

CARLOS EDUARDO DA SILVA PINTO

***ESTUDOS DO EFEITO DA PRESSÃO E
INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE CANA-DE-
AÇÚCAR NAS PROPRIEDADES DO PHB***

Dissertação apresentada para defesa de mestrado
PIPE – Programa de Pós-Graduação
em Engenharia. Setor de Tecnologia.
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Kestur Gundappa Satyanarayana.
Co-Orientador: Fernando Wypych.

CURITIBA

JANEIRO/2007

“O serendipismo é uma das principais virtudes da pesquisa e a mente deve estar alerta para sua ocorrência”
(Cannon)

“Pensem o que quiserem de ti, faze aquilo que te parece justo”
(Pitágoras)

AGRADECIMENTOS

- Prof. Kestur Gundappa Satyanarayana (SATYA), Prof. Fernando Wypych, doutorando Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga, pós-doutorandos Dr. Prasad, e demais estagiários, bolsistas, e técnicos que ajudaram no trabalho.
- Dr. Gabriel Pinto de Souza, Dr. Paulo Inone, Dr. Renê Robert, Dr. José Manuel Marconcini, Dr. Fernando Piazza, Dr. Ricardo Ferracin, Dra. Cleusa Maria Wasilkoski, Dr. Fabio Tomzack e todo o pessoal do Lactec, que me ensinou ciência ou burocracia.
- SERRANA S.A., pelo fornecimento da amostra de PHB.
- Prof. Luis Pereira Ramos, e também Ana e Claudinei, pelo fornecimento das fibras explodidas a vapor e permissão do uso de moinhos de faca e de bolas.
- Ao LACTEC, pelas análises de DSC, TGA e DMA.
- Dr. José Manuel do LAMIR, pelo uso do microscópio óptico e SDTA do PHB.
- Sr. Elias Mattar Sobrinho, pelo conserto da peneira vibratória.
- Antonio da Química por indicar e Cecília da Física por realizar as medidas de AFM.
- Ao Lucas da mecânica por cortar as amostras.
- Prof^a. Thais Helena Sydenstricker e Dr. Paulo Kimoto, pelo uso dos equipamentos de ensaios de tração.
- Para o leitor dessa dissertação, meus agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiv
1. Introdução.....	1
1.1. O Trabalho, Justificativa e Objetivos a serem alcançados.....	1
2. Materiais	5
2.1. Compósitos de PHB e Fibras do Bagaço da Cana-de-Açúcar	5
2.1.1. PHB – O Material da Matriz	6
2.1.2. Fibras Naturais – Fibra do Bagaço da Cana-de-Açúcar.....	16
2.2. Mecânica dos Compósitos	23
2.2.1. Mecanismos de Fratura em Polímeros.....	35
3. Métodos	39
3.1. Moldagem por Compressão de Corpos de Prova.....	39
3.2. Espectroscopia no Infra-Vermelho (FTIR)	42
3.3. Análises Térmicas	43
3.3.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial Calculada (c-DTA)	44
3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
3.3.3. Análise Termo-Dinâmica Mecânica (DMA).....	49
3.4. Morfologia.....	53
3.4.1. Difração de Raios-X.....	53
3.5. Ensaio de Tração	56
4. Resultados e Discussão	59
4.1. Espectroscopia na região do Infra-Vermelho (FTIR)	59
4.2. Análises Térmicas	61
4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial Calculada (c-DTA)	61
4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	63
4.2.3. Análise Termo-Dinâmica Mecânica (DMTA)	67
4.3. Morfologia.....	72
4.3.1. Microscopia Óptica (MO)	72

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	73
4.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	74
4.3.4. Difração de Raios-X.....	76
4.3.5. Difração de Raios-X da Fibra e dos Compósitos.....	80
4.4. Ensaio de Tração	82
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	86
6. Referências Bibliográficas	88
ANEXOS.....	96

LISTA DE FIGURAS

- 2.1 Ilustração esquemática da classificação dos materiais compósitos
- 2.1.1 [R]-3-ácido hidróxibutírico, monômero do PHB
- 2.1.2 Expectativas de mercado para 2008 em consumo de biopolímeros (ton/ano)
- 2.1.3 Esquema de polimerização do PHB
- 2.1.4 Reação enzimática de polimerização do PHB
- 2.1.5 Esquema da biodegradação bacteriana do PHB
- 2.1.6 Correlação entre estrutura – processo de obtenção – composição – propriedades mecânicas
- 2.1.7 Expansão/Contração das cadeias de celulose através de absorção/dessorção de água
- 2.1.8 (a) Projeção de Haworth, (b) a célula unitária da região cristalina celulose – estrutura monoclinica esfenoidal e, (c) esquema nano-macro da celulose
- 2.1.9 Configurações de Hemiceluloses
- 2.1.10 Lignina
- 2.1.11 Seção transversal obtida por SEM de uma fibra de cana-de-açúcar (a) utilizada como reforço, (b) fibra na superfície fraturada
- 2.2.1 Gráfico: Módulo de Elasticidade x Volume de Fibras.
- 2.2.2 Gráficos Tensão x Deformação $\epsilon_f < \epsilon_m$ (matriz dúctil) e $\epsilon_f > \epsilon_m$ (matriz frágil)
Gráficos Tensão x Volume de Fibra para compósitos reforçados por fibras contínuas.
- 2.2.3 Variações nos mecanismos de falha de um compósito relacionando a fração de V de fibras com deformação para a ruptura de fibras ϵ_f , e matriz ϵ_m .
- 2.2.4 (a) Tensão de cisalhamento na matriz. (b) tração na fibra em função do tamanho- l.
- 2.2.5 Influência da razão de aspecto de uma fibra de cana-de-açúcar em matriz biodegradável
- 2.2.6 Processos competitivos de fratura dependendo da orientação das fibras
- 2.2.7 Mecanismo de tensificação: (a)curvamento; (b)deflecção; (c)descolamento; (d) pull-out; (e) efeito bridging.
- 2.2.8 Ensaio Pull-Out e curva Tensão x Deformação apresentando as diferenças de energias de descolamento (área OAB) e de pull-out (área ODBC)
- 3.1.1 Prensa da marca Labsol
- 3.1.2 (a) Molde, (b) placas processadas com 5, 10, 15 e 20%wt de fibra do bagaço bruto cortado em moinho de facas e, (c) amostras destinadas a ensaios de tração e flexão
- 3.1.3 Diagrama esquemático do processo de obtenção dos compósitos reforçados por fibras explodidas a vapor (FEV)
- 3.3.1 (a) Equipamento TG209 NETZSCH e (b) Esquema do forno mostrando a localização dos termopares
- 3.3.2 Exemplo de uma curva termogravimétrica de um material X de acordo com a Norma ASTM E1131
- 3.3.3 a) DMA 242C NETZSCH e (b) figura esquemática de um DMA
- 3.3.4 Tensões e deformações dinâmicas para (a) Sólido Hookeano, (b) Fluido Newtoniano e (c) Material Viscoelástico
- 3.3.5 Triângulo representativo

- 3.4.1 Esquema de difração de raios-X e a Lei de Bragg
- 3.4.2 Figura esquemática apresentando a queda de carregamento nas periferias do molde, para manufatura dos filmes testados no raios-X
- 4.1.1 Espectro de FTIR do PHB
- 4.1.2 Espectro de FTIR do bagaço da cana-de-açúcar, matéria bruta e com tratamento de explosão a vapor
- 4.2.1 (a) Curva de TG e sua derivada para o PHB puro em equipamento NETZSCH e (b) Curva de TG para o PHB puro em equipamento METTLER, sua derivada e SDTA (sinal calculado para o DTA ou c-DTA)
- 4.2.2 (a) Curva da TG da fibra de cana-de-açúcar e sua derivada. (b) Curvas de TGA do PHB e do bagaço
- 4.2.3 Curva de DSC do PHB pó
- 4.2.4 Curva de DSC de filmes de PHB moldados sob diferentes pressões
- 4.2.5 Curva de DMA da fibra do bagaço da cana-de-açúcar. Condições: tração, 1Hz, 3°C/min, N₂ a 50ml/min
- 4.2.6 Curva de DMA do PHB puro. Condições: flexão, 5Hz, 3°C/min, N₂ a 50ml/min
- 4.2.7 Curvas de (a) E', (b) E'', (c) tan δ, para o PHB, bagaço e duas amostras de seus compósitos
- 4.3.1 Microscopias ópticas de esferulitos formados em PHB através de resfriamento lento
- 4.3.2 Topografia obtida por AFM do PHB cristalizado a partir do solvente em substrato de vidro
- 4.3.3 Topografia obtida por AFM do PHB cristalizado por superresfriamento a partir do fundido em substrato de alumínio
- 4.3.4 Topografia obtida por AFM do PHB cristalizado por resfriamento lento a partir do fundido em substrato de aço
- 4.3.5 Difratoograma de raios-X do PHB em pó, e seus respectivos planos
- 4.3.6 Difratoogramas de raios-X para o PHB mantido a 180°C, por sete minutos, com pressões de 0,2, 4, 6, 8 e 10 toneladas, e posterior resfriamento
- 4.3.7 Figura do PHB isotático e sindiotático
- 4.3.8 (a) Curvas dos parâmetros a, b e c da célula unitária (Å) x condição de carregamento de processamento (ton) e curva de Volume x Condição de carregamento de processamento (ton); (b) um esboço tridimensional da célula unitária do PHB prensado com 0 ton; (c) um esboço do posicionamento atômico das cadeias helicoidais dentro da célula unitária do PHB
- 4.3.9 Grau de cristalinidade obtidos por técnicas diferentes
- 4.3.10 Difratoogramas de raios-X da matriz e da fibra do bagaço da cana-de-açúcar
- 4.3.11 Difratoogramas de raios-X dos compósitos PHB – Bagaço de Cana-de-Açúcar
- 4.3.12 Difratoogramas de raios-X dos compósitos PHB – Bagaço de Cana-de-Açúcar tratados por explosão a vapor, na forma de pó
- 4.4.1 Curvas do ensaio de tração para (a) PHB e (b) Compósitos reforçados por fibras brutas do bagaço nas proporções de 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20
- 4.4.2 Curvas do ensaio de tração para o compósito de PHB – Pó obtido da fibra explodida a vapor (steam exploded), nas proporções de 95/5 e 70/30
- 4.4.3 Curvas tensão – deformação comparativas entre os compósitos de PHB com 5%wt de fibras brutas aleatórias e compósito de PHB com 5%wt do pó resultante da Explosão a Vapor

LISTA DE TABELAS

- 2.1 Exemplos de PHB's com seus respectivos nomes comerciais
- 2.2 Resistência e alongação na ruptura de fibras secas e molhadas
- 2.3 Composição e propriedades de diferentes fibras naturais baseadas em celulose
- 3.1 Indicação das bandas de infravermelho nas regiões de vibração de C=O, C-O-C e estiramentos de C-H.
- 3.2 Tabela ilustrativa das transições de primeira e segunda ordem
- 3.3 Relações úteis em análise por DMA
- 4.1 Indicação das bandas de infravermelho nas regiões de vibração de C = O, C – O – C e, estiramentos de C – H
- 4.1 Análise quantitativa dos resultados da TG do PHB puro
- 4.2 Resultados do DSC
- 4.3 Curvas de DSC
- 4.4 Resultado do ensaio de DMA do PHB, do bagaço e compósitos
- 4.5 Parâmetros da célula unitária
- 4.6 Ensaio de tração feitos em PHB e seus compósitos

LISTA DE SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscope
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Trifosfato de Adenosina
c-DTA	Análise Térmica Diferencial Calculada
CoA	Coenzima A
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Análise Térmica Diferencial
FEV	Fibra Explodida a Vapor
FTIR	Fourier Transformation Infra Red
GFRP	Glass Fiber Reinforced Polymer
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
KBr	Brometo de Potássio
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade
LLDPE	Polietileno de Baixa Densidade Linear
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
P ₂₁₂₁₂₁	Célula Ortorrômbica Primitiva (com três rotações duplas em torno de cada eixo)
PE	Polietileno
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PM	Peso Molecular
PMC	Polymer Matrix Composites
PP	Polipropileno
PULL-OUT	Arrancamento da Fibra
ROM	Rule of Mixtures
RVL	Região Viscoelástica Linear
SCP	Single Cell Protein
SE	Steam Exploded
SMC/R	Sheet Moulding Compound / Random
TG	Thermogravimetry

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
a	Parâmetro de rede da célula unitária na direção x ou [(1/2)*tamanho da trinca]
α	Coeficiente de expansão térmica linear
Å	Ângstrom
b	Parâmetro de rede da célula unitária na direção y ou [(1/2)*altura da trinca]
c	Parâmetro de rede da célula unitária na direção z
cos	Cosseno
d	Distância entre dois planos cristalinos
d_0	Distância interplanar inicial
dL	Coeficiente de dilatação térmica
E	Módulo de Young
ϵ	Deformação
E^*	Módulo complexo
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E_c	Módulo do compósito
ϵ_c	Deformação do compósito ou Deformação de clivagem
E_{cL}	Módulo do compósito longitudinal
E_{cT}	Módulo do compósito transversal
E_f	Módulo da fibra
ϵ_f	Deformação da fibra ou deformação na falha
E_m	Módulo da matriz
ϵ_m	Deformação da matriz
ϵ_r	Deformação na ruptura
F	Força
G	Módulo de cisalhamento ou Taxa de energia elástica liberada
γ	Energia de superfície ou Energia de deformação
G^*	Módulo de cisalhamento complexo
γ_e	Energia de deformação elástica
γ_p	Energia de deformação plástica
η	Viscosidade ou Fator de correlação de Halpin-Tsai
η^*	Viscosidade complexa
h,k,l	Índices de Miller
η'	Viscosidade de armazenamento
η''	Viscosidade de perda
η_f	Fatores de eficiência da orientação da fibra
η_θ	Fatores de eficiência do comprimento da fibra
J	Complância
K	Constante de calibração ou Coeficiente de compressão em flexão
K_{IC}	Fator de intensidade de tensão
λ	Comprimento de onda

l	Comprimento da fibra
l_c	Comprimento da fibra crítico
m	Massa
ν	Coefficiente de Poisson
ν_c	Coefficiente de Poisson do compósito
ν_f	Coefficiente de Poisson da fibra
ν_m	Coefficiente de Poisson da matriz
P	Propriedades
P_c	Propriedades do compósito
r	Raio
R	Intervalo entre as fibras
ρ	Densidade ou Raio de curvatura da ponta da trinca
r_f	Raio da fibra
σ	Tensão
σ_c	Tensão do compósito ou Tensão de clivagem
sen	Seno
σ_f	Tensão da fibra ou Tensão de falha
σ_m	Tensão da matriz ou Tensão máxima na ponta da trinca
σ_r	Tensão de ruptura ou Tensão do reforço
$\tan \delta_c$	Tangente de perda do compósito
$\tan \delta$	Tangente de perda
$\tan \delta_f$	Tangente de perda da fibra
$\tan \delta_m$	Tangente de perda da matriz
T_c	Temperatura de cristalização (crist.)
τ_f	Tensão de cisalhamento na fibra
T_g	Temperatura de transição vítrea (glass)
τ_i	Tensão de cisalhamento na interface
T_m	Temperatura de fusão (melt)
τ_m	Tensão de cisalhamento na matriz
ton	Toneladas
TS	Tensile Strength
V	Volume
V_{crit}	Fração em volume de fibras crítico
V_f	Fração em volume de fibras (%)
V_m	Fração em volume da matriz (%)
$V_{\text{mín}}$	Fração em volume de fibras mínimo (%)
W_c	Fração em peso do compósito (%)
W_d	Energia máxima de descolamento
W_f	Fração em peso da fibra (%)
W_m	Fração em peso da matriz (%)
W_p	Energia de pull-out
Y	Fator de forma (depende da geometria do corpo)

* Alguns símbolos apresentam ambigüidade, portanto muita atenção! Os símbolos serão indicados ao decorrer do texto, no contexto em que se enquadram.

RESUMO

Entre outras propriedades interessantes, o PHB (poli(hidróxibutirato)) possui baixa viscosidade, o que é um atrativo para aplicações industriais. Muitas tentativas de melhorar as propriedades do PHB incluem o uso de diferentes condições de processamento e uso de diferentes blendas com outros polímeros biodegradáveis, incluindo a incorporação de diferentes tipos de fibras.

O Brasil é abundante em fibras de origem natural, o que contribui para a geração de resíduos, dentre eles o bagaço de cana de açúcar, quando não utilizado adequadamente. Limitados trabalhos em compósitos biodegradáveis são conduzidos no país usando PHB e bagaço de cana de açúcar. Da mesma forma, somente poucos trabalhos reportam o efeito da pressão na estrutura e propriedades dos polímeros, efeitos importantes na formulação de compósitos. Desta forma, o propósito do presente trabalho é o estudo do efeito da pressão e incorporação de bagaço de cana de açúcar (em várias proporções) sem e com tratamento de superfície, na estrutura e propriedades de PHB, produzido no país. O PHB industrial chamado “Biocycle” produzido pela empresa Serrana S/A foi utilizado no presente estudo. A amostra de PHB foi submetida à diferentes pressões (0 to 10 tons) em uma prensa hidráulica, para a geração de laminados e compósitos. Os materiais resultantes foram caracterizados por métodos térmicos (TG/DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X, microscopia ótica (MO), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise termo-dinâmica mecânica (DMTA) e ensaios de tração.

Os resultados obtidos indicam que a pressão e incorporação de fibras melhoram a estrutura e propriedades do PHB, tornando o biopolímero mais útil e na fabricação de compósitos biodegradáveis em geral.

ABSTRACT

PHB (poly(hydroxybutyrate)) has many attractive properties such as low viscosity, which is attractive for its use in industrial applications. Several attempts made to improve the properties of PHB include use of rotors with different processing conditions for mixing and use of different strains and sources blending with other biodegradable polymers and even incorporation of different types of fibers.

Brazil has abundant resource for natural fibers, which contribute to the generation of wastes such as sugarcane bagasse, if not properly utilized. Very limited work has been done in the country on biodegradable composites, using such resources including the use of PHB and sugarcane bagasse even for composites. Also, only limited work is reported on the effect of pressure on the structure and properties of polymers, which are mostly concerned with composites. Therefore, the purpose of this work is to study the effect of pressure and incorporation of sugarcane bagasse (various proportions) before and after surface treatment, on the structure and properties of the PHB produced in the country.

Industrial PHB called "Biocycle" produced by Serrana S.A is used in the present study. It was then subjected to different pressures (0 to 10 tons) in a hydraulic press to obtain the laminates.

The resultant materials were characterized by thermal methods (TG/DSC), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), dinanomechanical analysis (DMA) and tensile properties, including stress-strain curves.

The results obtained in this study indicate that both pressure and the incorporation of fibers improve structure and properties of PHB to make it more useful biopolymer in general and to prepare biodegradable composites in particular.

1. Introdução

1.1. O Trabalho, Justificativa e Objetivos a serem alcançados

Materiais compósitos são materiais originados da combinação de dois ou mais materiais com características específicas, resultando em um novo material com características únicas. A maioria dos compósitos são criados visando melhorar as características mecânicas, térmicas, elétricas, ambientais, reciclabilidade, processabilidade, otimização de custos, etc. ^[1,8,9,19,24,25,38,60,64]

Durante as duas últimas décadas, compósitos de matriz polimérica com fibras naturais vêm apresentando grande interesse em várias aplicações, como por exemplo na indústria aeronáutica e automotiva, onde compósitos de PP-fibras naturais são utilizados na fabricação de painéis, consoles, e outras partes interiores, substituindo os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro (GFRP's) ^[48]. Isto torna-se possível devido a estrutura e propriedades apresentadas pelas fibras naturais, as quais melhoram as características mecânicas e estabilidade térmica e dimensional no processamento, com a vantagem da redução do custo e peso do produto final.

O aumento do número de aplicações de compósitos com fibras naturais como produtos de engenharia enfatiza um futuro promissor e lucrativo devido a políticas ambientais adotadas. Existem previsões que indicam que até 2015 um automóvel deverá ter 95% do seu peso composto por materiais recicláveis, assim novos esforços vêm sendo feitos para o desenvolvimento de novos compósitos completamente biodegradáveis, que correspondam às exigências pré-determinadas não apenas no segmento automotivo como também nos segmentos biomédico, embalagens, farmacêutico, aeronáutico, esportes, commodities, etc. ^[40]

Entre os polímeros naturais utilizados como matriz em compósitos completamente biodegradáveis estão incluídos muitos polissacarídeos (ex.:celulose), proteínas, poliésteres e outros tais como lignina e lipídios ^[6]. Atualmente estes

materiais são relativamente caros quando comparados com polímeros convencionais, entretanto estão sendo feitas várias tentativas para desenvolver novos métodos de produção de tais resinas com menores custos, além de propriedades superiores. Atualmente isto é possível com o auxílio da nanotecnologia [22], nos fundilhos dos laboratórios de desenvolvimento de pesquisas de grandes corporações.

O principal objetivo desta missão é analisar os materiais quantitativamente e qualitativamente, isolados ou formando compósitos, assim como tabelar resultados úteis para posteriores conclusões sobre o PHB, material que tem uma promissora importância em um futuro breve. O PHB é resistente a luz ultravioleta, insolúvel em água, impermeável ao oxigênio e tem baixa viscosidade quando fundido, devido a sua interessante estrutura molecular, que será apresentada em detalhes neste trabalho.

Será feita a preparação de compósitos de PHB – Bagaço de Cana-de-Açúcar com diferentes frações em peso do reforço, com fibras não contínuas aleatórias, cortadas em moínhos ou tratadas por “explosão a vapor”. Compatibilidade entre matriz e fibra serão avaliados. A síntese será feita utilizando a técnica de moldagem por compressão, com temperatura e pressão otimizada para obter melhores propriedades.

A caracterização do PHB, bagaço e compósito, será feita em termos de suas características térmicas, mecânicas e morfológicas, a partir de ensaios de tração, termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termodinâmica mecânica (DMTA ou DMA), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Com relação aos ensaios mecânicos, o teste de tração nos fornecerá a elongação do compósito, tensão de escoamento, tensão de ruptura, assim como a sua ductilidade e tenacidade a baixas taxas de deformação [2,5,8,41,66]. As microscopias nos fornecerão apoio para tirar conclusões sobre o PHB e prováveis efeitos sinérgicos entre matriz e reforço do compósito. Com relação às análises térmicas, o DSC nos fornecerá parâmetros como a temperatura de fusão cristalina

(T_m) da matriz em várias pressões. A difração de raios-X também nos fornecerá dados de cristalinidade da matriz e do compósito. A análise termogravimétrica (TGA) nos fornecerá dados sobre a degradabilidade da matriz e da fibra, umidade e teor de cinzas [12,33]. A análise termo-dinâmico mecânica (DMTA) pode nos fornecer propriedades importantes da fibra [37,39], e da matriz, como temperaturas onde ocorrem relaxações primárias(T_g) e secundárias.

Os objetivos deste trabalho não visam o estudo da obtenção do PHB, e por isso não envolvem conceitos e parâmetros da área de biologia, genética, biosínteses, ou qualquer outra área relacionada a produção de PHB por bactérias. Este polímero foi obtido diretamente do fabricante na forma de pó branco e pronto para ser utilizado. As fibras utilizadas eram resíduos de bagaço de cana e não tem origem conhecida.

Uma técnica chamada de explosão a vapor pode ser empregada como tratamento das fibras do bagaço da cana-de-açúcar, os resultados obtidos para compósitos reforçados por estas fibras tratadas foram comparados aos compósitos reforçados por fibras brutas. Os compósitos foram preparados por prensagem térmica no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) do departamento de Química da UFPR. As fibras influenciam muito no comportamento de fratura do compósito, portanto uma introdução a mecânica da fratura é abordada e relacionada às propriedades mecânicas dos compósitos. A otimização da relação custo / porcentagem fibras foi levada em consideração no capítulo sobre mecânica dos compósitos, considerando que o fator custo aumenta apenas com o aumento do volume da matriz (V_m) do compósito, pois o bagaço é um resíduo descartado pelos produtores de cana-de-açúcar.

Muitas incertezas ocorrem devido aos inevitáveis problemas que acontecem ao se realizar os ensaios, ou talvez na preparação de amostras, sendo que qualquer ensaio para caracterização de materiais envolve processos complexos que dependem de muitas normas, sutilezas do operador do equipamento, boa preparação/coleta da amostra, armazenamento adequado da amostra, e outros fatores que podem influenciar nos resultados. Como já comentado, os equipamentos utilizados neste trabalho são todos de alta precisão e qualidade e, qualquer pequena

influência da temperatura do dia da realização do ensaio, por exemplo, pode levar-nos a resultados e interpretações equivocadas das propriedades, principalmente do PHB, o qual apresenta uma faixa de transição vítrea numa faixa de temperatura entre -20°C a 50°C , sendo que apenas na faixa de temperatura entre 20°C e 30°C o módulo dinâmico chega a variar 600 Mpa.

Modelos teóricos apresentados no decorrer do texto serão úteis na caracterização mecânica e térmica dos compósitos. No tópico sobre raios-X alguns resultados de testes realizados em função da pressão de processamento são apresentados e comparados a outras análises, como o DSC, visando futuras modelagens computacionais em multiescala de propriedades mecânicas. Utilizando os parâmetros da célula unitária do PHB obtidos por difração de raios-X, teremos também condições de correlacionar o comportamento macroscópico com o nanoestrutural, útil num futuro desenvolvimento de novos compósitos com matriz de PHB.

2. Materiais

2.1. Compósitos de PHB e Fibras do Bagaço da Cana-de-Açúcar

A maioria dos compósitos são compostos por duas fases, a matriz e a fase dispersa. Em princípio, as propriedades do compósito são função das propriedades das fases constituintes, das suas frações em volume e da geometria (tamanho, forma, distribuição e orientação) da fase dispersa, como pode ser observado na figura 2.1:

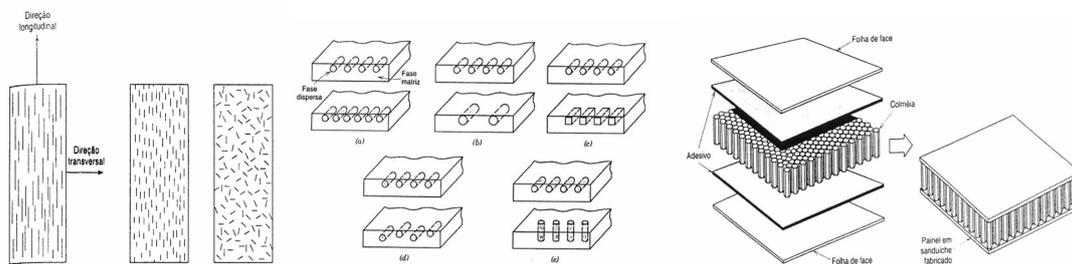


Figura 2.1. Ilustração esquemática da classificação dos materiais compósitos.

Os compósitos podem ser grosseiramente classificados em compósitos reforçados por partículas, compósitos reforçados por flakes e, compósitos reforçados por fibras e compósitos estruturais [9].

Os compósitos reforçados por fibras podem ser subdivididos em contínuos e descontínuos, orientados ou aleatórios, devido a influência do comprimento e orientação da fibra. Os compósitos reforçados por partículas podem ser subdivididos em compósitos reforçados por partículas grandes e compósitos reforçados por partículas pequenas dispersas (onde as partículas atuam em escala nano ou microestrutural e ocorre um aumento de resistência em nível atômico ou molecular). Os reforços particulados aumentam a resistência mecânica controlando as propriedades dos compósitos reforçados por partículas e a diferença entre as ligas endurecidas por reforço e por precipitação, é que no primeiro a partícula é incorporada na matriz. As partículas são consideradas esféricas em relação a fibras e flakes [9,38]. Os compósitos estruturais podem ser subdivididos em laminados ou painéis em sanduíche, onde as propriedades do produto final é função não só das

propriedades dos materiais constituintes, mas também da geometria dos elementos estruturais.

