



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO E
TECNOLOGIA INDUSTRIAL

TARGINO AMORIM NETO

**ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRÁVEIS DE POLI-HIDROXIBUTIRATO
(PHB), POLI ϵ -CAPROLACTONA (PCL) E PÓ DE
MADEIRA).**

Salvador

2011

TARGINO AMORIM NETO

**ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRÁVEIS DE POLI-HIDROXIBUTIRATO
(PHB), POLI ϵ -CAPROLACTONA (PCL) E PÓ DE
MADEIRA).**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientador: Prof.Dr. Wagner Mauricio Pachekoski

Salvador
2011

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

A524e

Amorim Neto, Targino

Estudo de compósitos poliméricos biodegradáveis de poli-hidroxibutirato (PHB), poli ϵ -caprolactona (PCL) e pó de madeira / Targino Amorim Neto - 2011.

116f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski

Dissertação (Mestrado em Gestão e tecnologia industrial) – Programa de Pós-Graduação, Faculdade de Tecnologia Senai - CIMATEC, Salvador, 2011.

1. Polímeros biodegradáveis. 2. Compósitos. 3. PHB – Poli-hidroxibutirato. 4. PCL – Poli-caprolactona. I. Pachekoski, Wagner Maurício. II. Faculdade de Tecnologia Senai-CIMATEC. III. Título.

CDD: 668.416

TARGINO AMORIM NETO

**ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRÁVEIS DE POLI-HIDROXIBUTIRATO
(PHB), POLI ϵ -CAPROLACTONA (PCL) E PÓ DE
MADEIRA).**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em
Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec

Aprovada em 07 de Outubro de 2011.

Banca Examinadora

Wagner Maurício Pachekoski – Orientador _____

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos, São Carlos, Brasil.

Faculdade de tecnologia SENAI CIMATEC

Carla Dalmolin – Avaliadora interna _____

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos, São Carlos, Brasil.

Faculdade de tecnologia SENAI CIMATEC

Daniela Becker– Avaliadora externa _____

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São
Carlos, São Carlos, Brasil

Universidade do estado de santa Catarina- UDESC – Joinville- SC.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Dr. Drance e Sônia, irmãos e amigos, pelo apoio e incentivo.

"As paixões são como ventanias que enfurnam as velas dos navios, fazendo-os navegar; outras vezes podem fazê-los naufragar, mas se não fossem elas, não haveria viagens nem aventuras nem novas descobertas."

Voltaire

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Física pela Universidade Federal da Bahia -UFBa (1991).

**Mestre em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia SENAI
Cimatec (2011).**

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de inspiração.

Ao professor e amigo Dr. Wagner Maurício Pachekoski pela orientação, dedicação e confiança.

A professora Dra Josiane Dantas Viana pela co-orientação.

Aos brilhantes professores Dr Jefferson Gomes (ITA), Dr Manuel Carreira Neto (SENAI Cimatec) e Dr Inácio Regiani (ITA), pela amizade e ensinamentos.

Ao SENAI CIMATEC pela disponibilidade de uso de seus laboratórios.

Aos novos amigos do laboratório de Polímeros: Rômulo, Pollyana, Vander, Fábio e estagiários, sem os quais, não haveria possibilidade alguma da realização deste trabalho.

A madeireira CM VENTUROLI, pela doação do Pó de Madeira.

Ao grande mestre e amigo Paulo Lobo, pelo maior incentivo.

A Camila Oliveira, minha companheira em tudo.

Aos colegas do GETEC, pelo companheirismo e agradáveis momentos, em especial o Nuno, Paulo, Valdir, Alexandre, Sabrina, Milton, Brito, Ricardo e Marcelo.

Aos amigos Fábio Luciano, Louise Brandão e Roberta Brasileiro, pela grande amizade e apoio.

RESUMO

Diante da crescente necessidade do uso de novos materiais, os pesquisadores desenvolveram polímeros com características que substituem propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de metais, cerâmicas e polímeros sintéticos utilizados cotidianamente. Como estes polímeros possuem uma difícil biodegradabilidade e provocam sérios danos ambientais, quando descartados, em breve terão seu uso controlado pela sociedade. Neste contexto, surgiu a idéia da obtenção de polímeros totalmente biodegradáveis. Biopolímeros como o PHB e PCL vem sendo largamente estudados, mas possuem custo elevado e propriedades inferiores quando comparados aos não biodegradáveis existentes. Especula-se que o reforço com pó de madeira é uma alternativa viável na produção de novos compósitos, que mantenham as características de biodegradabilidade e que possuam propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas com ganhos em relação aos materiais de partida. Este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos, e a obtenção de corpos de prova pelo processo de injeção/extrusão, formados por PHB, PCL e Pó de Madeira em diferentes concentrações. Foram realizados ensaios de caracterização térmica, mecânica e morfológica, avaliando ainda a viabilidade técnica e econômica dos mesmos. A partir dos resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de se processar os compósitos em extrusora/injetora, as diferentes características de desempenho, percebeu-se a falta de adesão da fibra à matriz polimérica e a viabilidade econômica da utilização de biopolímeros como matriz e pó de madeira como carga de enchimento.

Palavras-chave: POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS, PHB, PCL, COMPÓSITOS

ABSTRACT

Given the growing need for the use of new materials, researchers have developed polymer with features that replace mechanical, thermal and morphological characteristics of metals, ceramics and polymers used daily. As these polymers have a difficult degradability and cause serious environmental damage when dropped, will soon have its use controlled by society. In this context, the idea of getting completely biodegradable polymers. Biopolymers such as PHB and PCL has been widely studied, but are expensive and inferior properties when compared to existing non-biodegradable. It is speculated that enhanced with wood powder is a viable alternative in the production of new materials, which retain the characteristics of biodegradability and possessing mechanical properties, thermal and morphological characteristics with gains in relation to starting materials. This study aimed to develop a composite, and to obtain specimens through the process of injection / extrusion, formed by PHB, PCL and wood powder different concentrations. Tests were conducted to characterize, mechanical and morphological still evaluating the technical feasibility and economic statuses. From the results obtained, there was the possibility of processing the composites in extrusion/ injection, different performance characteristics, the lack of adherence to the polymer matrix of fiber and economic feasibility of using polymers as matrix and wood dust as filler filling.

Keywords: BIODEGRADABLE POLYMERS, PHB, PCL, COMPOSITES

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição de algumas fibras (% em peso).....	16
Tabela 2.2 - Propriedades do PHB comparadas ao Polipropileno isotático.....	20
Tabela 3.1 - Propriedades médias do PHB.....	30
Tabela 3.2 - Propriedades médias do PCL , lote WNI 41114.....	31
Tabela 3.3 - Porcentagens de misturas e massas do PHB e compósitos.....	33
Tabela 3.4 - Condições de temperatura de processamento de misturas na extrusora.....	34
Tabela 3.5 - Condições de injeção nas 10 amostras.....	35
Tabela 3.6 - Condições iniciais para o ensaio de HDT.....	36
Tabela 3.7 - Condições iniciais para o ensaio de VICAT.....	37
Tabela 3.8 - Medidas obtidas diretamente no molde POLIMOLD, ISO 132.....	40
Tabela 4.1 - Condição de processamento do PHB puro.....	48
Tabela 4.2 - Condição de processamento do PHB/PCL E PÓ DE MADEIRA	48
Tabela 4.3 - Temperatura de distorção térmica obtida por HDT para os PHB puro e os compósitos de PHB/PCL/pó de madeira.....	50
Tabela 4.4- Resultados de VICAT para o PHB puro e os compósitos de PHB/PCL/pó de madeira.....	52
Tabela 4.5 - Índice de Fluidez Médio para o PHB e Compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos através da análise de seis corpos de prova para cada amostra.....	55
Tabela 4.6 - Valores médios da Tensão e Deformação e Módulo de Elasticidade obtidos através dos ensaios de resistência a tração para amostras de PHB e seus compósitos.....	56
Tabela 4.7 - Valores médios da força máxima, Tensão Máxima, Deformação Máxima e Módulo de elasticidade obtidos de através de ensaios de resistência a flexão, para o PHB e compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos por meio da análise de seis corpos de prova para cada amostra.....	60
Tabela 4.8 - Valores médios da resistência ao impacto Izod, com entalhe para o PHB e Compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos através da análise de seis corpos de prova para cada amostra.....	63

Tabela 4.9 - Valores médios da dureza Shore para o PHB e compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos através da análise de seis corpos de prova para cada amostra.....	64
Tabela 4.10 – Variação percentual nos corpos de prova, para o PHB e Compósitos.....	66
Tabela 4.11- Parâmetros do forro.....	74
Tabela 4.12 - Valores quantitativos de produção.....	75
Tabela 4.13 - Custos médios das matérias-primas.....	75
Tabela 4.14 - Custos com materiais diretos e indiretos.....	76
Tabela 4.15 - Cálculo do valor presente líquido.....	77
Tabela 4.16 - Cálculo de Taxa Interna de Retorno.....	77
Tabela 4.17 - Cálculo de Payback.....	78

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1 – Componentes da madeira.....	17
Figura 2.2 – Poliésteres Biodegradáveis.....	18
Figura 2.3 – Formas dos meros de PHB.....	19
Figura 2.4 – Mecanismo de polimerização da β -butirolactona.....	21
Figura 2.5(a) – Grânulos de PHB acumulados por <i>Alcaligenis eutrophus</i> (NETTO, 2005).....	22
Figura 2.5(b) – Grânulos de PHB acumulados por <i>Alcaligenis eutrophus</i> (NETTO, 2005).....	22
Figura 2.6 – Mecanismo de b-eliminação e produtos gerados da degradação térmica do PHB.....	23
Figura 2.7 – Estrutura química da Poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	24
Figura 2.8 – Mecanismo da Síntese da Poli(ϵ -caprolactona) – PCL.....	25
Figura 2.9 – Esquema de classificação para tipos de compósitos.....	28
Figura 3.1 – Ensaio de biodegradação (testes sturm).....	42
Figura 4.1 – Distribuição superficial da temperatura de distorção térmica em relação à composição (pó de madeira e PHB) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira...51	51
Figura 4.2 – Distribuição superficial da temperatura de amolecimento VICAT em relação à composição (PCL e PHB) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.....53	53
Figura 4.3 – Distribuição superficial da temperatura de amolecimento VICAT em relação à composição (pó de madeira e PHB) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.....53	53
Figura 4.4 – Distribuição superficial da temperatura de amolecimento VICAT em relação à composição (pó de madeira e PCL) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.....54	54
Figura 4.5 – Valores médios de tensão obtidos através de testes de resistência a tração de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.6	56

Figura 4.6 – Valores médios de deformação obtidos através de testes de resistência a tração de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.6	58
Figura 4.7 – Valores médios do módulo de elasticidade obtidos através de testes de resistência a tração de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.6.....	58
Figura 4.8 – Valores médios de tensão obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.7.....	61
Figura 4.9 – Valores médios de deformação obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.7.....	61
Figura 4.10 – Valores médios do módulo de elasticidade obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.7.....	62
Figura 4.11 – Valores médios de energia obtidos através de testes de resistência ao impacto IZOD de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.8.....	63
Figura 4.12 – Valores médios de dureza Shore D, obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.9.....	65
Figura 4.13 – Micrografia de MEV da amostra A ₂ , com resolução de 100X.....	67
Figura 4.14 – Micrografia de MEV da amostra A ₂ , com resolução de 1000X.....	68
Figura 4.15 – Micrografia de MEV da amostra A ₇ , com resolução de 100X.....	68
Figura 4.16 – Micrografia de MEV da amostra A ₇ , com resolução de 1000X.....	69
Figura 4.17 – Micrografia de MEV da amostra A ₈ , com resolução de 100X.....	69
Figura 4.18 – Micrografia de MEV da amostra A ₈ , com resolução de 1000X.....	70
Figura 4.19 – Micrografia de MEV da amostra A ₉ , com resolução de 100X.....	70

Figura 4.20 – Micrografia de MEV da amostra A ₉ , com resolução de 1000X.....	71
Figura 4.21 – Micrografia de MEV da amostra A ₁₀ , com resolução de 100X.....	71
Figura 4.22 – Micrografia de MEV da amostra A ₁₀ , com resolução de 1000X.....	72
Figura 4.23 – Perfil forro com dimensões em mm.....	74

LISTAS DE SIGLAS

ABREVIações

aPHB – PHB atático

DSC – do inglês, Calorimetria Diferencial de Varredura

EG – etileno glicol

ΔH_f – entalpia de fusão

M_n – massa molar média numérica

M_w – massa molar média ponderada

PP – polipropileno

PCL – poli(caprolactona)

PCLdiol – polioliol de PCL

PEG – poli(etileno glicol)

PHA – poli(hidroxiálcanoatos)

PHB – poli(hidroxióbutirato)

PET – poli(etileno tereftalato)

PPGETEC - MTCTI - Pós-graduação em Gestão e Tecnologia Indust

TG – termogravimetria

T_m – temperatura de fusão

PHBdiol – polioliol de PHB

PHBV – poli(hidroxióbutirato-cohidroxivalerato)

P(6-HH) – poli(6-hidroxióhexanoato)

T_f – temperatura de fusão

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – do inglês, Análise Termogravimétrica

PHV – poli(hidroxióvalerato)

PLA – Poli(áidolático)

PE – Polietileno

PHAs – poli(hidroxiálcanoatos)

WWW - Word Wilde Web

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Definições do problema.....	3
1.2 Objetivo.....	4
1.2.1 Objetivos gerais.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Importância da pesquisa.....	4
1.3.1 Impactos Ambientais dos Polímeros.....	4
1.3.1 Impactos econômicos dos Biopolímeros.....	7
1.4 Motivação.....	8
1.5 Questões e hipóteses	9
2 REVISÃO DA LITERATURA ESPECIALIZADA.....	10
2.1 Polímeros Biodegradáveis.....	10
2.1.1 Aspectos Gerais.....	10
2.1.2 Materiais biodegradáveis naturais.....	12
2.1.3 Degradação em polímeros- Métodos de biodegradação	15
2.2 Cargas.....	14
2.2.1 Fibras vegetais.....	15
2.3 Poliésteres Biodegradáveis.....	17
2.3.1 Poli (hidroxibutirato) – PHB.....	19
2.3.1.1 Características e Propriedades do PHB.....	19
2.3.1.2 Síntese do Poli (hidroxibutirato) - PHB	21
2.3.1.3 Biossíntese do Poli (hidroxibutirato) – PHB.....	21
2.3.1.4 A degradação do Poli (hidroxibutirato) – PHB.....	22
2.3.1.5 Aplicabilidade do Poli (hidroxibutirato) – PHB.....	24
2.3.2 Poli(ε-caprolactona) – PCL.....	24
2.3.2.1 Características e propriedades da Poli(ε-caprolactona) – PC..L.....	24
2.3.2.2 Síntese da Poli(ε-caprolactona) – PCL.....	25
2.3.2.3 A degradação da Poli(ε-caprolactona) – PCL.....	26
2.3.2.4 Aplicabilidade do Poli(ε-caprolactona) – PCL.....	27
2.4 Materiais Compósitos.....	28

2.4.1 Aspectos gerais.....	27
2.4.2 Compósitos reforçados com fibras.....	28
2.5 Estudo de viabilidade técnica e econômica.....	29

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....30

3.1 Materiais.....	30
3.1.1 Poli(hidroxibutirato).....	30
3.1.2 Poli(ϵ -caprolactona).....	31
3.1.3 Fibra vegetal (pó de madeira).....	32
3.2 Métodos.....	32
3.2.1 Separação e Secagem do pó de madeira.....	32
3.2.2 Preparo das misturas poliméricas/ fibras do PHB, PCL e Pó de madeira.....	32
3.2.3 Processamento em extrusora.....	34
3.2.4 Processamento em injetora.....	34
3.2.5 Análises Térmicas.....	36
3.2.5.1 Temperatura de distorção ao calor (HDT).....	36
3.2.5.2 Temperatura de amolecimento VICAT.....	37
3.2.5.3 Índice de Fluidez (MFI).....	38
3.2.6 Análises Mecânicas.....	38
3.2.6.1 Resistência a tração.....	38
3.2.6.2 Resistência ao impacto Izod, com entalhe.....	39
3.2.6.3 Resistência a flexão.....	39
3.2.6.4 Dureza Shore.....	39
3.2.6.5 Variação dimensional.....	40
3.2.7 Análises Morfológica.....	40
3.2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.2.8 Análises de Biodegradação.....	41
3.2.9 Análise de Viabilidade técnica econômica	42
3.2.9.1 Taxa interna de retorno.....	43
3.2.9.1 Valor presente líquido.....	43
3.2.9.2 Payback.....	44
3.2.10 Planejamento de experimentos.....	44
3.2.10.1 Análise de variância.....	44

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Secagem.....	47
4.2 Processamento em extrusora.....	47
4.2.1 Poli(hidroxi-butirato) puro.....	50
4.2.2 Misturas de Poli(hidroxi-butirato), Poli(ϵ -caprolactona) e Pó de Madeira.....	48
4.3 Processamentos em injetora.....	49
4.4 Ensaio Térmico.....	49
4.4.1 Temperatura de deformação ao calor (HDT).....	49
4.4.2 Temperatura de amolecimento VICAT	51
4.4.3 Índice de Fluidez (MFI).....	54
4.5 Ensaio Mecânico.....	56
4.5.1 Resistência a tração.....	56
4.5.2 Resistência a Flexão.....	59
4.5.3 Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe.....	62
4.5.4 Dureza Shore.....	64
4.5.5 Variação Dimensional.....	65
4.6 Ensaio Morfológico.....	66
4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
4.7 Análise de viabilidade econômica.....	73
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
5.1 Conclusões.....	80
5.2 Contribuições.....	81
5.3 Atividades Futuras de Pesquisa.....	81
6 REFERÊNCIAS.....	82
7 APÊNDICES.....	90
8 ANEXOS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da humanidade, o desenvolvimento e o avanço das sociedades estavam intrinsecamente ligados com a utilização de materiais, seja no uso comum, nas construções, nos veículos, utensílios domésticos, nas vestimentas, etc. Vislumbrando a possibilidade da criação de novos materiais, no início do século 20, pesquisadores conseguiram a síntese de polímeros a partir da nafta (subproduto do petróleo) possibilitando o desenvolvimento de materiais com características mais desejáveis que os já existentes. Até o final da Primeira Grande Guerra, todas as descobertas na área de polímeros foram, por acaso, por meio de regras empíricas. Somente em 1920, Hermann Staudinger (1881-1965) cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula. Esta nova classe de materiais era apresentada como compostos formados por moléculas de grande tamanho. E esta idéia foi fortemente combatida na época, levando algumas décadas para que fosse efetivamente aceita (CANEVAROLO, 2002).

Após a segunda grande guerra, a utilização de polímeros teve sua aplicação alavancada, pois poderia facilmente substituir peças cerâmicas ou metálicas, mantendo boas propriedades a um custo mais acessível (CALLISTER, 2009). Passados quase 60 anos, polímeros obtidos a partir do petróleo tem sido usados em larga escala, devido a sua imensa versatilidade, custo baixo e excelentes propriedades mecânicas. Mas estas mesmas propriedades que os tornaram tão popular produzem um impacto ambiental grave, devido à grande quantidade de resíduos produzidos e lançados no meio ambiente sem um critério definido (VELHO MUNDO, 2007).

A base da maioria dos polímeros existentes no mercado é a Nafta, um subproduto do Petróleo. Cada vez mais, novas jazidas de Petróleo são descobertas no mundo, mesmo assim, este produto tende a ficar escasso. O uso de materiais a base de polímeros provenientes da Nafta terá, nos próximos anos, o uso controlado devido à imensa quantidade de resíduos ecologicamente incorretos que estes produzem. Estima-se que por ano, são produzidas 40000 toneladas de resíduos originados de polímeros não biodegradáveis no mundo. A incineração foi, por algum tempo, a solução para estes resíduos, mas esta ocasiona sérios problemas ambientais, como o aumento do aquecimento global e a liberação de elementos

nocivos à atmosfera, bem com ao ser humano (BAUMANN, 1998). Com a reciclagem é possível minimizar o consumo de matérias-primas, poluição e volume de lixo. E embora o Brasil ocupe o 4º lugar mundial no reciclo do plástico, somente 20% deste, é efetivamente reciclado. Assim, este “lixo plástico” tende a demorar alguns séculos para ser decomposto podendo provocar desastrosos problemas ambientais (PLASTIVIDA, 2007).

Uma alternativa que minimiza o problema é a produção de polímeros ou compósitos biodegradáveis (VELHO MUNDO, 2007). São muitos os danos causados pela não eficácia do descarte de polímeros e, portanto, este fato tem alavancado as pesquisas em polímeros biodegradáveis e pesquisas neste sentido. As aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis na maioria das vezes requerem melhorias em suas propriedades mecânicas e térmicas. Neste contexto, novas misturas poliméricas vêm sendo obtidas para aplicações inovadoras de menor custo e a partir de fontes renováveis. (DE PAOLI, 2008).

De acordo com a ASTM-D-883, polímeros biodegradáveis podem ser definidos como polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, derivam desse processo CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos.

O Poli(hidroxibutirato) (PHB) é um polímero obtido por fermentação de bactérias e tem um ponto de fusão de aproximadamente 178 °C. A *Alcaligenis eutrophus* produz um PHB com massa molar de 400.000 g/mol e elevada cristalinidade (SCHENGEL , *et al.*, 1961). Apesar de o PHB possuir uma boa cristalinidade, o mesmo apresenta característica de rigidez e fragilidade, tendo limitações em seu uso.

O Poli(ε-Caprolactona) (PCL) é um poliéster biodegradável com um baixo ponto de fusão (cerca de 60°C) e uma temperatura de transição vítrea de cerca de 60°C negativos. Este polímero é utilizado de forma freqüente como aditivo para melhorar características de processamento e propriedades finais (como por exemplo, a resistência ao impacto). A produção de polímeros biodegradáveis tem um custo alto em relação aos polímeros de uso corrente. Enquanto um polietileno de baixa densidade tem um custo de aproximadamente 2 dólares por quilogramas, um polímero biodegradável custa algo por volta de 8 dólares por quilograma. É claro que, com o crescimento da utilização destes polímeros, seu custo tende a cair,

tornando-o competitivo financeiramente. O uso de cargas de fibras naturais (que são totalmente biodegradáveis) tem um importante papel na formulação de compósitos poliméricos e na minimização do custo final, pois por muitas vezes, fibras de madeira, cana de açúcar, sisal e coco são equivocadamente tratadas como lixo e descartadas.

Estima-se que o consumo de polímeros biodegradáveis atinja a cifra de 54000 t até 2012 (MORAIS, 2007). Assim, o Brasil pode vir a se tornar um dos maiores produtores destes novos materiais, pois dispomos de matéria prima natural e a um custo muito baixo, além de grupos de pesquisa e profissionais altamente qualificados (VELHO MUNDO, 2007).

Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos com propriedades físicas e mecânicas que viabilizem sua aplicação, tendo custo acessível e menor impacto ambiental. Serão utilizados como componentes, o PHB (Poli-hidroxibutirato), o PCL (poli ϵ -caprolactona) e pó de madeira.

Foram produzidos compósitos de PHB/PCL/pó de madeira variando o percentual de PCL em 5, 10 e 15% e o percentual de pó de madeira em 10, 20 e 30%, sendo estes novos materiais caracterizados morfológicamente, termicamente e mecanicamente.

1.1 Definições do problema

Cada vez mais, cresce a preocupação da comunidade científica, em relação ao descarte de resíduos provenientes de plásticos que levam muito tempo para se degradar. Pensando assim, muitos pesquisadores têm tentado encontrar novos materiais que, em ambiente propício, sejam de fácil degradação e ao mesmo tempo atendam as exigências mecânicas, térmicas e morfológicas dos plásticos já existentes, com o objetivo de preservar o meio ambiente e, ainda, garantir o desenvolvimento econômico e social.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivos gerais

Estudar compósitos formado por polímeros biodegradável de PHB e PCL, adicionado de um reforço de fibras naturais (pó de madeira), em diversas proporções.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver compósitos de PHB, PCL E pó de madeira com diferentes proporções, em massa de PCL (5, 10 e 15%) e pó de madeira (10, 20 e 30%);
- Caracterizar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do polímero PHB puro e dos compósitos obtidos;
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica dos compósitos obtidos.

1.3 Importância da pesquisa

1.3.1 Impactos Ambientais dos Polímeros

Engenheiros acreditam serem pertinentes as considerações a cerca dos impactos ambientais nos processos de seleção de materiais, a fim de acompanhar uma revolução para proteção do meio ambiente (THURSTON , *et al.*, 1994). A utilização de recursos renováveis na produção de materiais poliméricos atinge esta

meta de duas maneiras. Primeiro, a matéria-prima empregada pode ser substituída, seja através dos ciclos naturais ou da intervenção intencional humana. A segunda vantagem ambiental da utilização de matérias-primas renováveis para o desenvolvimento de biopolímeros é a natureza biodegradável dos produtos finais, evitando a poluição causada pelo grande volume de plásticos sintéticos. Ao final do seu ciclo de vida útil, os biopolímeros geralmente são enviados para aterros sanitários ou compostagem.

Existem muitas campanhas para a reciclagem de materiais plásticos. Apesar disto, tais esforços ainda não são muito eficientes. Nos Estados Unidos, por exemplo, menos de 10% dos plásticos são reciclados ao final do seu ciclo de vida (CHIELLINI, 2001). A reciclagem deve ser reconhecida como uma técnica de eliminação de resíduo, e não como o objetivo final para o material desenvolvido. Hoje em dia, ignora-se o fato de que para se obter um processo de reciclagem verdadeiramente eficiente, é necessário, dentre outros pontos, infra-estrutura avançada. Em países subdesenvolvidos os plásticos são quase que completamente reciclados, uma vez que há retorno econômico positivo para tal atitude. Este parece ser um ponto positivo, porém a reciclagem de plástico emite uma grande quantidade de gases tóxicos, a níveis alarmantes (Mulder, 1998).

