, 1992, vol. 25 (17). 4237-4241p.

Naylor, T. V. Permeation properties. In: Allen, G. Comprehensive polymers science: The synthesis, characterization, reactions e applications of polymers. Vol. 2. Pergamon Press, 1989.

Neogi, P. Diffusion in *Polymers. Plastic Engineering Series. Vol. 32. New York, Marcel Dekker, 1996. 328p.*

Nicholson, J. W. *The chemistry of polymers*. 2°ed. Londres: RSC Paperbacks, 1997. 190p.

Ojumu, T. V., Yu, J., Solomon, B. O. *Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer.* African Journal of Biotechnology, 2004, vol. 3. 18-24p.

Otera, J. Transesterification. Chemical Reviews, 1993, vol. 93 (4). 1449-1470p.

Palmer, G., Demarquette, N.R. Comparação entre duas teorias para a determinação da tensão interfacial pelo método de fibra quebrante. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003, vol. 13, nº1. 72-78p.

Passador, F.R., Pessan, L.A., Rodolfo Jr., A. *Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em misturas PVC/NBR*. Polímeros: Ciência e tecnologia, 2006, Vol. 16, n°3. 174-181p.

Paul, D. R., Bucknall, C. B. *Polymer Blends volume 1: Formulation.* John Wiley & Sons: New York, 1999.

Plazek, D. J. e Ngai, K. L. The Glass Temperature. In: Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2^a ed. New York: Springer, 2007. 187-215p.

Saad, G. R. e Seliger, H. *Biodegradable copolymers based on bacterial poly((R)-3-hydroxybutyrate): thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour.* Polymer Degradation and Stability, 2004, vol. 83. 101-110.

Samios, E. Dart, R. K., Dawkins, J.V. *Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution.* Polymer, 1997, vol. 38 (12). 3045-3054p.

Scandola, M., Ceccorulli, G., Pizzoli, M. *Miscibility of bacterial poly(3-hidroxybutirate)* with Cellulose esters. Macromolecules, 1992, vol. 25. 6441-6446p.

Sei. T., Ishitani, K. Suzuki, R. Ikematsu, K. *Distribuition of acetyl group in cellulose acetate as determined by nuclear magnetic resonance analysis.* Polymer Journal, 1985, vol. 17 (9). 1065-1069p.

Souza, D. Estudo da estabilidade térmica de acetato propionato de celulose modificado com polihidroxialcanoatos de cadeia curta. Tese de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2006.

Stamatialis, D.F., Dias, C.R., Pinho, M.N. Atomic Force microscopy of dense and asymmetric membranes. Journal of Membrane Science, 160: 235-242.

Stamm, M. Polymer Surfaces and Interfaces Characterization, Modification and Applications. 1^aed. Springer, 2008

Stern, S. A. e Fried, J. R. Permeability of Polymers to Gases and Vapors. In: Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook.* 2^a ed. New York: Springer, 2007. 1033-1049p.

Sundararaj, U., Macosko, C.W. *Drop beakup and coalescence in polymer blends:* the effects of concentration and compatibilization. Macromolecules, 1995, vol. 28. 2647-2657p.

Turi; E. A. Thermal Characterization of Polymeric Materials. 2ªed. Vol. 1, Academic Press: New York, 1997.

Utracki, L.A. Polymers alloys and blends: thermodynamics and rheology. Hanser: New York, 1989.

Verhoogt, H., Ramsay, B. A., Favis, B. D. *Polymer blends containing poly(3-hydroxybutirae)s.* Polymer, 1994, vol. 35. 5155-5169p.

Yu, L., Dean, K., Li, I. *Polymer blends and composites from renewable resources*. Progress Polymer Science, 2006, vol. 31. 576-602p.

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

Zinn, M., Witholt, B, Egli, T. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, vol. 53. 5-21p.