2.1.1. PHB – O Material da Matriz

O PHB – poli(hidróxibutirato) é um poliéster biodegradável (biopoliéster) formado no interior de determinadas linhagens de células bacterianas, e faz parte da família dos polihidroxialcanoatos (PHA's). Foi descoberto por um pesquisador francês chamado Maurice Lemoigne em bactérias *B. megaterium* (Paris-1926). Desde a descoberta de Lemoigne até hoje já foram descobertos inúmeros tipos de poliésteres alifáticos que dependem da espécie da bactéria e do substrato nas quais suas macromoléculas são formadas. O monômero do PHB pode ser visto na figura 2.1.1:

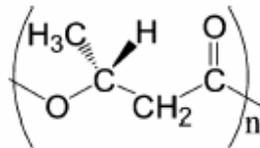


Figura 2.1.1. [R]-3-ácido hidróxibutírico, monômero do PHB

O PHB atua como reserva natural de energia da célula e, na ausência de nutrientes como fósforo, nitrogênio ou oxigênio, ativa-se o ciclo enzimático de duas enzimas específicas que catalisam as reações na formação do ácido [R] 3-hidroxibutírico (o monômero do PHB). As enzimas da biossíntese do PHB são conhecidas como ketolase ^[32] e reductase. A habilidade de sintetizar PHB é vasta nos procariontes.

Na formação de cadeias poliméricas por ação enzimática dois grupos tíois são responsáveis pelas reações de iniciação e propagação da polimerização. Esta propagação ocorre por conversão tioéster – oxiéster. Como enzimas específicas que polimerizam o [R] não polimerizam o [S], todos os PHA's naturais são 100% isotáticos. Devido a sua taticidade, o PHB tende a ser altamente cristalino,

apresentando grandes estruturas esferulíticas e pobres propriedades mecânicas (muito frágeis), apresentando também um alto ponto de fusão (~ 180°C), o que torna o PHB susceptível a degradação no processamento.

A existência de bactérias no ambiente capazes de degradar o PHB e metabolizar o ácido [R]-3-hidroxi-butírico por catálise enzimática, torna o PHB um polímero 100% biodegradável. Ao utilizar o PHB como fonte de alimento bacteriano extracelular, as cadeias de carbono são depolimerizadas através de um mecanismo de transformação dentro da célula, onde o PHB é convertido simplesmente em ácido acético e, um material atóxico. No mecanismo intracelular de depolimerização a enzima hidrolase converte o PHB ao seu monômero (ácido [R]-3-hidroxi-butírico), em seguida a enzima desidrogenase converte o ácido [R]-3-hidroxi-butírico em ácido acetoacético, enfim a uma última enzima transforma o ácido acetoacético em ácido acético.

Sendo que um plástico convencional derivado do petróleo pode levar até 450 anos para total decomposição, vidro e borracha vulcanizada (pneu) apresentam um tempo muito maior para decomposição. O produto confeccionado com PHB pode tanto ser estável na ausência de condições adequadas para a sua biodegradação levando muitos anos, mas em um ambiente “ativo” uma embalagem de PHB pode desaparecer no período de seis meses a um ano e meio. Esta é grande vantagem do PHB ^[3], a sua total biodegradabilidade, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, pois devido ao crescimento da consciência ambiental mundial os consumidores passam a procurar por produtos corretamente ecológicos ^[11]. As atenções da indústria se voltam para este polímero como um futuro substituto do PP e/ou outros plásticos convencionais, os quais levam muito mais tempo para degradar e geram grandes volumes de rejeitos nos grandes centros urbanos.

O PHB tem baixíssima viscosidade quando fundido, esta propriedade é atrativa por exemplo em micro-injeção de peças de pequeno porte (microcomponentes), com menos de um grama. Entretanto o preço do PHB ainda deixa a desejar e pesquisas nesta área aceleram o desenvolvimento de métodos para tornar o PHB um termoplástico viável, e isto envolve otimizações do bioprocessamento de produção do PHB.

A não viabilidade do PHB é devido a sua produção não contínua, a qual consiste em vários estágios, envolvendo a síntese do produtor por crescimento e multiplicação, síntese e acumulação de PHB e o isolamento do produto desejado das células (exemplo, por extração). A viabilidade econômica da produção de PHB é então determinada pela eficiência e, velocidade de crescimento e formação do produto. Portanto, maximizando a eficiência de conversão de carbonos (CCE) no bioreator e evitando o mal uso de ATP (energia) – razão carbono / energia – pode haver aumento de produtividade. Pesquisas recentes apresentam modelos computacionais que otimizam a produção do PHB [27,57].

A tabela abaixo mostra alguns nomes comerciais do PHB e seus respectivos fabricantes:

Tabela 2.1. Exemplos de PHB's com seus respectivos nomes comerciais [68].

Nome do Fabricante	País	Nome Comercial	Tipos
Serrana S.A. – PHB Industrial	Brasil	Biocycle	PHB e P(HB-coHV)
Biomer	Alemanha	Biomer	PHB P226, P240
Metabolix	EUA	Biopol	P(HB-co-HV)
Procter and Gamble	EUA	Nodax	P(HB-coHHx)

O mercado de plásticos biodegradáveis está atualmente em desenvolvimento, espera-se para 2020 aproximadamente 10.000.000 toneladas / ano de bioplásticos consumidos na Europa [69]. Estudos indicam a perspectiva para 2008 (figura 2.1.2). Aplicações de biopolímeros / bioplásticos e potenciais aplicações em diferentes segmentos podem ser vistos na figura 3 em anexo.

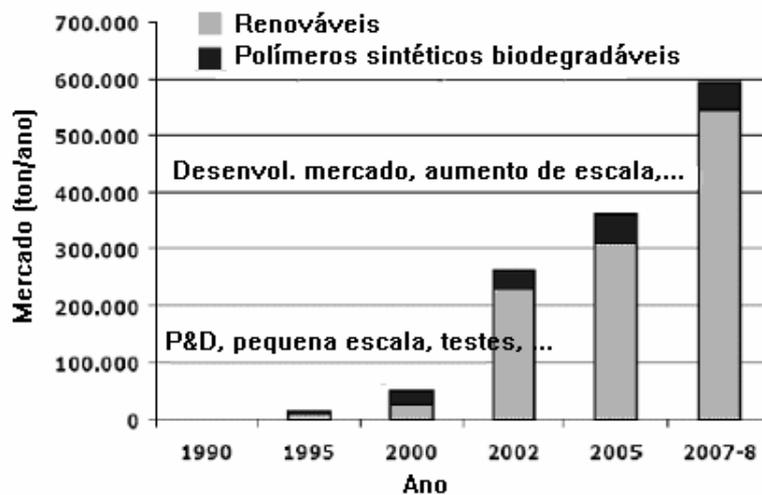


Figura 2.1.2. Expectativas de mercado para 2008 do consumo de biopolímeros (ton/ano).

Neste estudo foi utilizado Biocycle (Serrana S.A. – PHB Industrial) na forma de pó, com alto grau de pureza (mais de 99,5%), $M_w = 600.000$ g/mol (por GPC), densidade entre $1,22$ g/cm³ (ASTMD792), e umidade abaixo de 0,3%. Sua aparência é branca na forma de pó, sua matéria-prima básica é a sacarose e seu microorganismo é do gênero alcalígeno. O processo de obtenção consiste na biossíntese do polímero por fermentação aeróbica e extração, purificação do polímero através de solvente natural. Mais informações sobre o Biocycle se encontra na referência bibliográfica [68].

Para um melhor entendimento da ciência do PHB, apresento um breve histórico contendo uma pesquisa bibliográfica e a evolução deste polímero e suas características.

→Histórico da evolução do PHB:

Desde a descoberta de Lemoigne até hoje já foram descobertos mais de 100 tipos de poliésteres alifáticos que dependem da bactéria e do substrato nas quais suas macrocoléculas são formadas. Apresenta-se aqui um pequeno histórico da evolução deste material, visando o entendimento de conceitos básicos do ciclo enzimático de polimerização e biodegradação.

-1926 → Maurice Lemoigne descobriu o PHB em bactérias *B. megaterium*.

- 1950 → Schlegel estudou oxidação da bactéria *Hydrogenomonas*.
- 1953 → Weibull diluiu a célula com lisoenzima e descobriu que o maior constituinte da célula era o PHB (isto o Lemoigne afirmara em 1944).
- 1958 → Wilkison dissolveu as células com hipoclorito alcalino em solução e só encontrou moléculas de baixo peso molecular, mas é porque o hipoclorito quebrava/degradava as moléculas para um menor PM.
- 1959 → Descrição da biossíntese do PHB a partir do ácido acético dentro da célula em *R. rubrum*, por Stanier.
- 1961 → Doudoroff extraiu o PHB nativo isolando essa substância da bactéria "*Rhodospirillum rubrum*". Mas o problema era que havia também a enzima depolymerase, a qual ele não tinha conhecimento, esta enzima pode degradar o PHB. Doudoroff também estudou a hidrólise catalisada por enzima do PHB ^[22]. Neste mesmo ano Merrick também isolou a mesma enzima da *B. megaterium*, portanto com mais eficiência do que Doudoroff. Com o passar do tempo, Stanier e Wilkinson descobriram que o PHB é insolúvel em água, quimicamente e osmoticamente inerte, e poderia se transformar em ácido acético por reações enzimáticas do metabolismo da célula, logo, determinou-se que o PHB servia de reserva de energia da célula na ausência de nutrientes. Ainda em 1961 Schlegel descobriu que a falta de nitrogênio da *Alcaligenes eutrophus* fazia a célula acumular grandes quantidades de PHB.
- 1962 → Dawes estudou o acúmulo de PHB na *Azotobacter beijerinckii* e concluiu que 70% do peso seco era o poliéster PHB.
- 1963 → Marchessault resolveu caracterizar a estrutura do PHB no estado sólido e em solução, então usavam a *B. megaterium* e descobriram que o grânulo nativo era envolto por uma membrana protéica. Outros pesquisadores estavam avançando em estudos sobre a depolimerização do PHB por enzimas depolimerases em solução e enzimas obtidas de bactérias que produziam depolimerase, que também utilizavam PHB como fonte de carbonos. Ainda em 1963, Chowdhury analisou amostras do solo e encontrou *Pseudomonas*, capazes de fornecer condições favoráveis para biodegradar o PHB, propriedade desconhecida até então.

-1965 → Extração do PHB de alto PM, dissolvendo-o em clorofórmio. Ainda em 1965, Doudoroff descobriu *Pseudomonas* capazes de utilizar o PHB como fonte de alimento bacteriano extracelular.

-1968 → Merreck com bactérias *R. rubrum* and *B. megaterium* estudaram a cinética química das reações e apontaram a existência de uma regra de polimerização, onde foi determinada as “constantes da reação de Michaelis-Menten”. Esses modelos se originaram a partir dos seus estudos de retirar os grânulos nativos, os quais eram colocados em solução aquosa para polimerização *in vitro* de [R]-3-hidroxiacetil-CoA para PHB. Ele também descobriu que no site ativo da reação havia cisteína com um grupo tiol (-SH) e, que ligados covalentemente faziam o crescimento de cadeia como um tioéster.

-1973 → Descoberta das enzimas específicas que catalisam as reações na formação do ácido 3-hidroxiacetil-CoA (o monômero do PHB). Ainda em 1973, Dawes e Schlegel, cada um em suas pesquisas, descobriram duas enzimas conversoras de ácido acético para ácido-3-hidroxiacetil-CoA, em duas bactérias diferentes. Ver o ciclo na figura 2.1.3.

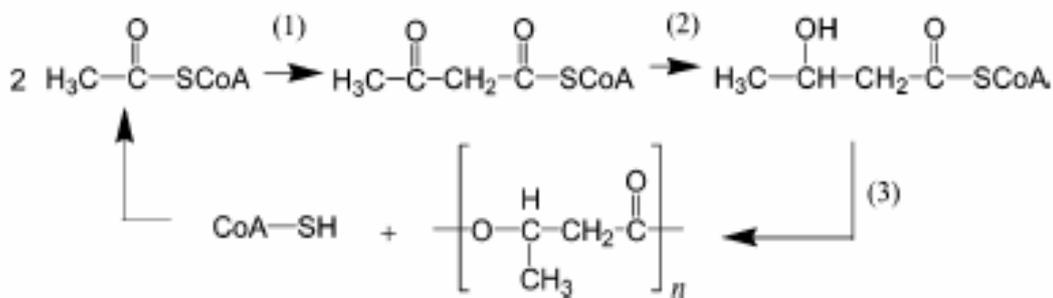


Figura 2.1.3. Esquema de polimerização do PHB

A ketotiolase (1) é a enzima que catalisa a dimerização da acetil-CoA (coenzima A derivada do ácido acético) para acetoacetil-CoA. A Reductase (2) é a enzima que catalisa a hidrogenação para [R]-3-hidroxiacetil-CoA. O monômero é transformado em PHB por polimerização / síntese (3), onde, na falta de fosfato, nitrogênio ou oxigênio no sistema, este ciclo se ativa. A célula não metaboliza o acetil-CoA para crescimento celular, não formando o ácido tricarbóxico. Então

concluíram que as duas enzimas, ketiolas e reductase são responsáveis pela polimerização do PHB [32].

-1974 → Wallen and Rohwedder observaram que as reservas naturais de energia das bactérias não continham apenas PHB, mas sim HB e HV, mas não conseguiram encontrar a bactéria específica.

-1983 → Em bactérias de sedimentos marinhos White estudou o etil-éster e percebeu que não havia só HB e HV, mas que havia no mínimo 11 unidades repetitivas incluindo ácido 3-hidroxicanônico linear e ramificado com composições variando de 4 a 8 átomos de carbono. White também mostrou que a bactéria de Lemogne (a megaterium) continha poliésteres de no mínimo 6 unidades repetitivas diferentes mas que 95% era HB. Ainda em 1983 na Holanda, Witholt observou que bactérias *Pseudomonas oleovorans* crescendo em alcanos produziam poliésteres de 6 a 10 carbonos e tinham menor temperatura de transição vítrea (T_g) com cristalização bem menor do que o PHB e portanto, propriedades elastoméricas.

-1988 → Doi produziu PHA's com unidades repetitivas de ácido-4-hidroxibutírico em substratos de carbono com estas estruturas. Assim, grandes empresas investiram na produção em larga escala de poliésteres obtidos de bactérias de proteínas de células simples, SCP (single cell proteins), onde estudaram bactérias metilótroficas para produzir SCPs a partir do metanol. Desde então o problema tornou-se produzir em larga escala, então, Baptist, a partir da *Rhizobium* concluiu que o PHB tinha ponto de fusão parecido com o PP e era capaz de competir no mercado de poliolefinas e termoplásticos convencionais. Ele produziu PHB com 58% em peso celular e em larga escala para teste em peças termoformadas e para uso em seres humanos, por ser um material biocompatível. As propriedades mecânicas do PHB foram melhoradas com as descobertas de aditivos e plastificantes que melhoram o processamento e o produto no estado sólido.

-1987, 1992 → A teoria de Merreck(1968) foi estudada mais detalhadamente por Ballack em 1987 e, em 1992 por Dói no Japão. Assim eles fizeram um modelo em que dois grupos tióis estivessem envolvidos nesse site ativo da reação. Estes dois grupos tióis seriam responsáveis pelas reações de iniciação e propagação da polimerização. Ver figura 2.1.4.

Para iniciação dois grupos tíois formam tioésteres com dois monômeros que convertem tioéster para oxiéster para formar um dímero e liberar um grupo tiol. Assim a reação se propaga e do mesmo jeito, por conversão tioéster – oxiéster, forma um trímero e continua propagando-se por adição de monômeros na cadeia.

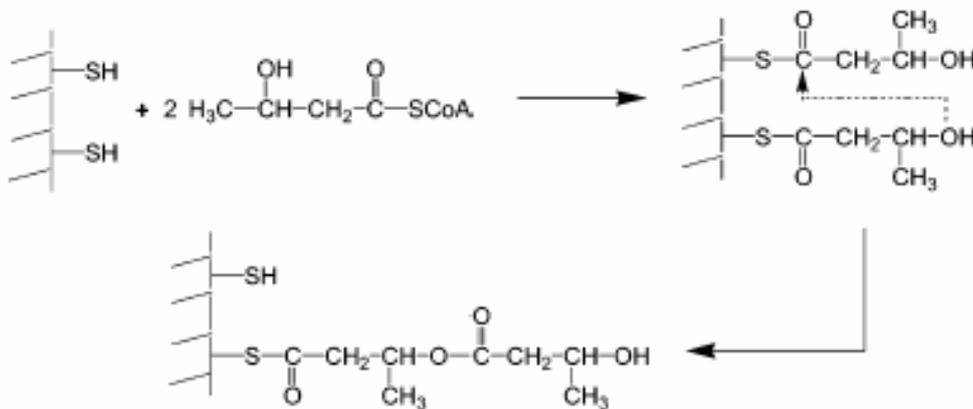


Figura 2.1.4. Reação enzimática de polimerização do PHB

Em casos de plásticos convencionais derivados do petróleo, como o PE por exemplo, o gás etileno é polimerizado em uma reação catalisada tanto por radicais livres desde 1939 - LDPE, Phillips 1955 - HDPE, Ziegler Natta 1970 - HDPE, 1975 - LLDPE ou os novos Metalocênicos (1993), que são utilizados em menores pressões e dão alta linearidade da cadeia, assim como uma DPM mais selecionada [36]. Estudos sobre catalisadores melhores estão em constante desenvolvimento, sempre visando total controle da estrutura molecular. Portanto, no caso do PHB, a total linearidade e isotaticidade são propriedades muito interessantes, e ocorrem devido às enzimas (catalisadores naturais) específicas que polimerizam o [R] não polimerizam o [S] então, todos os PHA's naturais são 100% isotáticos.

A reação da figura 2.1.4 é termodinamicamente favorável pois as forças de ligação do oxiéster são maiores do que do tioéster. Isto confere ao PHB alta cristalinidade, que se cristalizadas lentamente, formam grandes estruturas esferulíticas, portanto sem boas propriedades mecânicas, dificultando processamento de peças termoformadas e filmes finos, mas com agentes nucleantes

e tratamentos após a extrusão podem aumentar as suas propriedades. O PHB apresenta alto ponto de fusão (~180°C) que o torna susceptível a degradação térmica durante o processamento onde ocorre pirólise dos ésteres secundários alifáticos das unidades repetitivas. Poderia-se eliminar essas deficiências se o crescimento do microorganismo fosse por exemplo, em ácido propiônico com glucose, o qual forma um poliéster de armazenamento de energia que é um copolímero aleatório de HB e HV, que tem menor ponto de fusão, portanto é mais fácil de processar e apresenta melhores propriedades mecânicas. Mas este copolímero não seria 100% biodegradável como o PHB.

-1995 → A membrana protéica dos grânulos de PHA da *P. oleovorans* foram estudadas por Fuller e assim foi descoberto que haviam duas membranas, uma interna e outra externa, e que a síntese estaria ligada a membrana interna (o substrato da enzima).

Em relação a biodegradabilidade, a evolução nos mostra que Lemoigne descobriu que havia ácido [R]-3-hidróxibutírico em bactérias *B. megaterium*, Wilkinson (1958) encontrou ácido acético e ácido acetoacético. Merrick (1962) provou que a bactéria *R. rubrum* tinha a enzima hidrolase ou depolimerase (1), Willinson (1967) descobriu a enzima (2) desidrogenase (que convertia ácido [R]-3-hidróxibutírico em ácido acetoacético), Dawes (1973) mostrou que a enzima (3) que transformava ácido acetoacético em ácido acético. Assim o mecanismo de transformação dentro da célula de PHB para ácido acético foi determinado:

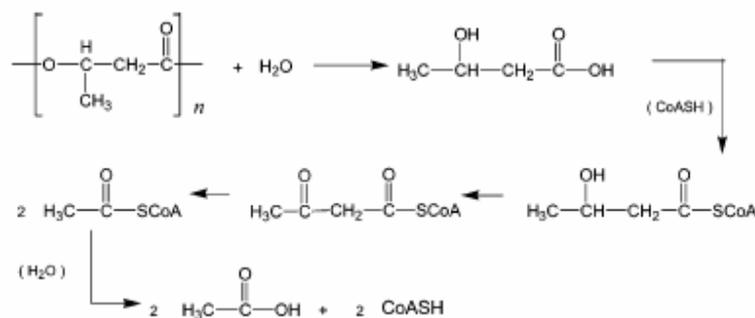


Figura 2.1.5. Esquema da biodegradação bacteriana do PHB

Então, concluiu-se que o PHB poderia ser hidrolisado por depolimerases e, essas enzimas poderiam ser obtidas de fontes como fungos e outras bactérias que o produziam. Sendo que Chowdhury (1963) encontrou *Pseudomonas* no solo e Doudoroff (1965) encontrou *Pseudomonas* capazes de utilizar o PHB como fonte de alimento bacteriano extracelular, logo, estas descobertas indicavam que existiam bactérias no ambiente que eram capazes de degradar o PHB e metabolizar o ácido [R]-3-hidróxibutírico por catálise enzimática, ou seja, isso quer dizer que o PHB é um “POLÍMERO BIODEGRADÁVEL”.

Assim começou o estudo mais aprofundado de enzimas e Dói afirmou que todas essas enzimas são cadeias simples polipeptídicas com PM de 40 a 60 mil. A estrutura genética de várias enzimas depolimerases de diferentes organismos foram isoladas e analisadas e encontraram três coisas em comum com as cadeias polipeptídicas: 1) Domínio catalítico (chamado caixa lipídica ou lipid Box); 2) Domínio ligado a um substrato (conhecido por substratebinding); 3) Região ligante conectando os dois domínios. Portanto essas enzimas tem as mesmas características de polimerases usadas por polissacarídeos insolúveis como celulose.

Vale comentar um pouco da importância do PHB na evolução da engenharia genética, sendo que Dennis (1988) clonou genes em *R. eutropha* para os três tipos de enzimas envolvidas na síntese do PHB do acetil-CoA como mencionado acima, então, Dennis introduziu isso na *E.coli*. Agora havia uma *E.coli* geneticamente modificada capaz de produzir as três enzimas para depolimerizar o PHB em grandes quantidades. Algumas recombinações da *E.coli* podem até produzir copolímeros de HB / HV, ou produção para isolamento e purificação. A enzima pura é estável em solução aquosa e tem sido usada em reações de polimerização in vitro com monômeros de 3 e 4 hidróxialcanoato-CoA. Lenz (2000) descobriu o “living polymer” o qual não apresentava reação de terminação de cadeia e crescia formando PM muito, mas muito altos. Outra aplicação de engenharia genética para síntese de poliésteres bacteriais, por Sommerville (1992), reportou que genes reductase e sintase podem ser inseridos em uma planta (*Arabidopsis thaliana*) para produzir acetoacetil-CoA e, a planta transgênica pode acumular grânulos de PHB com 14% de seu peso seco.

Assim, um pequeno resumo da história da evolução nos indica que a procura de novos materiais e a busca pela sua produção em massa por fonte renováveis, tanto por motivos estratégicos-econômicos, tecnológicos ou ecológicos levaram a existência de novas áreas de pesquisa, conduzindo a ciência a crescer exponencialmente dia após dia com novas descobertas mais complexas, assustadoras, e mais fascinante.

2.1.2. Fibras Naturais – Fibra do Bagaço da Cana-de-Açúcar

Aproximadamente 100 anos atrás, cordas, embalagens, roupas e também o papel eram feitos de fibras naturais locais, como cânhamo, o linho, etc. Em 1896 por exemplo, poltronas de aviões e tanques de combustíveis eram feitos de fibras vegetais com pequenas quantidades de ligantes poliméricos onde geralmente eram utilizados resinas fenólicas ou melamina-formaldeído. Em 1908, os primeiros compósitos baseados em fibras naturais eram aplicados para a fabricação de grandes quantidades de canos, tubos e placas, para suprir a indústria eletrônica. Atualmente seguindo propósitos ambientais e devido a procura de materiais de fontes renováveis, está havendo um renascimento da utilização de materiais naturais, principalmente na indústria automobilística e de embalagens (ex.: caixas, painéis de carros, etc.) ^[61]. Neste contexto utilizam-se fibras vegetais para reforçar tanto materiais termoplásticos como termofixos. A produção mundial de fibras naturais em 2000 foi de 23 milhões de toneladas, sendo que 78% foi devido a fibras do algodão produzido pelos quatro cantos do mundo, mas principalmente por China, EUA, Índia e Paquistão.

As fibras naturais são baseadas em suas origens (clima local, umidade local, idade da planta, etc.) sendo que a disponibilidade de tais fibras e as suas propriedades mecânicas são em geral pré-requisitos para a viabilidade e o sucesso de sua aplicação. Podem ser classificadas em grupos de acordo com o tipo e a parte do vegetal de onde ela é retirada sendo que as cinco principais classes de fibras correspondem as fibras de: (1) gramíneas, (2) folhas, (3) caule, (4) sementes e frutos, (5) madeira ^[6]. Diagramas com a classificação dos compósitos baseados em

fibras naturais e, constituintes de PMC's reforçados por fibras naturais podem ser encontrados em anexo (c e d, respectivamente).

Na maioria dos casos a seleção de fibras naturais e a sua substituição pelas fibras inorgânicas são por razões econômicas, mas as fibras naturais também oferecem outras vantagens como melhores propriedades térmicas, mecânicas, elétricas, reprocessabilidade (onde fibras de vidro quebram na reciclagem e alteram propriedades previstas para o produto reciclado), estabilidade térmica e dimensional no processamento, baixa densidade, altas propriedades de impacto, baixa abrasão (não desgastam o molde), são totalmente incineráveis, não tóxicas, etc. As propriedades de cada compósito dependerão do grau de elasticidade da fibra, grau de cristalinidade de sua estrutura, boa adesão (molhabilidade) entre fibra / matriz, absorção de umidade (inchamento), propriedades retardantes de chama, etc.

A qualidade da fibra pode ser aumentada por processos tecnológicos como por exemplo a deterioração microbiana (os quais são feitos de modos físicos ou químicos atualmente) ou pelo novo processo de explosão a vapor (processo por pressão) utilizados para a delignificação e separação das fibras celulósicas (fibrilação). No processo de explosão a vapor, o próprio vapor (e aditivos se necessário), sob pressão e com aumento de temperatura, penetram nos espaços entre as fibras e os feixes de fibras e, devido a isto, as lamelas intermediárias e as substâncias aderentes às fibras são isoladas, e podem ser removidas por lavagem.

A figura 2.1.6 mostra um exemplo em que uma fibra de madeira tem um módulo elástico de 10 GPa e uma fibra de celulose (com módulo elástico de 40 GPa) separada por hidrólise seguida de desintegração mecânica em microfibrilas atingem um módulo superior a 70 GPa [6]. Cálculos teóricos da cadeia da celulose indicam módulo aproximado de 250 GPa em escala nanométrica, mas até o momento não há uma tecnologia viável para separar estas cadeias das microfibrilas, porém isto é possível e estudos estão sendo feitos pelo mundo todo para o desenvolvimento de técnicas viáveis para a obtenção de terceiros e quartos "níveis de módulo".

A natureza hidrofílica das fibras celulósicas é outro fator importante pois afeta propriedades físicas e mecânicas, sendo que os grupos polares das cadeias da celulose tendem a absorver moléculas de água, as quais se fixam entre as cadeias

plastificando-as e abaixando seu módulo, portanto concedendo-as maior flexibilidade e alongação.

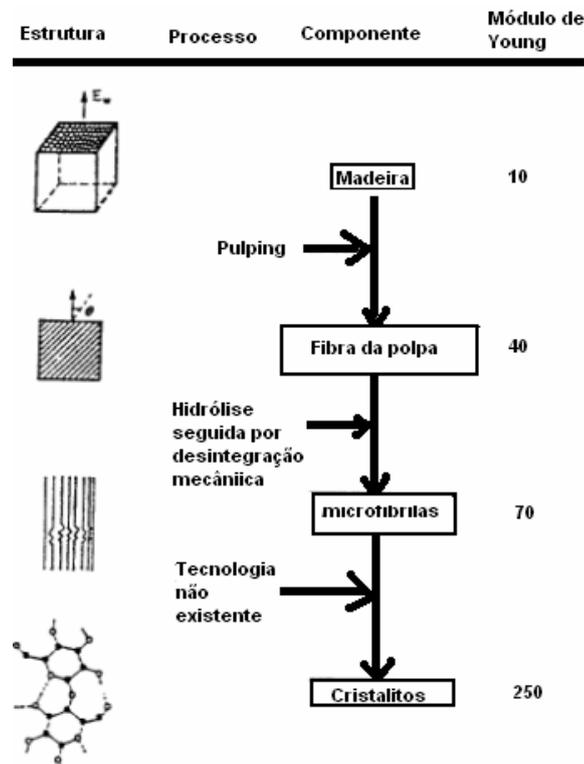


Figura 2.1.6. Correlação entre estrutura – processo de obtenção – composição – propriedades mecânicas.