A reciclagem parece ser um modo viável para a redução da poluição e dos danos causados ao meio ambiente, se integrados à técnicas de redução de resíduos. No entanto, em termo de biodegradação, o uso de plásticos à base de matéria prima renovável têm vantagens sobre os demais sintéticos, uma vez que após ocorrido a degradação obtemos um produto final que é orgânico e pouco ou nenhum gás tóxico é emitido. Portanto, deve-se ser incentivada a produção de plásticos recicláveis ou de fácil degradação. (MEI, 2006)

Atualmente, a preocupação a cerca da crise do lixo vem crescendo substancialmente. Os aterros atingiram a capacidade máxima e encontrar novos locais adequados não é fácil. É necessário existir no aterro o microorganismo específico que degrade um determinado biopolímero. Não basta submetê-los a este ambiente e tudo será digerido. Petkewich 2003, informa que cenouras permaneceram alaranjadas, bem como porções de grama continuaram esverdeadas, por vários anos em aterros sanitário, devido a inexistência de bactérias específicas. Inocular bactérias, fungos e actinomicetos é um ótimo incentivo para a quebra das moléculas, permitindo a biodegradação dos

biopolímeros (ORHAN *et al.* 2000). Assim, se houver a presença dos microorganismos adequados, a eliminação (e conseqüente quebra) dos plásticos biodegradáveis (ou parcialmente biodegradáveis) disponibilizará ao aterro espaço, para que a biodegradação ocorra mais facilmente (SIMON, *et al.*, 1998).

Plásticos compostáveis sofrem degradação biológica durante a compostagem (degradação controlada de resíduos orgânicos com o intuito de formar adubo orgânico) para produção de dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, e aparentemente não deixam resíduos tóxicos (ASTM, 1996). Muitos dos materiais plásticos biodegradáveis foram projetados para serem compostáveis. Por exemplo, a intenção de se projetar talheres e pratos de plástico descartáveis é que estes podem ser jogados em uma pilha de compostagem com restos de comida. Os requisitos para os biopolímeros serem incluídos em composteiras industriais são biodegradação completa e desintegração, sem que haja efeito sobre a qualidade do composto, como resultado da degradação do biopolímero (WILDE & BOELEN, 1998).

Como um benefício adicional, Nakasaki, *et al.*, (2000) concluiu que as emissões de odor de pilhas de compostagem são reduzidos quando o plástico biodegradável é incluído na mistura. A degradação dos plásticos biodegradáveis produz ácidos intermediários, que neutralizam o teor de amônia, gás nocivo produzido na decomposição dos compostos.

Na década de 70, inicia-se a era da análise de processos, com técnicas específicas de análise de ciclo de vida do material (ACV). Este exercício é baseado na simples idéia de que é necessário conhecer e acompanhar todo o ciclo de vida, produção, uso e eliminação do material, para se obter verdadeiramente os reais impactos ambientais de cada material (BOUSTEAD, 1998). Simular uma análise do ciclo de vida de um dado material demonstrará ou não se este material é uma opção viável para o uso. Existem três etapas para uma análise do ciclo de vida, começando com o inventário, onde as entradas e saídas do sistema são descritos em termos quantitativos. O segundo passo é o da interpretação, que liga as entradas e saídas com os efeitos ambientais observados e, por fim, a etapa das melhorias onde couber. Aqui, o sistema foi reprojetoado para permanecer em funcionamento, enquanto mostra o aumento da consciência ambiental. O ciclo é repetido até que se possa obter um resultado definitivo, no que diz respeito a eficiência ambiental do sistema.

As técnicas de análise de ciclo de vida são ótimas para examinar a praticidade do desenvolvimento dos biopolímeros. Só se pode julgar um determinado produto, quanto a efeitos causados ao meio ambiente, após submetê-lo a repetidos e exaustivos testes. A sociedade continua consciente da necessidade de questões ambientais, portanto, os procedimentos de análise de ciclo de vida devem continuar a serem utilizados ainda mais comumente no dia-dia. Por outro lado, a aceitação de novas técnicas de gestão integrada de resíduos de materiais plásticos biodegradáveis, que envolva o uso e eliminação eficiente do material também deve continuar (SUBRAMANIAN, 2000).

1.3.1 Impactos econômicos dos Biopolímeros

Do ponto de vista das indústrias, a grande desvantagem para o uso de biopolímeros derivados de fontes de matéria prima renováveis é o seu elevado custo. À primeira vista, os biopolímeros parecem ser a grande oportunidade em termos ambientais. No entanto, é preciso estudar de forma mais minuciosa o custo-benefício desses produtos para que, a partir disto, se consiga tomar uma decisão (SWIFT, 1998).

De acordo com Leaversuch (2002) o preço é fator decisivo ao comparar os plásticos biodegradáveis sintéticos aos seus concorrentes, biopolímeros. Como com qualquer material novo, os fabricantes devem esperar um mínimo de dois anos de prejuízos, para depois disso, voltar a lucrar novamente. Leaversuch (2002) também indica que um dos pontos fundamentais pelo qual o crescimento de biopolímeros industriais tem sido restrito é que a infra-estrutura de separação e compostagem de resíduos orgânicos está se desenvolvendo lentamente.

Apesar disso, segundo Salmoral (2000) grande número de indústrias químicas vem se interessando em desenvolver tecnologias para a produção de biopolímeros. Tharanathan (2003) indica, porém, que os plásticos sintéticos nunca serão totalmente substituídos pelos polímeros biodegradáveis. Entretanto, acredita-se que há grande viabilidade de estes últimos se tornarem fonte de lucro para muitas empresas.

Um setor em que existem benefícios econômicos na utilização de biopolímeros é na indústria automotiva. As fibras de vidro tradicionais são abrasivas, e desgastam com muita facilidade os equipamentos de processamento, como extrusoras e injetoras. A textura das fibras de linho é menos grosseira, prolongando a vida útil dos equipamentos de processamento (STAMBOULIS, *et al.*, 2000). Williams & Pool (2000) identificaram que as fibras naturais são mais vantajosas que as sintéticas, pois são mais baratas e mais fácil de serem encontradas. A maior utilização de fibras de linho para peças de automóveis é ponto positivo para a indústria agrícola .

Os trabalhos para o desenvolvimento de biopolímeros para a indústria continua a ser um ponto em que é completamente possível de se competir com aqueles convencionais. Os plásticos sintéticos são produzidos em larga escala, enquanto que a maior parte dos biopolímeros são produzidos em pequena escala. No entanto, como as fontes de matéria prima renováveis são baratas, investir tempo no desenvolvimento de melhores materiais vem sendo o caminho para os pesquisadores e indústria.

Como a produção de biopolímeros cresce, assim, cresce também os serviços a eles associados. Por exemplo, as instalações onde o pó de madeira é descascado incorporaram mão de obra para permitir o tratamento deste material para a incorporação dessas fibras como reforços de materiais. Da mesma forma, para os polímeros crescidos microbiologicamente, são necessárias amplas instalações para fermentação e separação, a fim, além de incorporá-los na produção de biopolímeros.

1.4 Motivação

Acredita-se que, em um futuro próximo, a sociedade terá que conviver com uma infinidade de resíduos produzidos pelo descarte de plásticos. Deste modo é necessário que a comunidade científica pense em soluções práticas e inovadoras para o desenvolvimento de novos materiais sem muitos prejuízos, para o meio ambiente.

Há espaço para crescimento e expansão em diversos ramos da indústria para compósitos biodegradáveis. Chau *et al* (1999) estima que a produção de resíduos de

plástico crescerá em torno de 15% ao ano para a próxima década. A substituição completa dos plásticos à base de matéria-prima não renovável (petróleo) por energias renováveis será ponto fundamental para o equilíbrio dos níveis de CO₂ na atmosfera, os quais já atingem níveis muito altos (DAHLKE, *et al.*, 1998). Porém, é utópico acreditar que os biopolímeros e compósitos biodegradáveis substituiram por completo os plásticos convencionais de uma só vez. Dessa forma, parece que a expansão desses materiais em mercados específicos talvez seja a opção mais viável.

1.5 Questões e hipóteses

Utilizando uma composição de três materiais totalmente biodegradáveis, temos como hipótese a obtenção de um novo material, totalmente biodegradável, com propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas que se assemelhem a de plásticos existentes no mercado.

2 REVISÃO DA LITERATURA ESPECIALIZADA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

2.1.1 Aspectos Gerais

Os polímeros biodegradáveis são conhecidos há muito tempo, sendo desenvolvidos inicialmente para aplicações biomédicas. Nos últimos anos, o interesse por estes polímeros tem crescido muito, pois surgem como uma alternativa à persistência de polímeros não biodegradáveis descartados no meio ambiente (KTSTI, 2005).

A biodegradação de um material é o seu uso como nutriente por conjuntos de microorganismos (bactérias, fungos ou algas) que existe no meio ambiente em que ele foi inserido (AL SAIDI, *et al.*, 2003). Para que esta colônia de microorganismos prolifere usando o material polimérico, é preciso que estes produzam algumas enzimas necessárias à quebra de alguma ligação química da cadeia principal do polímero. A taxa de crescimento da colônia de microorganismos vai determinar a taxa de degradação do polímero. A taxa de biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem determinadas e deve ser da ordem de semanas ou meses.

Com o aumento da preocupação ambiental, órgãos de normatização definem padrões de polímeros biodegradáveis.

ASTM D20.96- Polímero biodegradável é aquele que apresenta quebra de ligações em sua estrutura, quando na presença de microorganismos, agentes físicos e químicos, proporcionando a desintegração ou fragmentação do mesmo

ISO 472: 1998- Um polímero biodegradável é aquele que tem sua estrutura química modificada, na presença de microorganismos, gerando novos materiais de propriedades distintas, verificáveis por testes padronizados.

DIN 103.2- A biodegradação proporciona uma mudança na estrutura do polímero por ação biológica, gerando materiais naturais (MEI, 2006).

2.1.2 Polímeros biodegradáveis naturais

Os biopolímeros são derivados de quatro áreas de fontes de matéria prima (THARANATHAN, 2003). A fontes de matéria prima animal que provêm colágeno e gelatina, as fontes de matéria prima marinha oferecem quitina, processada posteriormente em quitosina. As duas áreas restantes são àquelas que captam maior atenção dos cientistas, e acredita-se serem as fontes mais promissoras para o desenvolvimento e expansão dos plásticos biodegradáveis. A primeira destas é a fonte de matéria-prima de polímeros microbianos, capazes de produzir Ácido Polilático (PLA) e Poli(hidroxi) de Alcanoato (PHA). Por fim, temos as fontes advindas dos produtos agrícolas bastante importantes nos estudos de universidades como a Universidade de Saskatchewan, em Saskatoon, Canadá. Essa variedade de polímero enquadra-se na categoria de hidrocolóide, lipídios e gorduras.(KOLYBABA, *et al.*, 2003)

O amido é um biopolímero hidrocolóide de matéria prima agrícola encontrado em diversas plantas como o trigo, milho, arroz, feijão e batata (SALMORAL, *et al.*, 2000 & MARTIN, *et al.*, 2001). Ele é geralmente utilizado em formato granular e é atualmente formado por um ramificado e um polímero linear (CHANDRA, *et al.*, 1998). A amilose, polímero linear, é composto por aproximadamente 20% w/w de amido, enquanto que a amilopectina, o polímero ramificado, constitui o restante. Materiais naturais de enchimento podem ser incorporados em matrizes de plásticos sintéticos como um componente biodegradação rápida. Frequentemente, é adicionado polietileno ao amido granular, a fim de aumentar a taxa de degradação do material plástico (KOLYBABA, *et al.*, 2003).

As matérias-primas agrícolas para biopolímeros industriais incluem fibras usadas como enchimento de reforço. Esta classificação inclui a celulose como principal componente estrutural extraída de , entre outros, fios de linho e fibras de cânhamo (BISMARCK, 2002). As fibras de celulose são baratas, biodegradáveis e possuem fortes propriedades mecânicas. Essas características fazem da celulose uma das escolhas mais comuns para enchimento natural de materiais plásticos. Hornsby, *et al.*, (1997) conclui que a presença de 25% w/w de fibra de celulose numa matriz de polipropileno aumenta significativamente a capacidade do módulo de tração do polímero. Outra característica da celulose é que ela possui uma cadeia

molecular muito grande, tornando-a imisível e insolúvel em variados meios.(CHANDRA, *et al.*, 1998). Portanto, ela é muitas vezes convertida em derivados para aumentar a solubilidade, aumentando a adesão na matriz (KOLYBABA, *et al.*, 2003)

Pesquisadores estão especialmente interessados em expandir a área de utilização de fibras em produtos de biopolímero, uma vez que isso agregaria valor ao processamento de resíduos de produtos agrícolas locais. Alguns tratamentos químicos (por ex: acetilação) são realizados, a fim de modificar as propriedades superficiais das fibras, sem alterar a sua estrutura e morfologia (FRISONI, 2001). Essas modificações retardam o início da degradação das fibras e aumentam a aderência à interface da matriz. Segundo Bledzki, *et al* (1999) as fibras que foram completamente secas antes de serem adicionadas à matriz possuem capacidade de adesão maior do que àquelas que apresentaram algum teor de umidade. Pesquisadores mostraram que o álcool polivinílico é um polímero apropriado para o uso como matriz em compósitos reforçados por fibras naturais, uma vez que é altamente polar e biodegradável (CHIELLINI, *et al.*, 2001).

A matéria prima microbiana produz polímeros biológicos através de fermentação microbiana. O produto é naturalmente degradável, considerado o substituto dos plásticos sintéticos ambientalmente amigável. (CHAU, *et al.*, 1999). Uma determinada quantidade de bactéria acumula Polihidroxi de Alcanoato (PHA) como reserva de carbono intracelular quando com deficiência de nutrientes. Os poliésteres produzidos por microorganismos, possuem resistência termopástica e resistência à água tão boas quanto as dos plásticos sintéticos.

2.1.3 Degradação em polímeros- Métodos de Biodegradação

Atualmente, o estudo de como ocorre a degradação de um material é tão importante quanto a sua composição ou propriedades. A idéia geral sobre a degradação dos materiais poliméricos é que ela ocorre sob ação microbiana, fotodegradação ou degradação química. Todos esses três métodos de degradação são classificados como substâncias estáveis que são encontrados facilmente na natureza.

Muitos compósitos são projetados para serem descartados em aterros sanitários. O material será degradado em função das condições do solo e de microorganismo presente no local. Normalmente, se faz necessário que se exista no solo bactérias e água para que possa acontecer a redução do material polimérico pelos microorganismos presentes (SELIN, 2002). Polímeros baseados em materiais naturais (como amido ou fibra de linho) são bastante suscetíveis à degradação microbiana. O material pode ou não se decompor mais rapidamente na presença do oxigênio, dependendo da sua composição e dos microorganismos requeridos para a degradação.

Nos casos em que o amido é utilizado como aditivo na matriz dos plásticos convencionais, o polímero em contato com o solo ou água será degradado por microorganismos. Estes digerem o amido, deixando para trás uma estrutura porosa e esponjosa, com grande área interfacial e estruturalmente fraca. Quando o amido tiver sido consumido, a matriz polimérica começa a ser degradada por ataque enzimático. Cada reação resulta numa cisão da molécula, reduzindo o peso da matriz até que o material seja totalmente digerido (STEVENS, 2003).

Outra abordagem de degradação microbiana de biopolímeros envolve o crescimento de microorganismos para a digestão específica de um determinado material polimérico. Este processo, apesar de ser um dos mais utilizados é, por sua vez, um dos mais caros no que diz respeito ao uso dos polímeros de matéria prima renovável. Estes microorganismos são projetados para atacar e quebrar a molécula dos plásticos à base de petróleo (ANDREOPOULUS, *et al.*, 1994). Embora este método reduza o volume do resíduo, não ajuda a preservar as fontes de matéria prima não renováveis.

Polímeros fotodegradáveis sofrem degradação em função da luz do sol (ASTM 883-96). Em muitos casos, os polímeros quebrados em pequenos pedaços através de reação fotoquímica. A partir daí, a degradação microbiana consegue atuar. Poliolefinas (um tipo de plástico convencional derivado do petróleo) são considerados os polímeros mais suscetíveis à fotodegradação. Há nas propostas para desenvolver biopolímeros fotodegradáveis a inclusão de aditivos que acelerem as reações fotoquímicas (benzofenona, por exemplo), modificando a composição dos polímeros, a fim de aumentar a absorção dos raios UV por esses grupos de materiais poliméricos (carbonila, por exemplo) e sintetizar novos grupos de polímeros sensíveis à luz (Andreopoulos, *et al.*, 1994). Uma aplicação para os

biopolímeros que sofrem tanto a fotodegradação quanto a bioderadação é serem utilizados películas de cobertura agrícola descartáveis (LEAVERSUCH, 2002).

Alguns polímeros biodegradáveis são facilmente dissolvidos quando em contato com solução aquosa específica (geralmente química). Polímeros de origem natural, são degradados em água quente, sobrando na solução álcool polivinílico e glicerol. Similar como a qualquer outro polímero fotodegradável, a total degradação da solução aquosa ocorre posteriormente, através de distegão microbiana. Os microorganismos apropriados são encontrados nas plantas do tratamento de águas residuais (BLANCO, 2002). A Procter & Gamble desenvolveram um produto similar chamado de Nodax PBHB. O Nodax é digestível em meio alcalino, o que significa dizer que o material será degradado se exposto a solução de elevado pH (LEAVERSUCH, 2002). Os biopolímeros que se desintegram à exposição de solução aquosa são desejáveis para a eliminação e transporte de resíduos de risco à saúde humana.

2.2 Cargas

Materiais sólidos, insolúveis que são adicionados a polímeros em determinadas porcentagens críticas são chamados de cargas. Elas têm como objetivo a redução de custos e melhoria de propriedades mecânicas e térmicas. Por muitas vezes tornam o novo material mais viscoso, diminuindo a resistência a fadiga, resistência ao impacto e facilitando a formação de trincas.

A adesão entre a carga e a matriz do compósito tem seu grau determinado pela resistência à tensão do mesmo. Sendo esta propriedade superior a de um polímero puro, percebe-se que a matriz desloca parte das tensões para a fase que esta dispersa. Estas tensões ocorrem então na interface da carga com polímero. Assim, uma boa adesão nesta interface implica em melhorias nas propriedades mecânicas. Pouca adesão nesta região contribui para a fragilização do material. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite uma boa análise da adesão nesta região. (SCOTT, 1995)

Uma condição para que compósitos tenham uma boa resistência a tensão é que seus constituintes possuam uma boa adesão por molhamento. Este mecanismo

não ocorre quando camadas de água estão sobre a superfície da carga, e daí a necessidade da secagem da carga. Outro tipo de mecanismo de adesão é a “ligação química” e ocorre com a aplicação de um agente de acoplamento, agindo como um elo entre a carga e o polímero (SCOTT, 1995).

Misturas de materiais constituintes do compósito devem ser feitas em máquinas que produzam uma boa dispersão entre os constituintes. A qualidade do material final está intrinsecamente relacionada com a homogeneidade e dispersão dos constituintes do compósito. Regiões com concentração de componentes provocam aumento de tensões e, portanto, fragilização do material. Extrusoras de rosca dupla com sistema co-rotacional proporcionam melhor homogeneidade e dispersão (SCOTT, 1995).

2.2.1 Fibras vegetais

Fibras vegetais se classificam de acordo com sua origem e podem ser agrupadas em fibras de caule (juta, linho e cânhamo), fibras de folhas (caule de bananeira, piaçava, sisal, henequén, abacá, e carauá), fibras de fruto (coco) e fibras de raiz Zacatão) (MORASSI, 1994). As fibras de oriundas de folhas ou de caule são mais utilizadas para reforço em compósitos e são chamadas de fibras duras.

Se comparada com fibras sintéticas, as vegetais apresentam as seguintes vantagens: Baixo custo, baixa densidade, fonte abundante, menor abrasividade, não tóxicas, rápida renovação e totalmente biodegradáveis. (BLEDZKI, 1999). Como desvantagem, a baixa temperatura de processamento (200 °C). Para preparação de compósitos com polímeros termorrígidos, este fator não é tão limitante, uma vez que estes polímeros são processados abaixo dos 200 °C. Outra desvantagem é a não padronização das propriedades ao longo da fibra, que depende da colheita da fibra, do plantio, da origem, do solo e da alta umidade.

As fibras vegetais são feitas de substâncias polares, como a celulose, lignina, hemicelulose, cera, pectina e substâncias que se solubilizam em água. A composição varia de acordo com algumas condições de cultivo e clima. A Tabela 2.1 mostra a composição de algumas fibras.

Tabela 2.1: Composição de algumas fibras (% em peso) (BLEDZKI, 1999)

	Sisal	Coco	Juta	Eucalipto
Celulose	67 - 78	36 - 43	82,7	64,1
Hemicelulose	10 - 14,2	0,15 - 0,25	5,7	18,3
Lignina	8 - 11	8 - 11	5,7	0,8
Pectina	10	10	1	4,9
Solúveis em água	16,2	3,5	0,6	1,7
Teor de Umidade	2	2,1	0,9	0,4

Fibras vegetais são normalmente utilizadas para a fabricação de cordas, mantas, tapetes e objetos de decoração. Há um enorme interesse em encontrar novas utilizações para resíduos destes materiais. Compósitos surgem como um importante material para utilização destas fibras, como reforço de matrizes poliméricas termoplásticas ou termorrígidas, como opção da substituição de fibras sintéticas. (YOUNG, 1997).

A madeira é uma matéria-prima muito antiga sendo que atualmente, seu estudo e utilização estão crescendo. As árvores, fonte de madeira, constituem-se em vegetais superiores de grande complexidade fisiológica e anatômica, e pertencem à classe das Fanerógamas. A madeira possui uma variedade de elementos químicos (Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio) e elementos minerais como o Cálcio, Potássio, Magnésio, entre outros, os quais compõem a estrutura anisotrópica da mesma.

Destes componentes, a celulose, poliose e lignina encontram-se presentes em todas as madeiras, entretanto, as substâncias de baixa massa molar irão variar em tipo e quantidade de acordo com o tipo de madeira. A quantidade e proporção de poliose e lignina diferem em madeiras moles e duras, sendo que a celulose é um componente uniforme em todas as madeiras. Cerca de 70% da madeira é constituída de polissacarídeos. A Figura 2.1 apresenta os componentes da madeira.

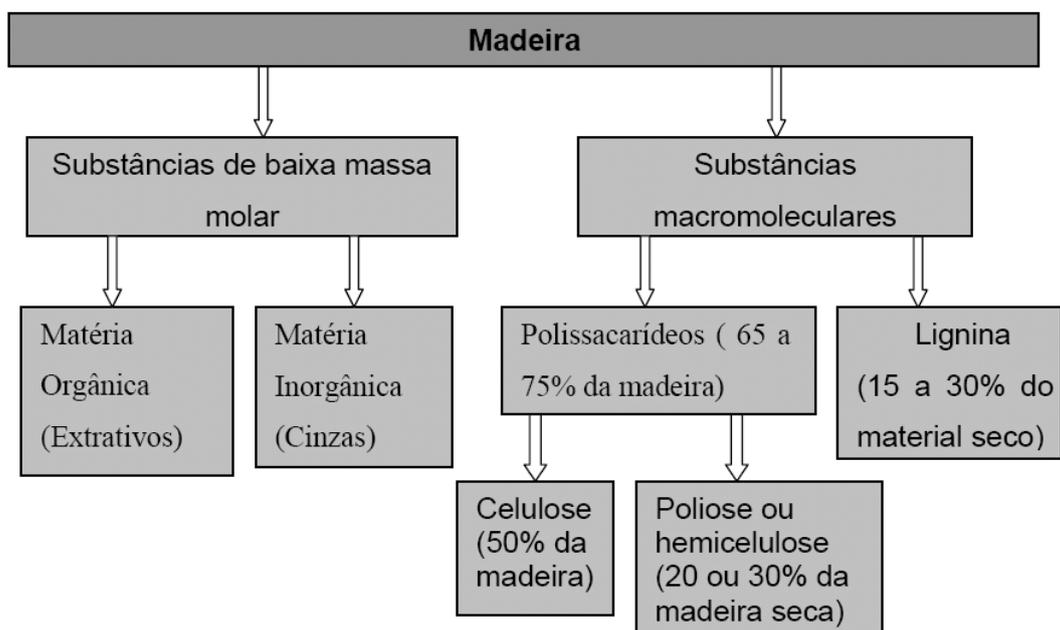


Figura 2.1: Componentes da madeira

2.3 Poliésteres Biodegradáveis

Poliésteres biodegradáveis são polímeros facilmente degradáveis por fungos, algas e bactérias. Em geral, devido a sua estrutura característica de um éster, estes polímeros degradam preferencialmente por mecanismo de hidrólise. Os poliésteres são divididos em dois grandes grupos: poliésteres aromáticos e poliésteres alifáticos. Enquanto poliésteres aromáticos (por ex: PET) possuem excelentes propriedades mecânicas são, por outro lado, totalmente resistentes ao ataque de microorganismos. Já os poliésteres alifáticos, em sua maioria, são biodegradáveis, mas de utilização limitada devido a propriedades mecânicas inferiores.

Poliésteres alifáticos sintéticos são obtidos a partir de dois ácidos Carboxílicos via polimerização por condensação. Eles são totalmente biodegradáveis em água e solo, mas são mais caros e exibem propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos polímeros convencionais, como o PE. Os poli(hidroxialcanoatos) – PHAs – são poliésteres alifáticos produzidos naturalmente via processo fermentativo em meio rico em açúcar, agindo como estoque de energia e carbono para a bactéria. Os polímeros mais importantes dentro da família de PHAs são o PHB -

poli(hidroxiacetato), PHV - poli(hidroxi valerato) e o copolímero PHBV - poli(hidroxi butirato-cohidroxi valerato). A Figura 2.2, ilustra a família de poliésteres biodegradáveis.