A figura 2.1.7 indica como ocorre o inchamento de tais fibras quando umedecidas, devido a adição de água entre as cadeias da celulose.

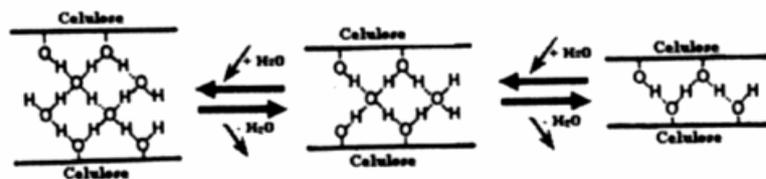


Figura 2.1.7. Expansão/Contração das cadeias de celulose através de absorção/dessorção de água

[65]

A quantidade de umidade depende de partes não cristalinas e do conteúdo de vazios, mas em média a umidade é sempre maior do que 10% em peso, sob condições ambientais padrões. A Tabela 2.2 apresenta alguns valores observados na literatura da influência da umidade nas propriedades mecânicas de fibras:

Tabela 2.2 Resistência e alongação na ruptura de fibras secas e molhadas.

Fibra	Resistência a Tração Relativa	Elongação Relativa
Algodão	105-110	110-116
Juta	100-105	100
Linho (Flax)	102-106	125-133
Rami	115-125	100
Sisal	90-120	100
Vidro	75-100	100
Aramida	78-80	--
Carbono	100	100

Com relação a composição química deve ser considerado que as condições climáticas, idade e processos de digestão da fibra influenciam não apenas na estrutura da própria, mas também a sua composição química. Com exceção do algodão, os componentes das fibras naturais são a celulose, hemicelulose, lignina, pectina, graxas e substâncias solúveis em água, sendo que a celulose, hemicelulose e lignina são os componentes básicos em respeito as propriedades físicas e por isso fibras naturais são as vezes chamadas de fibras lignino-celulósicas ^[54-56]. Na tabela 2.3 apresenta-se valores médios da composição química, grau de polimerização, propriedades físicas e propriedades mecânicas de algumas fibras naturais comuns.

A celulose é o componente principal de todas as plantas, e foi nomeada por Anselme Payen (1838), o qual sugeriu que a parede celular de todas as plantas eram compostas pela mesma substância. E foi aceito que a celulose é um polímero de condensação linear composto por unidades de D-anidroglicopiranosose (geralmente abreviado por anidroglicose ou apenas glicose) ligados sempre por ligações beta-1,4-glicosídicas. Isto é então um 1,4-beta-D-glucan ^[10]. Os anéis de piranosose estão na conformação C₁, que significa que os grupos -CH₂OH e -OH, como as ligações glicosídicas são equatoriais em relação aos planos principais dos

anéis. Na molécula estendida, cadeias adjacentes são orientadas por seus planos principais num ângulo de 180° em relação uma com a outra. Então a unidade repetitiva da celulose é a unidade de anidrocélulobiose e o número de unidades repetitivas desta é a metade do valor do grau de polimerização (DP).

Tabela 2.3. Composição química e propriedades mecânicas de diferentes fibras naturais.

FIBRA	Algodão	Juta	Linho	Rami	Sisal
COMPOSIÇÃO					
Celulose	82.7	64.4	64.1	68.6	65.8
Hemicelulose	5.7	12.0	16.7	13.1	12.0
Pectina	5.7	0.2	1.8	1.9	0.8
Lignina	--	11.8	2.0	0.6	9.9
Solúveis em Água	1.0	1.1	3.9	5.5	1.2
Graxas	0.6	0.5	1.5	0.3	0.3
Água	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Grau de Polimerização	7000	---	8000	6500	----
PROPRIEDADES					
Densidade(g/cm ³)	1.51	1.46	1.4	1.5	1.33
Resist. a tração (Mpa)	400	800	1500	500	700
Módulo de Young (Gpa)	12	30	80	44	38
Elongação na ruptura (%)	10	1.8	1.6	2	3
Absorção de umidade (%)	25	12	7	17	11

Este pode ser tão alto quanto 14000 em celulose nativa, mas processos de purificação reduzem este peso molecular para a ordem de 2500 [6]. Cada tipo de fibra apresentará seu tamanho característico em função dos fatores clima local, idade da planta, etc. A figura 2.1.8 apresenta (a) a projeção de Haworth, (b) a célula unitária da região cristalina da celulose – estrutura monoclinica esfenoïdal e, (c) esquema nano-macro da celulose.

A celulose sólida é semicristalina apresentando regiões amorfas e cristalinas (chamadas regiões de baixa ordem e altamente ordenadas, respectivamente). Há também uma classificação (celulose do tipo I, II, III, etc.) dependendo dos parâmetros de rede encontrados para cada tipo de celulose, sendo que os autores geralmente classificam como celulose do tipo I àquela que apresentar maior módulo longitudinal calculado (teórico) [6].

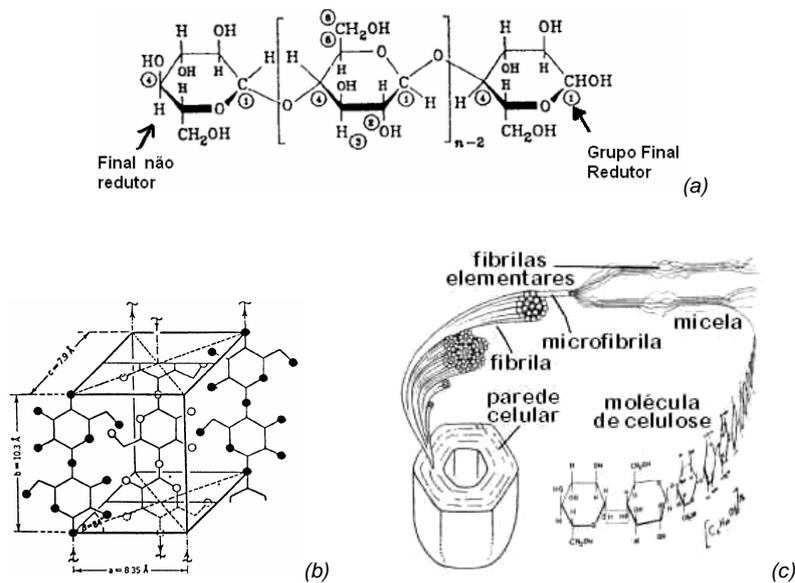


Figura 2.1.8. (a) *Projeção de Haworth*, (b) *a célula unitária da região cristalina celulose – estrutura monoclinica esfenoidal e*, (c) *esquema nano-macro da celulose*.

A hemicelulose não é uma forma de celulose como o nome leva a pensar, ela compreende-se em grupos de polissacarídeos (excluindo pectina), que permanecem associados a celulose após a lignina ter sido removida. Ao ser comparada com a celulose, a hemicelulose contém várias unidades de açúcares repetidos (a celulose tem apenas unidades 1,4-beta-D-glucopiranosose), com alto grau de ramificação na cadeia (sendo que a celulose é estritamente linear) e grau de polimerização de 10 a 100 vezes menores do que a celulose. E diferentemente da celulose, os constituintes da hemicelulose diferem de planta para planta [10,26]. Um exemplo de hemicelulose pode ser visto na figura 2.1.9.

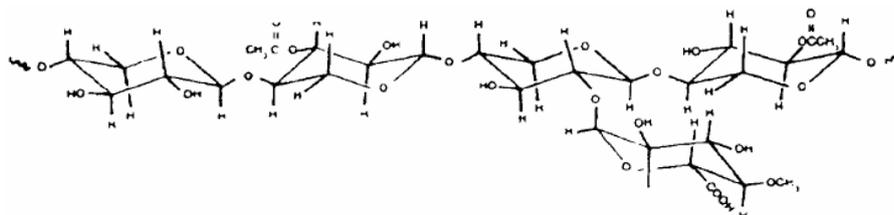


Figura 2.1.9. *Configurações de Hemiceluloses*.

Ligninas são complexos polímeros de hidrocarbonetos com constituintes alifáticos e aromáticos e, seus detalhes estruturais diferem de uma fonte para outra. Suas principais unidades monoméricas são vários fenil-propanos com anéis substituídos, ligados de várias maneiras e que ainda não são muito bem entendidos. As suas propriedades mecânicas são menores do que a celulose, com um valor de 4 GPa para a lignina isotrópica ou amorfa. A figura 2.1.10 representa uma lignina:

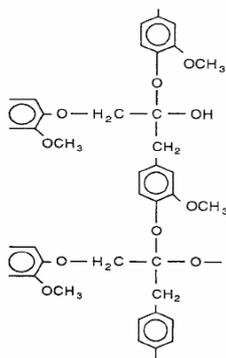


Figura 2.1.10. Lignina

Pectina é um nome coletivo para heteropolissacarídeos, que corresponde essencialmente de ácido poligalacturon. Pectina é solúvel em água apenas após neutralização parcial com álcalis ou hidróxido de amônio. São conhecidas como cimento intercelular entre as cadeias de celulose, os quais dão tenacidade a esses “microcompósitos” naturais.

Graxas fazem parte das composições das fibras, as quais podem ser extraídas por soluções orgânicas. Estes materiais graxos consistem de diferentes tipos de álcoois, os quais são insolúveis em água e em vários ácidos (como por exemplo ácido esteárico, palmítico, etc.).

Com relação às fibras utilizadas no compósito, obtidas do bagaço da cana, estas serão pré-processadas o com objetivo de obter uma maior homogeneidade e, esta homogeneidade nos fornecerá maior controle das propriedades do compósito, ou seja, uma maior eficiência em relação a suas propriedades mecânicas e térmicas.

A preparação e caracterização de um Compósito de PHB-Bagaço de Cana-de-Açúcar nos dá condições de relacionar este compósito em termos de obtenção, caracterização, aditivção, processos de transformação e correlação estrutural.

propriedades, de forma a melhorar as propriedades mecânicas do material resultante, em função do PHB puro e aumentar a possibilidade de substituição de polímeros baseados na cadeia do petróleo. Vale comentar que uma fibra natural tende a biodegradar em questão de 1 a 7 anos dependendo das condições ambientais a que forem submetidas. Um parâmetro importante que deve ser levado em consideração é o fator de compressibilidade estrutural da fibra de cana-de-açúcar devido a sua estrutura do tipo honeycomb, o que leva a influenciar na razão de Poisson da fibra, pois ela se comprime radialmente sob tração devido ao tamanho de seus vazios na sua estrutura [54-56]. A figura 2.1.11 mostra o efeito da compressibilidade da fibra e sua redução de vazios após ser tracionada até a fratura, em escala de 50 micra.

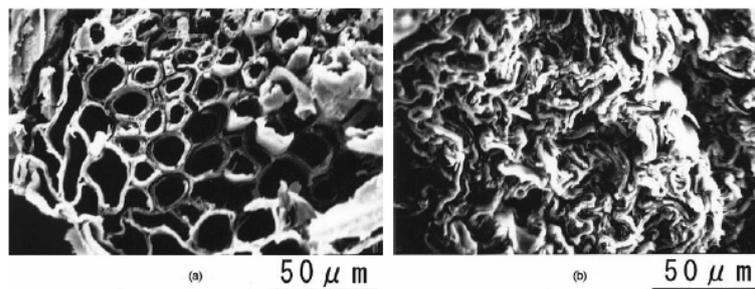


Figura 2.1.11. Figuras obtidas da literatura [54] da seção transversal de uma fibra de cana-de-açúcar obtida por SEM (a) utilizada como reforço, (b) fibra na superfície fraturada.

Outro fator que deve ser levado em consideração é a influência da “razão comprimento / raio” (razão de aspecto), da fibra de cana-de-açúcar e suas influências nas propriedades do compósito por ela reforçada. Mais detalhes sobre este assunto serão discutidos no próximo capítulo.

2.2. Mecânica dos Compósitos

Na Mecânica dos Compósitos a Lei das Misturas (ROM – Rule of Mixtures) pode ser citada como uma primeira aproximação para descrever as propriedades dos compósitos (P), que resulta de uma combinação entre as propriedades do

reforço (P_r) e matriz (P_m) e suas frações de volume (V_r e V_m), onde $P_c = P_r V_r + P_m V_m$. Para o caso de reforço por fibras contínuas, haverá as condições de isotensão (força aplicada perpendicularmente a direção da fibra, $\sigma_c = \sigma_f = \sigma_m$) e isodeformação (força aplicada na direção das fibras, $\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m$). As equações para o módulo de elasticidade são $E_{cL} = V_f E_f + E_m V_m$ para isodeformação, e $E_{cT} = \frac{E_f E_m}{V_m E_f + E_m V_f}$ para isotensão (considerando uma interface ideal). O gráfico da figura 2.2.1 ilustra a variação do módulo de elasticidade em função do volume de fibras para as condições de isotensão e isodeformação.

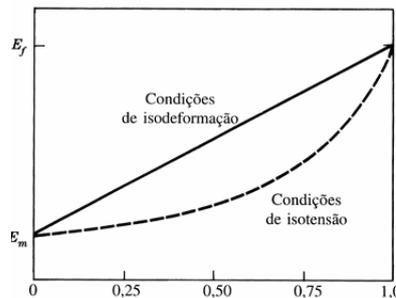


Figura 2.2.1. Gráfico: Módulo de Elasticidade x Volume de Fibras.

Para o caso de fibras longas orientadas o coeficiente de Poisson é igualmente empregado para a força aplicada na direção longitudinal e pode ser descrito como $\nu_c = V_f \nu_f + V_m \nu_m$, e sempre, toda vida utilizamos $1 = V_f + V_m$, nestes simples cálculos.

O coeficiente de expansão térmica linear também pode ser empregado como função do módulo e fração de volume para materiais isotrópicos,

$$\alpha_{cL} = \frac{V_f E_f \alpha_f + E_m V_m \alpha_m}{V_m E_m + E_f V_f}, \text{ e para materiais anisotrópicos, o coeficiente de}$$

expansão térmica na direção perpendicular a fibra é dado em função do coeficiente de Poisson.

Para $\varepsilon_f < \varepsilon_m$ (matriz dúctil) e $\varepsilon_f > \varepsilon_m$ (matriz frágil), temos dois tipos de curvas tensão-deformação mostradas na figura 2.2.2:

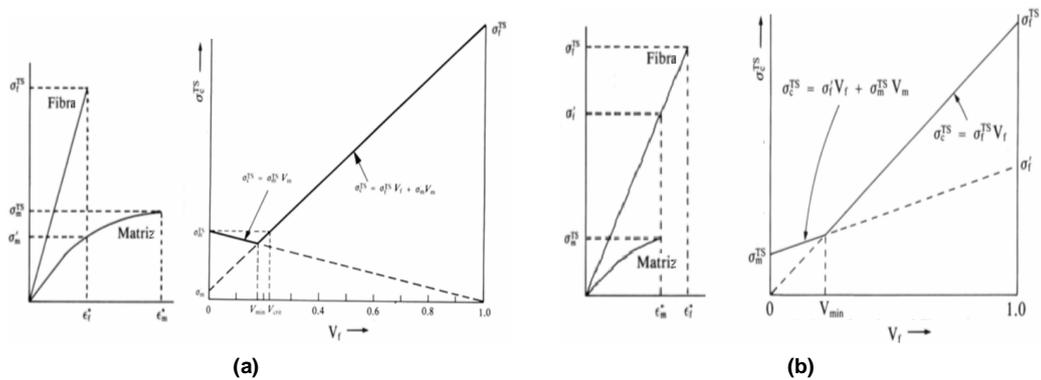


Figura 2.2.2. Gráficos $\sigma \times \varepsilon$ e $\sigma \times V_f$ para compósitos reforçados por fibras contínuas. Caso: (a) matriz dúctil: $\varepsilon_f < \varepsilon_m$, (b) matriz frágil: $\varepsilon_f > \varepsilon_m$.

Em condições de isodeformação (como uma tração em compósito de fibras contínuas em matriz isotrópica) temos quatro variações do mecanismo de falha dos compósitos em relação aos valores de fração de volume de fibras, deformação das fibras e matriz, V_f, ε_f e ε_m , respectivamente.

MODO DE FALHA	Antes da Ruptura	Depois da Ruptura	Condição	OBS:
a			$\varepsilon_f^* < \varepsilon_m^*$ $V_f > V_{mfb}$	Compósito falha quando a fibra falha
b			$\varepsilon_f^* < \varepsilon_m^*$ $V_f < V_{mfb}$	Múltipla fratura da fibra antes da ruptura do compósito
c			$\varepsilon_f^* > \varepsilon_m^*$ $V_f < V_{mfb}$	Compósito falha quando matriz falha
d			$\varepsilon_f^* > \varepsilon_m^*$ $V_f > V_{mfb}$	Múltipla fratura da matriz antes da ruptura do compósito

Figura 2.2.3. Variações nos mecanismos de falha de um compósito relacionando a fração de volume de fibras com deformação para a ruptura de fibras ε_f , e matriz ε_m .

Vamos nos concentrar na curva em que $\varepsilon_f < \varepsilon_m$ (matriz dúctil), na figura 2.2.3. Primeiro devemos considerar que a falha vai depender de uma fração de volume mínimo de fibras, então $\sigma_c^{TS} = \sigma_f^{TS} V_f + \sigma_m' V_m$, que é o caso (a). Para valores abaixo de V_{\min} as fibras não influenciam na tensão de ruptura então, $\sigma_c^{TS} = \sigma_m^{TS} V_m$, caso (b). O volume mínimo é encontrado por substituição, na equação $V_{\min} = \frac{\sigma_m^{TS} - \sigma_m'}{\sigma_f^{TS} + \sigma_m^{TS} - \sigma_m'}$, e pode ser entendido como o ponto onde as duas retas se cruzam. O volume crítico de fibras é aonde as fibras começam a aumentar as propriedades de tração do compósito, $\sigma_c^{TS} = \sigma_m^{TS} = \sigma_f^{TS} V_{crit} + \sigma_m' (1 - V_{crit})$.

Agora considerando a curva $\varepsilon_f > \varepsilon_m$ (matriz frágil), que é quando a matriz falha antes da fibra e o carregamento é todo transferido para as fibras (logo, vai depender muito de V_f) e a tensão de ruptura do compósito será dada por $\sigma_c^{TS} = \sigma_m^{TS} V_m + \sigma_f' V_f$, caso (c). E fratura múltipla ocorre (d) quando V_f é muito alto, a ruptura do compósito será $\sigma_c^{TS} = \sigma_f^{TS} V_f$. O volume mínimo então é dado por

$$V_{\min} = \frac{\sigma_m^{TS}}{\sigma_f^{TS} + \sigma_m^{TS} - \sigma_f'}$$

Para compósitos reforçados por fibras descontínuas, precisamos compreender o que ocorre ao redor da fibra. As fibras apresentam maior tensão de cisalhamento nas pontas do que no centro, dependendo também das interações da interface (que transfere tensões da matriz para a fibra). Uma relação entre a tensão axial da fibra e

o cisalhamento interfacial pode ser descrito por $\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{-4\tau_i}{d}$, onde $\frac{d\sigma_f}{dx}$ é a distribuição de tensão na fibra e do diâmetro da fibra. A tensão de cisalhamento na matriz e na fibra pode ser melhor compreendida observando a figura 2.2.4 e as figuras em anexo (e):

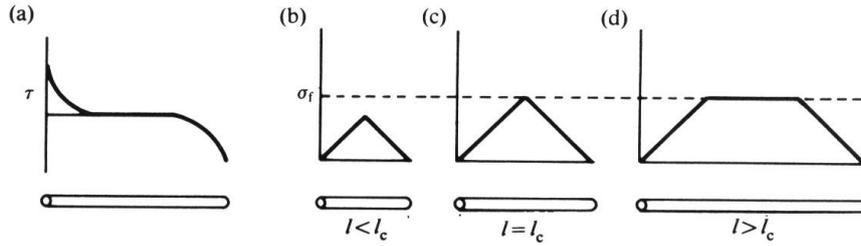


Figura 2.2.4. (a) Tensão de cisalhamento na matriz. (b) tração na fibra em função do tamanho- l .

No momento em que ocorrer a falha no compósito haverá falha na fibra, então $\varepsilon_c = \varepsilon_f = \sigma_f^{TS} / E_f$, logo $\delta^* = \sigma_f^{TS} d / 4\tau_i^{TS}$, onde δ^* está relacionado à distância da região de descolamento fibra-matriz e esta região pode apenas atingir este valor se a fibra for maior do que um tamanho crítico (que é a soma das regiões das duas pontas da fibra) dado por $l_c = 2\delta^* = \sigma_f^{TS} d / 2\tau_i^{TS}$. Assim a distribuição média de tensão será $\bar{\sigma}_f = \sigma_f^{TS} [1 - (l_c / 2l)]$ e, substituindo $\bar{\sigma}_f$ por σ_f^{TS} para fibras contínuas obtemos $\sigma_c^{TS} = \sigma_f^{TS} [1 - (l_c / 2l)]V_f + \sigma_m' V_m$, esta equação pode ser plotada.

A razão l_c / d é chamada de razão crítica e outro modo de falha pode ocorrer quando a matriz atinge a fratura para $l < l_c$, $\bar{\sigma}_f = l\tau_m / d$ e, para fibras descontínuas orientadas a equação fica $\sigma_c^{TS} = (l\tau_m / d)V_f + \sigma_m^{TS} V_m$. Segundo a Equação do Módulo

de Halpin-Tsai, temos também $P = P_m \left(\frac{1 + V_f \xi \eta}{1 - V_f \eta} \right)$, onde P e P_m são as propriedades

(módulos) de interesse, η é a correlação $\eta = \left[\frac{(P_f / P_m) - 1}{(P_f / P_m) + \xi} \right]$ e $\xi = l / d$, onde l / d é

a razão de aspecto da fibra.

A influência da razão (comprimento/raio) de aspecto da fibra de cana-de-açúcar nas propriedades do compósito em flexão, pode ser observada na figura 2.2.5 [56].

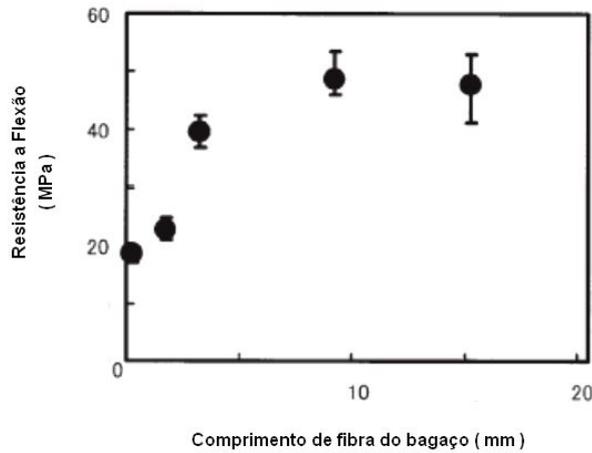


Figura 2.2.5. Influência da razão de aspecto de uma fibra de cana-de-açúcar em matriz biodegradável.

Com respeito a influência da orientação das fibras ^[2,8] em testes de tensão x deformação, de acordo com a figura 2.2.6, a falha ocorrerá por cisalhamento quando

$\tan\phi > T_m/\sigma_c$, sendo que $T_m = \sigma_0 \sin\phi \cos\phi$ e $\sigma_c = \frac{P_0 \cos\phi}{A_0/\cos\phi} = \sigma_0 \cos^2\phi$. Vale comentar que a matriz transfere o carregamento para as fibras através de tensões de cisalhamento localizadas.

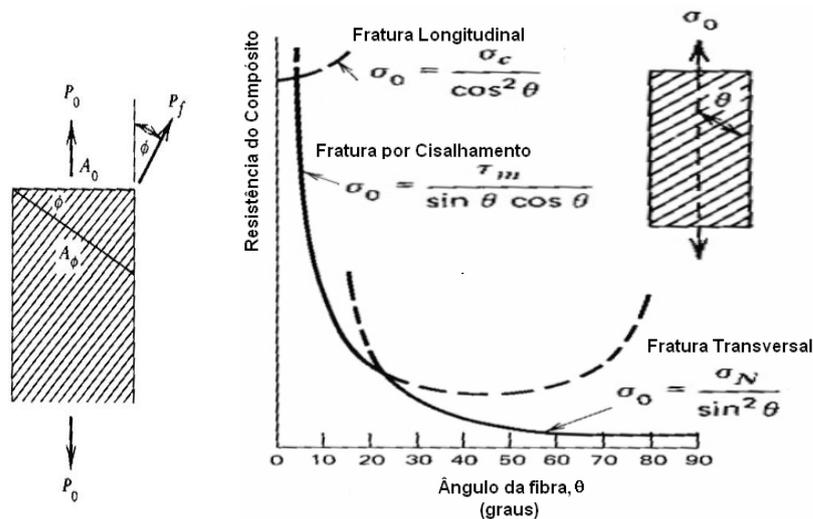


Figura 2.2.6. Processos competitivos de fratura dependendo da orientação das fibras

A resposta a tração de um dado compósito exhibe as propriedades individuais de cada componente, sendo uma mistura de comportamentos que dependerá das propriedades da matriz e reforço, suas frações em volume, o tamanho das fibras e a orientação das fibras em relação a direção de carregamento.

O Módulo de Young em Flexão ^[54,55] para compósitos reforçados por fibras curtas aleatórias pode ser avaliado pela equação $E_C = \eta_\theta \eta_f V_f E_f + (1 - V_f) E_m$, onde η_θ e η_f são os fatores de eficiência do comprimento e da orientação da fibra. De acordo com a literatura ^[31], η_θ é igual a 0,27 e, η_f é dado por

$\eta_f = 1 - (\tanh \frac{1}{2} \beta L) / (\frac{1}{2} \beta L)$, onde $\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f r_f^2 \ln(R/r_f)}}$ e, onde r_f e R são o raio da

fibra e o intervalo entre elas. Se a distribuição das fibras é considerada homogênea,

R será dado por $R = r_f / 2 \sqrt{\pi / V_f}$. Considerando o compósito isotrópico ^[55] e o

coeficiente de Poisson da matriz (ν_m) igual a 0,3, o módulo de cisalhamento em

flexão (G_m) pode ser obtido pela equação $G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}$.

Se considerarmos a razão de compressão da fibra de cana-de-açúcar, teremos que incluir o coeficiente de compressão K na equação (assunto que deveria ser seriamente discutido em particular - por exemplo, a estrutura de honeycomb da fibra do bagaço apresenta alto volume de vazios). Este é dado em função do número de fibras (f_n), volume de uma fibra (V_{bf}), volume do compósito (V), peso do compósito (W), peso das fibras (W_f) e densidade da matriz (ρ_m). Esta razão de compressão ^[56] reflete o efeito da compressão da fibra no reforço do compósito e a equação final que avalia o módulo em flexão do compósito nestas condições, é dada por:

$$E_C = K \eta_\theta \eta_f V_f E_f + (1 - V_f) E_m$$

Podemos considerar também outras formulações empíricas encontradas na literatura [60] para prever propriedades de um painel SMC com fibras aleatórias (SMC/R - Sheet Molding Compound / Random):

$$\sigma_{SMC-R} = 0,33V_f\sigma_f + 0,31(1-V_f)\sigma_m \text{ e}$$

$$E_{SMC-R} = 0,59V_fE_f + 0,71(1-V_f)E_m$$

Mecânica da Fratura - Mecanismos de Falha e Tenacificação em Compósitos

Para um material cristalino frágil ideal (ex. um cristal cerâmico ideal) sob cisalhamento haverá uma barreira de energia em escala atômica que pode ser aproximada de forma senoidal e que a tensão crítica está localizada na crista da onda senoidal, ou seja, é a amplitude máxima ou cisalhamento máximo. Esta

amplitude máxima é a resistência teórica para a clivagem, $\sigma = \sigma_c \text{sen} \frac{2\pi x}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda, na simples equação da onda $x = x_0 \text{sen}(\omega t)$, ou seja, a distância entre dois planos cristalográficos [2]. A clivagem ocorre na distância $\lambda/2$, ou seja, é interplanar. Se integrar essa equação encontraremos a energia necessária

para formação de duas novas superfícies [1], $\frac{\sigma_c \lambda}{\pi} = 2\gamma$, sendo γ a energia de superfície do sólido. Aplicando para sólidos lineares [60] a Lei de Hooke, $\sigma_c = E\varepsilon_c$, onde ε_c é a deformação para a clivagem, ou seja, $(d-d_0)/d_0$, e substituindo esta na equação da energia de superfície e rearranjando em função de λ considerando a Lei

de Hooke e $\sqrt{\pi} = 1$ teremos $\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{d_0}}$.

Griffith em 1920 [38] propôs que haveriam microtrincas na superfície dos materiais e por isso o módulo para materiais frágeis cristalinos perfeitos ideais apresentava-se $E/1000$ diante do valor teórico calculado. Seu modelo consta em

uma força aplicada perpendicularmente a este defeito elíptico, o qual concentra linhas de tensão. Ele relacionou então a tensão máxima na ponta da trinca σ_m com a tensão aplicada e com a geometria da trinca [8], $\sigma_m = \sqrt{\frac{a}{\rho}}$, onde ρ é o raio de curvatura na ponta da trinca, b^2/a , sendo “b/2” a espessura e “a/2” o tamanho da trinca no interior de uma placa plana. Para defeitos superficiais “a” é o tamanho da trinca. Valores para as distâncias interplanares podem ser obtidas por difração de raios-X, e neste trabalho temos estes resultados a várias pressões, estes cálculos ficam para ser feitos em futuros trabalhos desde escala atômica até macromodelos em materiais poliméricos semicristalinos.

Para ocorrer propagação da trinca, a tensão máxima na ponta da trinca deve exceder a tensão de clivagem e a tensão necessária para propagar a trinca é a tensão necessária para fratura [1,9,38]. Usando energia de superfície e trabalho tipo lá no desenvolvimento da fratura por clivagem, vemos que o modelo de propagação da

trinca de Griffith é $\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{a\pi}}$, que mostra que a fratura está relacionada com módulo e energia superfície, e só se aplica para materiais idealmente frágeis, lineares. Para materiais que sofrem deformação plástica antes da fratura considera-se $\gamma = \gamma_p + \gamma_e$, onde γ_p e γ_e são as energias de deformação plástica e elástica [1,2,9],

respectivamente. Isto mostra que a equação $\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{a_0}}$ não estava errada, mas ela considerava o tamanho do defeito em escala atômica e por isso dava módulos tão altos [2,9]. Enfim, a tão famosa equação de Griffith mostra na história dos seres humanos que a resistência a fratura dos materiais pode ser manipulada.

Com seu modelo e argumentos, Griffith explicou a diferença entre a tensão de fratura teórica e a experimental [8], independente da geometria do defeito. Se um material de tensão de fratura σ_f , e módulo elástico E, pode-se calcular o ponto

crítico a partir do qual uma trinca cresce, ou começa a se propagar, $a = \frac{2E\gamma_s}{\pi\sigma_f^2}$ onde σ_f é a tensão de fratura do material.

A equação mostra que o comprimento crítico [2] depende do material que está sendo ensaiado (módulo elástico E e energia de superfície γ_s), e da montagem experimental. Logo, se a taxa de energia elástica liberada é maior do que a energia específica gasta para formar duas novas superfícies, a trinca se propaga catastróficamente. Ou seja:

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = 2\gamma_s \quad (\text{trinca estável}) \quad \frac{\pi\sigma^2 a}{E} < 2\gamma_s \quad (\text{trinca não se propaga})$$

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} > 2\gamma_s \quad (\text{trinca se propaga catastróficamente})$$

A Taxa de Energia Elástica Liberada, G (em homenagem a Griffith) é a força motriz para uma trinca se propagar, onde $G = \frac{\pi\sigma^2 a}{E}$.

Alcançada a tensão crítica de fratura, a trinca se propaga. Ela pode se propagar então em um dos três modos primários, sendo o modo I em tração, o modo II em cisalhamento e o modo III chamado rasgamento. O valor de K_I conhecido como fator de intensidade de tensão em modo I, e é utilizado para caracterizar a distribuição de tensão na ponta da trinca [30,38]. É uma função da tensão aplicada, do tamanho da trinca e da geometria do corpo de prova. O valor de K_I na qual ocorre a ruptura é o valor crítico no qual a propagação da trinca se inicia, K_{IC} , ou tenacidade a fratura.

A tenacidade a fratura é específica para materiais frágeis e indica as condições de tamanho de defeito e tensão necessária para fratura frágil. É definida por $K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{\pi a}$, onde σ_c é a tensão teórica de clivagem, “a” é o tamanho da trinca (tamanho de uma trinca superficial e metade do tamanho de uma trinca

interna), e Y é o fator de forma que depende da geometria do corpo de prova (função de a/W) e da maneira de aplicação da força. A unidade da tenacidade a fratura pode ser $MPa.m^{1/2}$ ou $psi.\sqrt{in}$. A magnitude de K_{IC} diminui com o aumento da taxa de deformação, com a diminuição da temperatura e com o aumento do tamanho de esferulitos [45,66].

A aparência da superfície de fratura de compósitos pode nos indicar se ocorre a falha de maneira coesiva (matriz adere a fibra) ou adesiva (não aparece material da matriz na fibra). Se as fibras estiverem cobertas pelo material da matriz dizemos que a compatibilidade fibra-matriz foi boa [1,30]. Isto pode ser observado por microscopia eletrônica – SEM. Quando o corpo de prova é carregado ciclicamente para produzir fadiga, a fratura geralmente ocorre ao longo das fibras na interface fibra-matriz, se a interface fibra-matriz é forte. A qualidade de interação entre fibra e matriz pode ser avaliada por arrancamento (pull-out) [38], ou por análise termodinâmica mecânica (DMTA). Quando as tensões de cisalhamento prevalecem, uma resina apresenta uma série de “penugens” na superfície de fratura, o que indica a coalescência de microvazios inclinados.

Com relação aos mecanismos de tenacificação em compósitos [2,29], eles podem ser classificados de acordo com a figura 2.2.7. O mecanismo (a) de curvamento da trinca é oferecido pelo reforço particulado e aumenta a tenacidade por ancoramento e aumento da curvatura da trinca reduzindo o fator de intensidade de tensão K da matriz e aumentando o K da fase de reforço. O mecanismo (b) de deflexão da trinca atua de modo similar aumentando o caminho da trinca. A eficiência destes dois mecanismos dependem da estrutura e tipo do reforço.

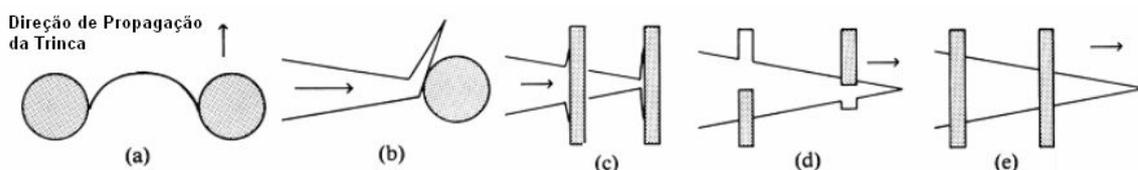


Figura 2.2.7. Mecanismo de tenacificação: (a)curvamento; (b)deflexão; (c)descolamento; (d)pull-out; (e)efeito bridging.

Altas tenacidades são obtidas com fibras, com razão de aspecto da fibra (L/D) alta. No mecanismo (c) para causar descolamento é preciso gastar energia extra, essa energia é dada pela área OAB da curva de tensão-deformação obtida em testes de arrancamento da fibra (pull-out), figura 2.2.8. A energia de descolamento aumenta com a profundidade x que a fibra está enfiada na matriz, e a energia máxima de descolamento para uma fibra de diâmetro d ocorre quando $x=L_c/2$, dada

por $W_D = \frac{\pi d^2 (\sigma_f)^2 l_c}{48 E_f}$. No mecanismo (d) da figura 2.2.7 há arrancamento (pull-out),

onde a fibra está enfiada na matriz uma profundidade x menor do que $l_c/2$, haverá atritos e redução da seção transversal da fibra^[1]. A energia associada com o pull-out da fibra é dada pela área OBCD e mostra que a energia necessária para o arrancamento da fibra (pull-out) é muito maior do que para o descolamento^[60]. A

energia de pull-out é dada por $W_p = \frac{\pi d^2 (\sigma_f)^2 l_c}{16}$, então $\frac{W_p}{W_D} = \frac{3E_f}{\sigma_f}$. Esta superfície

fraturada pode ser observada facilmente como em uma das figuras acima.

O teste de pull-out (arrancamento) da fibra mede então, a energia necessária para arrancar uma fibra da matriz. A partir da curva Tensão x Deformação mostrada na figura 2.2.8, vemos que o descolamento ocorre em A e a energia é dada pela área OAB. Haverá também atritos e redução da seção transversal da fibra. A energia associada com o pull-out^[1,60] da fibra será então dada pela área OBCD e mostra que a energia necessária para arrancar a fibra é muito maior do que para o descolamento.

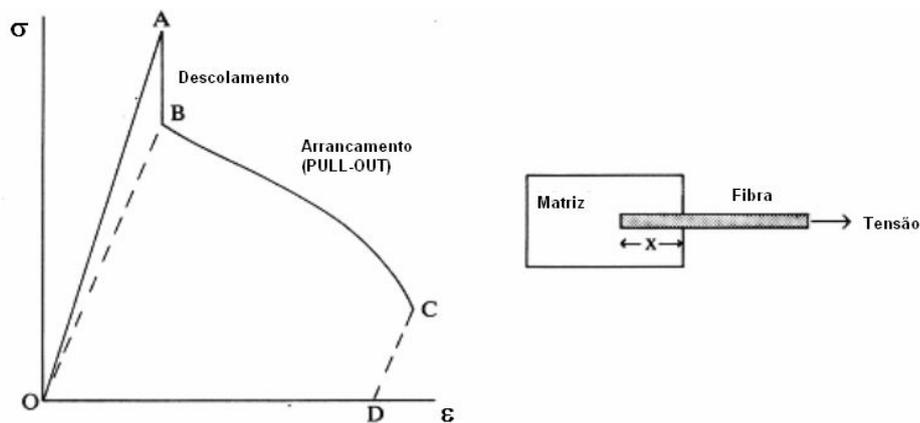


Figura 2.2.8. Ensaio Pull-Out e curva Tensão x Deformação apresentando as diferenças de energias de descolamento (área OAB) e de pull-out (área ODBC)

Nos casos onde há descolamento da fibra-matriz e a fibra não falha ^[2,8], vai haver “efeito bridging”, figura 2.2.7(e), a trinca não consegue se abrir e não propaga, este mecanismo é conhecido por “aniquilação da trinca” (wake).

2.2.1. Mecanismos de Fratura em Polímeros

Nunca é demais comentar que a fratura frágil ocorre em materiais que é difícil o escoamento. Baixas temperaturas, altas taxas de deformação e tensão de tração triaxial leva a fratura frágil. De um ponto de vista global, isto também pode se aplicar a polímeros, mas de um ponto de vista microscópico, os polímeros apresentam comportamento diferente dos metais devido a não conter planos cristalográficos, discordâncias e contornos de grão, polímeros são longas cadeias (macromoléculas) ^[35]. A mecânica da fratura clássica envolve quebra de ligações, em polímeros isto não é diferente, mas há dois tipos de ligações que governam o mecanismo de fratura, as primárias (entre carbonos) e as secundárias de van der Waals entre as moléculas ^[25,29].

A fratura última requer a ruptura das duas, mas as forças secundárias são as principais na deformação que leva a fratura. Os fatores que governam a ductilidade e tenacidade dos polímeros incluem taxas de deformação, temperatura e estrutura

molecular ^[9]. Abaixo da temperatura de transição vítrea, polímeros tendem a ser frágeis porque não tem tempo suficiente para o material responder a tensão com deformação viscoelástica ou escoamento em grandes escalas ^[37].

Devido a estrutura e propriedades, vale ressaltar que o comportamento de um certo material polimérico deve-se a sua estrutura molecular, seu peso molecular, temperatura de serviço, sua cristalinidade e seu “comportamento viscoelástico”, em meio a tantos outros fatores. Os modelos utilizados para descrever o comportamento viscoelástico de materiais poliméricos são constituídos de elementos elásticos (molas) e elementos de dissipação de energia (amortecedores) ^[37,39,58]. A fratura frágil ocorre em consequência da dificuldade ao escoamento. A temperatura de transição vítrea (T_g) de um material polimérico é uma transição de segunda ordem representada por uma “faixa de temperatura”, que envolve a transição dúctil-frágil e é bem representada por uma mudança do coeficiente de dilatação térmica em ensaios termomecânicos.

A grande variedade de tipos de ruptura em polímeros nos leva a estudar como o material responde a tensão e explorar fatores que afetam o mecanismo de fratura através de testes, onde se aplica uma tensão para fratura ocorrer, em altas taxas de deformação (curtos tempos) em teste de impacto, e baixas taxas de deformação (altos tempos) em ensaios de tração. Análises termo-dinâmico mecânicas em várias frequências (ensaio multifrequência) são muito úteis neste contexto.

Para obtermos resultados quantitativos, e “entendê-los / explicá-los”, primeiramente é preciso classificar os tipos de ruptura e levarmos em consideração a geometria da amostra.

Cisão de Cadeia e Desemaranhamento

A definição de fratura envolve a separação do material e, no caso de polímeros, fratura do ponto de vista atômico é chamada de cisão de cadeia ^[2]. Da mecânica da fratura clássica temos que, a resistência teórica das forças de ligação é várias vezes maior do que tensão de fratura medida, mas defeitos tipo trinca podem produzir concentrações de tensões locais ^[2,9,38,60]. Em polímeros é diferente, há um outro fator no qual as moléculas estão tensionadas de modo não uniforme. Quando

uma tensão é aplicada para uma amostra de polímero, segmentos da cadeia recebem um carregamento desproporcional que pode ser suficiente para ultrapassar a resistência e quebrar a cadeia, vários modelos são apresentados na literatura [2,29,35]. O grau de não uniformidade na tensão é mais pronunciado em polímeros amorfos, enquanto o grau limitado de simetria em polímeros cristalinos tende a distribuir a tensão mais uniformemente. Há formação de radicais livres quando ligações covalentes são rompidas. Métodos de detectar a cisão de cadeias podem ser feitos experimentalmente por exemplo, por infravermelho.

Em alguns casos, a fratura ocorre por desenrolamento da cadeia, onde as moléculas separam-se umas das outras sem quebrar. A probabilidade de desenrolamento depende do tamanho das moléculas e do grau de enrolamento delas. Cisão de cadeia pode ocorrer relativamente a baixas deformações em polímeros entrecruzados ou com cadeias alinhadas, mas a resposta mecânica de um polímero isotrópico com baixa densidade de ligações cruzadas é governado pelas forças secundárias a baixas deformações [37,39,41].

Escoamento no Cisalhamento e Crazing

O crazing é um fenômeno interessante que deve ser comentado. Muitos polímeros e metais escoam a certas tensões. Enquanto metais escoam por movimento de discordâncias ao longo dos planos de deslizamento, polímeros podem exibir escoamento de cisalhamento ou crazing. Isto é parecido com a fluidez plástica em metais, ao menos de um ponto de vista da mecânica do continuum [38].

Polímeros vítreos sujeitos a carregamento de tração geralmente escoam por crazing. A deformações suficientes, as moléculas alinhadas se empacotam formando “fibrilas”. Microvazios se formam entre as fibrilas devido a uma incompatibilidade de deformações na vizinhança das fibrilas. A estrutura alinhada permite que as fibrilas carreguem altas tensões com relação ao estado amorfo não deformado, porque as ligações covalentes são muito mais fortes e rígidas do que as forças secundárias. As fibrilas se alongam por incorporação de material [38].

Crazing e escoamento por cisalhamento são mecanismos concorrentes [37], cada mecanismo de escoamento mostra uma dependência diferente da temperatura,

logo, o mecanismo de fratura pode mudar com a temperatura. A nível macroscópico, crazing aparece como uma região esbranquiçada (stress-whitened) devido ao baixo índice de refração. A zona do crazing, geralmente forma-se perpendicularmente a tensão normal principal máxima. Fraturas ocorrem quando na zona craze, as fibrilas rompem. Este processo pode ser instável se quando a fibrila falha a tensão redistribuída é suficiente para romper uma ou mais fibrilas vizinhas.

A fratura na zona craze geralmente se inicia de uma partícula inorgânica [2]. Há vários caminhos para neutralizar os efeitos dessas impurezas, um deles é a inclusão de partículas tenacificantes (segunda fase dúctil) [8,29], utilizando de conceitos de microreologia.

3. Métodos

3.1. Moldagem por Compressão de Corpos de Prova

A norma NBR7143 fixa as condições exigíveis na moldagem por compressão de corpos de prova para o ensaio de material termoplástico. As etapas principais do processo de moldagem por compressão são basicamente: (a) elevar a temperatura do material a um nível no qual a aplicação de pressão pode causar o fluxo suficiente do material sem ocorrer decomposição térmica; (b) aplicação de pressão ao material, fazendo-o fluir e assumir a forma do molde no qual está contido; (c) esfriar o material até uma temperatura na qual a peça possa ser retirada do molde, sem haver deformação.

As etapas principais do ciclo da moldagem por compressão são basicamente:

- com o molde aquecido a temperatura exigida, carregar uma quantidade apropriada de material. A massa da carga no molde deve ser suficientemente maior do que a massa da peça terminada, a fim de compensar qualquer perda de material.
- fechar a prensa de modo que o material seja submetido a uma certa pressão enquanto o molde retorna a temperatura exigida.
- manter a temperatura e a pressão por um período de tempo suficiente para assegurar que o material tenha atingido um estado de fluidez adequada. Normalmente será suficiente um tempo de (5 a 15) minutos.
- depois do período do pré-aquecimento, aumentar a pressão e começar o resfriamento. A pressão deve ser mantida constante durante o resfriamento, e a velocidade do resfriamento deve ser controlada e reprodutível. Para evitar bolhas, falhas etc., a pressão pode ser retirada momentaneamente entre o período de pré-aquecimento e a aplicação da pressão aumentada.
- retirar a peça do molde assim que tenha resfriado o suficiente para permitir a remoção sem haver distorção, o processo da moldagem por compressão deve fornecer corpos de prova quase isentos de tensões e orientação, e livres de bolhas e falhas.

As composições moldadas destinadas para o ensaio de tração foram de 5, 10, 15 e 20% em peso do bagaço bruto com tamanhos aleatórios cortado em moinho de facas e, 5, 30% em peso de um pó obtido pela técnica de explosão a vapor a partir do bagaço bruto, misturados na matriz de PHB. O molde com as composições era então colocado na prensa a 180°C, onde permanecia entre 7-9 minutos. A temperatura foi elevada a 180°C na prensa sem considerar a taxa de aquecimento. A rampa de resfriamento foi igual para todas as amostras, começando com uma taxa de resfriamento de ~ 20°C/min, de 180°C até 60°C (com o molde sob pressão de prensagem), com posterior retirada da pressão de prensagem e subsequente resfriamento do molde em tanque de água a aproximadamente 10°C. O carregamento utilizado foi de 5 toneladas (área do molde = 144 cm²).

Outras amostras feitas apenas de PHB foram manufaturadas na forma de filmes para realizar as medidas de difração de Raios-X, DSC e caracterizar a estrutura química e a variação dos parâmetros da célula unitária do PHB, portanto as condições de carregamento variavam entre 0-10 toneladas. Isto será comentado no tópico sobre difração de raios-X.

A prensa era da marca LABSOL com resfriamento controlado. Podemos ver na figura 3.1.1, a prensa utilizada para a manufatura das amostras. Um tipo de molde adequado, com área de 12 cm x 12 cm é utilizado na moldagem por compressão do PHB e seus compósitos pode ser visto na figura 3.1.2.

No preparo do corpo de prova para o ensaio de tração, a temperatura da moldagem flutuou, conforme indicada pelos termopares da prensa (dois termopares em cada placa), os quais não deveriam variar em mais de $\pm 3^\circ\text{C}$ do valor especificado ou da temperatura de moldagem convencional. O valor médio deles foi considerado como a temperatura de moldagem.

Em muitos casos são visíveis linhas de fluxo e granulações nos limites do molde. A não ser que sejam muito pronunciados, tais fenômenos não foram considerados. Observa-se, contudo, que todas as manifestações dessa natureza, tais como bolhas, linhas de fluxo etc., constituem fontes potenciais de resultados errôneos.

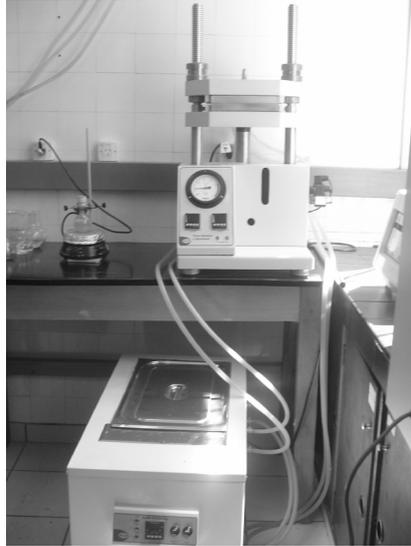


Figura 3.1.1. Prensa da marca Labsol.

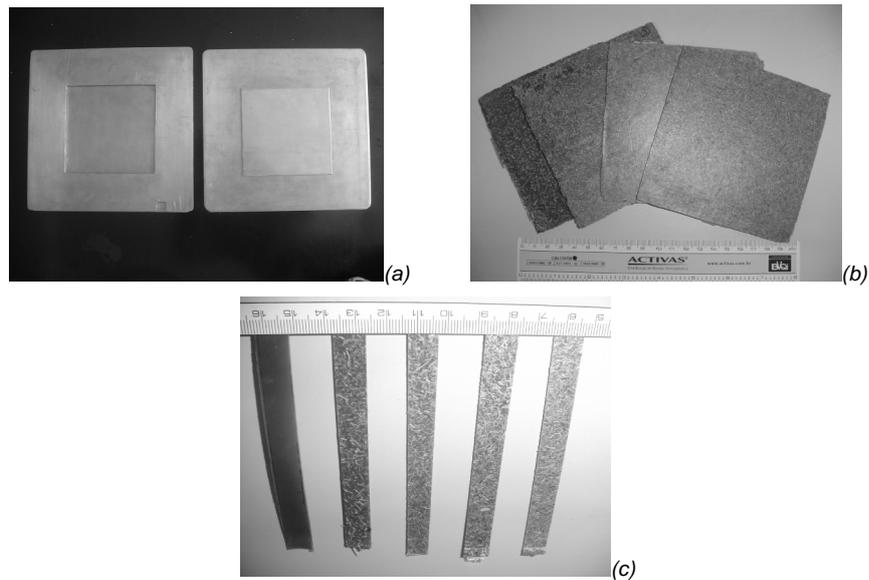


Figura 3.1.2. (a) Molde, (b) placas processadas com 5, 10, 15 e 20% em peso de fibra do bagaço bruto cortado em moinho de facas e, (c) amostras destinadas a ensaios de tração e flexão.

As fibras tratadas pelo processo de explosão a vapor, obtida na forma de pó (diâmetro médio de 11 μm observados no SEM) foi misturada a matriz também na forma de pó. O processo de obtenção do compósito com fibras brutas consiste apenas no corte do bagaço, mistura e prensagem térmica, enquanto o processo de

obtenção do compósito reforçado por pó explodido a vapor consiste nas etapas mostradas na figura 3.1.3.

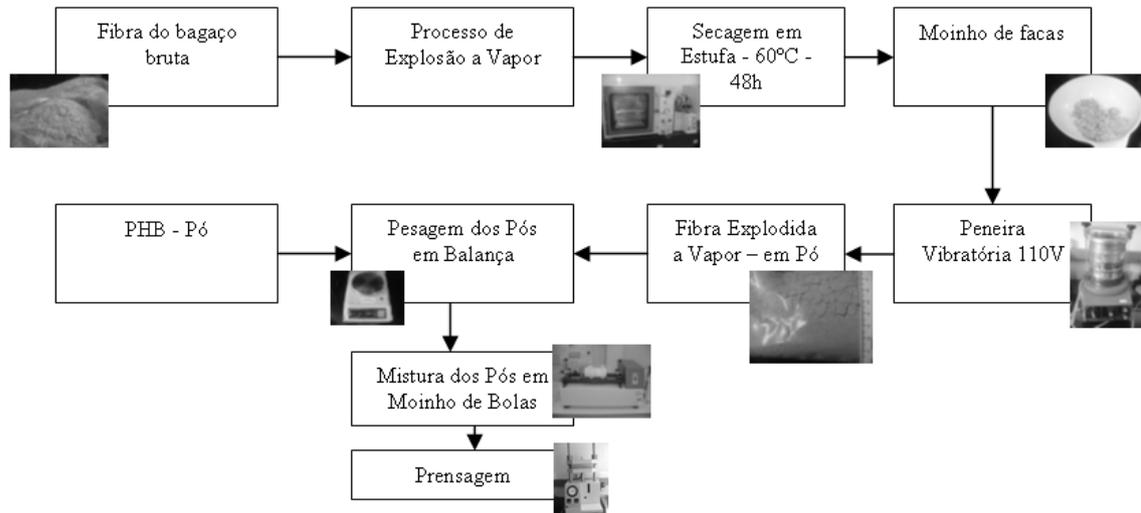


Figura 3.1.3. Diagrama esquemático do processo de obtenção dos compósitos reforçados por fibras explodidas a vapor (FEV).

3.2. Espectroscopia no Infra-Vermelho (FTIR)

A análise por infravermelho é utilizada para obter informação dos grupamentos químicos importantes presentes no material e também para a detecção da formação de radicais livres em cadeias poliméricas, podendo nos indicar quando ligações covalentes são rompidas. O infravermelho é um ensaio não destrutivo e oferece métodos para detectar a cisão de cadeias em materiais poliméricos. O equipamento utilizado foi um "Bio-Rad -Excalibur Series" com resolução de 4 cm^{-1} e amostras com janelas e KBr na proporção de 1% de fibra. Nenhuma norma foi seguida na realização dos ensaios. A tabela 3.1 fornece uma relação útil entre os grupamentos, número de onda dos picos e atribuições.

Tabela 3.1. Indicação das bandas de IV nas regiões de vibração de C=O, C–O–C e, estiramentos de C–H. [65]

Grupos funcionais	Wavenunber (cm ⁻¹)	Atribuição
C=O	1748	Amorfo
	1739	Amorfo
	1731	Cristalino
	1723	Cristalino
C – O – C	1303	Amorfo
	1294	Cristalino
	1280	Cristalino
	1263	Cristalino
	1259	Amorfo
	1230	Cristalino
	1183	Amorfo
CH ₃	3007	Cristalino
	2995	Cristalino
	2985	Amorfo
	2975	Cristalino
	2967	Cristalino
CH ₂	2938	Amorfo
	2934	Cristalino
	2929	Cristalino

3.3. Análises Térmicas

Uma definição de análise térmica pode ser dada por: “Um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância esta sujeita a um programa de temperatura controlado” (ICTA, ASTM 473-85).

Os métodos de análise térmica medem variações de um determinado parâmetro em função da temperatura T (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo t a uma temperatura constante (modo isotérmico). As técnicas termoanalíticas empregadas com maior frequência na caracterização polímeros são a termogravimetria (TG), a calorimetria diferencial de varredura (DSC), e a análise termodinâmico-mecânica (DMTA ou DMA). As técnicas termoanalíticas fornecem

resultados na forma de curvas, as quais têm as informações a respeito da variação do parâmetro medido.