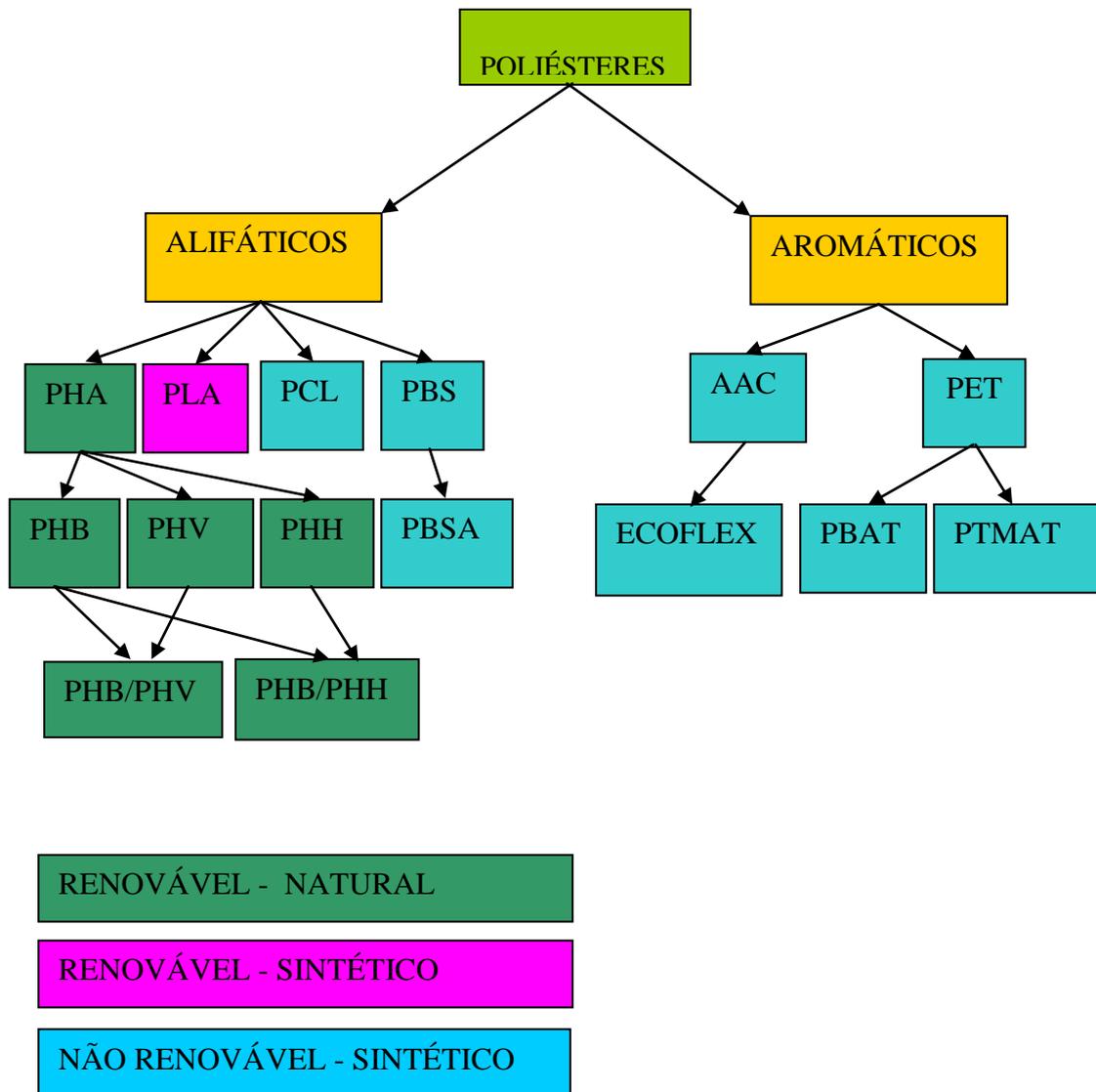


Figura 2.2: Poliésteres Biodegradáveis

2.3.1 Poli (hidroxibutirato) - PHB

2.3.1.1 Características e Propriedades do PHB

Em 1925, Lemogne descobriu o PHB como uma fonte de energia e acúmulo de carbonos em bactérias *Alcaligenis eutrophus*. Nestas bactérias, cerca de 80% da massa seca é de PHB (LEMOGNIE, 1995).

O PHB por apresentar estrutura muito regular, é cristalino e quebradiço. O seu grau de cristalinização aumenta muito após o seu termo-processamento devido a baixa temperatura de cristalinização. Diante desta ótica, torna-se imprescindível a otimização de seu processamento, que tem limitações térmicas para torná-lo competitivo, pois ele pode sofrer degradação, em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão (QUENTAL, 2004).

O PHB pode apresentar dois possíveis isômeros óticos de suas moléculas (enantiômeros), apresentados na Figura 2.3. O arranjo destes enantiômeros na molécula polimérica pode dar origem a três configurações moleculares diferentes: isotática, sindiotática e atática. A configuração mais freqüente e utilizada é a isotática, enquanto as demais configurações somente são possíveis em sínteses laboratoriais. O meio mais comum de produção do PHB é a fermentação de bactérias estereosseletiva, onde se consegue 100% do PHB produzido na configuração [R]. Esta configuração é a única que permite ao PHB ser totalmente biodegradável (KONING, 1993).

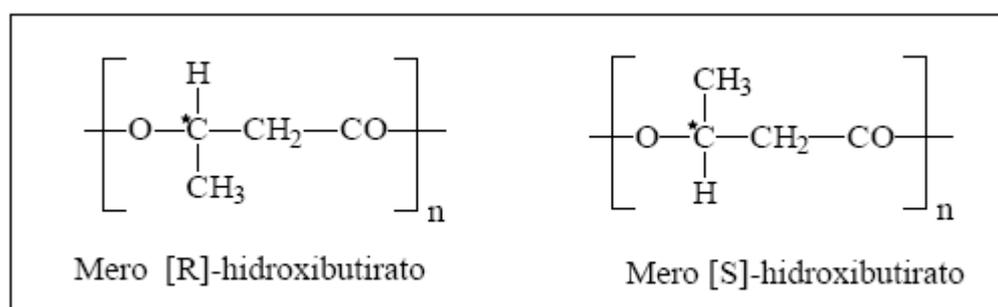


Figura 2.3: Formas dos meros de PHB.

Homopolímeros do PHB possuem propriedades que se assemelham ao do Polipropileno (PP). Se comparado, é mais frágil, com estabilidade térmica mais baixa e com uma faixa mais estreita de processabilidade, o que pode resultar na degradação durante o processamento (BROGNOLI, 2000). O uso de plastificantes, nucleantes e outros aditivos o tornam mais competitivo. (QUENTAL, 2004). A Tabela 2.2 apresenta algumas propriedades do Poli-hidroxibutirato (PHB) comparadas ao Polipropileno isotático (PP).

Tabela 2.2: Propriedades do PHB comparadas ao Polipropileno isotático (AFONSO, 2006; HOWEL,1982).

Propriedades	PHB	PP
Densidade (g/cm ³)	1,25	0,905
Cristalinidade (%)	80	70
Massa Molar Ponderal média (10 ⁵ g/mol)	5	2
Módulo de elasticidade (GPa)	1- 4	1,7
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	9	-10
Temperatura de Fusão (°C)	173-180	176
Resistência a Tração (MPa)	40	38
Deformação na Ruptura (%)	6	400
Resistência a Raios UV	Boa	Baixa
Resistência a solventes	Baixa	Boa

O PHB apresenta um comportamento dúctil com uma alongação máxima de 40%, módulo de elasticidade em tração de 1,4 GPa e resistência ao impacto Izod com entalhe de 90 J/m logo após a injeção dos corpos de prova. Tais propriedades se modificam com o decorrer do tempo, e estabilizam-se em um mês, com a alongação reduzindo para 10% após 15 dias de estocagem, refletindo a fragilização do material. O módulo de elasticidade em tração aumenta de 1,4 para 3,5 GPa, enquanto a resistência ao impacto diminui de 90 J/m para 25J/m após o mesmo período de estocagem. A este fenômeno se dá o nome de envelhecimento e é atribuído a cristalizações secundárias e confinamento das regiões amorfas (PACHEKOSKI, 2006; HOWEL, 1982).

2.3.1.2 Síntese do Poli (hidroxibutirato) - PHB

O PHB pode ser sintetizado pela polimerização de abertura de cadeia de β -butirolactonas (β -BL) na presença de catalisadores de zinco ou alumínio, como se pode ver na Figura 2.3. A polimerização de β -BL tendo como catalisadores $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ leva a uma mistura do PHB isotático cristalino (com T_f na faixa de 160-170 °C) e PHB amorfo atático. Por outro lado, os catalisadores $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ produzem somente PHB atático amorfo. A polimerização da (S) - β -BL com $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ procede pela quebra da ligação entre o carbono da carbonila e o oxigênio da lactona com retenção da configuração, para produzir o [S]-PHB. Em contraste, os catalisadores $\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$ levam tanto a inversão da configuração [S] da lactona quanto à racemização durante a polimerização da [S] β -BL (PACHEKOSKI, 2006). A Figura 2.4 mostra o Mecanismo de polimerização da β -butirolactona.

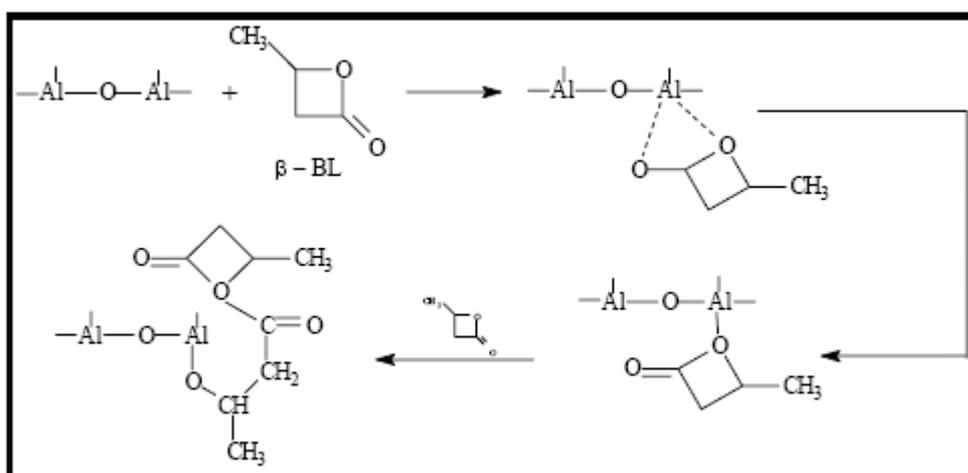
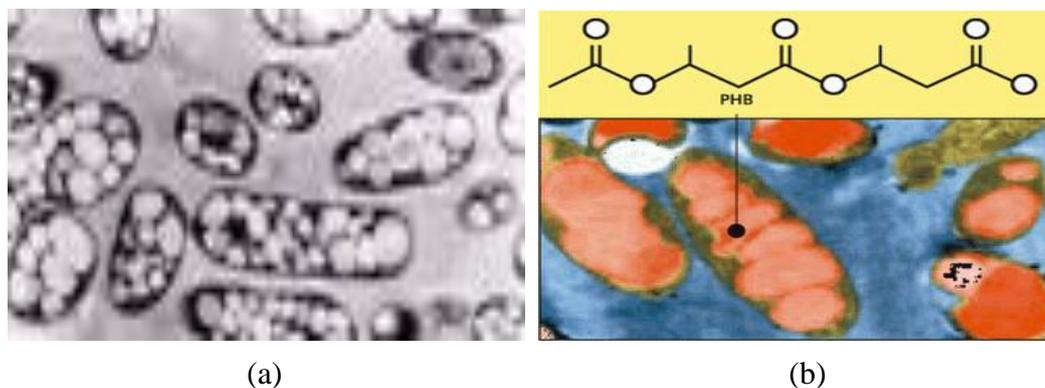


Figura 2.4: Mecanismo de polimerização da β -butirolactona.

2.3.1.3 Biossíntese do Poli (hidroxibutirato) – PHB

A fermentação por bactérias é a principal fonte de produção do poli(hidroxibutirato), onde a *Alcaligenis eutrophus* é alimentada em reatores com

ácido butírico ou frutose e deixada em crescimento, para posterior extração das células bactérias do PHB com um solvente adequado (PACHEKOSKI, 2006). As Figuras 2.5(a) e 2.5(b) apresentam a bactéria *Alcaligenis eutrophus* com inclusões de PHB.



Figuras 2.5(a) e 2.5(b): Grânulos de PHB acumulados por *Alcaligenis eutrophus* (NETTO, 2005).

O PHB é sintetizado a partir da acetil coenzima A, na *Alcaligenis. Eutrophus*, em uma reação enzimática, que ocorre em três etapas. A 3- cetotilase catalisa a reação reversível de condensação nas duas moléculas de acetil- C₂ em Aceto acetil CoA. O produto é reduzido para D-hidroxi butiril CoA pela ação da Aceto Acetil CoA. O PHB é então produzido pela polimerização do D-hidroxi butiril CoA (FURUKAWA, 1999).

2.3.1.4 A degradação do Poli (hidroxi-butirato) – PHB

A degradação térmica do PHB ocorre entre uma faixa de temperatura de 245 °C a 250 °C, com uma energia de ativação de 109 ± 13 kJ/mol, tendo como processo principal a cis-eliminação. Uma vez decomposto, apresenta uma Cromatografia de Exclusão por Tamanho com uma série de picos, que caracterizam diferentes produtos de degradação, como o ácido crotônico, ácido pentanóico e oligômeros desidratados de PHB (PACHEKOSKI, 2006).

A biodegradação do PHB ocorre em ambientes microbiologicamente ativos anaeróbicos e aeróbicos e é função da fonte de alimento para os microorganismos, do nível de mistura do material, do pH, da temperatura e da taxa de degradação enzimática. Aparentemente, a biodegradação parece iniciar com a colonização superficial de fungos ou bactérias, que secretam depolimerases extracelulares capazes de degradar o polímero nas vizinhanças da célula. Os produtos solúveis da degradação são absorvidos das paredes da célula e metabolizados. Assim, a ação enzimática proporciona a erosão superficial e redução gradual da espessura da célula (SHARMA, 1995).

Outro tipo de degradação é a eletrolítica, onde o PHB de elevada massa molar se degrada lentamente em pH fisiológico, onde ocorre uma cisão polimérica randômica, seguida de uma perda de massa (PACHEKOSKI, 2006). A Figura 2.6 mostra o mecanismo de b-eliminação e produtos gerados da degradação térmica do PHB.

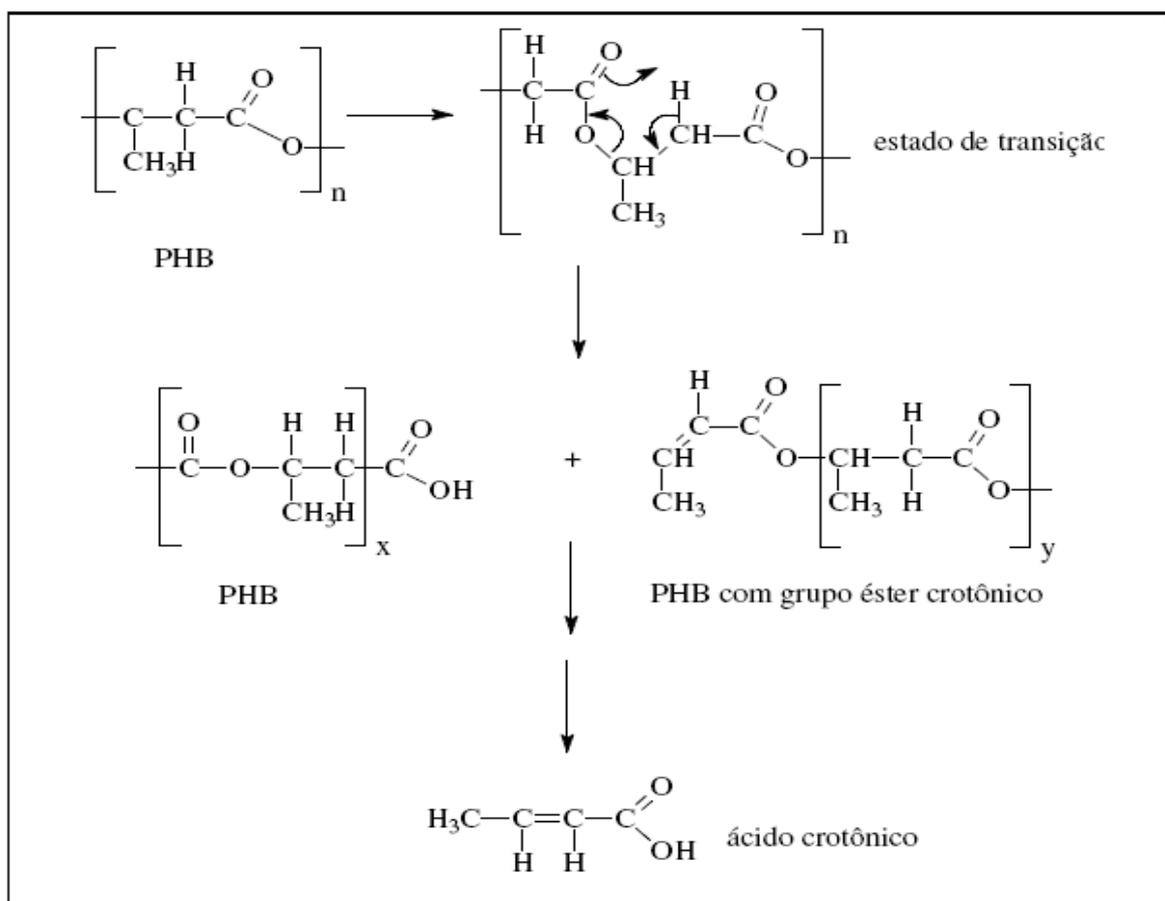


Figura 2.6: Mecanismo de b-eliminação e produtos gerados da degradação térmica do PHB.

2.3.1.5 Aplicabilidade do Poli (hidroxibutirato) - PHB

O PHB é 100% biodegradável, resistente a água e um polímero termoplástico. Estas características permitem que ele tenha as mesmas aplicações de polímeros convencionais. Tem sido utilizado em vasilhames, embalagens de produtos agropecuários, filmes para alimentos, escovas, pentes, materiais escolares, etc. O PHB resiste a mais de quatro anos em armários e prateleiras e sofre biodegradação em menos de 6 meses, produzindo água e gás carbônico, quando descartados em aterros sanitários, ricos em bactérias (SOTERO, 2000).

Rosa, *et al.*,(2002) investigou a biodegradação nas fases amorfas e comprovou alterações em propriedades térmicas (cristalinidade, entalpia e ponto de fusão) do PHB, submetidos à moldagem por compressão a quente e biodegradação por uma colônia de bactérias. Os resultados obtidos fazem perceber que o processamento deste material reduziu sua cristalinidade, aumentando sua fase amorfa, o que torna o polímero mais suscetível à permeação de água, proporcionando o ataque de microrganismos (ROSA, *et al.*, 2000).

2.3.2 Poli(ε-caprolactona) - PCL

2.3.2.1 Características e propriedades da Poli(ε-caprolactona) – PCL

Poli(ε-caprolactona) é um polímero sintético, de cadeia linear, pertencente aos poliésteres alifáticos. Sua temperatura de transição vítrea varia entre -60 e -70°C e se funde a uma temperatura de 60°C. Este polímero é flexível e tenaz e tem um grau de cristalinidade de 50% (CANEVAROLO, 2002). É um material que apresenta boa degradação, excelente flexibilidade e elevadas propriedades mecânicas se comparado ao polietileno de baixa densidade (BRAGANÇA, 2003 & GAN, 1999). Sua estrutura química é representada pela Figura 2.7.

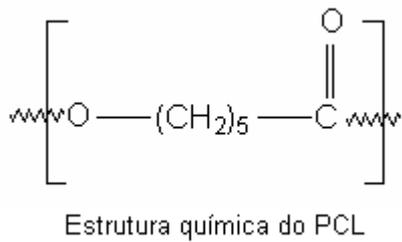


Figura 2.7. Estrutura química da Poli(ε-caprolactona) (PCL).

2.3.2.2 Síntese da Poli(ε-caprolactona) – PCL

A Poli(ε-caprolactona) - PCL é sintetizada pela polimerização por abertura de anel da ε-caprolactona, um monômero relativamente barato, que pode ser obtido pela tradicional reação de oxidação Bayer-Villing a partir de ciclohexanona, por meio de catalisadores e temperatura (HIKI, *et al.*, 2000). Além disto, duas novas rotas estão sendo desenvolvidas para a produção do monômero. A primeira consiste na polimerização do ácido peroxicarboxílico (como 3- cloroperbenzóico ou ácido peracético) em acetona a 40°C, e a segunda chamada de “síntese verde” requer peróxido de hidrogênio como oxidante e zeólita de estanho como catalisador (COULEMBIER, *et al.*, 2006). A Figura 2.8 mostra o mecanismo da Síntese da Poli(ε-caprolactona) – PCL.

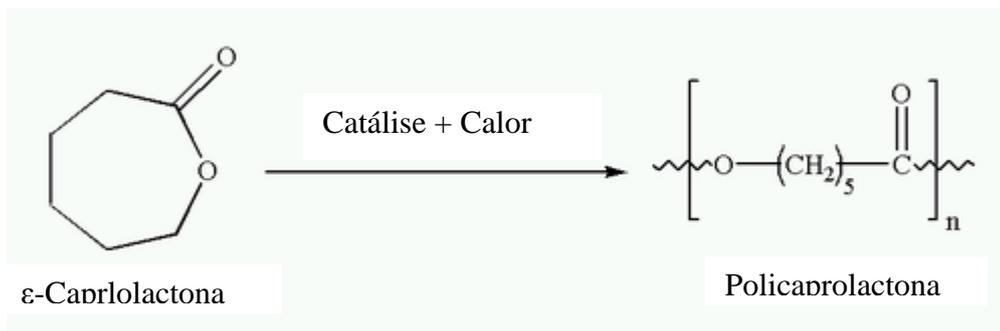


Figura 2.8: Mecanismo da Síntese da Poli(ε-caprolactona) – PCL.

2.3.2.3 A degradação da Poli(ϵ -caprolactona) – PCL

O estudo da degradação térmica da PCL indica que seu início se dá em torno de 230°C. (AOYAGIA, *et al.*, 2002) Como sua temperatura de degradação térmica é muito superior à temperatura de fusão, não há problemas de degradação durante seu processamento (KOVALEVSKY, *et al.*, 2001).

A biodegradação da PCL ocorre por degradação enzimática, mediada pela enzima lipase, e por degradação provocada por fungos filamentosos. Esta última ocorre de forma seletiva, onde a região amorfa se degradada primeiro, e depois ocorre a degradação na região cristalina. Esta ordem é atribuída ao arranjo com menos ordenação na região amorfa, o que promove a ação de microrganismos (BRAGANÇA, 2003).

A biodegradação nas fases amorfas foi comprovada por Rosa, *et al.*,(2002) que investigaram alterações nas propriedades térmicas (ponto de fusão, entalpia de fusão e cristalinidade) do PHB e da PCL, submetidos à moldagem por compressão à quente e à biodegradação por uma colônia de bactérias. Os resultados evidenciaram que o processamento do material reduziu a cristalinidade do PHB, aumentando sua fase amorfa, fato que torna o polímero mais suscetível à permeação de água, em uma primeira etapa, seguida por ataque de microrganismos (CHEN, *et al.*, 2000).

Chen *et al* (2000) exibiram os efeitos da enzima lipase na degradação da PCL, cuja taxa aumentou devido à especificidade desta enzima. Eles utilizaram em seus experimentos amostras em forma de filme e micropartículas, e verificaram que a área da superfície da amostra não apresenta significativa influência na taxa de degradação que pode ser acelerada pela redução da cristalinidade da PCL.

Gan e colaboradores (1999) avaliaram a degradação enzimática e propriedades térmicas (DSC, MEV e difração de raio-X) de blendas de PCL e ácido poli(lático)-PLA contendo a enzima lipase. A degradação enzimática das blendas ocorreu durante os seis primeiros dias, findando quando o filme apresentava aproximadamente 50% em massa. Os resultados indicam que somente a PCL presente nas blendas degradou sob a ação da lipase indicando a lipase na promoção da degradação da PCL. Ensaios térmicos e morfológicos das blendas possibilitaram a verificação da destruição das estruturas da PCL nas blendas, fato este que confirma a degradação por enzimas da PCL nas blendas, sob a ação da lipase (MEIER, *et al.*, 2004).

2.3.2.5 Aplicabilidade do Poli(ϵ -caprolactona) – PCL

A PCL é muito utilizada na medicina, em sistemas de libertação controlada de medicamentos, suturas, talas ortopédicas e em implantes, devido à sua biocompatibilidade. No cotidiano, ele é utilizado em revestimentos superficiais, adesivos, indústria automóvel (componentes da suspensão), indústria de calçado, impressões dentárias e sacos biodegradáveis. Devido à sua baixa T_g e flexibilidade da cadeia, a PCL tem sido usada como plastificante polimérico (GASSNER & OWEN, 1994).

Por não possuir preço competitivo, em relação aos polímeros convencionais, uma opção eficaz é a produção em forma de blendas de PCL com polímeros de baixo custo (MEIER, 2004).