3.3.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial Calculada (c-DTA)

Na termogravimetria (TG), o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se utilizando-se uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura, ou tempo (a T constante) [33]. O transdutor ou sensor utilizado na análise termogravimétrica é uma balança registradora, ela fornece impulsos elétricos que são traduzidos para a linguagem de baixo nível e que formata os dados através de algoritmos obtidos de aplicativos específicos. Alguns equipamentos de análise termogravimétrica possuem recursos para obter o sinal c-DTA (ou também chamado de DTA calculado), o qual nos dá informações adicionais sobre cristalização, fusão e variações na entalpia. Para sistemas termoanalíticos onde nenhuma referência é usada, pode-se calcular o SDTA como um sinal de diferença. A rotina matemática para o cálculo da curva de c-DTA baseia-se na diferença de uma rampa de temperatura (teórica) obtida por uma taxa linear de aquecimento ou de resfriamento, e a curva de temperatura medida embaixo do cadinho da amostra.

$$cDTA = T_{inicial} - T_{final} + \left(\frac{T_{final} - T_{inicial}}{t_{final} - t_{inicial}} \right) * (t_{inicial} - t_{final})$$

Uma desvantagem do sinal c-DTA é que pode apresentar desvios da linha base e em picos a altas temperaturas, onde a transferência de calor torna-se a ser afetada por radiação e não apenas condução [67]. O DSC torna-se então mais efetivo para esses casos. A análise termogravimétrica pode ser útil na avaliação da estabilidade térmica da fibra de cana-de-açúcar, do PHB e de seus compósitos.

As amostras foram avaliadas em duas balanças termogravimétricas diferentes:

a) TGA/SDTA METTLER TOLEDO com capacidade de atingir 1600°C, no Laboratório de Mineralogia – LAMIR – UFPR, onde foi testado apenas uma amostra de PHB puro sob atmosfera controlada de oxigênio (50ml/min) com taxa de aquecimento de 15°C/min, numa faixa de temperatura entre 20 a 480°C. Este equipamento TGA/SDTA nos fornece o sinal DTA calculado, que poderá ser comparado aos resultados obtidos por DSC.

b) NETZSCH TG209 (figura 3.3.1), no Laboratório de Polímeros e Dielétricos, do Departamento de Materiais do LACTEC – Instituto de Desenvolvimento para a Tecnologia, onde foram testados minuciosamente o PHB puro e a fibra do bagaço da cana-açúcar, a 20°C/min, entre 20-900°C, em atmosfera de O₂ com fluxo de 15ml/min. O ensaio foi feito seguindo os procedimentos da norma “ASTM E1131 – Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry”.

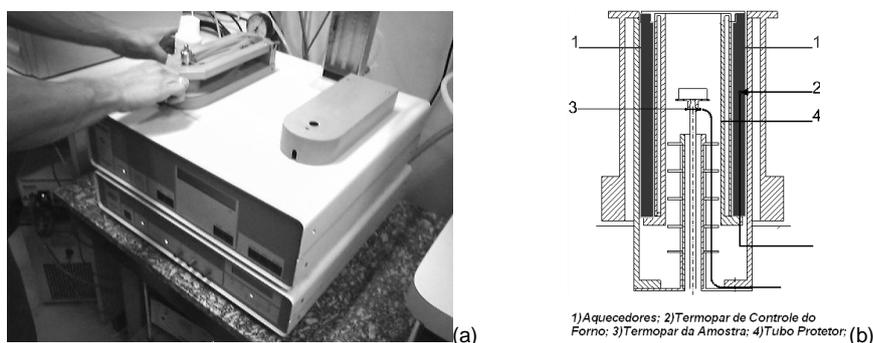


Figura 3.3.1. (a) Equipamento TG209 NETZSCH e (b) Esquema do forno mostrando a localização dos termopares.

A análise da fibra de cana-de-açúcar foi feita seguindo a norma ASTM E1131, a composição aproximada da amostra pode ser dada adotando três temperaturas (X, Y, Z), e classificando-se os constituintes da matéria em:

1- Altamente Voláteis – representam a perda de massa da temperatura inicial até a temperatura X. A equação que define a quantidade de matéria altamente volátil

é: $V = \frac{W - R}{W} * 100\%$, onde W é a massa da amostra inicial, R é a massa da amostra na temperatura X.

2- Voláteis Médios – representam a perda de massa da temperatura X até a temperatura Y. A equação que define a quantidade de voláteis médios:

$O = \frac{R - S}{W} * 100\%$, onde R é a massa da amostra na temperatura X e S é a massa da amostra na temperatura Y.

3- Materiais Combustíveis - os quais sofrem reação de combustão com O₂, formando dióxido de carbono. A equação que define a quantidade de material combustível é, onde S é a massa da amostra na temperatura Y e T é a massa da amostra na temperatura Z.

4- Cinzas – representa a massa residual que permaneceu após a reação de combustão, é medida na temperatura Z. A equação que define a quantidade de cinzas é:

$$A = \frac{T}{W} * 100\%$$

Na figura 3.3.2 temos um exemplo ilustrativo de uma curva termogravimétrica de um material M qualquer, que indica as temperaturas X, Y e Z, assim como as massas R,S e T.

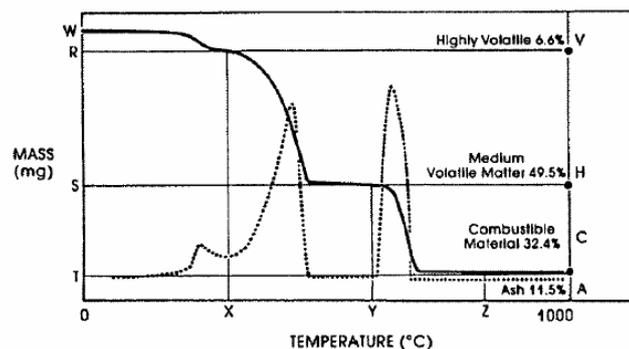


Figura 3.3.2. Exemplo de uma curva de TG de um material X, de acordo com a Norma ASTM E1131.

Deve-se comentar que a cinética de uma reação na TGA segue a equação

$$\frac{dX}{dt} = KX^n$$

onde n é a ordem de reação e $K = Ae^{-E_a/RT}$, onde E_a é a energia de

ativação. Então, uma reação ocorre exponencialmente. Estes parâmetros são úteis na caracterização de materiais.

3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

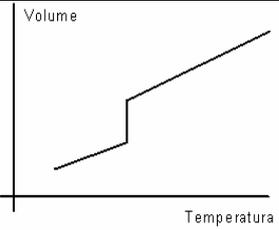
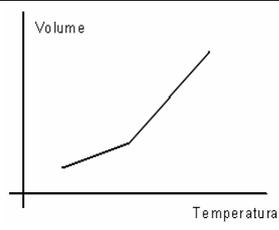
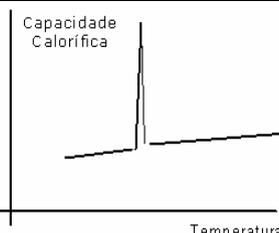
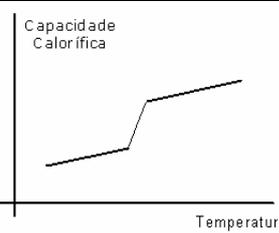
A variação de entalpia em função do tempo (dH/dt) é o parâmetro medido na calorimetria diferencial de varredura (DSC), e assim esta técnica fornece informações a respeito do fluxo de calor no compartimento da amostra em função da variação da temperatura ou do tempo (a T constante). Neste caso, o instrumento empregado é um calorímetro e o transdutor ou sensor é uma resistência metálica ^[34].

Esta técnica nos permite observar uma variação na entalpia correspondente a uma mudança química ou física na amostra, sendo usada uma amostra inerte de referência ou padrão. Esta técnica também mantém constante o calor fornecido, porém ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle irá aumentar ou diminuir a energia fornecida para a amostra ou referência, dependendo do processo envolvido ser exotérmico ou endotérmico, isto tem a finalidade de manter as duas amostras com a mesma temperatura ^[35]. Ou seja, a temperatura da amostra acompanha a temperatura da “amostra de referência” através do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento, pois há dois elementos controladores individuais aquecidos separadamente, um na amostra, outro na referência e, a potência desses aquecedores é ajustada em “tempo real” para manter a temperatura da amostra e da referência iguais. Portanto havendo qualquer efeito térmico, haverá uma diferença de potência registrada. Os resultados são geralmente expressos em termos de Fluxo de Calor x Temperatura ou Tempo ^[67].

Entre as aplicações do DSC podemos citar a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão cristalina (T_m), assim como calor específico, calor de fusão, calor de recristalização e calor de reação. Segundo o modelo do volume livre, transições de primeira ordem (T_c , T_m) apresentarão um pico, já as transições de segunda ordem (T_g) apresentarão

um “degrau” em relação a linha de base ^[34]. A tabela abaixo exemplifica transições de primeira e segunda ordem:

Tabela 3.2. Tabela ilustrativa das transições de primeira e segunda ordem.

<p>Volume específico X Temperatura</p>		
<p>Capac. Calorífica X Temperatura</p>	 <p>PICO – Transição de primeira ordem</p>	 <p>DEGRAU – Transição de segunda ordem</p>

A maioria dos polímeros são semicristalinos, ou seja, composto por fase amorfa e fase cristalina. Nenhum polímero apresenta 100% de cristalinidade mas alguns podem se apresentar totalmente amorfos. Dependendo de fatores como estereorregularidade, simetria, entre outros, os polímeros irão apresentar menor ou maior tendência a cristalizar. A variação na porcentagem da cristalinidade irá afetar diretamente as propriedades do material. Esta variação na cristalinidade pode ser obtida por DSC através do pico endotérmico de fusão cristalina ^[35]. A área sob o pico está diretamente relacionada com a quantidade de calor absorvido pela fusão, sendo que maior quantidade de energia deve ser fornecida para a amostra que tiver maior cristalinidade.

3.3.3. Análise Termo-Dinâmico Mecânica (DMA)

Os princípios do DMA são baseados no cálculo de propriedades como a tendência a fluidez (viscosidade) a partir do atraso de fase e módulo da amostra, em propriedades reológicas relacionadas a armazenamento (E') e perda (E'') de energia. Esta técnica pode ser chamada também de DMTA, oscilador forçado ou também reologia dinâmica [41]. A amostra é sujeita a uma força periódica (e uma força constante se, em modo de tração), o atraso da resposta do material implica numa diferença de fase delta, que pode ser obtida pela tangente de delta. Um pico na curva de tangente de delta indica que naquela temperatura a resposta do material ao carregamento foi mais atrasada [37]. A figura 3.3.3 abaixo mostra o equipamento e seu esquema de funcionamento:

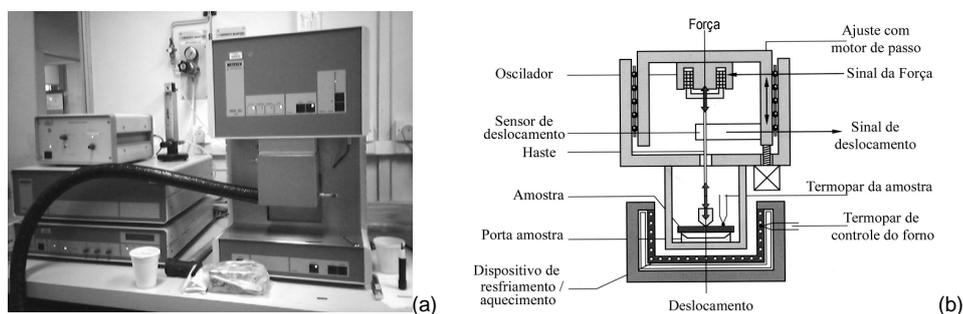


Figura 3.3.3. (a) DMA 242C NETZSCH e (b) figura esquemática de um DMA.

Uma desvantagem do teste de tração é que ele é feito em temperatura definida. O DMA permite-nos varrer uma faixa de T 's, variando dT/dt (taxa de aquecimento) e frequência, assim, podemos utilizar o DMA para mapear o módulo a várias temperaturas e/ou mapear os efeitos da taxa de cisalhamento(Hz) na viscosidade [58]. O módulo de Young (E - ensaio de tração), é diferente do módulo dinâmico (E^*), o qual é devido a uma tensão em forma senoidal.

A partir de agora podemos falar em viscoelasticidade, onde um material viscoelástico é um material com características de sólido hookeano e fluido newtoniano [1,2,19,38]. O comportamento de um sólido hookeano (onde $F=Kx$) sob uma

tensão senoidal na RVL ^[39] é explicado pela equação: $\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t)$. A resposta da deformação dependerá da viscosidade e do módulo, ou seja, do tempo de relaxação, que é: η / E . Portanto na RVL, onde E e σ são proporcionais (ϵ_0 é a deformação na amplitude de tensão máxima), um material puramente Hookeano não tem atraso de fase ($\tan \delta = 0$). O comportamento de um fluido newtoniano pode ser obtido em termos das respostas da primeira derivada da deformação (taxa de deformação) que está 90 graus fora de fase com a tensão aplicada ^[37]. O material viscoelástico tem tanto caráter viscoso, quanto elástico:

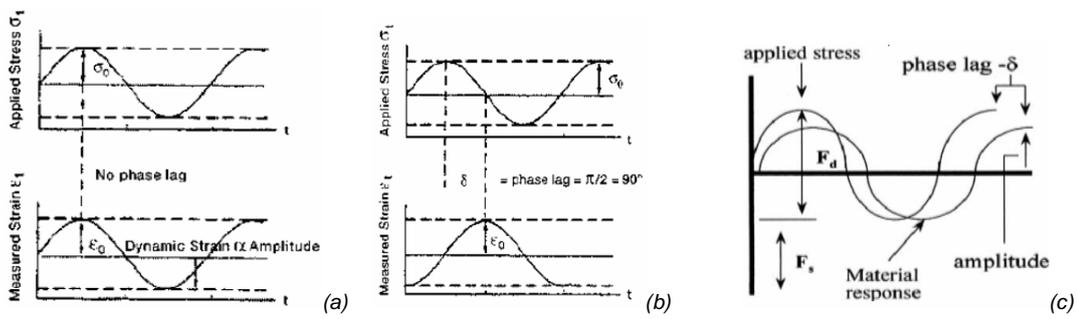


Figura 3.3.4. Tensões e deformações dinâmicas para (a) Sólido Hookeano, (b) Fluido Newtoniano e (c) Material Viscoelástico.

Esta relação pode ser representada num triângulo retângulo (figura 3.3.5), onde a hipotenusa é o módulo complexo (E^*), e pode-se relacionar os componentes dos eixos real (x) e imaginário (y) por tangente de delta. Equações úteis estão na tabela 3.3.

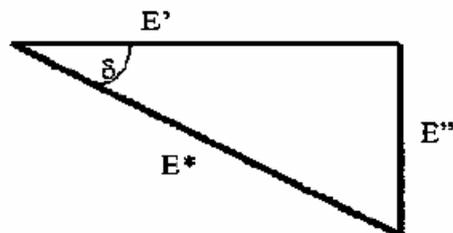


Figura 3.3.5. Triângulo representativo.

Tabela 3.3. Relações úteis em análise por DMA.

<i>Fator de Amortecimento</i>	$\tan \delta = E'' / E' = \eta'' / \eta' = \varepsilon'' / \varepsilon'$
<i>Módulo Complexo</i>	$E^* = E' + iE'' = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$
<i>Módulo de Cisalhamento Complexo</i>	$G^* = E^* / 2(1 + \nu)$
<i>Viscosidade Complexa</i>	$\eta^* = 3G^* / \omega = \eta' - i\eta''$
<i>Complância Complexa</i>	$J^* = 1 / G^*$

Portanto, a análise termodinâmico-mecânica (DMTA) mede o módulo do material em uma faixa de T. É capaz de desmembrar as contribuições elástica e viscosa, fornecendo seus respectivos módulos, E' e E". Além disso, também fornece informações a respeito do amortecimento da amostra, através da razão entre os módulos viscoso e elástico, E"/E', denominado tangente de delta, tangente de perda, fator de amortecimento/dissipação, atraso de fase, ou, simplesmente, tan δ. Na análise termodinâmico-mecânica as transições geralmente são medidas por picos da tangente de delta, log do módulo de perda e descontinuidade na curva de log do módulo de armazenamento ^[41]. Segundo as normas ASTM específicas, para os vários modos de carregamento (tração, compressão, flexão, cisalhamento), os dados obtidos devem vir sempre acompanhados da taxa de aquecimento, frequência e a curva da qual foi determinada a transição ^[58]. É importante ressaltar que uma pequena variação na taxa de aquecimento e/ou na frequência deslocam picos.

O DMA nos permite detectar movimentos significativos da cadeia principal como na temperatura de transição vítrea e também relaxações secundárias, ou seja, movimentos mais discretos a nível molecular. Movimentos que ocorrem abaixo de T_g podem ser considerados relaxações secundárias ^[39]. As transições podem ser também divididas em transições que ocorrem na fase amorfa e na fase cristalina. Por convenção, usa-se a letra grega "alfa" para representar relaxações primárias ^[37], como um exemplo podemos citar a temperatura de transição vítrea (T_g) que é uma transição termodinâmica de segunda ordem, mas uma relaxação primária (da cadeia principal). As duas relaxações que dão picos maiores são representadas por "alfa a"

para a T_g que é a relaxação primária da fase amorfa (transição termodinâmica de segunda ordem) e, representada por “alfa c” que é a relaxação primária da fase cristalina (transição termodinâmica de primeira ordem) referente a temperatura de fusão cristalina T_m . Relaxações que ocorrem entre T_g e T_m , ou seja, entre alfa a e alfa c podem ser representadas por alfa`c e se referem a relaxações secundárias da fase cristalina. Relaxações secundárias que ocorrem a temperaturas mais baixas do que a relaxação “alfa a” se referem a parte amorfa do material e são representadas, por convenção, pelas letras beta, gama, delta. Essas letras gregas seguem uma seqüência tal a medida que a temperatura cai. Estas transições são melhores observadas nas curvas de E'' ou $\tan \delta$ ^[5,37]. Pessoalmente, acho que em um teste de DMA em modo de tração, a melhor maneira de encontrar T_g é pela curva dL (o que seria o TMA em tração), onde há a mudança da inclinação de coeficiente de dilatação térmica, algumas literaturas comentam isso, portanto a literatura e as normas geralmente obtêm T_g pela curva da tangente de perda.

Relaxações abaixo da temperatura de transição vítrea podem estar relacionadas com movimentos de grupos ou partes de grupos laterais e está ligado diretamente a tenacidade do polímero. O tipo de movimento que a molécula vai apresentar dependerá de sua estrutura química. Os movimentos moleculares detectados na fase amorfa podem ser classificadas em A, B, C e D. Não existe uma correlação entre alfa, beta, gama, delta com A, B, C ou D. O movimento A pode ser referido a transição dúctil-frágil ^[34].

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para avaliar a fibra, matriz e amostras de compósitos, em equipamento NETZSCH DMA242C. A fibra foi ensaiada em modo de tração a 1Hz, na faixa de temperatura entre -150 e 200°C. A amostra de PHB puro e duas amostras de compósitos foram ensaiadas em flexão, entre -150 e 70°C. Em todos os ensaios realizados, a taxa de aquecimento foi de 3°C/min e a atmosfera era de nitrogênio a 50ml/min.

3.4. Morfologia

3.4.1. Difração de Raios-X

Segundo as teorias da Difração de Raios-X e da Lei de Bragg, esquematizadas na figura 3.4.1, as ondas espalhadas interferem-se construtivamente produzindo um máximo de intensidade na direção dos raios difratados R1' e R2' se a sua diferença de percurso for igual a um número inteiro de comprimentos de onda:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{onde } n = 1, 2, 3, \dots$$

Esta é a expressão matemática da lei de Bragg. Observe de passagem, que os valores de n estão limitados pela condição $\sin\theta \geq 1$.

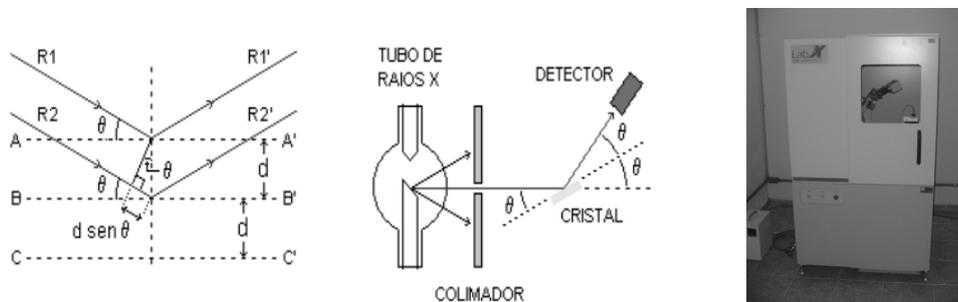


Figura 3.4.1. Esquema de difração de raios-X e a Lei de Bragg.

O equipamento utilizado para a obtenção dos difratogramas de raios-X era da marca SCHIMADZU, operando com uma velocidade angular de varredura de 2°/min, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ [$\lambda=1.5418\text{\AA}$] em 40kV e 30 A. O equipamento pertence ao Departamento de Química da UFPR.

Difração de Raios-X do PHB – Propriedades em Nanoescala, Taticidade, Cristalinidade x Pressão de Processamento

A “tentativa / promessa” de prever propriedades da célula unitária e depois extrapolar estes resultados (considerando-o um ponto material reológico) para um todo (continuum) em escala macroscópica nos fornece condições de prever certos comportamentos da fase cristalina deste termoplástico através de cálculos nano-macromecânicos, e assim otimizar certas propriedades para certas aplicações. Neste contexto nos referimos apenas a variações dos parâmetros da célula unitária sob condições diferentes de compressão (a uma determinada temperatura e tempo fixos).

Dois aspectos importantes devem ser observados, a baixas taxas de cisalhamento o comportamento do polímero é newtoniano e há tendência termodinâmica de emaranhamento das cadeias (aproximação das pontas de uma mesma cadeia a baixas taxas de cisalhamento), enquanto o comportamento de cristal líquido quando o PHB está fundido tende a orientar cadeias devido a forças intermoleculares.

Considera-se que as macromoléculas da fase cristalina deste polímero tem conformação helicoidal com duas cadeias antiparalelas na direção do eixo c , podendo ser representada por uma célula unitária ortorrômbica, com agrupamento espacial P212121 ^[59]. A estrutura helicoidal tem uma distância entre grupos C=O de 4 a 5 Å ^[47]. Procuramos entender o efeito da variação de pressão no processamento de corpos de prova, visando atingir máxima resistência mecânica e máxima tenacidade dos domínios cristalinos. Apresenta-se aqui o comportamento da célula unitária do PHB sujeita a variadas pressões no processamento por prensagem-térmica. Os parâmetros das células unitárias foram obtidos em análises de difração de raios-x. As deformações ao longo de cada parâmetro da célula unitária são avaliados de modo a otimizar a correlação “pressão de processamento – nanoestrutura – propriedades mecânicas”.

Os filmes de PHB confeccionadas eram sujeitas a pressões de 0, 2, 4, 6 e 10 toneladas (para determinar a qual pressão seriam feitos os compósitos reforçados por bagaço), em uma prensa-térmica, a 185°C (+/- 5°C), durante 7 minutos (+/-

20segundos). Erros da temperatura indicada pelo termopar da prensa e temperatura real da amostra, tornam difícil a exatidão das respostas, assim como deveriam ser levados em consideração a variação de pressão ao longo das placas (figura 3.4.2), o tempo de aplicação da carga, etc.

As amostras foram super-resfriadas em tanque de resfriamento a aproximadamente 8-10°C de modo a congelar as cadeias em sua conformação sob pressão, ou seja, diminuir a mobilidade das cadeias, não dando tempo suficiente para elas relaxarem. As amostras eram então encaminhadas a difração de raios-X. Os parâmetros a e b da célula unitária foram determinados a partir dos pontos de máxima intensidade dos picos (020) e (110), respectivamente, através da equação de Bragg, e posteriormente relacionada aos seus índices de Miller para células unitárias ortorrômbicas. A variação dos parâmetros a, b e c da célula unitária são avaliados para o material em pó virgem, após secagem, e após processamento por prensagem-térmica com condições de carregamento de 0, 2, 4, 6 e 10 toneladas. Para a realização dos cálculos, utilizou-se softwares como MATLAB, Origin, Excel, etc. para registrar gráficos / obter-se parâmetros e coeficientes / refinamento dos picos.

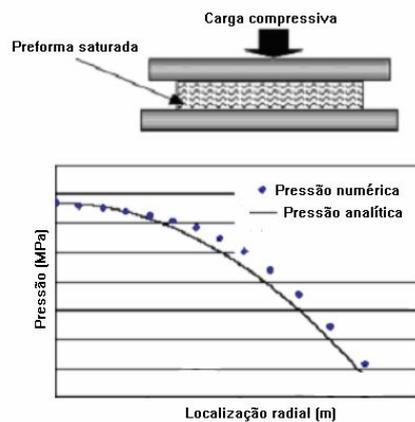


Figura 3.4.2. Figura esquemática apresentando a queda de carregamento nas periferias do molde, para manufatura dos filmes testados por difração de raios-X.

Considerando $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ na fonte $Cu - K\alpha$, na equação da difração de Bragg encontramos as distâncias d entre os planos. Os parâmetros são calculados a partir dos índices de Miller para uma célula ortorrômbica:

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Uma planilha eletrônica foi utilizada no refinamento dos picos utilizando o método dos mínimos quadrados.

3.5. Ensaio de Tração

Um teste que nos permite classificar os materiais em rígidos ou macios, frágil ou dúctil, orientados ou isotrópicos é o nosso conhecido teste de tração [5]. Como a melhor base para compreensão do “comportamento de fratura” é a forma da curva tensão x deformação, classificaremos os comportamentos em 5 tipos principais:

- Extensão Uniforme:

É definido pelo fato de a tensão não cair enquanto o corpo de prova (cp) não falha (curva típica de borrachas); Polímeros amorfos acima de T_g podem ser enquadrados aqui também. Teorias estatísticas não-gaussianas podem reproduzir matematicamente as curvas de borrachas vulcanizadas de maneira surpreendente.

- Ruptura no Empescoçamento:

O cp rompe após o empescoçamento, o cp forma um pescoço instável. Ao atingir a tensão de escoamento a tensão cai até atingir a ruptura. Geralmente há esbranquiçamento no pescoço da amostra nesse tipo de ruptura, devido ao crazing que é a formação de microvazios e entre eles, microfibrilas.

- Fratura Frágil:

Não apresenta escoamento. A fratura frágil se caracteriza pela sua aparência de superfície após a fratura, onde a área fraturada apresenta quatro regiões principais: (a) Fonte da fratura ou região primária, (b) região espelhada, devido a ser lisa, (c) região de transição entre a região lisa e rugosa, e (d) região rugosa. O mecanismo pode ser explicado de modo que a medida que a trinca principal avança, há formação de microtrincas (trincas secundárias originadas pela trinca principal que é um mecanismo de tenacificação olhando pelo lado bom), as interações entre essas trincas geram traços de fratura de modo parabólico ou hiperbólico. Cottrell ^[2] já dizia que a borracha pode falhar por fratura frágil devido a não apresentar deformação plástica antes da ruptura, e é de lá que vem a história que borrachas falham de forma frágil, é porque não apresenta deformação permanente, ou seja, ligações X não deixam as cadeias deslizarem, mas é claro que é bem diferente o comportamento de um plástico frágil (termofixo) de uma borracha (elastômero). Um plástico frágil falha com deformações menores do que 20%, geralmente menores do que 5%, então, até a tensão nominal e real não apresentam muita diferença.

- Ruptura no Empescoçamento de Segundo Tipo:

É como a ruptura no empensoçamento do primeiro tipo, ocorre com o mesmo material a diferentes temperaturas, como o PMMA a 180⁰C. Esse tipo de fratura pode ser diferenciado pelo fato que após atingir o escoamento, a amostra rompe com uma área bem mais fina. O efeito é da temperatura.

- Cold Drawing (típico de termoplásticos):

Apresenta três pontos principais, onde a tensão primeiro sobe até atingir o primeiro ponto (tensão de escoamento), depois cai até o segundo (tensão de drawing) e sobe de novo até atingir a tensão de ruptura(terceiro ponto).