2.4 Materiais Compósitos

2.4.1 Aspectos gerais

Novas tecnologias exigem novos materiais de combinações não usuais de propriedades, que não são atendidas por cerâmicas, ligas metálicas e polímeros convencionais. Novos materiais de menor massa específica, rígidos, pouco abrasivos e resistentes ao impacto tem sido cada vez mais solicitados. Estas combinações e faixas de propriedades estão sendo ampliadas com o estudo de novos compósitos. Um compósito pode ser considerado como um material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o compõe, de modo que assim, é obtida uma melhoria e equilíbrio em algumas propriedades (CALLISTER, 2009).

A maioria dos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma denominada matriz, que se apresenta contínua e permeia a outra fase, chamada de fase dispersa. Propriedades dos compósitos são funções das fases que o compõe, de suas quantidades relativas e da configuração da fase dispersa

(tamanho, orientação e distribuição). Os compósitos podem ser divididos em três tipos, de acordo com sua fase dispersa: Compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (CALLISTER, 2009). A figura 2.9 mostra esta classificação e suas subdivisões.

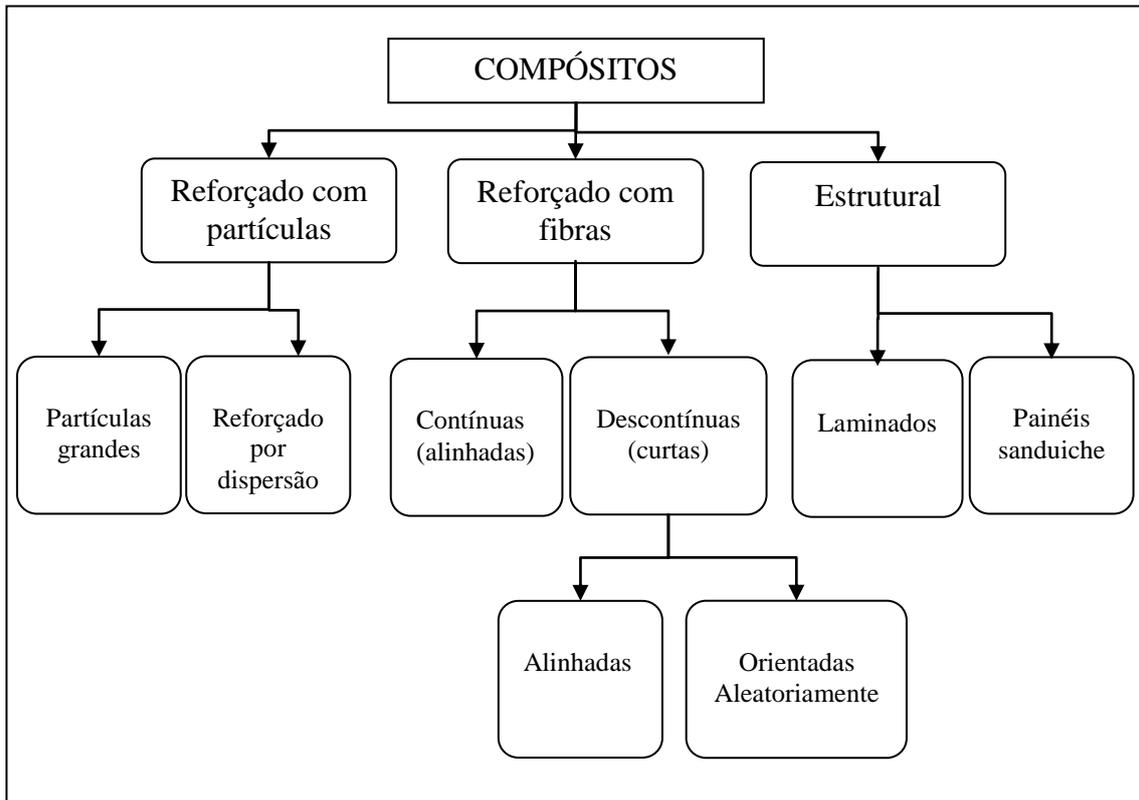


Figura 2.9: Esquema de classificação para tipos de compósitos.

2.4.2 Compósitos reforçados com fibras

Compósitos em que a fase dispersa está em forma de fibra, são tecnologicamente mais importantes, pois possuem com frequência, uma alta resistência e/ou rigidez em relação à massa. Características expressas em termos da resistência específica (razão entre o limite de resistência a tração e o peso específico) e o módulo específico (razão entre o módulo de elasticidade e o peso específico). Compósitos com reforço de fibras com resistência e módulos específicos bastante altos têm sido constantemente fabricados, com o uso de materiais de baixa massa específica da fibra e da matriz (ROSÁRIO, 2005).

2.5 Estudo de viabilidade técnica e econômica

Com o objetivo de determinar o custo de produção de um produto calcula-se os custos referentes à matéria prima, mão de obra direta e custos indiretos de fabricação, resultando no custo de produção. Com base neste valor calcula-se o TIR (Taxa Interna de Retorno), VPL (Valor Presente Líquido) e Payback do investimento.(OLIVEIRA,2008)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Poli(hidroxibutirato) - PHB

O Poli(hidroxibutirato) – PHB é originado de fermentação bacteriana e portanto suas características e propriedades podem variar de um lote para outro. A Tabela 3.1, apresenta algumas propriedades médias do PHB de origem da PHB Industrial S/A.

Tabela 3.1: Propriedades médias do PHB (PHB Industrial S/A).

Propriedades do PHB	Valores
Densidade (ASTM D 1238, 190°C / 2.160 g)	1,23 g/cm ³
Alongamento na ruptura em tração (ASTM D 638)	2,5 ± 0,5%
Resistência a tração na ruptura (ASTM D 638)	34,0 ± 1,0 MPa
Índice de fluidez (MFI) (condição para PE: 190°C / 2.160 g)	40,0 g / 10 min
Módulo de Elasticidade em tração (ASTM D638)	2,8 ± 0,3 GPa
Resistência ao Impacto Izod, com entalhe (ASTM D 256, 23°C)	21,0 ± 1,5 J/m
% de cristalinidade medida pos DSC (padrão: ΔH fusão PHB 100% cristalino = 146,0 J/g)	55%
Temperatura de Fusão (T _m) - DSC	173 °C

3.1.2 Poli(ϵ -caprolactona) - PCL

O poli(ϵ -caprolactona) - PCL utilizado neste trabalho é procedente da MCASSAB Comércio e indústria LTDA, do lote WNI 41114, conhecido comercialmente como Capa 6500, para aplicações em extrusão e termoformagem. Na Tabela 3.2 são apresentadas as principais propriedades do PCL, lote WNI 41114.

Tabela 3.2: Propriedades do PCL, lote WNI 41114

Propriedades do PCL	Valores
Densidade (ASTM D 1238, 190°C / 2.160 g)	1,14 g/cm ³
Alongamento na ruptura em tração (ASTM D 638)	800 %
Índice de Fluidez (MFI) (dados do fabricante)	3,0 \pm 0,3 g / 10 min. 2,16 kg a 160 °C
Índice de fluidez (MFI) (condição para PE: 190°C / 2.160 g)	1,9 g /10 min
% de cristalinidade medida por DCS (padrão: ΔH fusão PHB 100% cristalino = 146,0 J/g)	50%
Massa Molar Média (\bar{M}_w) (SEC, coluna 10 ⁵ angstrom com dimensões 7,8 x 300 mm)	85.000 g /mol
Temperatura de Fusão (Tm) (medida por DSC)	55 °C

3.1.3 Fibra vegetal (PÓ de MADEIRA)

O Pó de madeira utilizado, foi procedente da madeireira CM VENTUROLI, Lauro de Freitas, BA e é de origem do corte de eucaliptos utilizados para construção.

3.2 Métodos

3.2.1 Separação e Secagem do pó de madeira

Uma porção do pó de madeira/resíduos foi separada previamente em uma peneira de granulação 55 Mesh. Devido a não uniformidade da granulação e a imensa quantidade de resíduos misturados a este material, o processo foi repetido por duas vezes, até se obter uma porção de 6 kg deste material, que apresentou uma boa granulação e melhor uniformidade. Em seguida, este material foi secado em estufa com circulação de ar PALLEY, modelo 122, trifásica, 380 V. O procedimento de secagem teve por objetivo reduzir a umidade do material. A condição de secagem foi a uma temperatura de 80 °C por um intervalo de tempo de 4 horas, com circulação de ar forçada. (PACHEKOSKI, 2001)

3.2.2 Preparo das misturas poliméricas do PHB, PCL e Pó de Madeira

Uma vez especificado previamente que se fariam misturas nas proporções de 5%, 10% e 15% em massa para o PCL, 10%, 20% e 30% em massa para o Pó de Madeira, obteve-se as seguintes composições nas misturas de poli(hidroxibutirato) ,

poli(ϵ -caprolactona) e Pó de Madeira, nas proporções (massa / massa / massa) . A Tabela 3.3 mostra os percentuais de misturas e massas do PHB e compósitos.

Tabela 3.3: Porcentagens de misturas e massas do PHB e compósitos.

MISTURAS		Massa de PHB (g)	Massa de PCL (g)	Massa de pó de madeira (g)
A ₁	100 % de PHB puro	3000	-	-
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	2550	150	300
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	2250	150	600
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	1950	150	900
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	2400	300	300
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	2100	300	600
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	1800	300	900
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	2250	450	300
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	1950	450	600
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	1650	450	900

De forma manual, os componentes foram colocados nas proporções especificadas na Tabela 3.3, em 10 sacos cada um com 3 kg de conteúdo e realizada uma pré mistura. O PHB se apresentava em forma de pó, o PCL em forma de *Pellets* e o Pó de Madeira .

3.2.3 Processamento em extrusora

O PHB puro (A_1) e as misturas A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , A_6 , A_7 , A_8 , A_9 e A_{10} foram individualmente colocadas e processadas em extrusora IMACON modular, de dupla rosca, co-rotativa, com razão $L/D = 30$ e velocidade da rosca igual a 250 RPM. Estes materiais foram processados em forma de filetes ($160\text{ }^\circ\text{C}$) que passavam por uma cuba de aço inoxidável, contendo água a uma temperatura média de $50\text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de reduzir o gradiente de temperatura. Na Tabela 3.4, são apresentadas as condições de temperatura de processamento para todas as misturas, em extrusora.

Tabela 3.4: Condições de temperatura de processamento das misturas na extrusora (Vazão = 3,0 kg/h e pressão 65 Psi).

MISTURAS	Z1 ($^\circ\text{C}$)	Z2 ($^\circ\text{C}$)	Z3 ($^\circ\text{C}$)	Z4 ($^\circ\text{C}$)	Z5 ($^\circ\text{C}$)	Z6 ($^\circ\text{C}$)	Z7 ($^\circ\text{C}$)	Cabeçote ($^\circ\text{C}$)	Fundido ($^\circ\text{C}$)	Cuba ($^\circ\text{C}$)
De A_1 a A_{10}	145	145	145	145	150	155	155	155	160	50

Em seqüência, eram pré-secados por um jato colimado de ar comprimido e por fim, granulados por um picotador de canais SAGEC, modelo SG70, 220V, com navalhas rotativas, em uma velocidade compatível com a produção dos filetes

3.2.4 Processamento em injetora

Após a granulação e formação de pellets, os materiais foram colocados em bandejas de uma estufa marca PALLEY a uma temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$ e lá mantidos por um períodos de 48 horas, afim melhorar a secagem e assim amenizando a degradação eletrolítica destes materiais durante o processamento (PACHEKOSKI, 2001).

Os compósitos foram injetados em uma injetora de polímeros modelo ROMI PRIMAX 100 R com molde fabricado pela POLIMOLD para injeção de corpos de prova ISO de tração e impacto. Os corpos de provas foram feitos em 10 formulações, onde uma foi de PHB puro e as outras 9, dos novos compósitos.

Após o processo de extrusão foram produzidos corpos de prova pela técnica de injeção segundo as normas ISO 527 para ensaios de tração, ISO 75 para HDT, ISO 306 para dureza VICAT, etc.

Foram produzidos suficientes corpos de prova de cada formulação, tendo cada um, volume de 25 cm³. Estes foram acondicionados a em laboratório, com temperatura controlada a 25 °C, por um período de 168 horas (PACHEKOSKI, 2005) com o objetivo da total cristalização.

A Tabela 3.5, mostra as condições de injeção das 10 amostras, onde os parâmetros de processo foram praticamente os mesmos.

Tabela 3.5: Condições de injeção nas 10 amostras.

PARÂMETROS	VALORES			
Vazão	60 cm ³ /s			
Volume Limite	até 4,0 cm ³			
Pressão de Injeção Real	400 a 700 bar			
Volume	25 cm ³			
Pressão de Retenção	550 bar			
Tempo do ciclo	22 a 28 s			
Pressão final	800 bar			
Velocidade	10 m/min			
Contrapressão	60 bar			
Temperatura da Injetora	Zona 1 155°C	Zona 2 150°C	Zona 3 160°C	Zona 4 170°C

3.2.5 Análises Térmicas

3.2.5.1 Temperatura de distorção ao calor (HDT)

É a temperatura em que um polímero ou plástico se deforma sob uma carga específica.

Ensaio térmico de HDT foram realizados no SENAI-CIMATEC, em Máquina universal CEAST modelo 6860 HDT 300 VICAT, 220 V. Cada ensaio contou com corpos de provas para ensaios de HDT, sendo que dois para cada uma das 10 amostras, com procedimentos e dimensões especificados pela Norma ISO 75. Na Tabela 3.6, são apresentadas as condições iniciais do ensaio. O resultado para cada amostra será a média aritmética do valor encontrado para cada duas amostras de cada ensaio.

Tabela 3.6: Condições iniciais para o ensaio de HDT.

PARÂMETROS	VALORES
Temperatura de inicialização (°C)	120
Temperatura máxima (°C)	190
Pré- aquecimento (s)	300
Teste final (mm)	0,34
Profundidade (mm)	10,00
Largura (mm)	4,00
Comprimento (mm)	80,00
Pressão (kPa)	450
Massa (g)	153,00

3.2.5.2 Temperatura de amolecimento VICAT

Temperatura de amolecimento Vicat ou dureza Vicat é a determinação da temperatura de amolecimento de materiais que não têm definido ponto de fusão, tais como plásticos. É a temperatura na qual a amostra é penetrada a uma profundidade de 1 mm, por uma agulha com ponta plana, de seção transversal circular ou quadrada. A temperatura reflete o ponto de amolecimento de se esperar quando um material é usado em um aplicativo de temperatura elevada.

Os ensaios térmicos de Vicat foram realizados no SENAI- CIMATEC, em Máquina universal CEAST modelo 6860 HDT 300 VICAT, 220 V.

Cada ensaio contou com corpos de provas para ensaios de VICAT, sendo que dois para cada uma das 10 amostras, com procedimentos e dimensões especificados pela Norma ISO 306, utilizando o método a 120 °C com uma força de 10 N e taxa de aquecimento de 120 °C/h. Na Tabela 3.7, são apresentadas as condições iniciais do ensaio.

Tabela 3.7: Condições iniciais para o ensaio de VICAT.

PARÂMETROS	VALORES
<i>Temperatura de inicialização (°C)</i>	33
<i>Temperatura máxima (°C)</i>	190
<i>Pré-aquecimento (s)</i>	300
<i>Final do teste (mm)</i>	1,00
<i>Profundidade (mm)</i>	10,00
<i>Largura (mm)</i>	4,00
<i>Comprimento (mm)</i>	80,00
<i>Pressão (kPa)</i>	450
<i>Massa (g)</i>	1000,00

3.2.5.3 Índice de Fluidez (MFI)

Índice de fluidez é a medida da viscosidade de um polímero no seu ponto de fusão e é determinado calculando-se a massa (em gramas) que passa pela matriz em dez minutos (CANEVAROLO, 2006). Os ensaios térmicos de MFI foram realizados no SENAI - CIMATEC com medidas efetuadas em uma máquina KAYENESS INC, modelo NT320, 220V, nos moldes da norma ASTM D1238-04, para o PHB e para os compósitos. Para todas as composições estudadas foram usadas as seguintes condições: temperatura para teste = 190 °C, set de temperatura= 191,4 °C, carga = 2160g, tempo de escoamento = 10 s, tempo de homogeneização 60 s.

3.2.6 Análises Mecânicas

3.2.6.1 Resistência a tração

Ensaio mecânicos de resistência a tração foram realizados no SENAI - CIMATEC, em Máquina universal Emic, modelo DL 2000 com célula de carga de 20kN, utilizando o programa *Test versão 3.04*, com extensômetro de módulo elástico a 0,8% de deformação, velocidade de 5 mm/min e distância entre garras (l_0) igual a 115 mm.

Cada ensaio contou com 5 corpos de provas para ensaios de tração, com procedimentos e dimensões especificados pela Norma ISO 527.

3.2.6.2 Resistência ao impacto Izod, com entalhe

Este ensaio foi realizado com a finalidade de determinar a energia cinética necessária para começar uma fratura e prosseguir-la até o corpo de prova se romper. O ensaio Izod foi realizado em uma Máquina EMIC, modelo E40 para ensaio de Impacto. Os ensaios foram realizados em laboratório com temperatura controlada, com pêndulo cuja energia 2,7 J segundo a norma ISO 180. De acordo com a norma seguida, os corpos de prova devem apresentar comprimento de 80 mm, largura de 8 mm, espessura de 4 mm e entalhe igual a 2 mm. A resistência ao ar foi medida, indicando um valor de 0,1J.

Foram ensaiados 10 corpos para cada compósito, sendo que a média aritmética obtida para cada amostra será considerada como o valor da resistência ao impacto.

3.2.6.3 Resistência a flexão

Os ensaios mecânicos de resistência a flexão foram realizados no SENAI-CIMATEC, em Máquina universal EMIC DL2000 com célula de carga de 20 kN, com velocidade de 10 mm/min, força inicial de 29 N e distância entre apoios (l_0) igual a 64 mm. Cada ensaio contou com 5 corpos de provas para ensaios de tração, de largura 9,7mm e espessura 4,15 mm, com procedimentos e dimensões especificados pela Norma ISO 178.

3.2.6.4 Dureza Shore

Os ensaios mecânicos de dureza Shore foram realizados no SENAI-CIMATEC, em equipamento WULTEST SD 300, 127 V, utilizando durômetro Shore D. A faixa de ensaio esta compreendida entre 0 - 100 Shore, com tolerância de $\pm 1\%$, pelo o sistema Shore, segundo as normas SRIS 0101.

Cada ensaio contou com 5 corpos de provas para ensaios de dureza, com procedimentos e dimensões especificados pela Norma ISO R 868 D.

3.2.6.5 Variação dimensional

Os ensaios de variação dimensional foram realizados medindo-se as dimensões dos moldes e as dimensões dos corpos injetados (5 amostras de cada), utilizando-se para tanto, um paquímetro analógico, marca Mitutoyo, modelo A342, com resolução de 0,05 mm. Os valores obtidos a partir do moldes são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Medidas obtidas diretamente no molde POLIMOLD, ISO 132 .

PARÂMETROS	VALORES (mm)
Comprimento	149,76
Largura	9,77
Espessura	4,28

3.2.7 Análises Morfológicas

3.2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para ensaios de MEV, utilizaram-se as amostras A2, A7, A8, A9 e A10 que foram fraturadas criogenicamente a partir de corpos de provas injetados. A escolha foi devido ao teor de Pó de Madeira na composição.

Para exame das amostras foi utilizado um aparelho Stereocan 440 com detector de elétrons secundários e aumentos de 25X, 100X, 500X e 1000X.

3.2.8 Análises de Biodegradação

O teste Sturm para biodegradação é baseado na norma ASTM D5209-91 e foi desenvolvida para avaliar a biodegradação de compostos solúveis e insolúveis em ambientes aquáticos. A metodologia do Sturm adaptada consiste em enterrar os corpos de prova em composto orgânico ativado, avaliando a biodegradação através da perda de massa e modificação no aspecto visual. O composto orgânico é o produto final de um processo de compostagem utilizado como forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos. O processo de decomposição da matéria orgânica, por agentes microbianos naturalmente presentes, ocorre através de fermentação controlada em condições aeróbicas ou anaeróbicas, nas chamadas unidades ou usinas de compostagem. A avaliação da biodegradabilidade pode ocorrer através de avaliação visual, perda de massa ou perda de propriedades mecânicas. A Figura 3.1 apresenta a montagem do ensaio de biodegradação Sturm.

Colônias de microorganismos e mudanças superficiais podem ser vistas a olho nu, enquanto mudanças na estrutura do polímero podem ser observadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este método não é quantitativo e somente pode ser utilizado como uma estimativa da biodegradação. As vantagens deste método estão na sua rapidez, simplicidade e baixo custo.

Foram realizados ensaios de biodegradação pelo método Sturm (Figura 3.1), para o poli(Hidroxibutirato), e os compósitos formados. Para estes exames foram utilizados 5 corpos de provas de cada amostra. Para simular o descarte destes materiais, estas amostras foram enterradas em solo orgânico, sendo retiradas em períodos mensais, com análise do aspecto visual e da perda de massa.



Figura 3.1: Ensaio de biodegradação (testes sturm)

3.2.9 Análise de Viabilidade técnica econômica

De acordo com Project Negócios (2005), a viabilidade econômica são estudos criteriosos feitos através de levantamento cujos resultados evidenciam, nitidamente, a economicidade do trabalho. Este trabalho necessita de um levantamento operacional, análise gerencial, estimativa patrimonial (ativo fixo), marcas e patentes, fundo de comércio, estudo mercadológico, projeções e estudo de índices econômicos e financeiros e então um parecer final. Como resultado obtém-se um direcionamento que leva a aceitação ou rejeição dos projetos, gerando um laudo final assinalando a economicidade do negócio.

No desenvolvimento de um produto, deve-se avaliar seu valor de mercado e seu custo industrial. Ao desenvolver um produto, é necessário que se estabeleça desde o início o custo objetivo máximo (GURGEL, 2001). O ponto de partida é a

análise da rentabilidade que está relacionada aos investimentos de custos, de receitas, e do fluxo de caixa em um determinado período. Os métodos recomendados para esta análise são Taxa interna de retorno – TIR, Valor presente líquido – VPL e Payback (OLIVEIRA, 2008).

3.2.9.1 Taxa interna de retorno

O técnica da TIR – taxa interna de retorno é utilizada para decidir se aceita-se ou rejeita-se o projeto em estudo. Se a TIR é maior que o custo de capital, aceita-se o projeto; se for menor, rejeita-o (OLIVEIRA, 2008).

Bonora Júnior (1996), afirma que por esse processo, se calcula para o investimento que está sendo analisado, a taxa que irá anular o valor presente líquido do fluxo de caixa. Essa taxa é chamada de taxa interna de retorno do investimento e é expressa por IRR.

Matematicamente: $PV = FV (1+i)^{-n}$, com $i = IRR$

FV = valor futuro alcançado

PV = valor presente ou inicial em $n = 0$

3.2.9.1 Valor presente líquido

Bonora Júnior (1996), explica que o método do valor presente líquido - VPL consiste em calcular o VPL, para um investimento que está sendo analisado, de um fluxo de caixa, ou seja, entradas e saídas de valores, utilizando uma taxa de atratividade determinada pelo investidor.

Matematicamente: $VPL = FV (1+i)^{-n} - PV$

Onde: VPL = valor presente líquido

i = taxa de atratividade do investidor

FV = valor futuro alcançado

PV = valor presente (ou inicial em $n = 0$)

3.2.9.2 Payback

Utiliza-se o método de payback para informar o tempo para retorno de um investimento. É um método muito utilizado, mas, no entanto é deficiente pois não leva em consideração o custo do dinheiro no tempo. Normalmente os negócios trarão um retorno do investimento num prazo entre dois e quatro (OLIVEIRA, 2008).

Uma forma de obter-se o payback é através do gráfico de fluxo de caixa.

3.2.10 Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos (*DOE-Design of Experiments*) é constituído de um conjunto de técnicas estatísticas que proporcionam um método estruturado para planejar, executar e analisar experimentos (CAMPOS, 2003).

O planejamento de experimentos é usado para determinar qual a combinação ótima de variáveis na obtenção da resposta desejada. A resposta é a variável dependente, enquanto as variáveis que influenciam, são variáveis independentes, denominadas de fatores. Assim teremos como benefícios, com o uso destas técnicas, os seguintes itens (CAMPOS, 2003).

- Estudo simultâneo de variáveis e seus efeitos separadamente;
- Determinação do grau de confiabilidade dos resultados;
- Seleção das variáveis que influenciam num processo com número reduzido de ensaios;
- Conclusões a partir de resultados qualitativos, com o método de análises estatísticas ANOVA, utilizando-se o programa MINITAB 16.

3.2.10.1 Análise de variância

O tratamento dos dados experimentais foi fundamentado na análise das médias e das variâncias – ANOVA (*Analysis of Variance*). Esta técnica aceita ou rejeita a hipótese H_0 de igualdade das médias populacionais.

Se H_0 for rejeitada, admite-se que pelo menos uma das médias é significativamente diferente das demais. A grandeza numérica destas variâncias é comparada formalmente por meio do teste de Fisher (teste F). O teste F é geralmente utilizado para comparar variâncias e decidir se são ou não significativamente diferentes. Mediante este teste, é feita a relação entre a estimativa do desvio padrão (s), com base nas diferenças entre as médias, e a estimativa de S por média ponderada das variâncias amostrais, conforme evidenciado na Equação 3.1: (MONTGOMERY, 2001)

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Equação 3.1

Onde:

$$S_1^2 = \frac{\left[n_1 \left(\bar{x}_1 - \bar{x} \right)^2 \times n_2 \left(\bar{x}_2 - \bar{x} \right)^2 \times n_k \left(\bar{x}_k - \bar{x} \right)^2 \right]}{(m - 1)}$$

$$S_2^2 = \frac{\left[\left(\sum_{\text{grupo1}} \left(x_i - \bar{x}_1 \right)^2 \right) \times \left(\sum_{\text{grupo2}} \left(x_i - \bar{x}_2 \right)^2 \right) \times \left(\sum_{\text{grupok}} \left(x_i - \bar{x}_k \right)^2 \right) \right]}{(N - m)}$$

m é o número de grupos, N o tamanho amostral total, \bar{x}_k a média amostral do grupo k e n_k o tamanho amostral do grupo k .

Como estas estimativas de variância são construídas a partir de dois tipos diferentes de variabilidade, quanto mais elas divergirem, mais evidencia a diferença nas médias. O valor de F calculado pela Equação 3.1 e comparado com uma distribuição F com $(m-1)$ e (N_m) graus de liberdade para obter um valor de p . Desta forma a hipótese H_0 será rejeitada se $F > F_{\alpha, (m-1), (N-m)}$ onde α é o nível de significância escolhido para o teste. O procedimento do teste é unilateral, pois sendo H_0 falsa, F tenderá sempre a crescer.

Os projetos de experimentos e a análise estatística dos resultados foram elaborados com o auxílio do software MINITAB versão 15.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Secagem

Verificou-se que o intervalo de tempo de 4 horas para a secagem do pó de madeira a 80 °C foi necessário para a desidratação dos mesmos. Como não houve exsudação de material, liberação de cheiro característico e mudança na coloração, especula-se que o intervalo de tempo de 48 horas para os compósitos de Poli(hidroxitirato) - PHB, Poli(ϵ -caprolactona) - PCL e pó de madeira, a 50 °C, foi suficiente para sua secagem, não apresentando indícios aparentes de degradação. Condições semelhantes foram obtidas por ROSARIO, 2005, onde a temperatura de 50 °C foi escolhida, devido ao baixo ponto de fusão do PCL, que poderia se fundir parcialmente, com uma temperatura mais elevada.

4.2 Processamento em extrusora

4.2.1 Poli(hidroxitirato) puro

Uma pequena diminuição na temperatura do fundido, acarretou na não uniformidade da O PHB extrudado, se mostrou muito escurecido, mudando de uma cor amarelo/esbranquiçada para um marrom bastante escuro. Esta mudança de coloração é explicável pelo processo de uma degradação térmica, onde produtos de degradação cromóforos (forte pigmentação) são obtidos. (PACHEKOSKI, 2006).

As condições de processamento do PHB são mostradas na Tabela 4.1, apresentada abaixo.

Na condição de processamento, uma fusão do material. O material conseguiu ser puxado bem, nas condições acima.

Tabela 4.1: Condição de processamento do PHB puro.

Rotação (RPM)	Vazão (kg/h)	Pressão (psi)	Temperatura (°C)									
			Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Cabeçote	Fundido	Cuba
120	3,0	320	140	135	135	135	140	140	140	145	145	50

4.2.2 Misturas de Poli(hidroxitirato), Poli(ϵ -caprolactona) e Pó de Madeira

As misturas PHB/PCL/PÓ DE MADEIRA foram processadas na extrusora de forma similar entre as diversas composições. Todas se apresentaram muito homogênea entre os polímeros e com duas fases. A coloração do produto final foi ainda mais escura em tom marrom, com granulações em marrom mais claro. O material pode ser puxado sem muita dificuldade, apresentando uma densidade superior ao da água e boa elasticidade. Na tabela 4.2 são apresentadas as condições de processamento das diversas composições PHB/PCL/pó de madeira, estudadas.

Tabela 4.2: Condição de processamento do PHB/PCL e pó de madeira.

Rotação (RPM)	Vazão (kg/h)	Pressão (psi)	Temperatura (°C)									
			Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Cabeçote	Fundido	Cuba
275	3,0	64	145	145	145	145	150	155	155	155	160	50

Não houve necessidade de mudanças na temperatura porem um incremento de 25 RPM na frequência da rosca, em relação a o anterior, proporcionou uma melhor produtividade. Os filetes se formaram com uma boa consistência e houve uma sensível melhoria no corte para formação dos pellets.

4.3 Processamentos em injetora

Os compósitos biodegradáveis formados por Poli(hidroxibutirato), poli(ϵ -caprolactona) e pó de madeira foram injetados de forma satisfatória, apresentando porém, uma restrição no bico da injetora por volta da 12ª injeção, em cada material. Nesta fase, os corpos de prova saíram com má formação, quebrados, com problemas na extração e apresentando fragilização. Na tentativa de sanar o problema, foi aumentando-se a pressão de injeção e a temperatura do bico. Não houve êxito com estas ações e a solução foi mesmo a limpeza do bico.

4.4 Ensaio Térmico

4.4.1 Temperatura de distorção ao calor (HDT)

Foram realizados três ensaios de HDT para cada uma das amostras, com a finalidade de avaliar o comportamento térmico do polímero de PHB puro dos compósitos desenvolvidos a base de PHB, PCL e pó de madeira. Tabela 4.3 mostra os resultados de HDT médio para o PHB puro e os compósitos de PHB/PCL/pó de madeira .

Analisando a Tabela 4.3 observa-se que, para os compósitos PHB/ PCL/ pó de madeira, um aumento na quantidade de PCL reduz o valor de HDT, sendo estes valores superiores ao obtido pelo PHB puro. Isto porque a incorporação do poliéster torna o PHB mais flexível e aumenta a temperatura na qual o corpo deflete 0,34mm (valor de HDT). Pela análise da variância, percebe-se que o PHB influencia no HDT, pois $p > 0,05$. O PCL não teve influência significativa nos resultados de HDT, pois $p < 0,05$ e o pó de Madeira influenciam bastante para os resultados do HDT, pois $p >>$

0,05. A Figura 4.1 é uma superfície tridimensional do HDT x PHB e pó de Madeira, que mostra um máximo de HDT para uma proporção de aproximadamente 10% de Pó de madeira e uma concentração de aproximadamente 85% de PHB. Uma diminuição do PHB (76% aproximadamente) e aumento do Pó de madeira (22% aproximadamente), também produzem um pico de HDT.

Tabela 4.3: Temperatura de distorção térmica obtida por HDT para os PHB puro e os compósitos de PHB/PCL/pó de madeira.

Amostra		Temperatura de distorção térmica média (°C)
A ₁	PHB puro	121,2
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	134,2
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	126,6
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	142,3
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	130,4
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	130,3
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	129,2
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	119,3
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	125,7
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	121,1

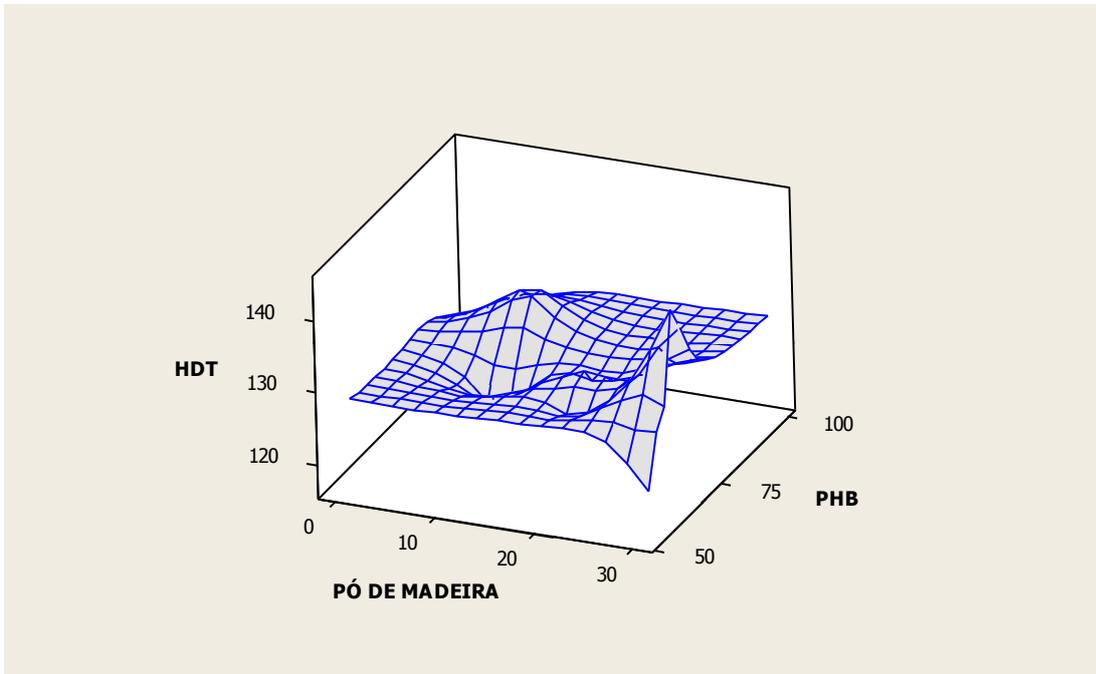


Figura 4.1: Distribuição superficial da temperatura de distorção térmica em relação à composição (pó de madeira e PHB) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.

4.4.2 Temperatura de amolecimento VICAT

Foram realizados três ensaios de VICAT para cada uma das amostras, com a finalidade de avaliar o comportamento térmico do polímero de PHB puro dos compósitos desenvolvidos a base de PHB, PCL e PÓ de MADEIRA. A Tabela 4.4 mostra os resultados de VICAT para o PHB puro e os compósitos de PHB/PCL/PÓ de MADEIRA.

Tabela 4.4: Resultados de VICAT para o PHB puro e os compósitos de PHB/PCL/pó de madeira.

Amostra		VICAT (°C)
A ₁	PHB puro	161,4
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	157,1
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	156,0
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	155,2
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	155,7
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	154,3
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	155,6
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	154,9
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	153,6
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	153,8

Analisando a Tabela 4.4 observa-se que, para os compósitos PHB/PCL/ PÓ de MADEIRA, um aumento na quantidade de PCL diminui precariamente o valor de VICAT, sendo estes valores inferiores ao obtido pelo PHB puro. Isto porque a incorporação do poliéster torna o PHB menos flexível e diminui a temperatura na qual o corpo penetra 1 mm (valor de VICAT). Pela análise da variância, percebe-se que individualmente os componentes não influenciaram nos resultados de VICAT. As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 são superfícies 3D do VICAT x PHB e PCL, VICAT x PHB e Pó de Madeira e VICAT x PCL e Pó de Madeira respectivamente que demonstram PHB e PCL juntos, PHB e Pó e Madeira juntos e PCL e pó de Madeira juntos praticamente não influenciam nos resultados de VICAT. Os valores de VICAT para os compósitos são bem próximos do valor do PHB puro.

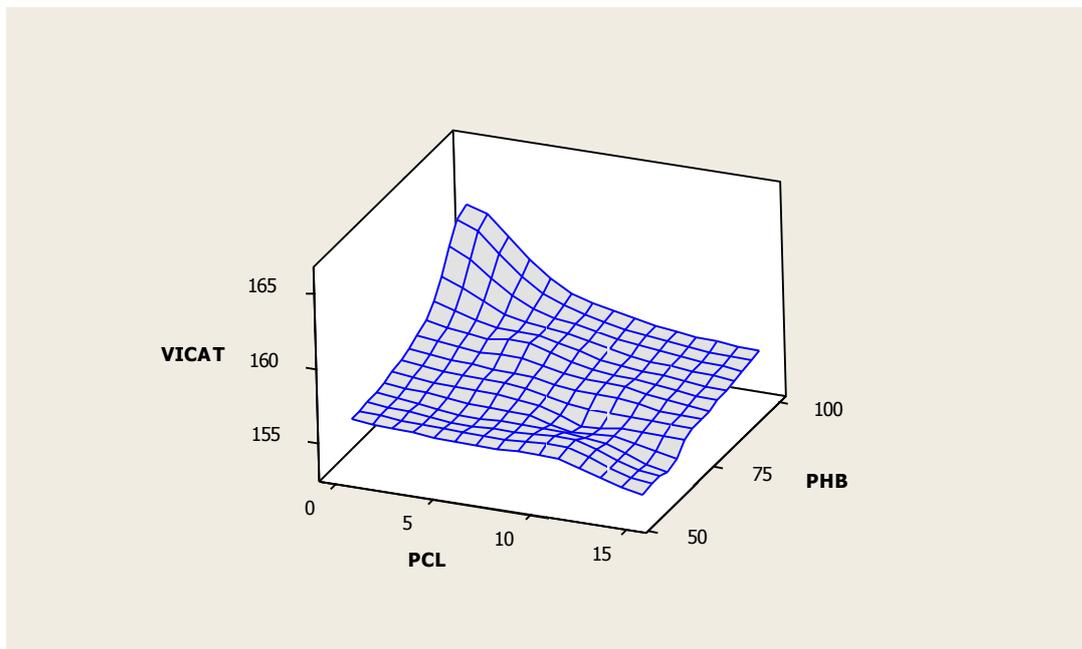


Figura 4.2: Distribuição superficial da temperatura de amolecimento VICAT em relação à composição (PCL e PHB) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.

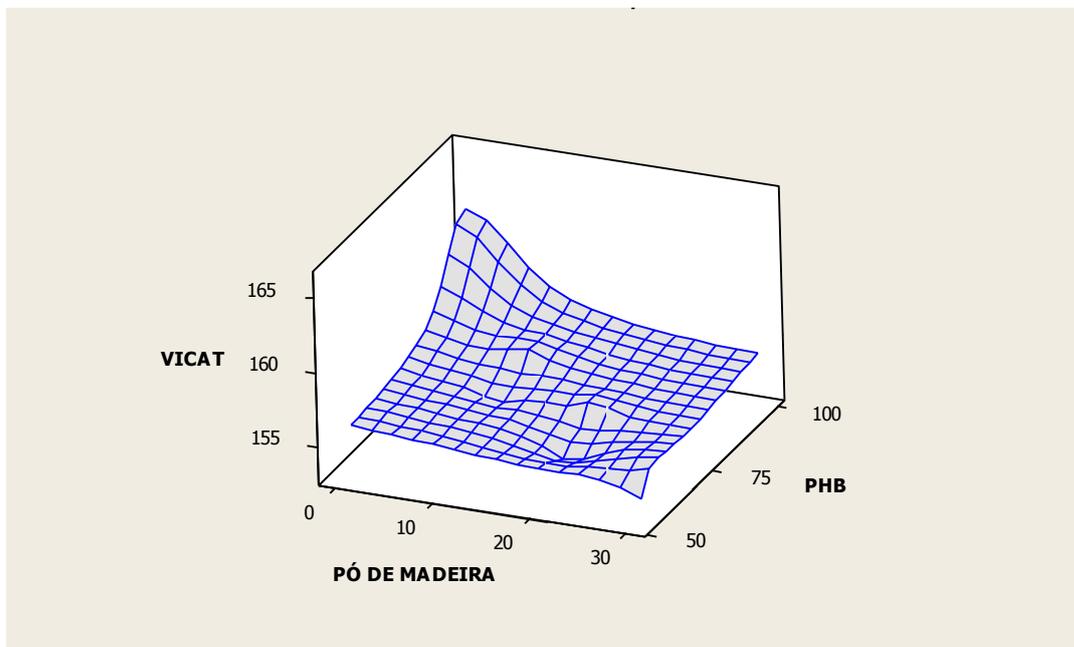


Figura 4.3: Distribuição superficial da temperatura de amolecimento VICAT em relação à composição (pó de madeira e PHB) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.

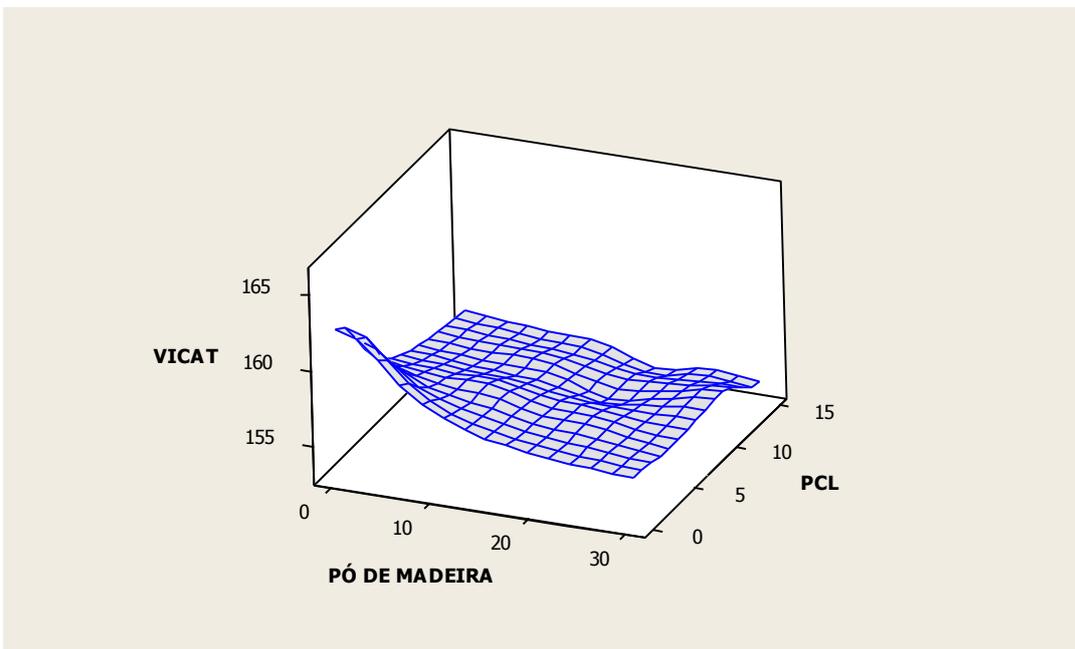


Figura 4.4: Distribuição superficial da temperatura de amolecimento VICAT em relação à composição (pó de madeira e PCL) das amostras de PHB/PCL/pó de madeira.

4.4.3 Índice de Fluidez (MFI)

Foram realizados seis ensaios de Índice de Fluidez para cada uma das amostras apresentadas na Tabela, onde os valores finais de MFI representam a média aritmética dos valores ensaiados. A Tabela 4.5 apresenta o Índice de Fluidez Médio para o PHB e Compósitos.

Observando a Tabela 4.5, percebe-se facilmente que os compósitos apresentaram um valor de índice de fluidez inferior ao do PHB puro, sendo estes valores influenciados pelas quantidades de PCL e Pó de madeira. Com uma porcentagem maior de PCL, há uma redução do índice de fluidez se comparado com o PHB puro. O mesmo ocorre para o pó de madeira: em quantidades constantes de PCL, um aumento na porcentagem de pó de madeira reduz o índice de fluidez.

De acordo com BRAGANÇA, 2003, devido ao baixo ponto de fusão do PCL, um aumento na concentração da Policaprolactona implicaria no aumento do MFI de

uma mistura PHB/PCL. Porém, verifica-se uma tendência oposta a este fenômeno nos compósitos estudados neste trabalho.

Este resultado foi também encontrado por ROSARIO, 2005. Neste, a presença do pó de madeira atuou como uma carga tradicional, sendo, entretanto processamento funcionando como ancoramento para as cadeias, aumentando a viscosidade do sistema e provocando a redução do MFI. Este efeito de ancoramento é suficientemente intenso para sobrepor a redução da viscosidade característica da presença de PCL nos compósitos.

Feito a análise da Variância para as 10 formulações pode-se perceber que os 3 componentes individualmente influenciam os resultados de MFI. O PHB obteve um $p = 0,205 > 0,05$ tendo assim uma boa influência, o PCL apresentou $p = 0,324 >> 0,05$, indicando que o PCL tem um forte papel na redução da fluência e o Pó de madeira um $p = 0,471 >> 0,05$. Estes resultados evidenciam que a presença do pó de madeira é fator preponderante na redução do MFI, para estes compósitos.

Tabela 4.5: Índice de Fluidez Médio para o PHB e Compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos através da análise de seis corpos de prova para cada amostra.

Amostra		MFI médio (g /10 min)
A ₁	PHB puro	28,02
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	24,82
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	22,61
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	19,48
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	18,62
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	15,83
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	13,35
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	13,43
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	10,42
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	9,40

4.5 Ensaios Mecânicos

4.5.1 Resistência a Tração

Os ensaios de Resistência a Tração foram feitos utilizando 5 corpos de prova para cada uma das 10 amostras. Os valores médios da tensão, deformação e módulo de elasticidade são mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores médios da Tensão e Deformação e Módulo de Elasticidade obtidos através dos ensaios de resistência a tração para amostras de PHB e seus compósitos.

	Amostra	Tensão máxima no escoamento (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
A ₁	PHB puro	24,0 ± 0,2	1,2 ± 0,1	2908 ± 55
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	26,5 ± 0,6	1,5 ± 0,1	2416 ± 147
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	25,3 ± 0,2	1,3 ± 0,1	2686 ± 60
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	23,6 ± 0,5	1,2 ± 0,1	2801 ± 183
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	26,2 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2349 ± 37
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	24,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2567 ± 36
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	20,6 ± 0,6	1,0 ± 0,1	2651 ± 50
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	23,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2252 ± 26
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	22,6 ± 0,4	1,3 ± 0,1	2423 ± 25
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	20,5 ± 0,4	1,1 ± 0,1	2621 ± 48

De posse dos resultados obtidos na tabela 4.6 foi construído um diagramas de colunas para a Tensão máxima, Deformação máxima e Módulo de elasticidade (Figuras 4.5, 4.6 e 4.7) onde se pode perceber facilmente que as amostras A₂ (85%PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira e a A₅ (80% de PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira) possuem maior tensão na força máxima. As amostras A7 (60% de PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira) e A10 (55% de PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira) foram as que apresentaram menor tensão na força máxima. Acredita-se que uma diminuição do PHB e um aumento da concentração de fibras, modificou propriedades aumentando o módulo de elasticidade. Porem propriedades mecânicas de resistência a ruptura e a deformação na ruptura foram menores com a adição do pó de madeira. Especula-se que esta redução tem como causa a falta de interação entre a matriz polimérica e o pó de madeira. Especula-se ainda que as tensões localizadas se concentram na interface ou próximas a ela e a depender da natureza das interações na interface da matriz e o pó de madeira, pode ocorrer regiões de falhas prematuras no sistema, reduzindo a resistência ao impacto e a tenacidade. Segundo ROSÁRIO, 2005 a incorporação de farinha de madeira numa matriz polimérica proporciona uma restrição à mobilidade das cadeias poliméricas e a deformabilidade da matriz como um todo. Isto proporcionou um aumento do módulo elástico dos sistemas com os polímeros PHB e PCL modificados com pó de madeira.

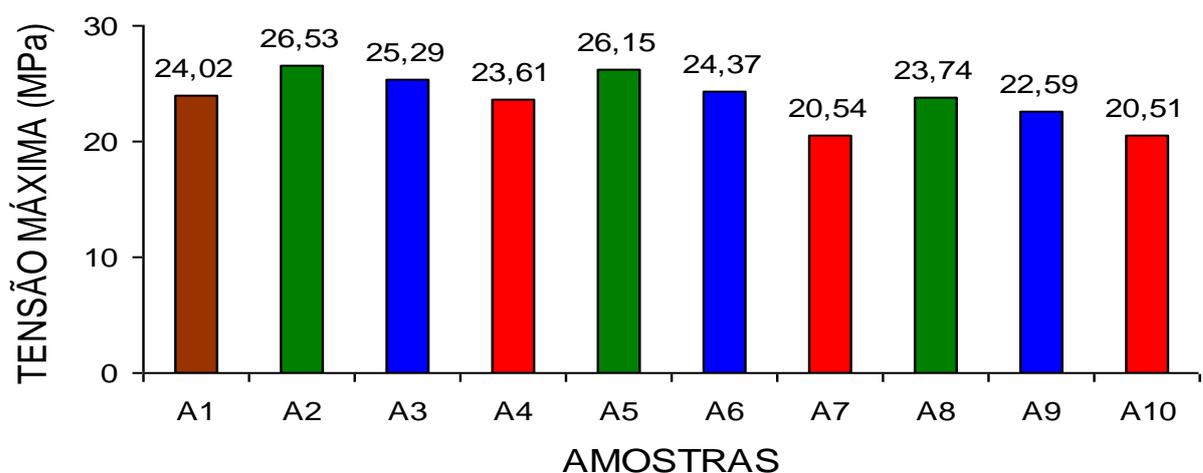


Figura 4.5: Valores médios de tensão obtidos através de testes de resistência a tração de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.6

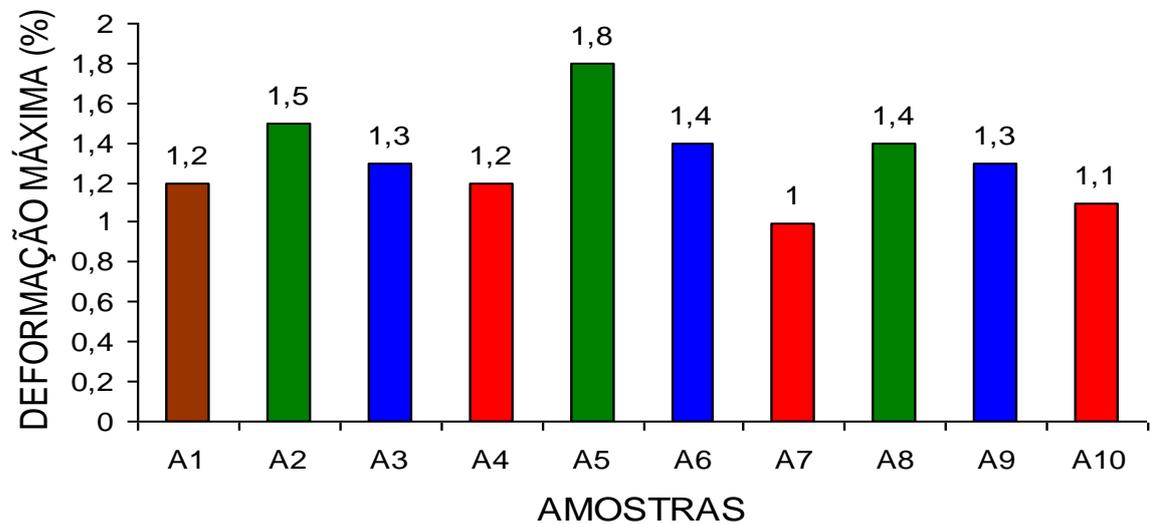


Figura 4.6: Valores médios de deformação obtidos através de testes de resistência a tração de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.6 .