Alguns materiais apresentam ambigüidade, e dificuldade de se enquadrar exatamente em um modo daqueles oferecidos pelo sistema de classificação. Mas

esse sistema de classificação é muito útil para a maioria dos materiais poliméricos [35].

Alguns parâmetros conhecidos que afetam o comportamento de ruptura de um material podem ser listados: Temperatura; Tempo (taxa de deformação); Tipo da tensão (uniaxial ou biaxial); Ligações cruzadas; Defeitos: porosidade; Aditivos insolúveis; Plastificantes e outros aditivos solúveis; Peso Molecular; Distribuição de Peso Molecular; Composição Química: estrutura (forma), polaridade da cadeia (elementos); Fatores do meio: O₂, H₂O, etc; copolimerização; misturas(blendas);

Os ensaios de tração realizados neste trabalho foram feitos no Laboratório do Departamento de Eng. Mecânica da UFPR, numa máquina EMIC DL10000, sem extensômetro, com velocidade de puxamento de 5 mm/min, sob temperatura ambiente (chovia, estava entre 15-20°C). A distância entre as garras era de 5 cm (L₀ = 50 mm). A célula de carga utilizada foi de 50 kN - Trd 26. Os corpos de prova utilizados foram manufaturados como apresentado anteriormente.

4. Resultados e Discussão

4.1. Espectroscopia na região do Infra-Vermelho (FTIR)

O espectro de infravermelho do PHB (figura 4.1.1) tem duas bandas características principais. Na região cristalina, uma banda em 1280 cm^{-1} característico do C–O, e outra em 1723 cm^{-1} característico do C=O. Os grupos C–H estão em 2929 cm^{-1} e 2975 cm^{-1} e referem-se aos estiramentos C–H. A banda de 1724 , ocorre em 1741 cm^{-1} , na região amorfa da amostra.

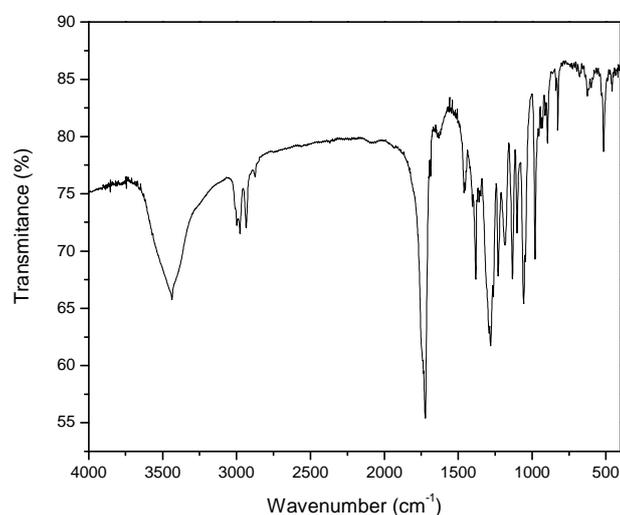


Figura 4.1.1. Espectro de FTIR do PHB puro

O espectro da fibra de cana-de-açúcar apresenta suas bandas características. A figura 4.1.2 apresenta o espectro de FTIR da fibra bruta e após o processo de explosão a vapor.

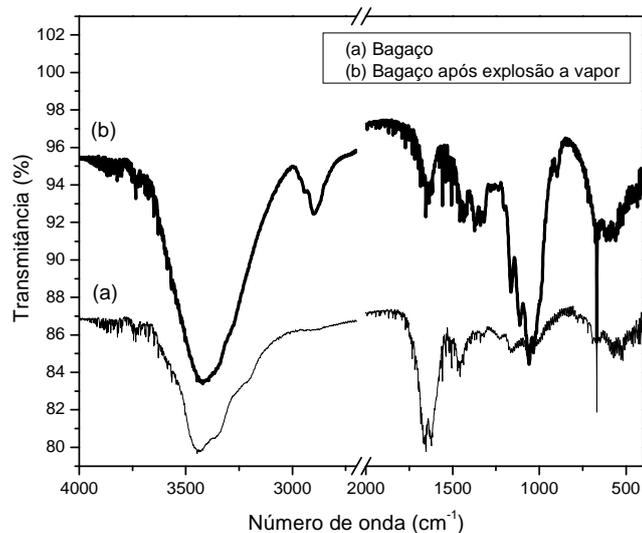


Figura 4.1.2. Espectros de FTIR do bagaço da cana-de-açúcar, matéria bruta (a) e com tratamento de explosão a vapor (b).

Em 3500 cm⁻¹ temos as bandas de grupamentos hidroxila e em 2450 cm⁻¹, vibrações do CO₂ do ar. Observa-se também o estiramento em aproximadamente 1600 cm⁻¹ do grupo C=O. Em 900 cm⁻¹ aparecem as vibrações C-O dos enlaces glicosídicos, que aparecem mais destacados após o tratamento. Os resultados indicam o aparecimento de algumas bandas após o tratamento por explosão a vapor, como em 1000 cm⁻¹ que deveria ser atribuído a hemiceluloses.

4.2. Análises Térmicas

4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Diferencial Calculada (c-DTA)

Os resultados obtidos pelos dois equipamentos para o PHB foram condizentes, as curvas termogravimétricas assim como suas derivadas apresentam o mesmo perfil. Estes resultados podem ser vistos abaixo na figura 4.2.1.

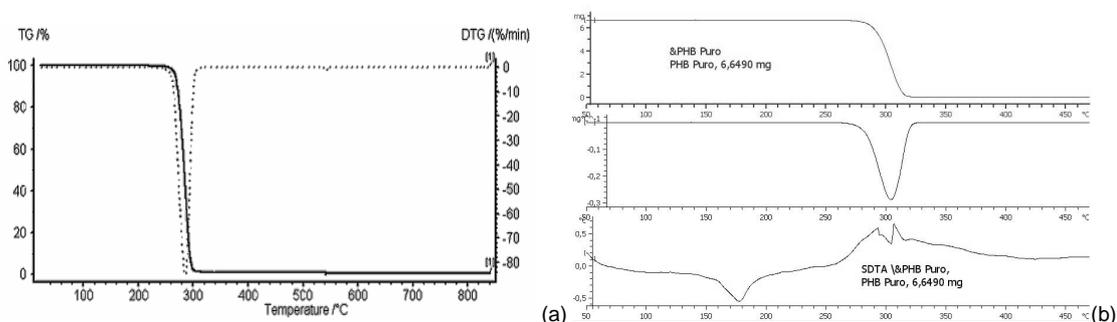


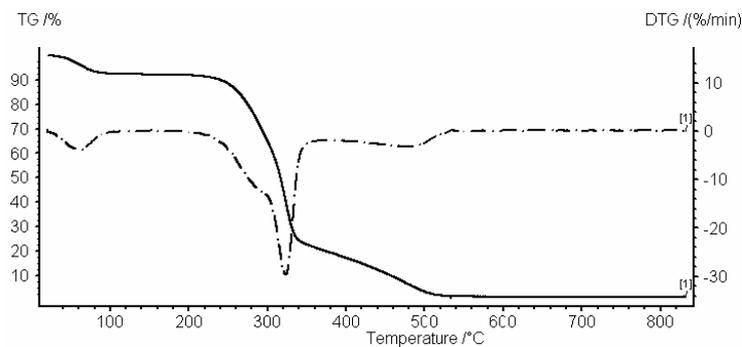
Figura 4.2.1. (a) Curva de TGA e sua derivada para o PHB puro em equipamento NETZSCH e (b) Curva de TGA para o PHB puro em equipamento METTLER, sua derivada e SDTA (sinal calculado para o DTA ou c-DTA).

Na análise termogravimétrica feita no PHB puro, temos que entre 20°C - 200°C há uma pequena perda de massa de 0,36%, provavelmente devido a umidade. Entre 200-330°C temos um grande pico na derivada da curva termogravimétrica, que nos indica que o PHB é altamente instável acima de 250°C e isto deve ser levado em conta por questões de segurança. Enfim, entre 330°C a 580°C, há 0,4% de perda de massa, sobrando 0,4% em teor de cinzas entre 600-900°C. A curva do PHB puro indica que ele tem uma decomposição única atribuída a cisões de cadeia que acontecem a uma alta taxa entre 260°C a 300°C, com poucos resíduos finais (0,8%). Detalhes podem ser vistos na tabela 4.1.

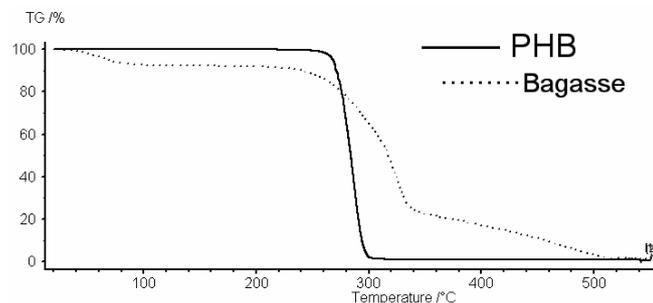
Tabela 4.1. Análise quantitativa dos resultados da TGA do PHB puro.

Faixa de T(°C)	Perda de Massa (%)	Atribuição
20-200	0,35%	Voláteis, Umidade
200-330	98,85	Grande perda de massa entre 260-300°C
330-580	0,4%	Queima de resíduos recalcitrantes-
580-900	0,4%	Cinzas

Seguindo a norma ASTM1131, temos a TG da fibra do bagaço da cana-de-açúcar onde percebemos que ela possui aproximadamente 8% de umidade a temperatura ambiente e 1% de cinzas entre 600-800°C. A amostra inicial tinha massa igual a 4,520 mg. As variações intermediárias se devem a combustíveis orgânicos, e voláteis médios. De acordo com a literatura [26], a ~300°C a perda é devido a hemiceluloses residuais, enquanto acima de 400°C é devido a decomposição da lignina. Ver figura 4.2.2.



(a)



(b)

Figura 4.2.2. (a) Curva da TG da fibra de cana-de-açúcar e sua derivada. (b) Curvas de TG do PHB e do bagaço.

4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A curva do PHB em pó apresenta dois picos endotérmicos a 163,5°C e 173,8°C, respectivamente. A análise foi feita em um equipamento DSC NETZSCH 204F1, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂/O₂ com fluxo de 25ml/min. Nota-se que a aproximadamente 140°C começa a haver a fusão dos cristalitos. A 180°C a fusão dos cristalitos está completa e como indica a análise termogravimétrica, não há degradação, porém temos uma viscosidade baixa que nos dá condição de moldar um produto. Alguns resultados podem ser observados na curva da figura 4.2.3, como a faixa dos eventos endotérmicos (em unidades de energia / massa) e a variação da capacidade calorífica específica (energia / massa * temperatura). A massa da amostra foi de 0,818 mg ensaiada em cadinho de alumina de 70 microlitros, em sistema aberto.

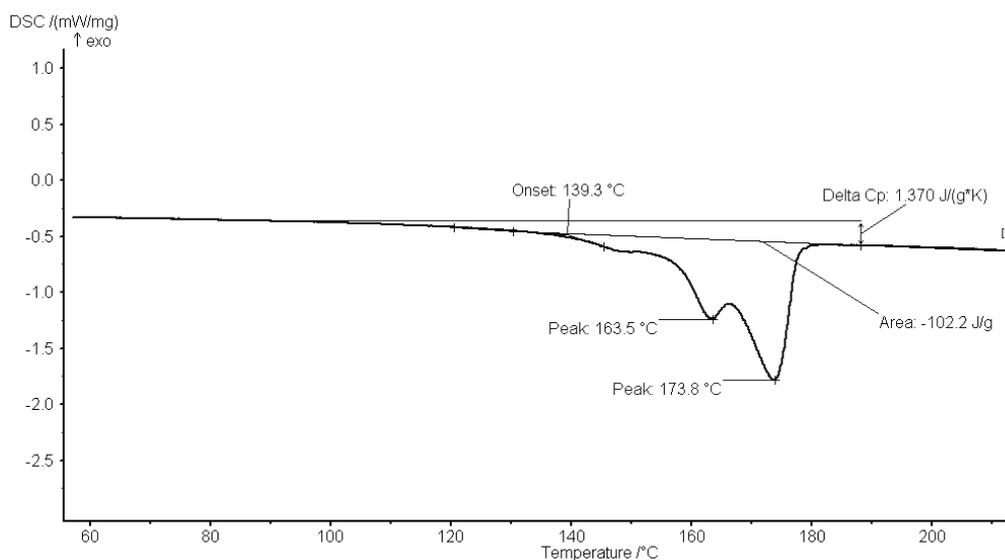


Figura 4.2.3. Curva de DSC do PHB pó.

Uma equação que envolve os resultados é $\Delta H = KA/m$, onde A é a área sob o pico, m é a massa, e K uma constante de calibração proporcional a condutividade

térmica e que também envolve geometria da amostra (área superficial da partícula, etc.). Estes parâmetros podem ser úteis na caracterização de materiais e devem ser levados em conta, por exemplo, a área específica do PHB em pó é maior do que a dos filmes prensados (temperaturas menores do início e final da T_m).

Os resultados dos filmes de PHB processados sob diferentes condições de carregamento a partir do fundido (sem solventes), nos quais seus valores obtidos serão comentados no item sobre Difração de Raios-X, e serão relacionados às propriedades em escala nanoestrutural. Ver na figura 4.2.4 as curvas de DSC dos filmes moldados sob diferentes pressões (observe a faixa de temperatura entre 140-190°C). Os resultados encontrados são apresentados na tabela

Temos que reconhecer que a célula unitária do PHB não é isotrópica, apresentando diferentes valores de condutividade térmica para cada eixo, ou seja, os gradientes de temperatura (dT/dx , dT/dy , dT/dz) para cada parâmetro(a,b,c) da célula unitária são diferentes. Observa-se então na tabela 4.2 que a cristalinidade varia proporcionalmente com a entalpia de fusão, que é a energia fornecida para uma dada massa da amostra. Isto pode ser relacionado à maior condutividade da fase cristalina e perdas de calor da fase amorfa, que dissipa o calor em forma de energia cinética, pois apresentam um número maior de graus de liberdade nos movimentos moleculares, e atingem o ponto de fusão a temperaturas mais baixas.

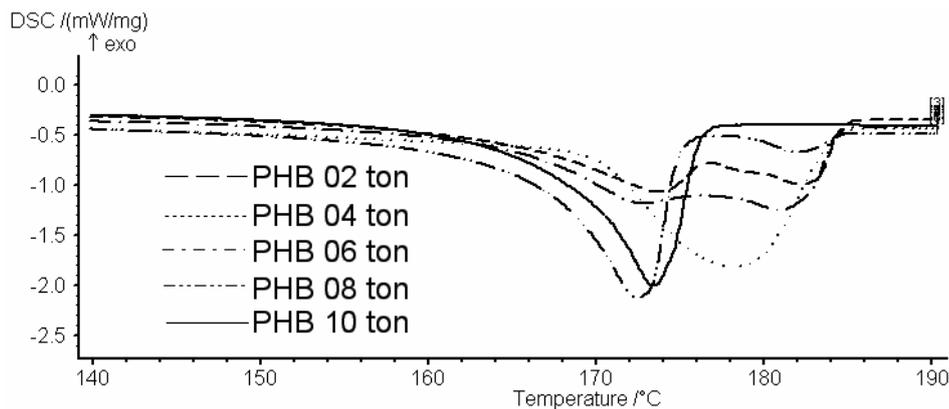


Figura 4.2.4. Curvas de DSC de filmes de PHB moldados sob diferentes pressões.

Tabela 4.2. Resultados do DSC.

Load (ton)	Início da fusão(°C)	Final da Fusão(°C)	Faixa de Fusão (T _f – T _i)	Entalpia de Fusão(J/g)	Picos de T _m (°C)			Cristalinidade ¹ (%)
PHB	138,9	177,7	38,8	103,5	149,9	163,5	173,8	53,48
2	166,3	184,7	18,4	77,59	-	173,8	182,3	36,11
4	170,3	184	13,7	103,1	-	178,3	-	47,45
6	164,7	184,4	19,7	89,75	-	172,9	181,1	46,25
8	167,7	184,6 e 174,9	16,9	85,34	-	172,5	182,2	44,29
10	169,7	176,2	16,5	68,96	-	173,5	-	36,39
Literat. ^[43]	-	-	-	-	-	174,8	-	56,5

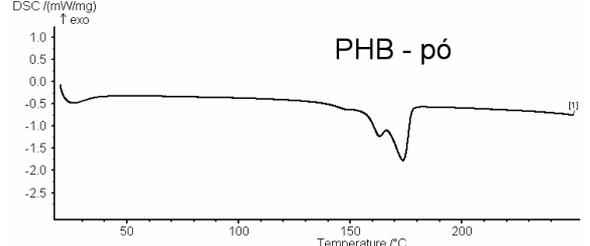
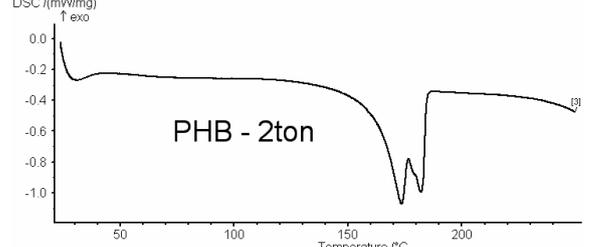
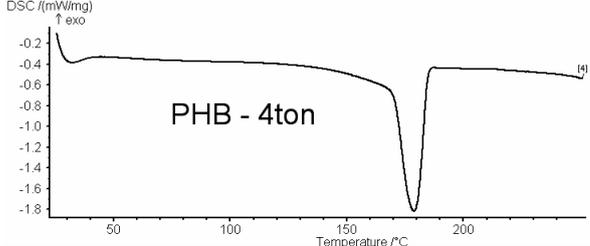
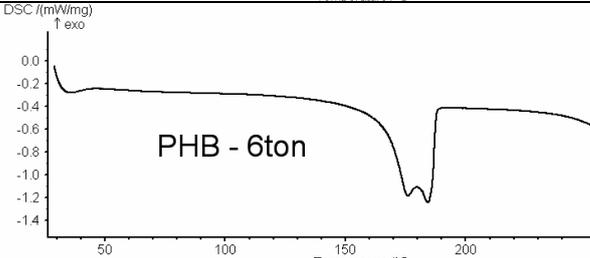
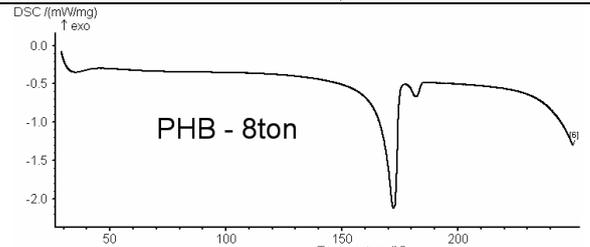
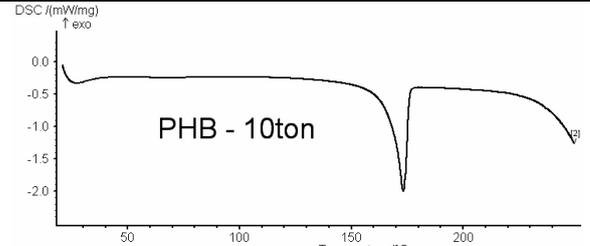
¹A cristalinidade pode ser medida através da equação $C(\%)=H/H^0$, onde $H^0 = 146\text{J/g}$ é a entalpia de fusão teórica dos cristais de PHB.

Observa-se também na tabela 4.3, que a amostra submetida a carregamento de 10 toneladas apresenta um único ponto de fusão a temperaturas mais baixas, devido a cisão de cadeias (degradação termo-mecânica) durante a moldagem, resultando em menor PM e menor T_m. O restante das curvas indicam dois picos, e necessitam de maiores entalpias de fusão para atingir fusão completa. Estes picos se sobrepõem a 4 toneladas, formando um único pico cristalino. Isto também justifica a escolha do carregamento na moldagem dos corpos de prova submetidos a tração.

Se considerarmos idealmente que a célula unitária do PHB isolada, com massa fixa, diminui seu volume quando carregada mecanicamente, então há aumento do fator de empacotamento atômico e diminuição dos graus de liberdade das moléculas, restringindo movimentos das cadeias poliméricas. Esta fase mais cristalina teoricamente vai fundir a temperaturas mais altas, e este fenômeno pode ser notado pelo deslocamento de um pico da direita para a esquerda, com o aumento do carregamento mecânico, o que significa que estes cristais estão mais compactos, porém em menor quantidade (indicado pela menor intensidade do pico endotérmico do final da fusão, a maiores carregamentos mecânicos).

Observa-se três faixas de temperaturas onde ocorrem picos endotérmicos de fusão e, um pico característico está a ~173°C. Observa-se nos resultados que a 185°C temos a fusão completa dos cristais de todas as amostras, e o começo da fusão ocorre a ~ 139°C no PHB puro, sendo que todas as outras amostras começam a fundir acima de 164°C.

Tabela 4.3. Curvas de DSC.

Nome da amostra	Curva de DSC
<p style="text-align: center;">PHB Pó</p>	 <p style="text-align: center;">PHB - pó</p>
<p style="text-align: center;">PHB 2ton</p>	 <p style="text-align: center;">PHB - 2ton</p>
<p style="text-align: center;">PHB 4ton</p>	 <p style="text-align: center;">PHB - 4ton</p>
<p style="text-align: center;">PHB 6ton</p>	 <p style="text-align: center;">PHB - 6ton</p>
<p style="text-align: center;">PHB 8ton</p>	 <p style="text-align: center;">PHB - 8ton</p>
<p style="text-align: center;">PHB 10ton</p>	 <p style="text-align: center;">PHB - 10ton</p>

A entalpia de fusão depende da área sob a curva e pode ser relacionada a mais de um pico, exceto para amostras que apresentam um único pico. A amostra de 4 toneladas apresenta resultados um pouco diferente, com estreita faixa de fusão e superposição de picos. A amostra de PHB puro apresenta três picos endotérmicos, e todas as outras amostras apresentam dois picos, superpostos ou não, com exceção da amostra moldada a 10 ton.

4.2.3. Análise Termo-Dinâmico Mecânica (DMTA)

Determina-se a T_g da fibra por $\tan \delta$ (26,2°C), por E'' (26,2°C) e pela variação de coeficiente de dilatação térmica (dL ou delta L), segundo normas ASTMs diferentes. Percebe-se na figura 4.2.5, a influência da água atuando como plastificante da estrutura da celulose, indicado na curva na queda do módulo de armazenamento (E') com uma queda abrupta que inicia em 33,5°C e 55°C.

Percebe-se também outro grande pico da tangente de perda a -96,6°C, devido a relaxações secundárias. Este pico de relaxação a baixas temperaturas provavelmente se deve aos grupos ramificados das cadeias de hemiceluloses, lignina amorfa ou a fase amorfa da celulose.

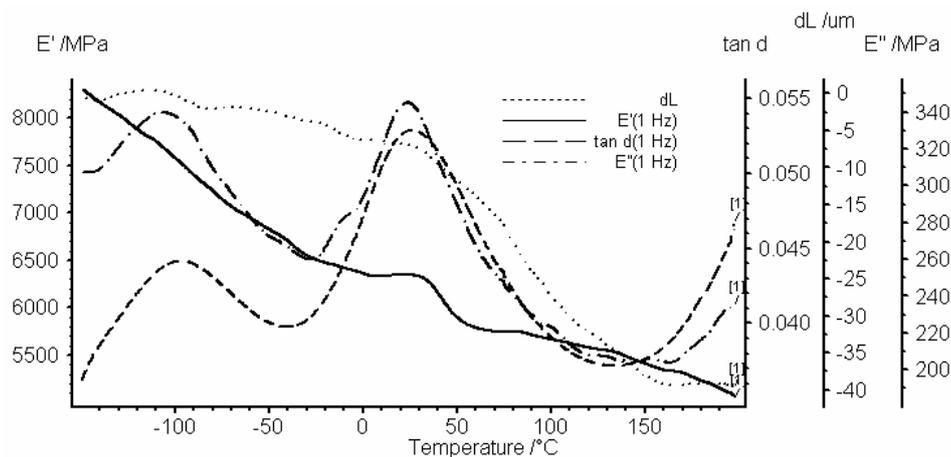


Figura 4.2.5. DMA da fibra do bagaço. Condições: tração, 1Hz, 3°C/min, N_2 a 50ml/min.

A área sob este pico pode ser relacionado a tenacidade a fratura do material da fibra [11,13]. Outro pico a temperatura ambiente devido ao escoamento da amostra e pode ser atribuído a umidade.

A análise termodinâmico-mecânica do PHB puro (figura 4.2.6) apresenta um pico em tan delta, a 25.7°C, resultado condizente com a T_g do PHB obtida por DMTA em modo de tração segundo a literatura [28], que aponta $T_g = 22^\circ\text{C}$ (5Hz, $dT/dt=2^\circ\text{C}/\text{min}$). Na curva de delta L, há um onset a -3°C , resultado condizente com o valor encontrado para T_g do PHB por DSC na literatura, o qual é 3°C [28].

Percebe-se nas curvas de DMA do PHB em flexão (figura 4.2.6), que em baixas temperaturas (próximas a -150°C), há altos valores em E' devido ao alto PM, linearidade e isotaticidade do PHB, que resulta em um empacotamento atômico considerável da estrutura amorfa e, conseqüentemente, baixíssimo fator de perdas. Este baixíssimo fator de perdas indica que o modelo que rege o comportamento do material é mais sólido hookeano (mola) do que fluido newtoniano (amortecedor), respondendo instantaneamente à força dinâmica imposta, sem gastar energia dentro do sistema, devido aos poucos graus de liberdade que as moléculas possuem nesta temperatura, o qual é consequência do baixo volume livre, que restringe movimentos internos da estrutura.

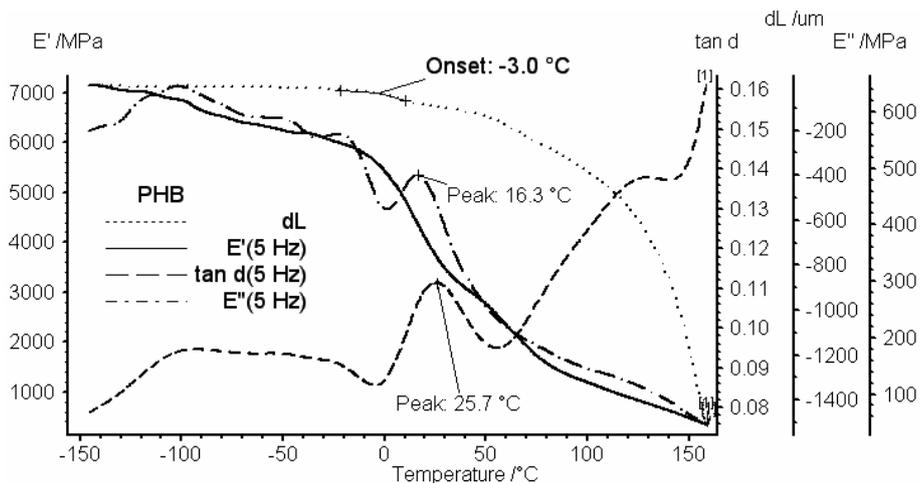


Figura 4.2.6. DMA do PHB puro. Condições: flexão, 5Hz, $3^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 a 50ml/min

De acordo com o modelo ideal, o material esquenta e expande, o volume livre aumenta, a estrutura ganha graus de liberdade. Seguindo a curva de $\tan \delta$ do PHB puro, veremos que, ao atingir T_γ , ocorre relaxação atribuída a umidade e ligações de pontes de hidrogênio do PHB. Continuando o aquecimento atingimos T_β , onde grupos “leves” ganham mobilidade [37], esta relaxação pode ser melhor observada na curva de E'' . Atingindo T_α (transição vítrea ou T_g), as cadeias da fase amorfa ganham mobilidade e, ocorre então um deslizamento de cristais ao atingir $T_\alpha \sim 95^\circ\text{C}$ (valor encontrado pelo pico da primeira derivada de $\tan \delta$ e também observado na curva de δL em $\sim 70^\circ\text{C}$), devido a relaxações da parte amorfa da fase cristalina. Enfim, chegamos a $T_m > 160^\circ\text{C}$ onde o material flui, escoar.