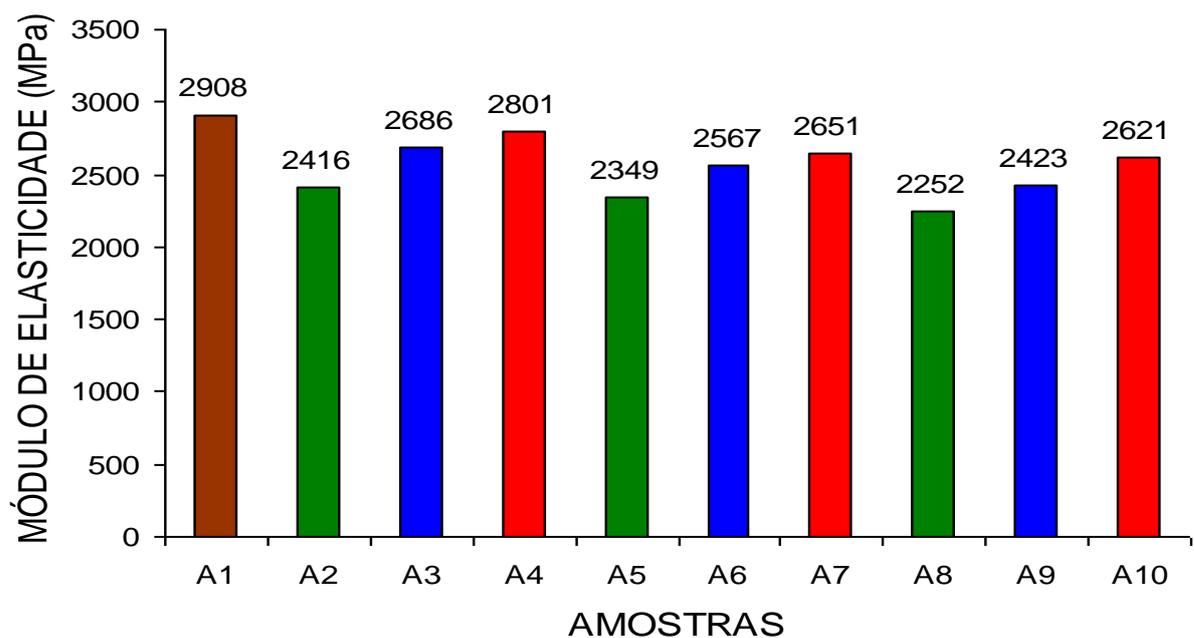


Figura 4.7: Valores médios do módulo de elasticidade obtidos através de testes de resistência a tração de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.6.

A amostra A₅ (80% de PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira) foi a que apresentou maior deformação máxima e uma aumento de pó de madeira e PCL , indica um aumento no módulo de elasticidade, como se pode notar nas amostras A₄ (65% de PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira) , A₇ (60% de PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira) e A₁₀ (55% de PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira).

.4.5.2 Resistência a Flexão

Nos ensaios de resistência a Flexão, foram utilizados 5 corpos de prova para cada uma das 10 amostras. Os valores médios da força máxima, Tensão Máxima, Deformação Máxima e Módulo de elasticidade são mostrados na Tabela 4.7.

De posse dos resultados obtidos na Tabela 4.7 foram construídos diagramas de colunas para a tensão máxima, deformação máxima e Módulo de elasticidade (Figuras 4.8, 4.9 e 4.10). A maior magnitude para a Tensão máxima foi obtida na amostra A₃ (75% de PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira). A amostra que apresenta maior percentual de Deformação é a amostra A₅ (80% de PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira) e a amostra A₄ é a que apresenta o maior valor de Módulo de Elasticidade entre as demais. É perceptível uma oscilação no diagrama de barras e este resultado pode ser explicado pela não homogeneidade do pó de madeira no meio polimérico (BRAGANÇA, 2003). Percebe-se ainda que os compósitos (De A₂ até A₁₀) apresentaram um aumento na magnitude destas propriedades em relação ao PHB puro (A₁).

Tabela 4.7: Valores médios da força máxima, Tensão Máxima, Deformação Máxima e Módulo de elasticidade obtidos de através de ensaios de resistência a flexão, para o PHB e compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos por meio da análise de seis corpos de prova para cada amostra.

Amostra		Força máxima (N)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
A ₁	PHB puro	20,61 ± 0,94	11,67 ± 0,43	0,512 ± 0,032	3701 ± 220
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	57,76 ± 0,38	34,66 ± 0,23	1,315 ± 0,106	4202 ± 125
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	48,09 ± 1,61	27,64 ± 0,92	1,072 ± 0,041	4534 ± 158
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	40,00 ± 2,68	23,01 ± 1,04	0,810 ± 0,090	5440 ± 404
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	52,06 ± 2,02	29,66 ± 1,13	1,723 ± 0,075	3376 ± 215
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	38,56 ± 0,85	22,74 ± 0,36	1,013 ± 0,023	4262 ± 228
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	32,39 ± 1,15	18,61 ± 0,66	0,746 ± 0,039	4643 ± 252
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	50,61 ± 1,60	28,53 ± 0,69	1,223 ± 0,061	3458 ± 125
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	46,41 ± 2,06	26,29 ± 1,21	1,158 ± 0,046	3959 ± 271
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	42,48 ± 0,94	24,41 ± 0,54	0,966 ± 0,024	4362 ± 238

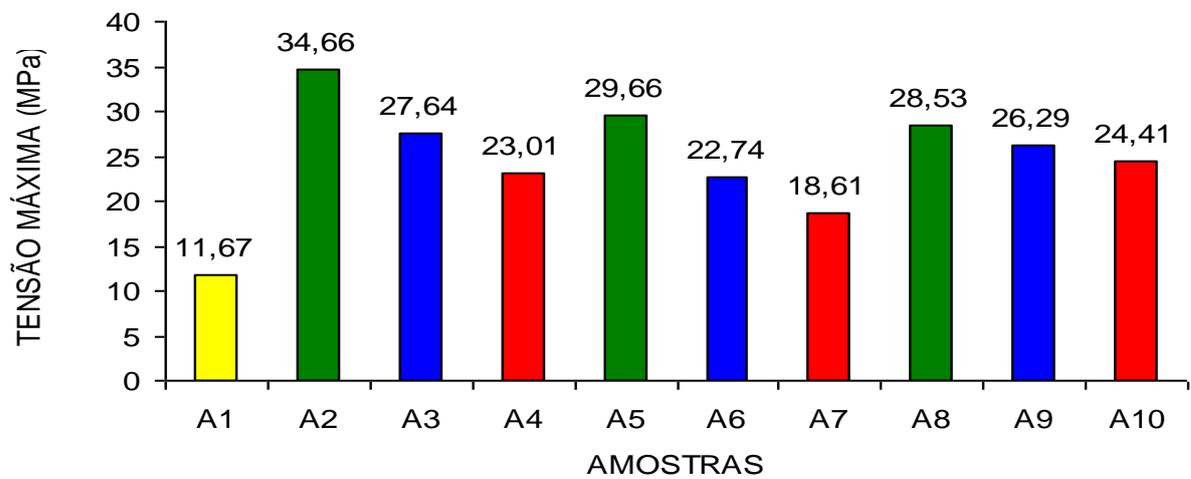


Figura 4.8: Valores médios de tensão obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.7.

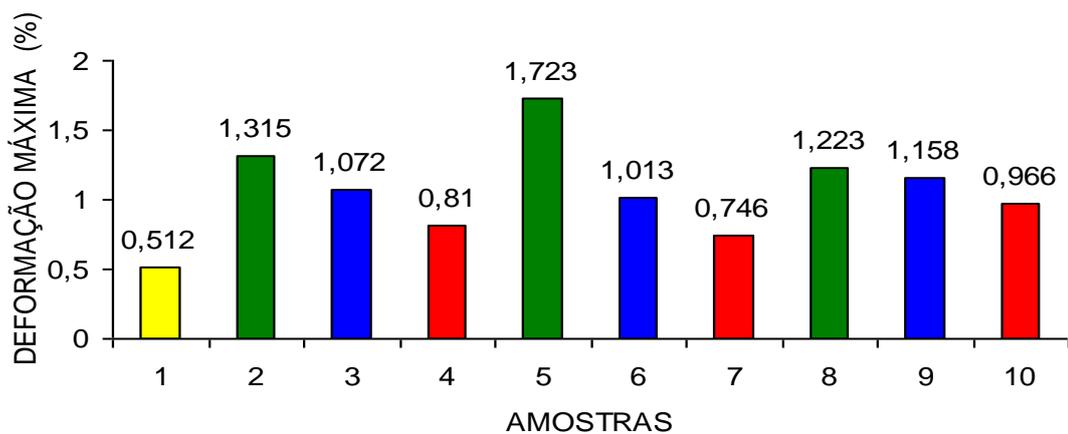


Figura 4.9: Valores médios de deformação obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.7.

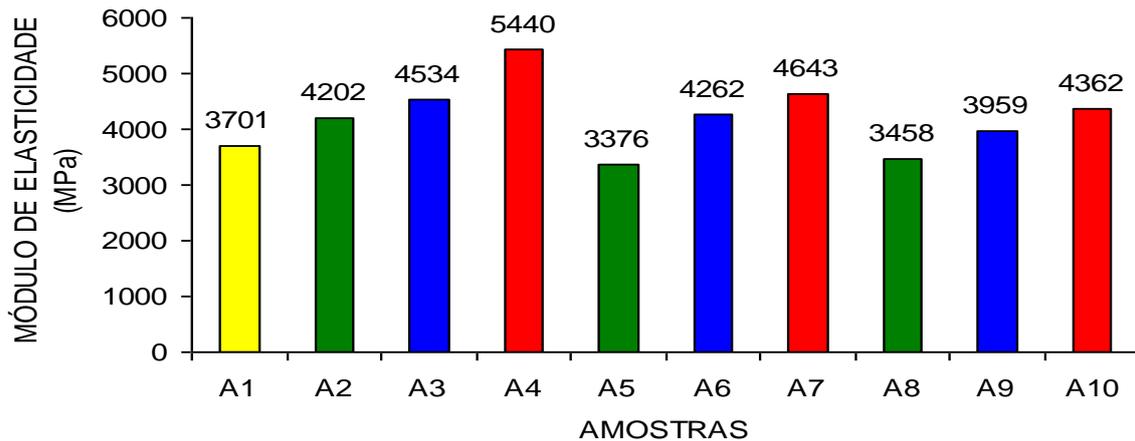


Figura 4.10: Valores médios do módulo de elasticidade obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.7.

4.5.3 Resistência ao Impacto IZOD, com entalhe

Foram realizados seis ensaios de impacto IZOD, com entalhe para a formulação de PHB puro e para cada um dos nove compósitos poliméricos de PHB, PCL e pó de madeira. A Tabela 4.8 fornece os resultados obtidos para a resistência ao impacto com entalhe Izod, em kJ/m^2 , para as diversas formulações.

Analisando os resultados da Tabela 4.18, percebe claramente que o aumento na concentração de pó de madeira provoca uma redução na resistência ao impacto IZOD com entalhe, porém, o aumento da concentração de PCL, que por ser altamente flexível, provoca um aumento na resistência e uma menor taxa de variação desta redução, de acordo com resultados similares obtidos por DESIDERÁ, 2003.

A amostra A_8 , com a maior concentração de PCL e a menor de Pó de Madeira (PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira) foi a que apresentou maior resistência ao impacto IZOD, com entalhe (Figura 4.11) superando em aproximadamente 68% ao do superior para o PHB puro. Verifica-se que os compósitos apresentam ganho na resistência ao impacto IZOD com relação ao PHB puro, quando adicionados de PCL, com baixa concentração do Pó de madeira. Tal

fato pode ser atribuído ao aumento da adesão entre as fases do polímero, a pobre adesão interfacial do Pó de madeira no meio polimérico e a alta flexibilidade e tenacidade do PCL (BRAGANÇA, 2003).

Tabela 4.8: Valores médios da resistência ao impacto Izod, com entalhe para o PHB e Compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos através da análise de seis corpos de prova para cada amostra.

Amostra		Resistência ao impacto IZOD, com entalhe (kJ/m ²)
A ₁	PHB puro	2,57 ± 0,22
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	3,18 ± 0,11
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	2,77 ± 0,33
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	2,61 ± 0,11
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	4,06 ± 0,21
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	3,87 ± 0,14
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	3,39 ± 0,12
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	4,34 ± 0,21
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	3,35 ± 0,32
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	2,88 ± 0,23

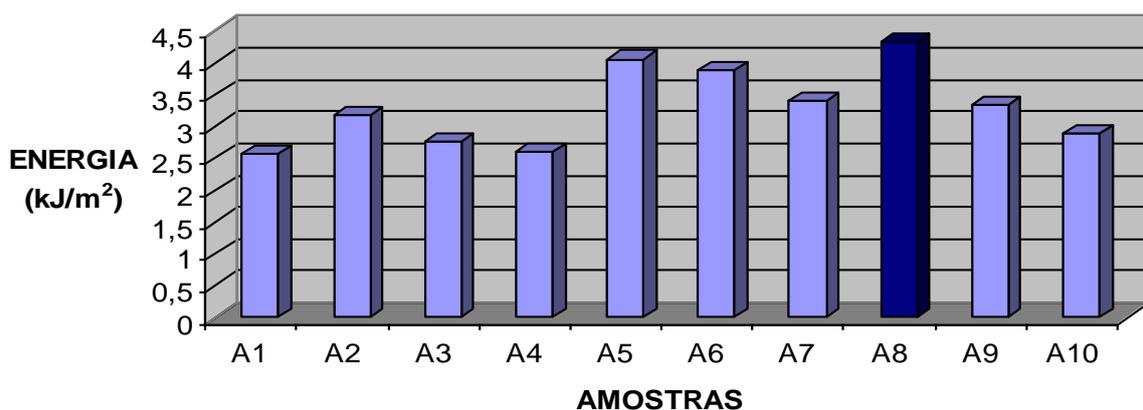


Figura 4.11: Valores médios de energia obtidos através de testes de resistência ao impacto Izod de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.8.

4.5.4 Dureza Shore

Foram realizados cinco ensaios de Dureza Shore para cada uma das amostras apresentadas na tabela, onde os valores finais de dureza representa a média aritmética dos valores ensaiados.

Tabela 4.9: Valores médios da dureza Shore para o PHB e compósitos de PHB, PCL e pó de madeira obtidos através da análise de seis corpos de prova para cada amostra.

Amostra		Dureza shore (shore)
A ₁	PHB puro	88,9 ± 0,2
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	85,36 ± 0,3
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	83,36 ± 0,2
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	79,36 ± 0,3
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	84,20 ± 0,3
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	86,28 ± 0,2
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	86,08 ± 0,2
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	86,04 ± 0,3
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	82,84 ± 0,3
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	73,64 ± 0,2

A dureza Shore dos compósitos tem valores inferiores a da dureza do PHB puro, apresentando uma redução mais expressiva quando há um aumento na concentração do Pó de Madeira, como se pode observar na Figura 4.12 Este fato pode ser causado pela não homogeneidade do Pó de Madeira no meio polimérico. É importante salientar, que os ensaios de dureza Shore, são feitos por penetração e como os compósitos apresentam o Pó de madeira espalhado pela base polimérica, é

possível que o ensaio ocorra com a penetração em um local que contenha a fibra, não oferecendo assim, boa resistência, tornando este ensaio não muito confiável.

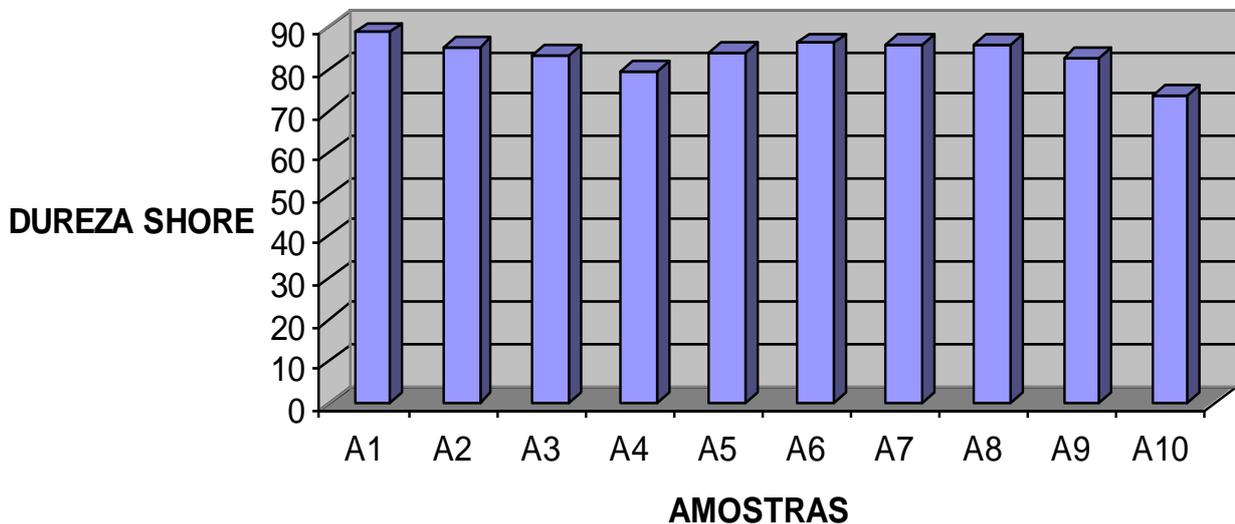


Figura 4.12: Valores médios de dureza Shore D, obtidos através de testes de resistência a flexão de 5 corpos de prova para cada amostra do PHB puro (A1) e seus compósitos de PCL e pó de madeira nas composições A2 a A10, segundo a tabela 4.9.

4.5.5 Variação dimensional

Foram realizados cinco ensaios de variação dimensional para cada uma das amostras, onde os valores finais apresentados, representam a variação percentual, sofrida pelos corpos ensaiados. A Tabela 4.10 apresenta a variação percentual nos corpos de prova, para o PHB e Compósitos.

Analisando os resultados percebe-se que a variação percentual sofrida pelos corpos injetados e resfriados, é significativa. O PHB puro foi o que apresentou maior contração em relação às amostras, mesmo assim, inferior a 2%, situação que pode ser explicado pelo fato de quanto maior a cristalinidade de um material, maior será sua variação dimensional (PACHEKOSKI, 2006). Interessante notar que amostras que contém maior teor de pó de madeira, apresentam uma maior variação

percentual na largura e comprimento. Todas as amostras apresentaram a mesma variação dimensional na espessura, fato este, que deve ser devido à resolução do instrumento de medição utilizado.

Tabela 4.10: Variação percentual nos corpos de prova, para o PHB e Compósitos.

Amostra		Variação dimensional da espessura (%)	Variação dimensional da largura (%)	Variação dimensional do comprimento (%)
A ₁	PHB puro	- 0,46	- 1,27	- 1,64
A ₂	PHB + 5% de PCL + 10% de pó de madeira	- 0,46	- 0,22	- 1,05
A ₃	PHB + 5% de PCL + 20% de pó de madeira	- 0,46	- 0,22	- 1,07
A ₄	PHB + 5% de PCL + 30% de pó de madeira	- 0,46	- 0,31	- 1,27
A ₅	PHB + 10% de PCL + 10% de pó de madeira	- 0,46	- 0,31	- 1,37
A ₆	PHB + 10% de PCL + 20% de pó de madeira	- 0,46	- 0,32	- 0,77
A ₇	PHB + 10% de PCL + 30% de pó de madeira	- 0,46	- 0,44	- 1,41
A ₈	PHB + 15% de PCL + 10% de pó de madeira	- 0,46	- 0,22	- 0,68
A ₉	PHB + 15% de PCL + 20% de pó de madeira	- 0,46	- 0,30	- 1,07
A ₁₀	PHB + 15% de PCL + 30% de pó de madeira	- 0,46	- 0,42	- 1,37

4.6 Ensaios Morfológicos

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Objetivando a complementação das discussões dos resultados obtidos nas alterações de propriedades mecânicas, foram realizados ensaios morfológicos feitos por Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras A₂, A₇, A₈, A₉ e A₁₀, com uma resolução de 100X, e 1000X, respectivamente. As Figuras de 4.13 a 4.22

apresentam micrografias da formulação dos compósitos de PHB, PCL adicionados de pó de madeira.

Fica evidente, por meio da observação das micrografias, que a matriz polimérica se apresenta de forma contínua (Figuras 4.15, 4.17 e 4.21), não se podendo diferir o PHB do PCL. Uma possibilidade de se verificar a dispersão do PCL no PHB seria a utilização de Tolueno como solvente do PCL(ROSÁRIO, 2005) .

Pode-se perceber claramente que não ocorreu uma boa adesão da matriz polimérica às fibras (pó de madeira) que pode ser confirmada nas Figuras 4.16 e 4.20. Tal hipótese é confirmada por ROSARIO, 2005. Após o Impacto IZOD, percebeu-se pela análise do MEV que ocorreu ainda o arrancamento (Figuras 4.13 e 4.19) da fibra na matriz polimérica. Isto sugere uma característica de fragilidade do material, formação de trincas (Figura 4.18), que acabou por não apresentar ganhos substanciais nas propriedades mecânicas.

Melhorias na compatibilização da fibra (pó de madeira) com o meio polimérico podem ser conseguidas com o uso de compatibilizantes, que facilitariam a adesão destas regiões, são propostas por CARVALHO, 2002.



Figura 4.13: Micrografia de MEV da amostra A₂, com resolução de 100X

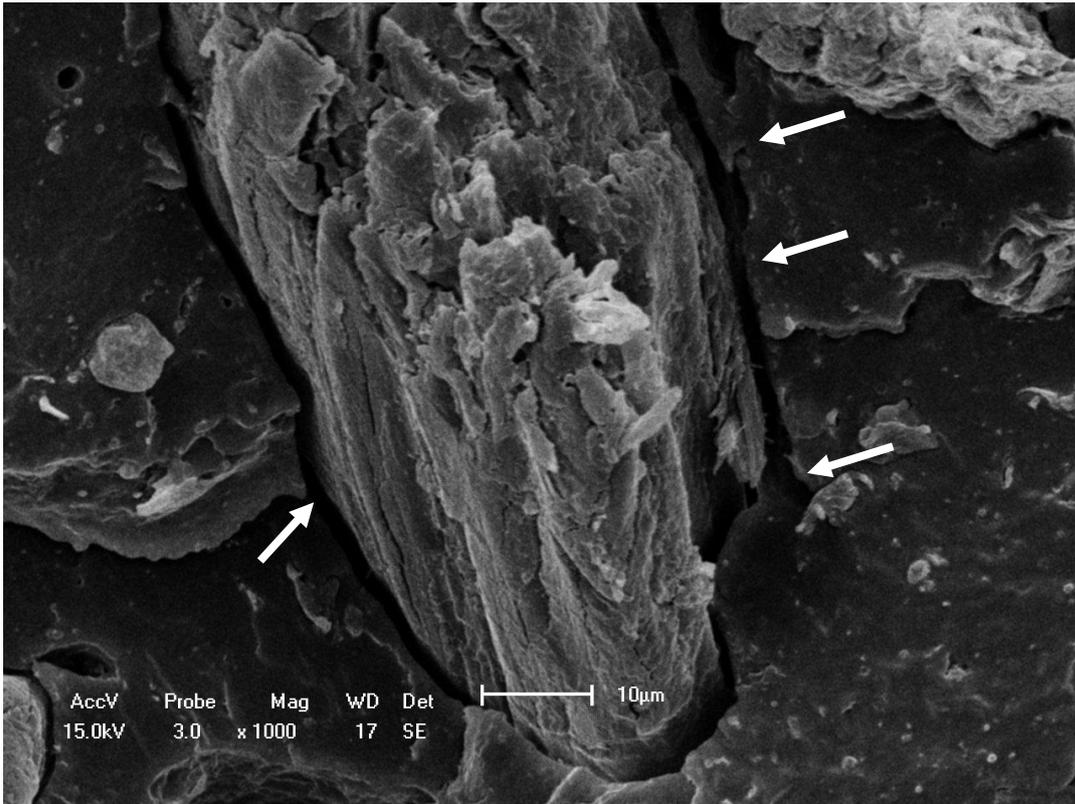


Figura 4.14: Micrografia de MEV da amostra A₂, com resolução de 1000X

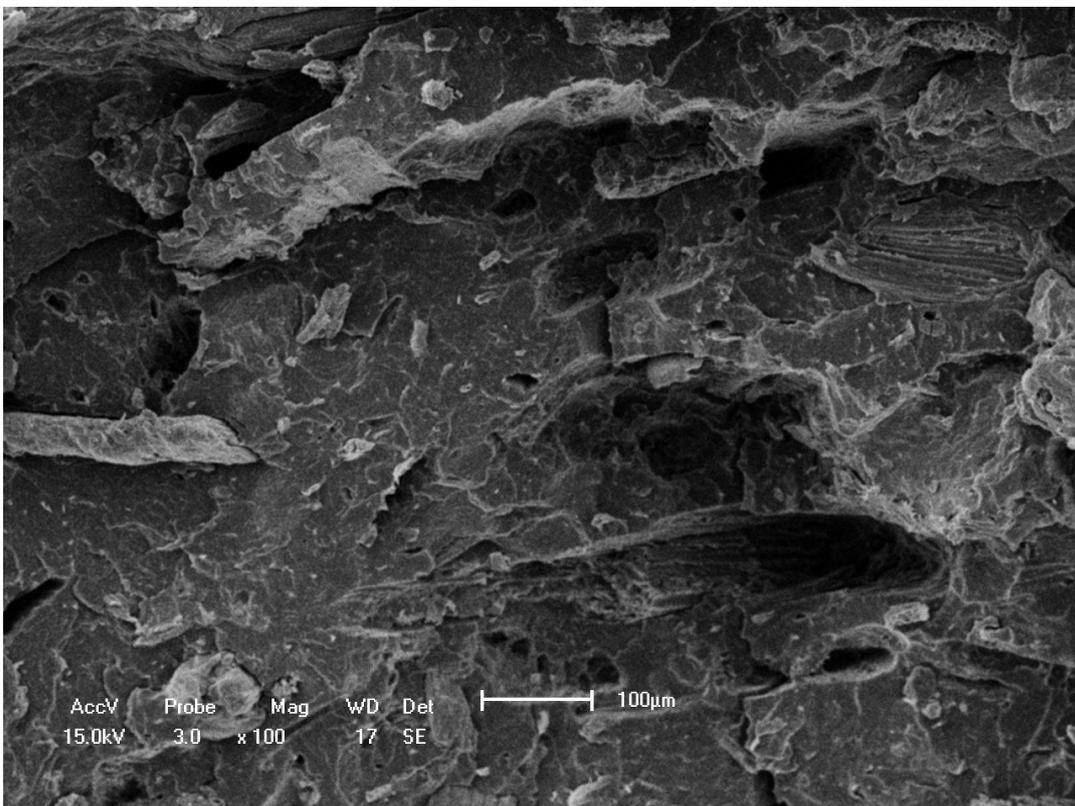


Figura 4.15: Micrografia de MEV da amostra A₇, com resolução de 100X

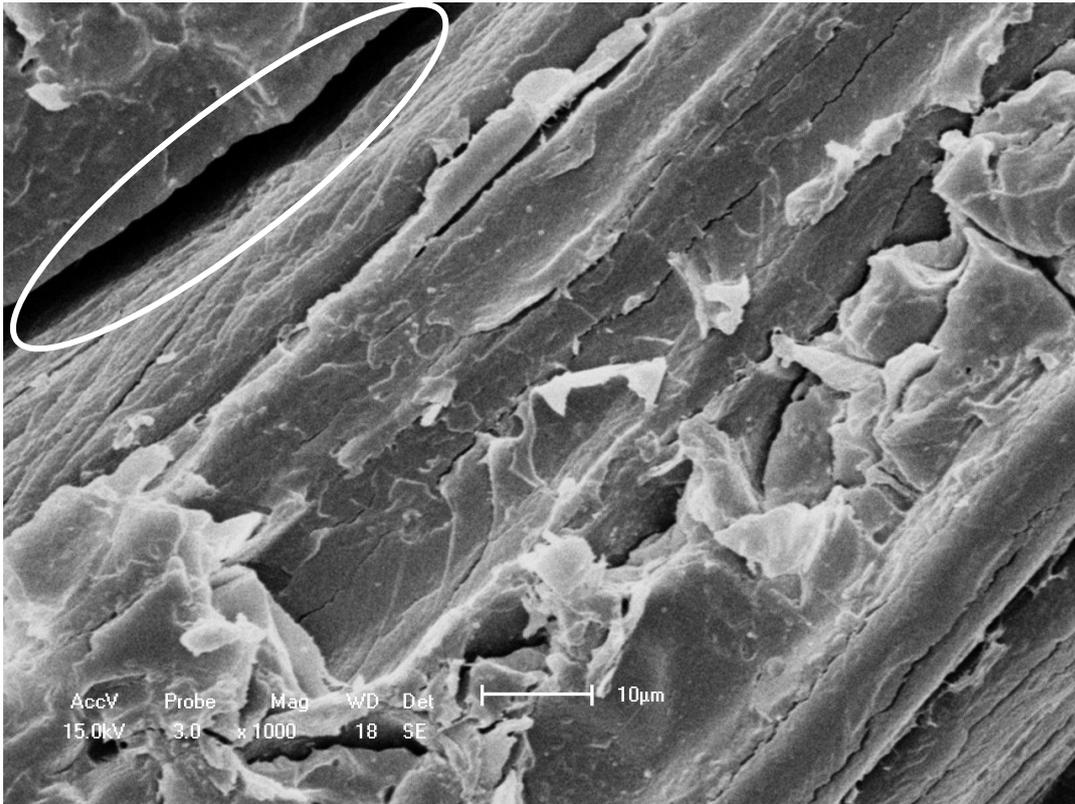


Figura 4.16: Micrografia de MEV da amostra A₇, com resolução de 1000X

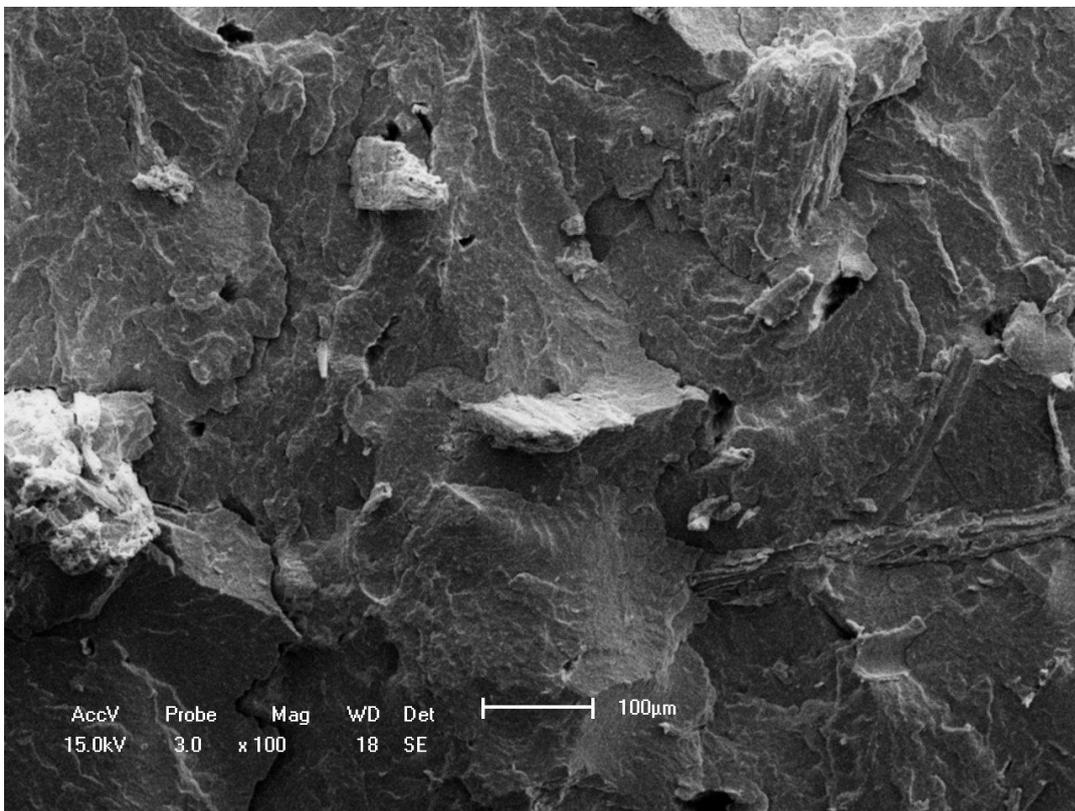


Figura 4.17: Micrografia de MEV da amostra A₈, com resolução de 100X

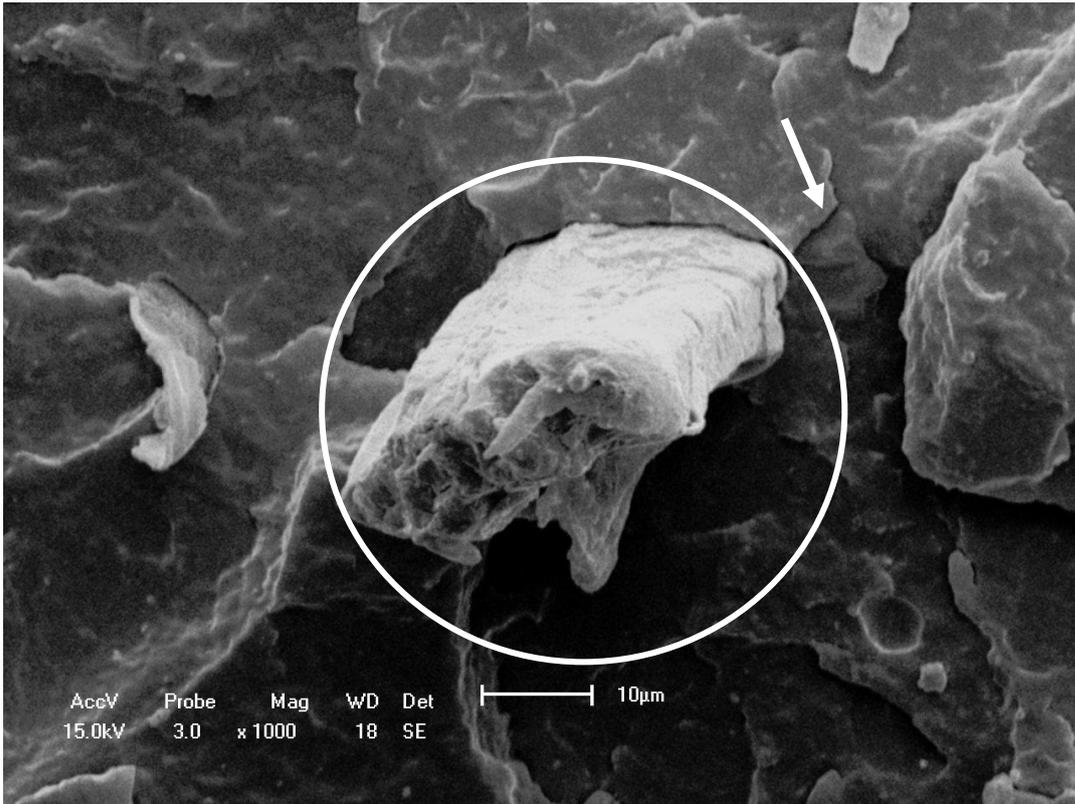


Figura 4.18: Micrografia de MEV da amostra A₈, com resolução de 1000X

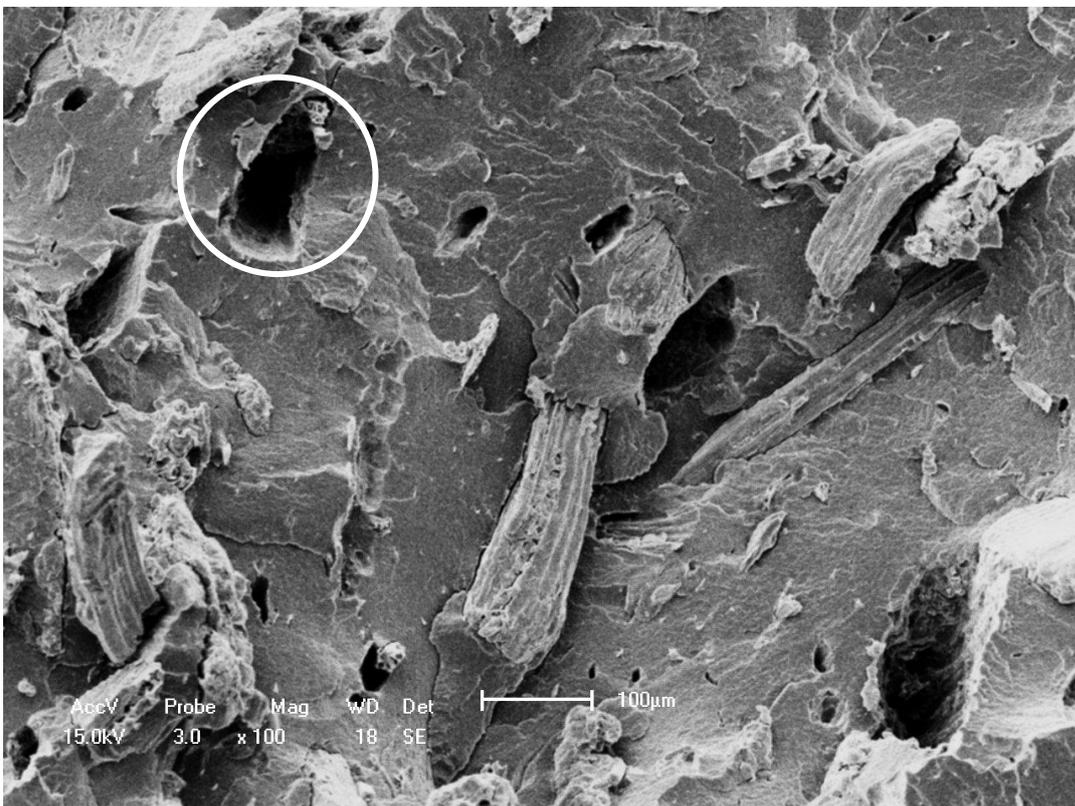


Figura 4.19: Micrografia de MEV da amostra A₉, com resolução de 100X

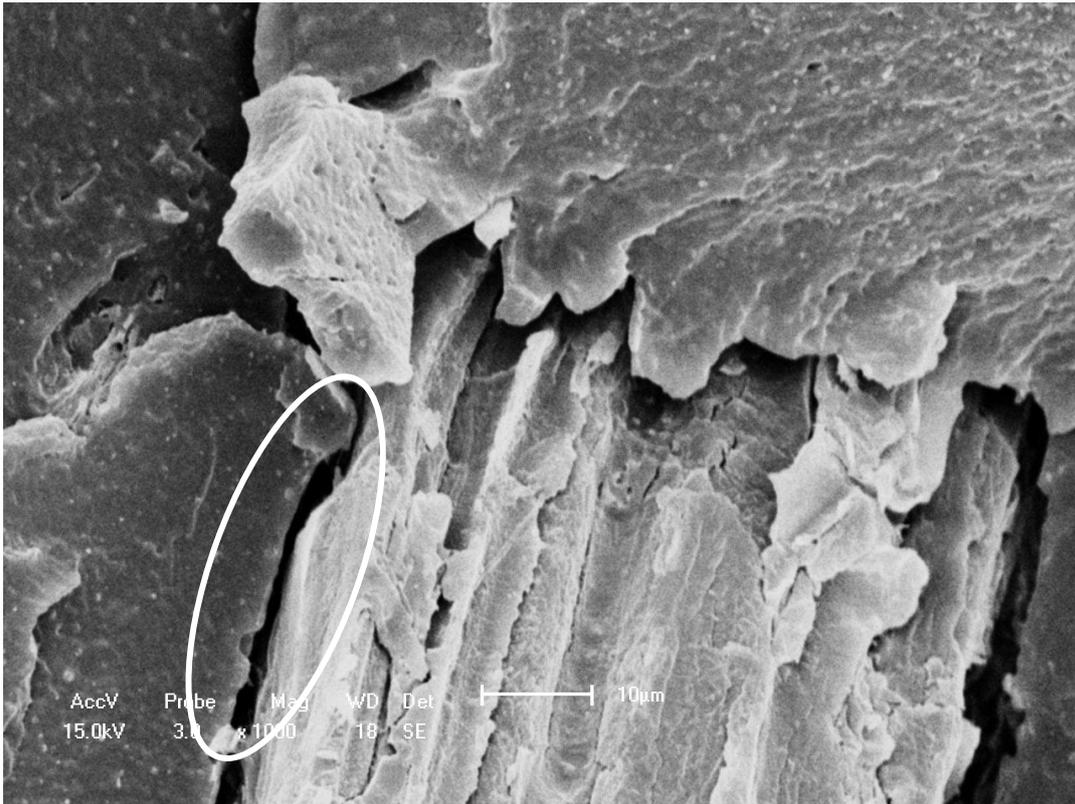


Figura 4.20: Micrografia de MEV da amostra A₉, com resolução de 1000X

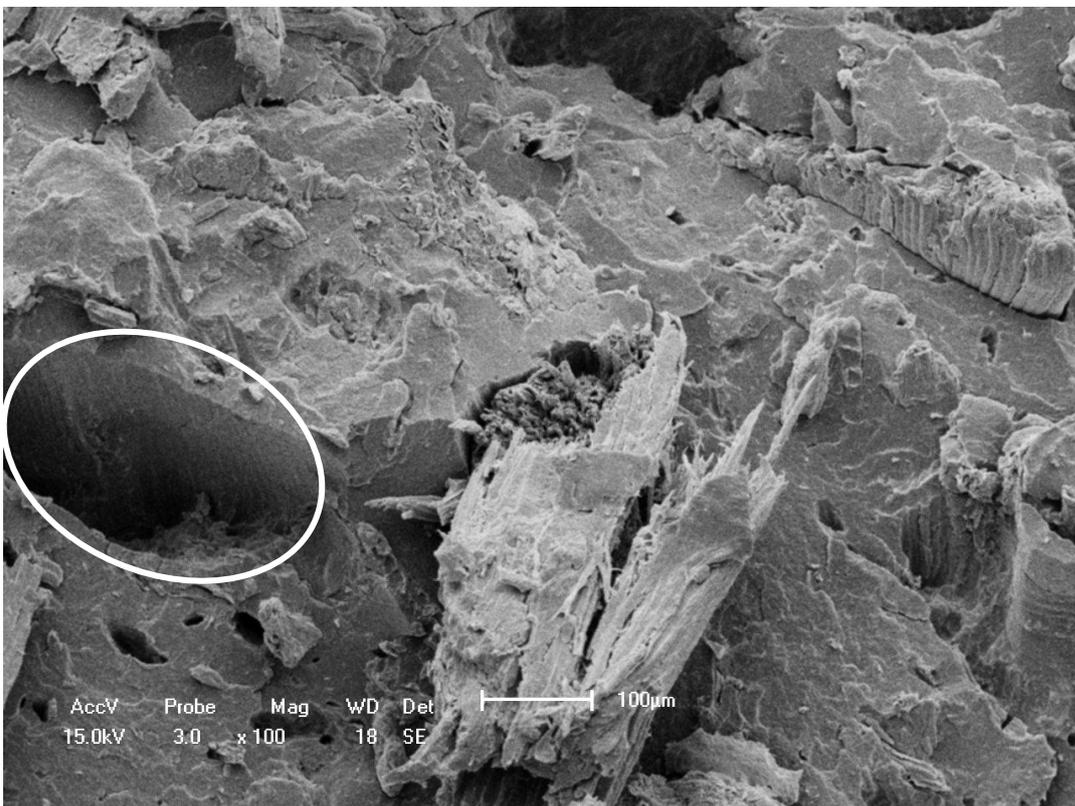


Figura 4.21: Micrografia de MEV da amostra A₁₀, com resolução de 100X

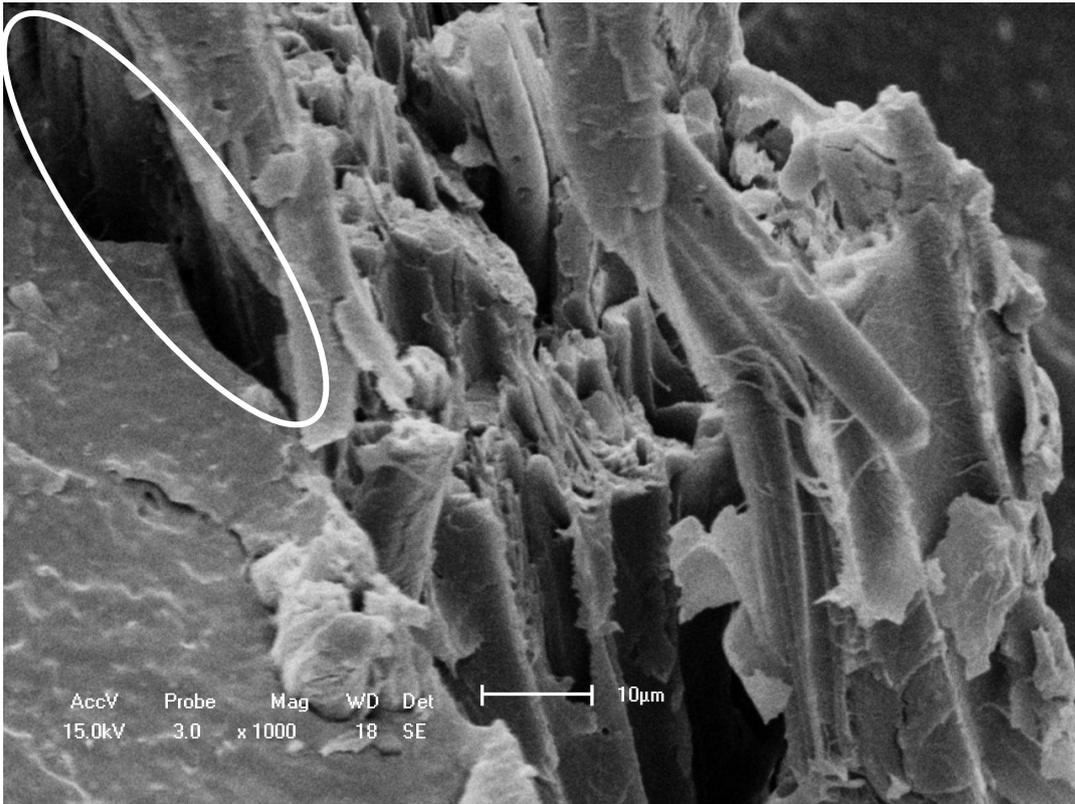


Figura 4.22: Micrografia de MEV da amostra A₁₀, com resolução de 1000X

4.7 Análise de viabilidade econômica

O objeto de estudo é o compósito PHB/PCL/ pó de madeira (75%/15%/10%), que apresenta dentre suas características quando comparado ao PHB puro, aumento da resistência à tração, discreta redução no alongamento na ruptura e aumento na resistência ao impacto, bem como redução, mesmo que discreta, na massa específica.

Para a análise de fabricação do produto usou-se o método de extrusão de perfis plásticos.

Teremos como produto escolhido, o forro (Figura 4.23), largamente utilizado para acabamento e já fabricado comercialmente em PVC, o que facilita a idéia de fabricação a partir de compósitos, além de que as características observadas no compósito PHB/PCL/pó de madeira se aplicam as necessidades ao que se refere à utilização de forros. A Tabela 4.11 fornece parâmetros do forro.

Para avaliar a viabilidade econômica deste produto feito a partir do compósito observou-se que dentre as fases da pesquisa, a fundamentação teórica traz conceitos teóricos sobre compósitos, demonstrando sua utilização e características. Traz também definições de matéria prima e mão-de-obra, para esclarecer alguns dos itens avaliados no cálculo do custo de fabricação.

São abordados alguns critérios de custeio como por absorção, custo fixo, custo histórico, custeio variável, todos para fundamentar o que é preciso para calcular o custo de fabricação de um produto.

Para os custos indiretos de produção, optou-se pelo método de custeio por absorção pelo fato de que todos os custos devem ser recuperados em longo prazo.

Os dados referentes aos custos de produção em estudo foram coletados por meio de fornecedores de materiais, maquinário e serviços e são referentes ao mês de Julho de 2011. Por questão de simplificação dos cálculos não foram considerados impostos sobre faturamento.

Os cálculos foram feitos a partir dos dados coletados, divididos em planilhas que facilitam a compreensão dos resultados. Por meio de equações pertinentes calculou-se o volume, a partir dos dados de produtividade determinou-se a produção em quilogramas, em número de peças e em área produzida, também se encontrou a massa de cada item do compósito através da massa específica do compósito. Tendo

a massa e o valor para aquisição de cada item pôde-se encontrar o custo dos materiais diretos.

Através dos dados de consumo de água e energia elétrica e pela tarifação concedida pelas concessionárias locais puderam-se obter valores referentes a esses consumos mensais e por peça. Foram calculados ainda, os custos com mão de obra adicionados dos valores base aos encargos sociais pertinentes. Ainda dentro dos custos indiretos de fabricação, está a depreciação do maquinário onde se utilizou de fórmula simples de proporção 1/48 mensal do valor de aquisição inicial. Com todos os cálculos feitos pôde-se encontrar o valor do custo de produção por massa, por peça e por área.

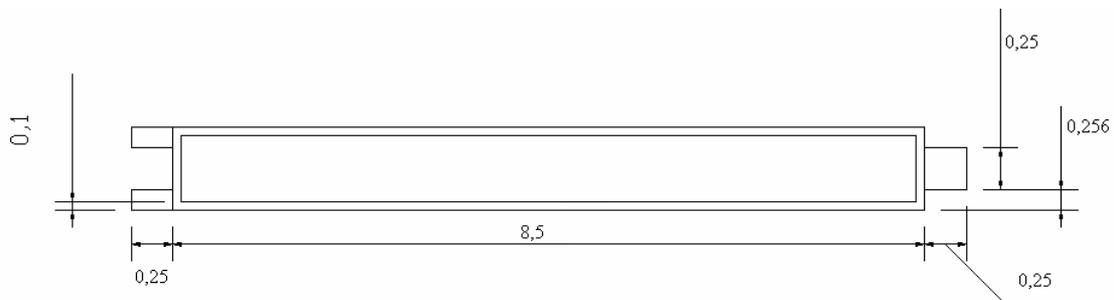


Figura 4.23: Perfil forro com dimensões em mm.

Tabela 4.11: Parâmetros do forro. Fonte primária.