Foram ensaiadas duas amostras dos compósitos de PHB com bagaço, sendo uma com fibras descontínuas aleatórias, e outra com partículas tratadas por explosão a vapor. Ver figuras 4.2.7.

O componente viscoelástico E' pode ser relacionado à resistência a ruptura em testes de tração, mas levando em conta a estrutura do material. Na figura 4.2.7, percebe-se que os compósitos reforçados por celulose (pelo bagaço tratado por explosão a vapor) apresentam maior módulo de armazenamento a baixas temperaturas, devido ao alto módulo da celulose amorfa a baixas T , porém o compósito escoar a $\sim 50^\circ\text{C}$. Isto pode ser atribuído a umidade e outras moléculas de baixo PM presentes na fibra tratada, que atuam como plastificante na interface entre moléculas de celulose e de PHB, ou seja, verifica-se uma incompatibilidade entre fibra e matriz para aplicações onde exige-se alta resistência mecânica (sem creep) a temperatura ambiente. Esta dissipação de energia na forma de deformação plástica evita que o material responda a tensão dinâmica instantaneamente, atrasando a fase e aumentando o módulo de tangente de perda. Com estes resultados podemos afirmar que o tratamento da fibra por explosão a vapor é eficiente e o bagaço tratado aumenta o módulo do compósito, mas ainda necessita de investigações futuras para otimizar suas propriedades como reforço. Em futuros trabalhos, um simples parâmetro obtido neste trabalho pode ser importante: o diâmetro médio das fibras explodidas, retirado das imagens de MEV, é de $\sim 11 \mu\text{m}$.

O compósito reforçado por fibras descontínuas aleatórias apresenta resultados com propriedades intermediárias àquelas do PHB e do bagaço, o que era de se esperar. A curva de tangente de perda deste compósito apresenta valores próximos aos valores da fibra em temperaturas próximas a 50°C, o que indica transferência de carregamento da matriz para a fibra, ou seja, indica que a fibra está reforçando o compósito (evitando creep-escoamento da matriz). Isto também pode ser observado como uma queda abrupta da curva de E'' . O compósito reforçado por fibras não tratadas apresenta maior área sob a curva de tan delta na transição T_β . Simulações computacionais podem ser vistas na figura em anexo(e), as quais servem para nos mostrar o campo de tensões que atua nas fibras, e como a fibra se comporta dentro do compósito. A tabela 4.4 resume alguns resultados obtidos por DMA.

Tabela 4.4. Resultado do DMA do PHB, do bagaço e compósitos.

	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	T_{α_c} (°C)	$T_{\alpha'}$ (°C)
<i>Bagaço</i>	-	-	26,2	>170	-
<i>PHB Puro</i>	-93	-20	25,7	130	>170
<i>PHB-Bagaço (15%wt)</i>	-97	-	20,1	-	-
<i>PHB-Bagaço SE (5%wt)</i>	-97	-	20,6	-	-
<i>Literatura [26]</i>	-	-	22,3	-	-

Os resultados obtidos geralmente se aproximam da lei das misturas, como por exemplo na curva de tan delta (figura 2.4.7.c), onde “ $\tan \delta_c = V_m \tan \delta_m + V_f \tan \delta_f$ ”, se $\tan \delta_f = 0.04$ e $\tan \delta_m = 0.09$, então $\tan \delta_c = 0.07$, para o compósito reforçado com 15 %wt ($V_f = 0,4$ %vol) de fibras aleatórias, considerando a densidade igual a 0,34 g/cm³.

Vale comentar que efeitos do processamento por prensagem-térmica podem ser relacionados a transição beta do PHB, onde aparecem efeitos do tempo de resfriamento e de tensões internas da estrutura.

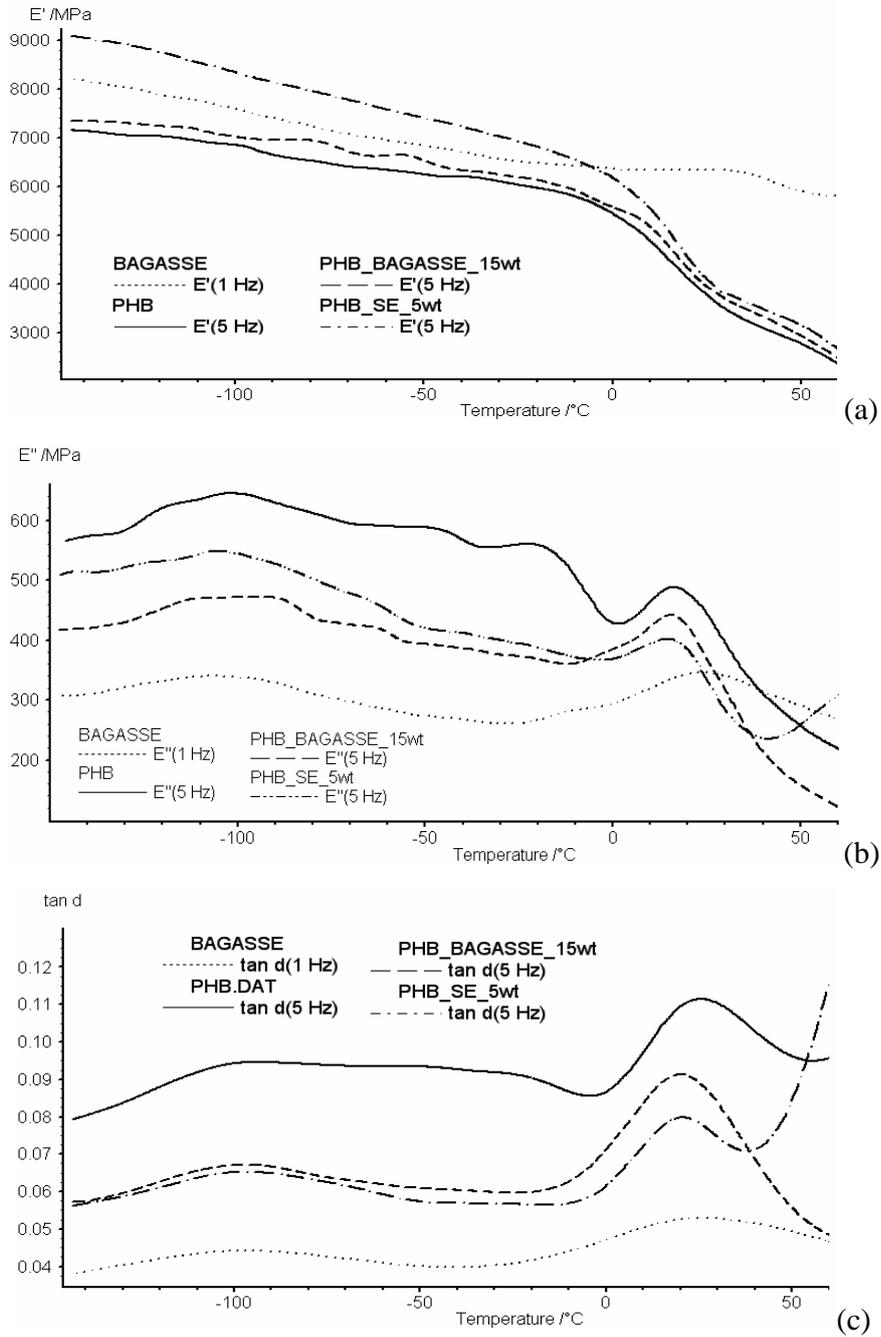


Figura 4.2.7. Curvas de (a) E' , (b) E'' , (c) $\tan \delta$, para o PHB, bagaço e duas amostras de seus compósitos.

4.3. Morfologia

4.3.1. Microscopia Óptica (MO)

Os esferulitos crescem a partir do estado fundido devido a flutuações de densidade que ao atingir certa orientação de cadeias (regiões ordenadas) vencem o pico de uma barreira de energia (onde atingem um raio crítico) e ganham espontaneidade termodinâmica para se desenvolverem ^[35].

Imagens do microscópio óptico com luz polarizada do LAMIR-UFPR, nos mostra a aparência dos esferulitos do PHB:

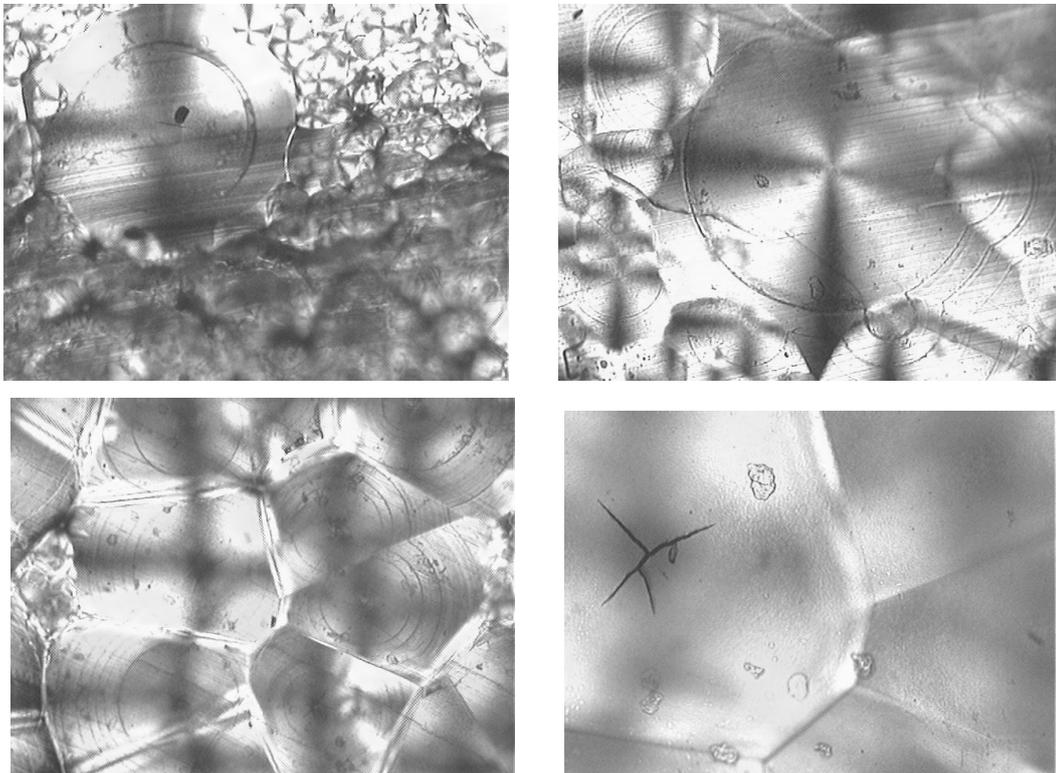


Figura 4.3.1. Microscopias ópticas de esferulitos formados em PHB através de resfriamento lento.

As propriedades mecânicas estão relacionadas aos tamanhos dos esferulitos, considerando o fato de que a cristalinidade torna os polímeros mais duros e quebradiços e esta fragilidade confere aos polímeros com grandes esferulitos produzidos por resfriamento lento uma menor resistência ao impacto, ou seja uma maior tenacidade para uma maior cristalinidade. Um maior tamanho de esferulito

também confere maior fluência abaixo de T_g , levando em conta que a parte amorfa que forma o “contorno de esferulitos” é mais frágil e necessita de maior tensão para ocorrer deslocamentos.

As trincas podem ocorrer de modo interesferulíticas entre os contornos de grão ou de modo intraesferulíticas atravessando os esferulitos. Levando-se em conta que os esferulitos do PHB crescem em anéis, a fratura também pode se propagar radialmente, entre anéis concêntricos.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Esta técnica foi empregada para analisar superfícies de fratura do PHB, fibra do bagaço, e dos compósitos fraturados no ensaio de tração. O equipamento utilizado era da marca Phillips, do Departamento de Materiais do LACTEC – UFPR. As imagens obtidas encontram-se em anexo (f). Estes resultados ajudam a descrever em detalhes o mecanismo de fratura ocorridos nos ensaios de tração.

As morfologias de fratura (vide anexo f) variam de acordo com as características de fratura da matriz e reforço. O PHB falha de modo frágil sob tração, e apresenta frações da área de superfície de fratura semelhantes a fratura por clivagem, o que indica cisão de cadeias na fratura. As fibras do bagaço apresentam alto volume de vazios e portanto alta deformação radial em tração (alto coeficiente de Poisson), ou seja, quando alinhadas na direção da força elas encolhem e descolam da matriz, com posterior arrancamento da fibra (pull-out). Observa-se também que ocorre fratura longitudinal nas fibras não tratadas.

A aparência da superfície da fibra após o ensaio de tração, não apresentou vestígios de matriz, então podemos dizer que a energia gasta com descolamento foi baixa.

As fibras tratadas por explosão a vapor, apresentaram um diâmetro médio de 11 μm , após a fratura do compósito.

4.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através de AFM, obtemos as topografias das superfícies do PHB formadas em diferentes substratos e com diferentes maneiras de cristalização: Cristalizado por solvente -clorofórmio- em vidro de relógio – figura 4.3.2; Super-resfriamento a partir do fundido em substrato de alumínio – figura 4.3.3; Cristalizado por resfriamento lento a partir do fundido em substrato de aço – figura 4.3.4.

O microscópio utilizado era da marca Shimadzu, do departamento de Física da UFPR, este foi utilizado em modo dinâmico (forças de van Der Waals). As figuras abaixo apresentam os resultados obtidos por AFM:

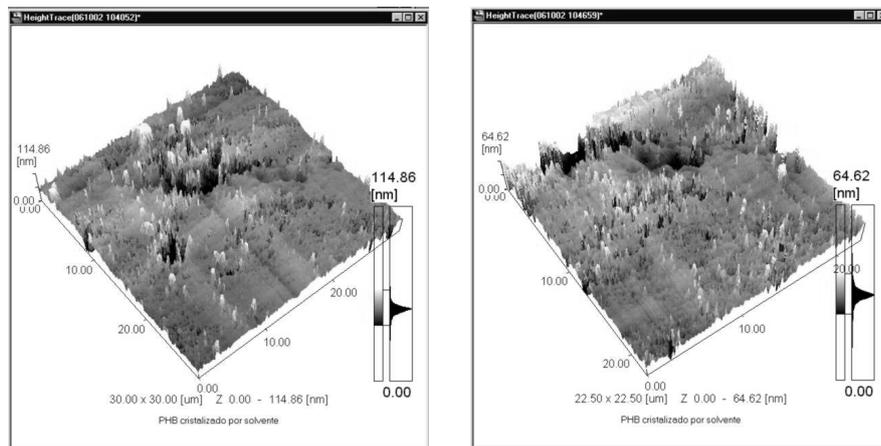


Figura 4.3.2. Topografia obtida por AFM do PHB cristalizado a partir do solvente em substrato de vidro.

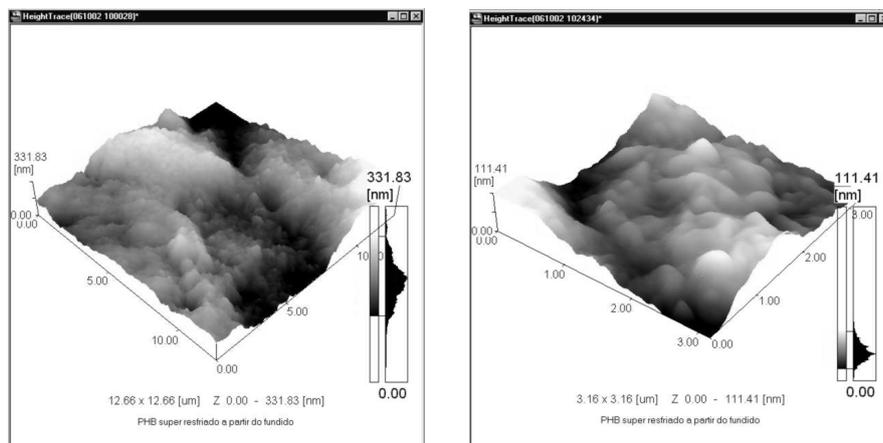


Figura 4.3.3. Topografia obtida por AFM do PHB cristalizado por superresfriamento a partir do fundido em substrato de alumínio.

Uma ampliação nos mostra detalhes da periferia de um esferulito da amostra cristalizada no substrato de aço, onde podemos notar que as fibrilas de PHB se alinham em posição perpendicular ao crescimento radial dos esferulitos.

O PHB cristalizado a partir do solvente tem uma superfície mais regular do que os cristalizados a partir do fundido, porém apresenta vazios que podem ter se formado devido a contrações térmicas, evaporação do solvente, ou até mesmo pela ação de microorganismos na biodegradação das amostras.

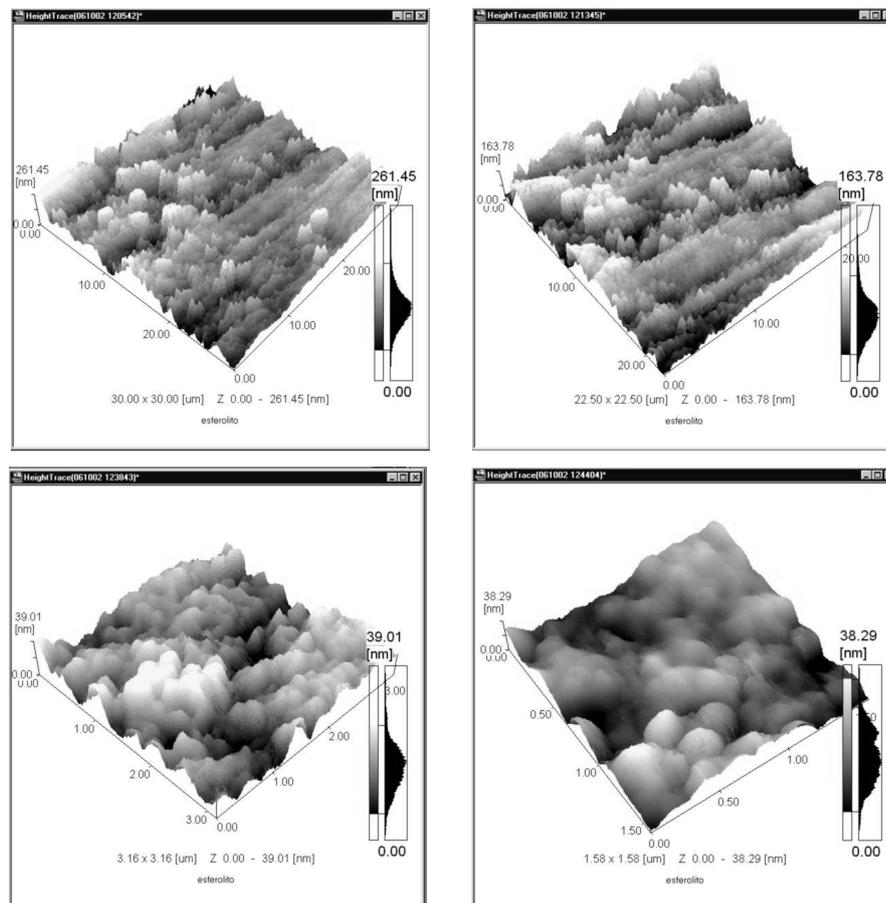


Figura 4.3.4. Topografia obtida por AFM do PHB cristalizado por resfriamento lento a partir do fundido em substrato de aço.

4.3.4. Difração de Raios-X

Na Figura 4.3.5, observa-se o (a) difratograma do PHB em pó, e (b) seus respectivos planos cristalográficos:

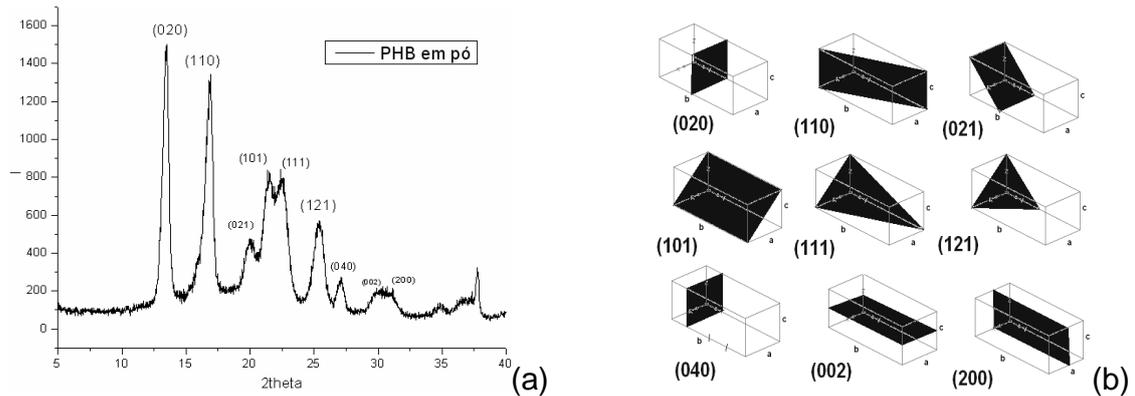


Figura 4.3.5. Difratograma do PHB em pó, e seus respectivos planos.

Observa-se o aparecimento de um único pico de difração, entre 20-25 (no eixo 2θ) ao invés de dois picos, com uma intensidade muito menor, para amostras processadas com altas pressões (figura 4.3.6). Isto pode ser devido ao decaimento na cristalinidade a longo alcance a pressões muito elevadas, ou até mesmo devido a uma mudança alotrópica da célula unitária do PHB, a altas pressões.

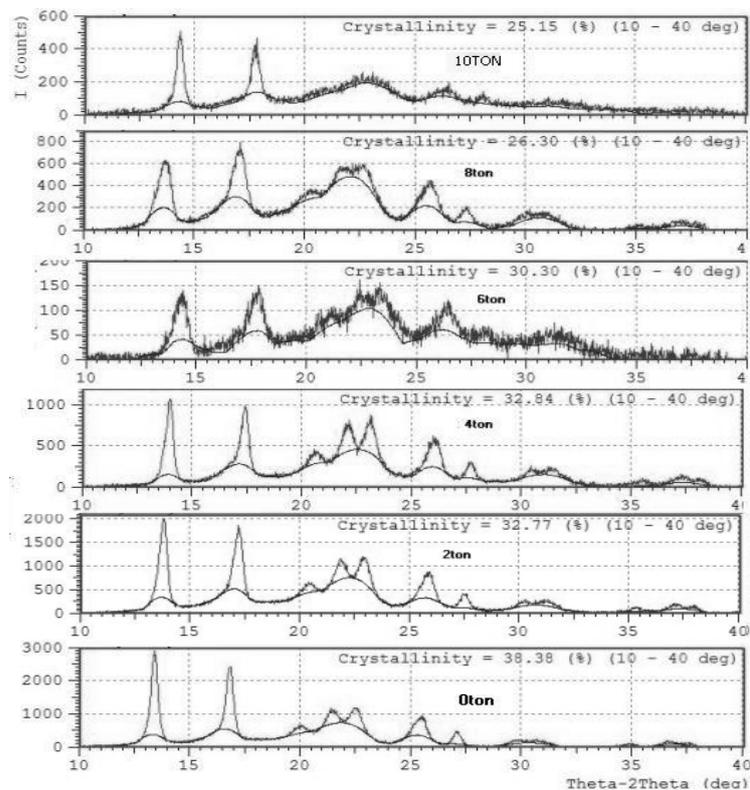


Figura 4.3.6. Difratogramas para o PHB mantido a 180°C, por sete minutos, com pressões de 0,2,4,6, 8 e 10 toneladas, e posterior resfriamento.

Os parâmetros calculados encontrados após o refinamento dos picos são dados na tabela 4.5:

Tabela 4.5. Parâmetros da célula unitária.

	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	$V_0(10^{-28})$	SD
PHB pó	5,752	13,18	5,954	451,3808	0,0005
0ton	5,802	13,139	5,986	456,3276	0,0007
2ton	5,688	12,95	5,878	432,9711	0,0008
4ton	5,691	12,83	5,841	426,4837	0,0013
6ton	5,665	12,528	5,802	411,7744	0,0021
8ton	5,775	13,005	5,904	443,4133	0,0009
10ton	5,603	12,608	5,847	413,0474	0,0016
Literatura ^[59]	5,76	13,20	5,96	-	-

O parâmetro “c” representa a distância entre duas ligações C=O da mesma macromolécula, o qual diminui linearmente até 6 toneladas apresentando um aumento da curva e posterior queda devido a compressão da dupla hélice antiparalela, esta compressão chega a tal ponto em que a rede cristalina é quebrada, a cristalinidade cai e a cadeia volta a um estado mais estirado novamente, mas a região cristalina do polímero é quebrada a longo alcance, devido ao estiramento da dupla hélice. Os resultados da difração também provam que o PHB é isotático, pois um PHB sindiotático apresenta um parâmetro de rede diferente na direção c. O PHB sindiotático tem centros quirais R e S, enquanto o PHB isotático apresenta apenas centro quiral R, como vemos na figura 4.3.7.

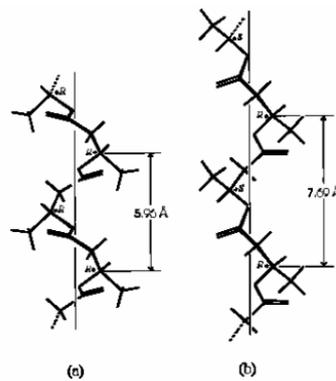


Figura 4.3.7. Figura do PHB isotático e sindiotático

As curvas da figura 4.3.8, para os parâmetros a e b apresentam o mesmo perfil, sendo que a célula unitária retrai-se na proporção de $\frac{1}{4}$ ($\sim 1a : 4b$), o que significa que para maiores pressões as cadeias se empacotam somente na direção do eixo da hélice (eixo z), ou seja, esta é a variação da distância entre duas C=O do PHB. Observa-se que entre 4 e 6 toneladas a redução das distâncias entre C=O é desprezível e, nesta faixa de carregamento, o processamento afetará somente a distância entre as duplas hélices (direções a e b), o que provavelmente nos indicará maiores propriedades mecânicas num ensaio de tração, e um maior comportamento de fluência. Enquanto acima de 6 toneladas o empacotamento tornará o cristal muito mais denso, o qual tem menor tenacidade.

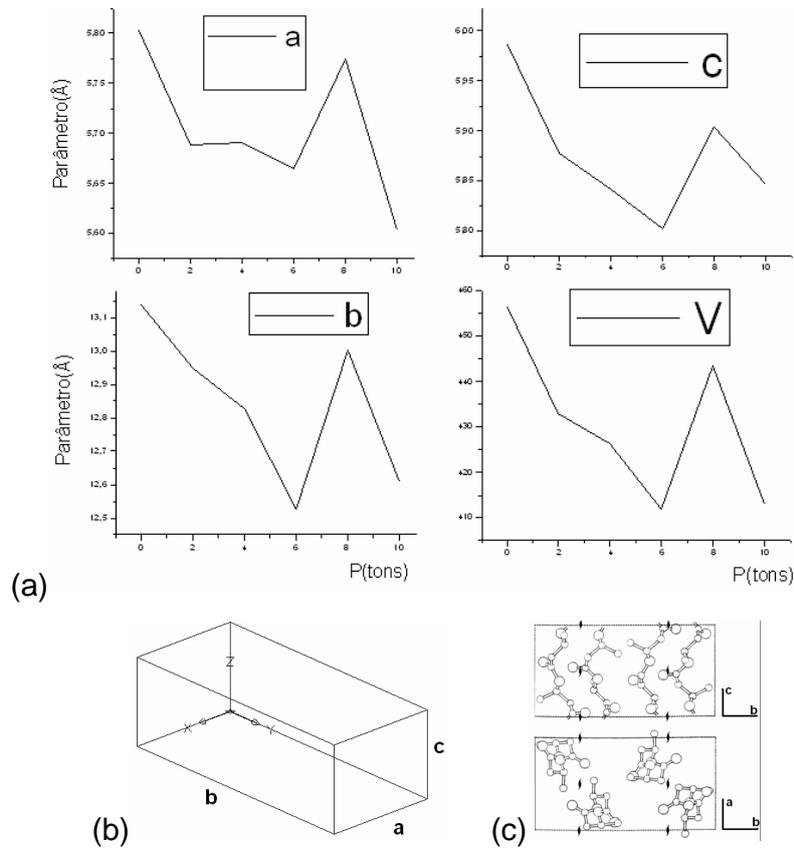


Figura 4.3.8. (a) Curvas dos Parâmetros da cela unitária do PHB X Carregamento na moldagem (ton). (b) Esboço tridimensional da célula unitária do PHB-0ton. (c) Esboço do posicionamento das cadeias helicoidais dentro da célula unitária do PHB.