Dados	Valor
Peso específico do compósito	1,3689 g/cm ³
Volume de 1 peça	800,00 cm ³

Considerou-se a capacidade de produção da extrusora em 80%, devido às paradas que podem ocorrer, para alimentação da extrusora, necessidades físicas do operador, ou algum fator semelhante. Por meio destes dados de capacidade de produção, fornecidos por RUIZ (2009), da massa e área de uma peça e do período produtivo, que nesse caso é considerado 8 horas por dia, em 5 dias na semana e 4

semanas no mês, em um mês obtêm-se valores quantitativos de produção em massa, por peças e por área, como pode ser verificado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Valores quantitativos de produção. Fonte primária.

Dados	Valores
Capacidade Extrusora	160 kg/h
Dias produtivos na semana	5 h
Massa de uma peça	1,095 kg
Horas de produção por dia	8 h
Semanas produtivas no mês	4
Área produzida	0,4 m ²
Horas produtivas no mês	160 h
Produção mensal (quantidade)	25.600 kg
Produção mensal (peças)	25.600 Peças
Área produzida	9.351,60 m ²

Na Tabela 4.13, encontram-se os custos das matérias-primas obtidas por meio de contato direto dos fabricantes PHB industrial, MCassab e CM Venturolli .

Tabela 4.13: Custos médios das matérias-primas. Fonte primária.

Material	Custo (R\$/kg)
PHB	8,50
PCL	17,20
Pó de madeira	0,10

Além destes custos têm-se, ao que se refere a custos indiretos de produção, Tabela 4.14, os valores despendidos com fornecimento de água, estimado em um consumo de 76 l/min, conforme RUIZ (2009), onde, a tarifação de água para Indústria que consome menos de 5000 m³ por mês é até 10 m³ são cobrados R\$29,35 e o excedente R\$4,60 por m³, outros dados utilizados foram as horas

produtivas em um mês e a quantidade de peças produzidas. O investimento inicial deverá ser de R\$ 200.000,00.

Na Tabela 4.14, encontram-se ainda os custos com materiais diretos, obtidos através de dados de valores de aquisição das matérias-primas conseguidos por meio de contato direto com profissionais do ramo e dos valores da massa da peça modelo.

Tabela 4.14: Custos com materiais diretos e indiretos. Fonte primária.

Item	Custo mensal	Unidade
Matérias primas (MP)	210.644,77	R\$/mês
Mão de obra indireta (MOI)		
Operador	1.482,80	R\$/mês
Custos indiretos de fabricação (CIF)		
Energia elétrica	3.542,40	R\$/mês
Depreciação do maquinário 1/48	2250,00	R\$/mês
Locação de instalações	1800,00	R\$/mês
Água	3.344,55	R\$/mês
Engenheiro de produção	4.755,07	R\$/mês
Produção mensal	25.600,00	kg
Produção mensal	23.379,00	peças
Produção mensal	9.351,60	m ²
Cálculo		
MP + MOI + CIF	227.819,59	R\$
Custo de produção		
Por kg	8,90	R\$
Por peça	9,74	R\$
Por m ²	24,36	R\$

A viabilidade do caso inicia com o cálculo do valor presente líquido, Tabela 4.15. Utilizou-se percentual mínima de atratividade - TMA de 6,93 % ao ano, que

corresponde ao rendimento se o valor inicial investido na compra do maquinário fosse aplicado em caderneta de poupança, o que corresponde ao custo de oportunidade. A margem de lucro pretendida utilizada foi de 12 %.

Ainda para esse cálculo foi preciso o custo total de produção, custo por peça e a produção mensal por peças. Para chegar ao VPL, calculou-se ainda o preço de venda, a receita com a margem pretendida e o lucro.

Tabela 4.15: Cálculo do valor presente líquido. Fonte primária

Dados	Valor	Unidades
Custo total de produção	227.819,59	R\$
Custo por peça	9,74	R\$
Produção mensal	23.379,00	peças
Margem de lucro	1,12	%
TMA mensal	0,5775	%
Cálculo:		
Preço de venda por peça	10,90	R\$
Receita	254.831,11	R\$
Lucro	27.011,51	R\$
VPL	76.025,85	R\$

Na seqüência, calcula-se a taxa interna de retorno, mostrados na Tabela 4.16, para saber se o projeto é economicamente atrativo, para tanto se utiliza os dados do valor do investimento inicial e do lucro.

Tabela 4.16: Cálculo de Taxa Interna de Retorno. Fonte primária

Dados	Valor	Unidades
Investimento inicial	200.000,00	R\$
Lucro	27.011,51	R\$
Cálculo:		
TIR ao mês	10,09	%

Finalmente, o payback que informará o tempo para retorno de um investimento. Para isso utilizou-se de dados como investimento inicial e lucro.

De acordo com o projeto definiu-se como aceitável um payback de 18 meses. Que neste caso ficou em 7,41 meses para retorno do capital investido, conforme pode ser observado na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Cálculo de Payback. Fonte primária

Dados			Unidades
Período			
0	Saída	200.000,00	R\$
1	Entrada	27.011,51	R\$
2	Entrada	27.011,51	R\$
3	Entrada	27.011,51	R\$
4	Entrada	27.011,51	R\$
5	Entrada	27.011,51	R\$
6	Entrada	27.011,51	R\$
7	Entrada	27.011,51	R\$
8	Entrada	27.011,51	R\$
Cálculo			
Payback	7,41		meses

Uma vez determinado o preço referencial de venda R\$ 10,90 por peça, o que corresponde a R\$ 27,25 por m², verificou-se que o produto tem o preço de venda superior ao dos produtos semelhantes feitos somente a base de PVC, que no comércio de Salvador está em torno de R\$ 15,30 por m².

Conforme a análise percebe-se que uso do compósito de PHB / PCL / pó de madeira na fabricação de produtos é viável economicamente, mas, no entanto é preciso levar em consideração a aceitação no mercado deste produto ecologicamente correto.

Ao considerar-se que o VPL resultou positivo, verifica-se que o projeto é viável. Analisando a TIR, observou-se que o projeto apresentou elevada rentabilidade, mostrando-se atrativo para o investimento, já que o retorno é muito

maior que a TMA, e que qualquer investimento de mercado, como por exemplo, ações.

O payback, tempo para retorno do investimento, como é subjetivo, foi definido como aceitável um tempo de até 18 meses, O projeto se tornou aceitável, porque recupera o investimento em 8 meses.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação de mestrado procurou avaliar as características físico-mecânicas do PHB, mediante modificações simultâneas com PCL e Pó de Madeira, sendo possível concluir que:

5.1 Conclusões

- É possível processar em extrusora/ injetora, compósitos de PHB, PCL e pó de madeira.
- Resultados obtidos para os ensaios mecânicos do PHB puro e dos compósitos evidenciaram que a utilização de PCL auxiliam na tenacificar e flexibilizar os compósitos . O pó de madeira, de maneira geral tende a enrijecer e fragilizar estes mesmos compósitos. Demonstra-se desta maneira que um balanço na composição destes materiais é fundamental para a otimização de propriedades, conforme verificado nos ensaios de tração, flexão, Impacto e dureza.
- O baixo desempenho mecânico pode ser justificado pela baixa adesão da interface matriz/ fibra.
- E m relação ao índice de fluidez os compósitos apresentaram valores inferiores ao do PHB puro. Enquanto o Pó de madeira desempenhou um papel similar ao de uma carga tradicional, reduzindo os valores do índice de fluidez dos compostos, o PCL desempenhou o papel de aumentar este índice.
- As amostras de PHB puro e os compósitos apresentaram variação dimensional da ordem de no máximo 1,64%.

- 76% de PHB e 22% de Pó de Madeira proporcionam um pico no HDT. As concentrações de PCL utilizadas, não influenciaram significativamente o HDT.
- O Pó de madeira mostrou-se como uma boa carga de enchimento quando se almeja viabilizar o emprego de polímeros biodegradáveis.
- Através do EVETEC constatou-se que a utilização comercial do compósito é viável economicamente, considerando-se o cenário escolhido.

5.2 Contribuições

Um trabalho científico é oriundo de uma idéia, na maioria das vezes, buscando resposta para um problema. Este trabalho contribui para o universo científico, pois permite que sejam realizados de forma similar, outros trabalhos, se utilizando da mesma metodologia. Possibilita reconhecer propriedades Mecânicas, Térmicas, Morfológicas e de biodegradação destes novos compósitos e escolher entre as diversas formulações a mais adequada para uma dada aplicação.

5.3 Atividades Futuras de Pesquisa

1. Realizar ensaios de biodegradação com um intervalo mínimo de 180 dias.
2. Utilizar outros tipos de fibras naturais, a fim de se obter outros parâmetros de propriedades físicas e mecânicas.
3. Uso de compatibilizantes para melhoria da interface polímeros/ pó de madeira, a fim de aprimorar as suas propriedades mecânicas.
4. Testar outras concentrações do PCL.

6 REFERÊNCIAS

AFONSO, E. D. Desenvolvimento de produtos de plásticos bidegradáveis. Porto Alegre: SENAI-RS, 2006.

AL SAIDI, L.F; MORTENSEN.K; ALMDAL.K; Polym.Degrad.Stab; 82 ; 2007.

ALVES, S.S., síntese de poli(ésteres-uretanos) à base de polióis de poli(hidroxibutirato) e poli(caprolactona), 30p, Campinas,SP, 2008.

ANDREOPOLUS, A.G. 1994. *Degradable plastics: A smart approach to various applications. Journal of Elastomers and Plastics.* 24(4): 308-326.

AOYAGIA.Y., YAMASHITA.K., DOI.,Y., *Thermal degradation of poly(R)-3 hydroxybutyrate, poly(e-caprolactone), and poly(S)-lactide, Polymer Degradation and Stability*, 76, 53 (2001).

ASTM D 6400, Standard Specifications for compostable Plastics, may 1999.

BAUMANN, M.G. *et al.*; *Plastics solid waste management – the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration in future, Antec 98, vol .2, Conference Proceedings, SPE, Atlanta, USA, 1998.*

Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. *Revista de Ciência & Tecnologia*, 15, p.75-80, 2000.

BISMARCK, A., ARANBERRI-ASKARGORTA, I., SPRINGER, J., LAMPKE, T., WIELAGE, B., SAMBOULIS, A., SHENDEROVICK, I., LIMBACH, H. 2002. *Surface*

characterization of flax, hemp, and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. Polymer Composites. 23(5): 872-894.

BLANCO, A. 2002. Just add water. *Plastics Engineering. 58(10): 6*

BLEDZKI, A.K., GASSAN, J. *Composites reinforced with cellulose based fibers. Progress In Polymer Science. 24: 221-274. 1999.*

BONORA JR, D. *Matemática Financeira: Análise de Investimentos, amortização de empréstimos, capitalização, utilização de calculadoras financeiras. São Paulo: Ícone, 1996.*

BRAGANÇA, F. C. *Desenvolvimento de blendas de Poli(e-caprolactona) e Acetato de Celulose e suas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação, Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco, Itatiba, 2003.*

BROGNOLI, R. *Plásticos biodegradáveis de polialcanoatos: copolímeros de Polihidroxivaleratos. Porto Alegre:PPGEEM/UFRGS,2000.*

CALLISTER JUNIOR, W.D. *Materials science and engineering: and engineering an introduction. 7.ed. USA: Wiley, 1994. p. 2-17,2009.*

CAMPOS, M S; *Desvendando o Minitab, 1ª Edição, Qualitymark Editora, Rio de Janeiro, 2003.*

CANEVAROLO JR, SEBASTIÃO V., *Ciência dos Polímeros. 2 ed. São Paulo: Artliber editora, 2006.*

CARVALHO, A. J. F.; *Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificante e reforço. 2002. 140p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)Universidade de São Paulo, São Carlos.2002.*

CHANDRA, R., RUSTGI, R. 1998. *Biodegradable polymers. Progressive Polymer Science*. 23: 1273-1335.

CHANDRA, R.; RUTSGI, R. *Biodegradable polymers. Polymers science*, v.23, p. 1273-1335, 1998.

CHAU, H., YU, P. 1999. *Production of biodegradable plastics from chemical wastewater – A novel method to resolve excess activated sludge generates from industrial wastewater treatment. Water Science and Technology*. 39(10-11): 273-280.

CHEN, D. R.; BEI, J. Z.; WANG, S. G. *Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. Polymer Degradation and Stability*, 67,p. 455-459, 2000.

CHIELLINI, E., CINELLI, P., IMAM, S., MAO, L. 2001. *Composite films based on biorelated agroindustrial waste and PVA. Preparation and mechanical properties characterization. Biomacromolecules*. 2: 1029-1037.

CORBIERE-NICOLLIER, T., GFELLER LABAN, G., LUNDQUIST, L., LETTERIER, Y., MANSON, J., JOLLINET, O. 2001. *Life cycle assessment of biofibers replacing glass fibers as reinforcement in plastics. Resources, Conservation, and Recycling*. 33: 267-287.

COULEMBIER.O, DEGÉE.P., HEDRICK.J.L., DUBOIS.P., *From controlled ringopening polymerization to biodegradable aliphatic polyester essentially poly(-malic acid) derivatives , Progress in Polymer Science*, 31, 723 (2006).

DANIEL, ISAAC, M, ISHAI, Ori. *Engineering Mechanics of Composite Materials. Oxford University Press, New York, 1994, p 1- 76.*

DE PAOLI, M. A., *Degradação e estabilização de polímeros*, São Paulo, Artliber Ed, 2008.

DESIDERÁ. C., Avaliação de compósitos de poliestireno de alto impacto reciclado e resíduos de madeira de reflorestamento. 2003. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2003.

FRISONI, G., BAIARDO, M., SCANDOLA, M. 2001. *Natural cellulose fibers: Heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior. Biomacromolecules*. 2: 476-482.

FURUKAWA, T.; *J. Polym. Sci., Part B – Polym. Phys.* 1999, 37,2549.

GAN, Z. *et al. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(DL-lactide) blends in phosphate buffer solution. Polymer*, 40, p.2859-2862, 1999.

GURGEL, F. Administração do Produto. São Paulo: Atlas, 2001.

HIKI.S. MIYAMOTO. M., KIMURA. Y., *Synthesis and characterization of hidroxy-terminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and its utilization to copolymerization with L-lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer, Polymer*, 41, 7369 (2000).

HORNSBY, P., HINRICHSEN, E., TARVERDI, K. 1997. *Mechanical properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. Journal of Materials Science*. 32(4): 1009-1015.

HOWEL, E. R. ; *Chem.Ind.* , 1982,p.508. BLEDZKI, A.K. *et al. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. Journal of Applied Polymer Science*, New York. V.59, n.8,p.1329-1336, Feb ,1996.

JOPSKI, T. 1993. Biodegradable plastics. *Starch*. 83(10): 17-20.

KONING, G.J.M. *Prospects of bacterial poly[(r)-3-hydroxyalkanoates]*, Technische Universiteit Eindhoven, Holanda, 1993, 132p.

KOVALEVSKY.G., BARNHART.K., *Norplant and other implantable contraceptives, Clinical Obstetrics and Gynecology*, 44, 92 (2001).

LAMMERS, P., KROMER, K. 2002. *Competitive Natural Fiber Used in Composite Materials for Automotive Parts*. ASAE Paper No. 026167. Chicago, Illinois. ASAE.

LEAVERSUCH, R. 2002. *Biodegradable polyesters; Packaging goes green*. *Plastics Technology*. 48(9): 66-73.

LEMOGNIE, M., Ann. Inst. Past., 39,p.144, in: SCOTT,G., GILLEAD, D.; *Degradable Polymers*, First Edition, Chapman & Hall, London, 1995,271p.

KOLYBABA.M, L.G. TABILI , S. PANIGRAHI, W.J. CRERAR, T. POWELL, B. WANG ,*Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future*, University of Saskatchewan 57 Campus Drive, Saskatoon, SK, CANADA S7N 5A9, 2003

MANO, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*. 3 ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1991.

MANRICH, SILVIO. *Processamento de Termoplásticos*. São Paulo: Artliber editora, 2005.

MARTIN, O, SCHWACH, E., AVEROUS, L. COUTURIER, Y. 2001. *Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch*. *Starch*. 53(8): 372-380.

MEI, L.H.I. *Polímeros biodegradáveis* : OREFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S.*Biomateriais: fundamentos e aplicações*, rio de Janeiro: cultura Médica, 2006. p.177-184.

MEIER, M. M. *et al*. Efeito Plastificante da Poli Caprolactona Triol em Filmes de Acetato de Celulose e Ácido Poli Acrílico. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, 2003.

MEIER,M.M.; PIRES,A.T.N. : SOLDI,V.*Estudo da interação entre acetato de celulose e poli(caprolactona triol)*.Sulmat, 2004.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons. INC, 2001.

MORAIS, J. A. Um futuro nada promissor para a industria de reciclagem de plasticos. *Reciclagem Moderna*, Sao Paulo, n.8, p.24- 27, nov.- dez. 2007.

MORASSI, O. J. Fibras naturais – aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: Congresso brasileiro d engenharia e ciência dos materiais, 11., Águas de São Pedro, 1994.

NETTO, C. L. B. *PHB – Plástico biodegradável*. Galeria de Inventores Brasileiros. Disponível em: <<http://inventabrasilnet.t5.com.br/plastico.htm>>. Acesso em: 03/07/2005.

OLIVEIRA, S. L. *Tratado de Metodologia Científica*. São Paulo: Pioneira, 1998.

ORHAN, Y., BUYUKGUNGOR, H. 2000. *Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. International Biodeterioration and Biodegradation*. 45: 49- 55.

PACHEKOSKI, W.M, Desenvolvimento de blendas poliméricas do polímero biodegradável poli(hidroxitirato) (PHB) com Polipropileno (PP), São Carlos, 2001, 134 p., Dissertação (Mestrado) –Programa de Pós-Graduação do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), Universidade de São Carlos.

PACHEKOSKI, W.M., Desenvolvimento de Blendas Poliméricas biodegradáveis constituídas de poli(hidroxitirato)- PHB e poli(acido láctico) – PLA para a fabricação de filmes. 2006. 158p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos; 2006)

PARK, S.Y., LEE, B.I., JUNG, S.T., PARK, J.H. 2001. *Biopolymer composite films based on kcarrageenan and chitosan. Materials Research Bulletin*. 36: 511-519.

PETKEWICH, R. 2003. *Microbes manufacture plastic from food waste Environmental Science and Technology*. 5: 175-176.

PROJECT NEGÓCIOS. Project Planejamento Empresarial. Disponível em: <www.projectnegocios.com.br> Acesso em: 07 set. 2011.

QUENTAL, A. C. Blendas de PHB e PETG: formação de um copoliéster aromático/alifático via processamento reativo. 2004. Tese (Doutorado em físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

ROSA, D. S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. Propriedades Térmicas e Sain, M. 2002. *Process to Improve Thermal Properties of Natural Fiber Composites. Canadian, Patent No. 2350112.*

ROSÁRIO, F.; Estudo das modificações do PHB com PCL, com farinha de madeira e com plastificantes, 2005. 158p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – (Universidade Federal de São Carlos, São Carlos; 2005)

RUIZ, J. A. Metodologia Científica. São Paulo: Atlas, 2009.

SALMORAL, E.M., GONZALEZ, M.E., MARISCAL, M.P. 2000. *Biodegradable plastic made from bean products. Industrial Crops and Products*. 11: 217-225.

SCHENGEL, H. G.; GROTTSCHALK, G.; VON BARTHA, R.; Nature, 191, 1961, p.463.

SCOTT, G.; GILEAD, D. *Degradable polymers: principles and applications*. New York: Chapman & Hall, 1995. p. 271.

SHARMA, R.; RAY, A.R.; J.M.S.- Rv. *Macromol. Chem. Phys.*, C35(2), pp. 327-359, 1995.

SOTERO, A .P. Plásticos biodegradáveis trazem melhorias ambientais. Publicado em : Agosto 2000. Disponível: [HTTP://WWW.jornalplast.com.br/pagooo/ago006.html](http://www.jornalplast.com.br/pagooo/ago006.html). Acesso em 12/02/2011.

STAMBOULIS, A., BAILLE, C., GARKHAIL, S., VAN MELICK, H., PEIJS, T. 2000. *Environmental durability of flax fibers and their composites based on polypropylene matrix. Applied Composite Materials*. 7(5-6): 273-294.

STEVENS, E.S. 2003. What makes green plastics green? *Biocycle*. 44(3): 24-27.

THARANATHAN, R.N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: Past, present, and future. *Trends in Food Science and Technology*. 14: 71-78.

Velho mundo tem boas novas em biopolímeros. Embalagem Marca, fev.2007.

VERHOOGT, H., TRUCHON, F., FAVIS, B., ST-PIERRE, N., RAMSAY, B. 1995. *Morphology and mechanical properties of blends containing thermoplastic starch and PHB. Annual Technical Conference – ANTEC 95 (53rd)*. Boston, Mass.

YOUNG, R.A. Utilization of natural fibers: characterization, modification and application. In: LEÃO. A.; CARVALHO.F.X.; FROLLINI.E., eds. *Lignocellulosic-plastics composites*, São Paulo:USP; UNESP. P.1-21, 1997.

ZANIN, M., DESIDERÁ, C., LOGAREZZI, A., CORREA, C.A. Sistematização da extensão do uso de resíduos de serrarias e potencialidade de aplicação. In: IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído Foz do Iguaçu, CDROM, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A



Figura 1A: Vista frontal da máquina para ensaios VICAT e HDT



Figura 2A: Vista frontal da máquina para ensaios de MFI

APÊNDICE B



Figura 3A: Extrusora dupla rosca, co-rotativa, fabricada pela IMACON



Figura 4A: Vista da Injetora de polímeros PRIMAX 100R, fabricada pela ROMI.

APÊNDICE C



Figura 5A: Máquina EMIC para ensaios de resistência a Tração e Flexão.

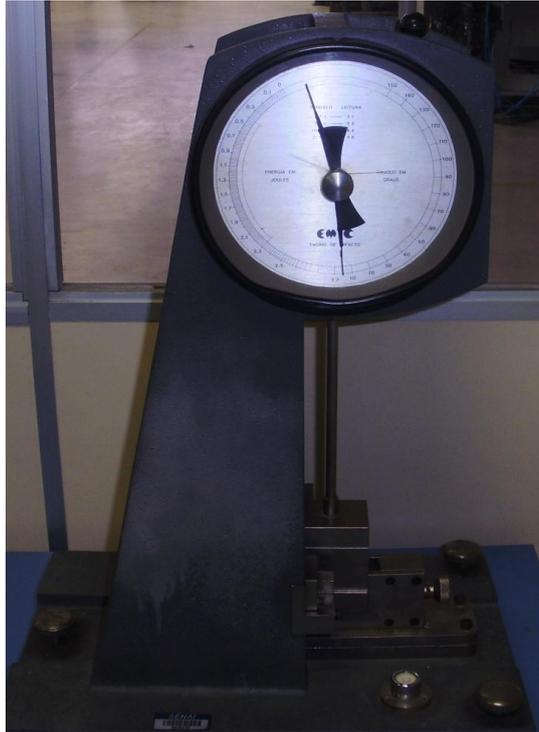


Figura 6A: Máquina EMIC E40 para ensaios de resistência ao impacto IZOD.

APÊNDICE D



Figura 7A: Equipamento WULTESTE SD300 para ensaios de dureza shore D.

ANEXOS

ANEXO A

1- ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA O HDT , realizado pelo MINITAB versão 15.

ANOVA: HDT versus PHB

Source	DF	SS	MS	F	P
PHB	7	541,8	77,4	2,02	0,135
Error	12	459,2	38,3		
Total	19	1001,0			

S = 6,186 R-Sq = 54,13% R-Sq(adj) = 27,37%

ANOVA: HDT versus PCL

Source	DF	SS	MS	F	P
PCL	3	581,8	193,9	7,40	0,002
Error	16	419,1	26,2		
Total	19	1001,0			

S = 5,118 R-Sq = 58,13% R-Sq(adj) = 50,27%

ANOVA: HDT versus PÓ DE MADEIRA

Source	DF	SS	MS	F	P
PÓ DE MADEIRA	3	141,5	47,2	0,88	0,473
Error	16	859,5	53,7		
Total	19	1001,0			

S = 7,329 R-Sq = 14,14% R-Sq(adj) = 0

2- ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA O VICAT, realizado pelo MINITAB versão 15.

One-way ANOVA: VICAT versus PHB

Source	DF	SS	MS	F	P
PHB	7	112,54	16,08	5,59	0,005
Error	12	34,48	2,87		
Total	19	147,02			

S = 1,695 R-Sq = 76,55% R-Sq(adj) = 62,86%

ANOVA: VICAT versus PCL

Source	DF	SS	MS	F	P
PCL	3	108,81	36,27	15,19	0,000
Error	16	38,21	2,39		
Total	19	147,02			

S = 1,545 R-Sq = 74,01% R-Sq(adj) = 69,14%

ANOVA: VICAT versus PÓ DE MADEIRA

Source	DF	SS	MS	F	P
PÓ DE MADEIRA	3	101,76	33,92	11,99	0,000
Error	16	45,25	2,83		
Total	19	147,02			

S = 1,682 R-Sq = 69,22% R-Sq(adj) = 63,45%

ANEXO B

3- ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA O MFI, realizado pelo MINITAB versão 15.

One-way ANOVA: MFI versus PHB

Source	DF	SS	MS	F	P
PHB	7	5656	808	5,77	0,205
Error	42	5879	140		
Total	49	11535			

S = 11,83 R-Sq = 49,03% R-Sq(adj) = 40,54%

One-way ANOVA: MFI versus PCL

Source	DF	SS	MS	F	P
PCL	3	4943	1648	11,50	0,324
Error	46	6592	143		
Total	49	11535			

S = 11,97 R-Sq = 42,85% R-Sq(adj) = 39,12%

One-way ANOVA: MFI versus Pó de madeira

Source	DF	SS	MS	F	P
PCL	3	4943	1648	11,50	0,471
Error	46	6592	143		

Total 49 11535

S = 11,97 R-Sq = 42,85% R-Sq(adj) = 39,12%