O parâmetro “c” foi praticamente linear para pressões entre 0 e 6 toneladas. A escolha da pressão de processamento para a manufatura das amostras dos compósitos foi de 5 ton, no mesmo molde, visando obter o ponto ótimo para atingir máxima resistência mecânica dos compósitos, evitando atingir 6 toneladas. A escolha foi baseada no empacotamento apresentado pelo polímero em sua célula unitária entre 4 e 6 ton, predizendo empiricamente o comportamento em macroescala.

Um gráfico de cristalinidade do DSC e da difração de raios-X (calculado entre 15 e 25 (2θ)) foi registrado para efeitos comparativos. Ver figura 4.3.9.

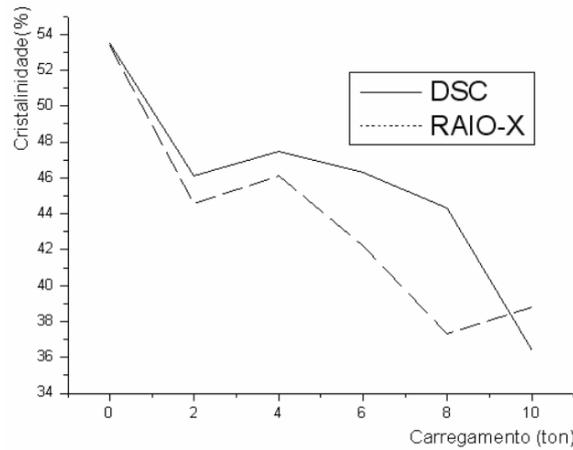


Figura 4.3.9. Cristalinidade do PHB processado sob diferentes pressões.

Os valores são distintos para técnicas diferentes devido ao algoritmo matemático empregado pelos softwares dos equipamentos. As curvas apresentam um perfil semelhante.

4.3.5. Difração de Raios-X da Fibra e dos Compósitos

A técnica aplicada para a obtenção da cristalinidade dos compósitos foi a difração de raios-X. Temos na figura 4.3.10, os difratogramas do bagaço e da matriz, assim como os difratogramas dos compósitos são mostrados na figura 4.3.11. Estes compósitos foram preparados a 5 ton, o objetivo foi verificar a influência da fração em peso da fibra na cristalinidade do PHB.

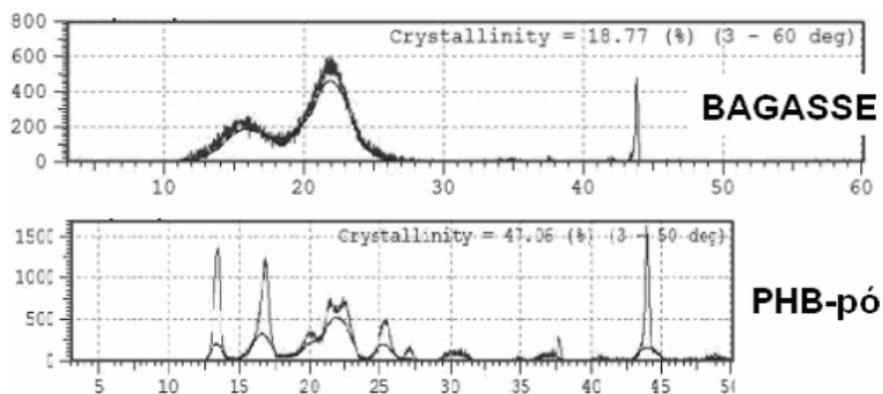


Figura 4.3.10. Difratogramas da matriz e da fibra do bagaço da cana-de-açúcar.

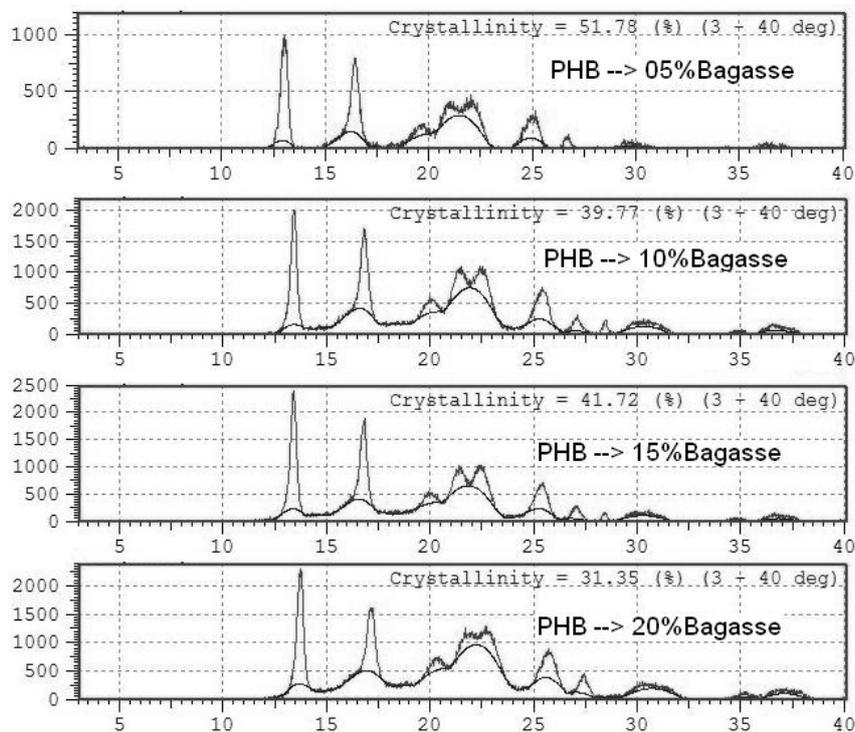


Figura 4.3.11. Difratogramas dos compósitos de PHB – Bagaço de Cana-de-Açúcar.

Vemos uma queda da cristalinidade do compósito com o aumento do volume de fibras. Isto pode ser percebido claramente observando a posição dos picos entre 20-25° (2θ). Os resultados de cristalinidade dos compósitos estão tabelados (tabela 4.6).

Os difratogramas de raios-X dos compósitos feitos com PHB + bagaço da cana-de-açúcar explodida a vapor, são mostrados na figura 4.3.12. O valor da cristalinidade do compósito com 15% em peso de bagaço explodido a vapor apresenta uma cristalinidade menor do que o compósito com 15% em peso de fibras brutas. O valor do compósito reforçado por bagaço bruto, era de 41 e caiu para 35. A cristalinidade obtida por raios-X, do pó explodido a vapor caiu para 16,86%, enquanto a fibra apresenta 18,77%. Isto se deve a remoção da lignina pelo tratamento de explosão a vapor.

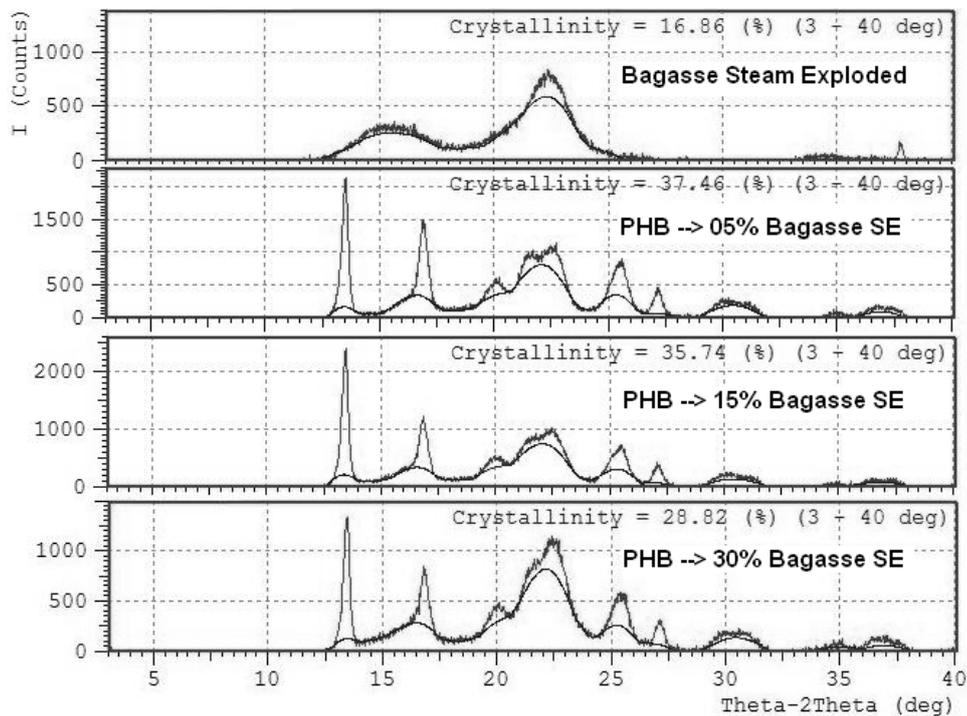


Figura 4.3.12. Difratomogramas dos compósitos de PHB – Bagaço de Cana-de-Açúcar Tratados por Explosão a Vapor, na forma de pó.

4.4. Ensaio de Tração

Percebe-se no ensaio que todas as amostras fraturadas apresentaram comportamento frágil. Em conjunto com os resultados por SEM, temos condições de avaliar o PHB, fibras e compósitos.

De acordo com os modelos introduzidos na metodologia (mecânica dos compósitos e mecânica da fratura), podemos classificar o tipo de fratura e detalhar os seus mecanismos, assim como localizar pontos críticos determinar os parâmetros mais importantes para o desenvolvimento de novos compósitos com altas propriedades mecânicas. Os resultados obtidos nos testes de tração foram coerentes. A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos no ensaio.

Vale justificar aqui que os resultados de resiliência obtidos na tabela 4.6 são ideais, considerando-se que o PHB é idealmente frágil e que não apresenta variação

de módulo até sua ruptura, assim a integral da área sob a curva seria igual a área de um triângulo.

Cálculos de módulo de elasticidade (E) e área sob a curva, foram determinados através de softwares aplicativos.

Tabela 4.6. Ensaios de tração feitos em PHB e seus compósitos.

	Teor de fibra (% em peso)							
	PHB	5%	10%	15%	20%	5% FEV*	30% FEV*	PHB Literatura [68]
Modulo de Young E (GPa)	1,5	2,07	2,18	2,07	2,12	1,9	1,9	1,2 a 4
Tensile Strength σ_s (MPa)	30	24,6	19,2	26	23,6	13,1	22,4	30 a 41
Ruptura σ_r (MPa)	28,5	23,1	5,5	26	23,4	12,85	21,5	-
Área sob a curva $\sigma \times \epsilon$	1,86	0,58	0,18	0,65	0,39	0,15	0,34	-
Elongação na Ruptura ϵ_r (%)	8	3	1,7	3,4	2,4	1,6	2,4	2 a 5
Densidade ² (kgm ⁻³)	1220	1176	1132	1089	1045	-	-	1220
Cristalinidade (DSC)(%)	53,5	-	-	-	-	-	-	55
Cristalinidade (raios-X)(%)	41	52	40	42	31	37	29	-
Resiliência ³	450	303	184	338	278	172	251	-

*FEV – Fibra Explodida a Vapor (cristalinidade por raios-X = 17%.

¹Módulo de Resiliência pode ser aproximadamente calculado por $(\sigma_y)^2 / 2$, considerando-se o PHB frágil.

²Densidade obtida considerando as densidades da fibra bruta e da matriz como 344kgm⁻³, 1220kgm⁻³, respectivamente, utilizando a Regra das Misturas.

Esperávamos que as tensões máximas aumentassem significativamente nesses compósitos reforçados por fibras aleatórias, enquanto o módulo seria afetado moderadamente. Portanto a tensão máxima flutua entre valores mais baixos do que o valor da matriz.

Os ensaios realizados não seguiram uma norma específica, a geometria retangular do corpo de prova da amostra foi susceptível a defeitos de superfície e tensões localizadas fora da zona desejada. Os resultados não foram 100% reproduzíveis, porém o perfil das curvas apresenta certas características em comum, previsíveis pela mecânica dos compósitos. A figura 4.4.1 apresenta as curva de tensão x deformação do (a) PHB e (b) compósitos com fibras do bagaço sem tratamento.

Observa-se nas curvas o efeito da fibra se descolando da matriz, ou seja, o início da fratura do compósito. A fibra não tratada, quando submetida a

carregamento dentro do compósito, se comporta de modo a reduzir sua área de seção transversal, que ocasiona o descolamento na interface e posterior arrancamento da fibra (pull-out), observado em microscopia eletrônica (vide anexo f).

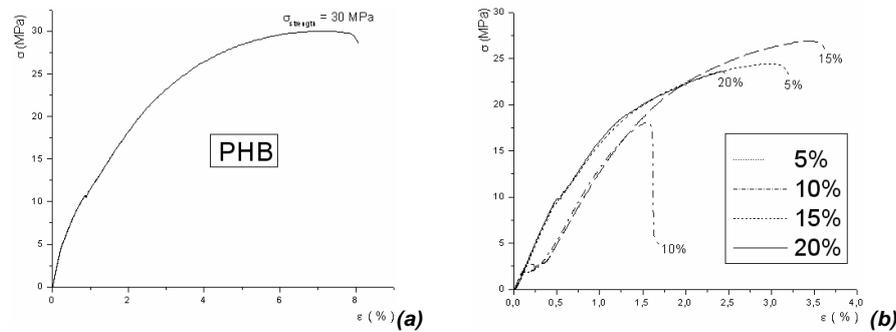


Figura 4.4.1. Curvas do ensaio de tração para (a) PHB e (b) Compósitos reforçados por fibras brutas do bagaço nas proporções de 5, 10, 15 e 20% em peso.

O compósitos reforçados com o pó resultante da explosão a vapor, em fração de 5% e 30% em peso, foram ensaiados e os resultados podem ser visualizados na figura 4.4.2. Observa-se que a tensão máxima sobe significativamente enquanto o módulo se mantém quase o mesmo.

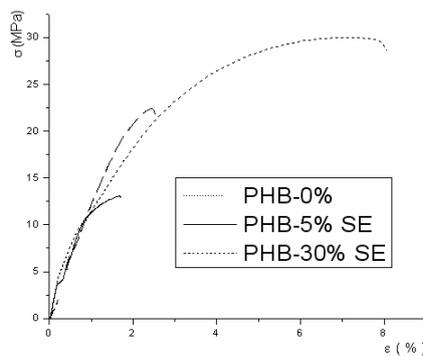


Figura 4.4.2. Curvas do ensaio de tração para o compósito de PHB – Pó obtido da fibra explodida a vapor (SE), nas proporções de 5 e 30% em peso.

Para efeitos comparativos observa-se no gráfico registrado na figura 4.4.3, que a fibra explodida a vapor em forma de pó aumenta o módulo de Young do compósito (1,9 GPa) em relação ao PHB puro (1,4 GPa), enquanto o bagaço bruto

em forma de fibras aleatórias eleva o módulo a um valor ainda mais alto (2,1 GPa). Este efeito superior das fibras não tratadas se deve ao pull-out e ao descolamento da fibra, os quais dissipam energia, tenacificando o compósito. A elongação na ruptura é menor para o compósito reforçado com pó tratado por explosão a vapor.

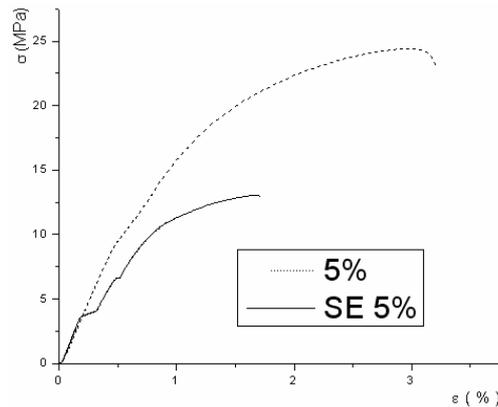


Figura 4.4.3. Curvas tensão – deformação comparativa entre os compósitos de PHB com 5% em peso de fibras brutas aleatórias e compósito de PHB com 5% do pó resultante da Explosão a Vapor.

Nunca é demais reforçar que, através de microscopia eletrônica (SEM) obtivemos o diâmetro médio das fibras explodidas a vapor, que é de aproximadamente 11 μm , ou seja, uma microfibras.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A indústria de biopolímeros / bioplásticos está em desenvolvimento. Estatísticas afirmam ascensão na escala produtiva, que tendem a substituição de polímeros derivados do petróleo, porém os biopolímeros apresentam um alto custo. O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo descartado sem valor comercial, porém com valores tecnológicos, pois os resultados obtidos nos mostram que o compósito fica mais leve e resistente. Registrando-se as curvas de ensaios de tração de uma matriz qualquer e uma fibra qualquer, podemos obter o ponto σ'_m , e então $V_{\text{mínimo}}$ e, neste trabalho apresenta-se as equações necessárias para otimizar a relação custo por produto / porcentagem de fibras.

Vários estudos foram feitos para o PHB. As análises térmicas nos apresentam resultados importantes para a caracterização dos materiais, sendo que estes resultados foram apresentados na forma de tabelas. Os pontos de fusão do PHB foram definidos por DSC após diferentes histórias de processamento com pressão variável, cristalinidades foram definidas e comparadas aos valores encontrados por difração de raios-X. As entalpias de fusão foram determinadas. A técnica da análise por DMA é uma poderosa técnica para o estudo de materiais compósitos e observação de efeitos sinérgicos, esta técnica indicou que o tratamento da fibra por explosão a vapor é eficiente e o bagaço tratado aumenta o módulo dinâmico do compósito. O gráficos da análise de DMA da fibra sem tratamento e do PHB nos indicam suas temperaturas de relaxações, úteis no desenvolvimento e processamento de novos materiais compósitos. O TGA nos informa que o bagaço possui 8% de umidade e 0,4% de cinzas.

A morfologia do PHB foi avaliada. Resultados da difração de raios-X confirmam parâmetros nanoestruturais encontrados na literatura para o PHB em pó e, nos mostra como estes parâmetros variam sobre determinadas condições. Resultados comprovam que o PHB é isotático e cristaliza a partir do fundido formando grandes esferulitos. A cristalinidade dos compósitos foi obtida por difração de raios-X e por DSC, as duas técnicas foram comparadas.

Microscopia de Força Atômica (AFM) do PHB foi utilizada com o objetivo de visualizar a topografia da superfície do PHB e como esta se comporta se cristalizada a partir do fundido ou por solventes, em substratos diferentes. Superfícies de fratura foram avaliadas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), gerando dados importantes para a interpretação dos ensaios de tração.

Resultados obtidos para compósitos reforçados por bagaço sem tratamento, e em pó tratado por explosão a vapor, foram satisfatórios, portanto muitos fatores não são levados em consideração (como razão de aspecto selecionada, outros tratamentos das fibras celulósicas, tratamentos de superfície, biodegradabilidade do PHB, etc.). Estudos mais aprofundados de mecânica dos compósitos devem ser elaborados, levando em conta biodegradação, para um compósito 100% biodegradável e ecologicamente correto, baseado em PHB e reforçado por fibras naturais, o que envolverá futuras pesquisas, sendo que atualmente há carência de estudos nesta área.

Em relação ao processamento, foi notado que a retração das placas processadas, apresentam uma estabilidade térmica muito boa com o aumento de reforço de fibras de cana-de-açúcar, sendo que as placas com baixas quantidades de fibras apresentam uma alta retração do PHB caracterizados por rechupes, bolhas e trincas indesejáveis que dificultam o processamento e, que tendem a abaixar as propriedades mecânicas do produto final. Isto caracteriza a melhor estabilidade térmica e dimensional alcançada pelos compósitos com o aumento do volume de bagaço.

Como o PHB apresenta baixíssima fluidez quando fundido, sugere-se a possibilidade de novos projetos de microcomponentes microinjetados, com microfibras celulósicas explodidas a vapor, o que indica muita simulação computacional e altas propriedades mecânicas.

Várias conclusões deverão ser tiradas com trabalhos futuros, sendo que todos os resultados aqui apresentados são válidos. Simulações matemáticas em várias escalas de tamanho devem ser realizadas em trabalhos futuros, considerando uma matriz de deformação para células ortorrômicas, calculando seus componentes e relacioná-los ao processamento e propriedades macroscópicas obtidas nos ensaios.

6. Referências Bibliográficas

- 1- Alexander, J.M., Materials Science, 4th edition, Chapman & Hall, 1991;
- 2- Anderson, T.L., Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 2nd edition, CRC Press LLC, 1995;
- 3- Avérous, L., Fringant, C., Moro, L., Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites, Journal of Polymer, 42, 6565-6572, 2001.
- 4- Avérous, L., Fringant, C., Moro, L., Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites, Journal of Polymer, 42, 6565-6572, 2001.
- 5- Beer, F.P., Resistência dos Materiais, 3ª edição, Makron Books, 1989;
- 6- Bledzki, A.K., Gassan, J., Composites Reinforced with cellulose based fibers, Journal of Progress in Polymer Science, 24, 221-274, 1999.
- 7- Bledzki, A.K., Gassan, J., Composites Reinforced with cellulose based fibers, Journal of Progress in Polymer Science, 1999.
- 8- Berthelot, J.M., Matériaux Composites : Comportement Mécanique et Analyse des Structures, 3e édition, 1997 ;
- 9- Callister, W.D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª edição, LTC Editora, 1999;
- 10- Cançado, R.A.M, Santos, C.G., Botaro, V.R., Superficial chemical modification of sugar cane fibers and their use as reinforcement in composite material, 3rd International Symposium on Natural Polymers and Composites(ISNaPol 2000),Eds. Mattoso LHC, Leão A and Frollini E, Atibaia, Brasil, May14-17 2000, p.441-445.

- 11- Castillo, T.E., Menezes, S.,Rodríguez,R.S. and Gomez, J.G. C., Biodegradable Polymers from Renewable Resource, 4th International Symposium on Natural Polymers and Composites(ISNaPol 2002) Eds. Mattoso LHC, Leão A and Frollini E, Atibaia, Brasil, May14-17 2002, p.140-142.
- 12- Camargo, F.A., Lemes, A.P., Moraes, S.G. Mei, L.I. and Durán, Characterization and Biodegradation of Blend Synthesized from Natural Polymers, 4th International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol 2002) Eds. Mattoso LHC, Leão A and Frollini E, 1- 4 September,2002, São Pedro-SP, Brasil, paper No.009, p. 51-56.
- 13- Coutinho, Fernanda M.B., Polietileno, principais tipos, propriedades e aplicações, Revista: Polímeros-Ciência e Tecnologia, vol.13, nº1, p.1-13, 2003.
- 14- Côrrea, M.C.S., Surface characterization of biodegradable PHB, World Polymer Congress, 2006, Paper No.0338.
- 15- Calvão, P.S., Effects of Mixing Procedure on Crystalization and Degradation of poly(3-hydroxybutyrate), MACRO2006, World Polymer Congress, 2006, Paper No.0400.
- 16- Conti, D.S., Mechanical and Morphological Properties of the Biopolymers Blends, MACRO2006, World Polymer Congress, 2006, paper No.1777.
- 17- Canetti, M. Urso, M., Sadocco, P. Influence of the morphology and of the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate), Polymer, Vol. 40(10),2587-2594, 1999.
- 18- Deleglise, M., Binetruy,C and Krawczak, P. Simulation of LCM processes involving induced or forced deformations, Composites Part A: applied science and manufacturing, Vol.36(3), 339-344, 2005.

- 19- Folkes, M.J., Short Fibre Reinforced Thermoplastic, Research Studies Press, 1985;
- 20- Fukuda, H and Chou, T.W., A Probabilistic Theory Of The Strength Of Short-Fibre Composites With Variable Fiber Length And Orientation, J. Mater. Sci., 17(4), 1003-1011 (1982).
- 21- Fumio Tanaka, Yoshiharu Doi, Tadahisa Iwata. The deformation of the chain molecules and crystallites in poly([R]-3-hydroxybutyrate) and poly(4-hydroxybutyrate) under tensile stress, Polymer Degradation and Stability, Vol. 85(2), 893-901, 2004.
- 22- Godbole, S., Gote, S., Preparation and Characterization of Biodegradable poly-3-hydroxybutyrate - starch blend films, Journal of Bioresource Technology, 86(2003),33-37.
- 23- Gunaratne, L.M.W.K. Shanks, R.A., Amarasinghe, G. Thermal history effects on crystallisation and melting of poly(3-hydroxybutyrate), Thermochemica Acta, Vol.423(1-2), 127-135, 2004.
- 24- Horath, L., Fundamentals of Materials Science for Technologists: properties, testing and laboratory exercises, Prentice Hall, 1995;
- 25- Hull, D., An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press.
- 26- Hoareau, W., Trindade, W., Sugar Cane Bagasse and Curaua Lignins Oxidized by Chlorine Dioxide and Reacted with Furfuryl Alcohol: characterization and stability. Journal of Polymer Degradation and Stability, 86, 567-576, 2004.
- 27- Jorg-Uwe Ackermann & Wolfgang Babel, Approaches to increase the economy of the PHB Production, Polymer Degradation and Stability Vol. 59, 183-186, 1998.

- 28- Jin-San Yoon, Min-Chul Chanc, Compatibility and Fungal Degradation of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/Aliphatic Copolyester Blend, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, Vol. 34, 2543-2551, 1996.
- 29- Kausch, H., Polymer Fracture, 2nd edition, Springer-Verlag, 1986;
- 30- Kroschwitz, J. Polymers: An encyclopedic sourcebook of engineering properties, 1. Ed. 1987.
- 31- Kobayashi, M., J.A.Agnelli and F.Rosário. Development and Characterization of PHB Modified with Sugarcane Bagasse fibers, MACRO2006, World Polymer Congress, 2006, paper No.0644.
- 32- Lenz, R.W., Marchessault, R.H., Bacterial Polyesters: Biosynthese, Biodegradable Plastics and Biotechnology, Biomacromolecules, Vol.6, No.1 (2005) 1-8;
- 33- Luz, S.M., Gonçalves, A., Thermal analysis of PP composites reinforced with various sugarcane fibers, 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites, (ISNaPol 2004). Eds. Mei LHI, Mattoso LHC, Curvelo AAS, São Pedro, Brasil. September 12-15, 2004,p.188-191.
- 34- Análises Térmicas de Polímeros – Elisabete
- 35- Lisbão, A. S. Estrutura e Propriedades dos Polímeros - Série Apontamentos, abril de 2004, Editora da UFSCar, São Carlos-SP.
- 36- Luiz H. Poley, Marcelo G. da Silva, Helion Vargas, Marcelo O. Siqueira, Rubén Sánchez, Water and Vapor Permeability at Different Temperatures of Poly (3-Hydroxybutyrate) Dense Membranes, Polímeros, Ciência e Tecnologia, Vol.15, 2005.

- 37- Menard, Kevin P., Dynamical Mechanical Analysis - A Practical Introduction, CRC Press LLC, 1999.
- 38- Mitchell, B.S., An Introduction to Materials Engineering and Science: for chemical and materials engineers, Wiley Inter-Science, 2004;
- 39- Murayama, T. Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials Amsterdam, Elsevier, 1978.
- 40- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromol Mater Eng, Vol.276/277,1-24, March/2000.
- 41- Nielsen, L. e Landel, R. F., Mechanical properties of polymers and composites. 2. Ed., 1984.
- 42- Normas ASTM E1131(TGA), NBR7143(moldagem), ASTM D638(stress-strain), D5026(DMA-tension), outras.
- 43- Norma Galego, Chavati Rozsa, Rube'n Sa'nchez, Juan Fung, Anál'ya Va'zquez, Julio Santo Toma's, Characterization and application of poly(b-hydroxyalkanoates) family as composite biomaterials, Polymer Testing, Vol. 19,486, 2000.
- 44- Paiva, J.M.F., Silva, S.P., Tanaka, I.A., Impact Strength of Phenolic Matrices Reinforced with Lignocellulosic Material, 3rd International Symposium on Natural Polymers and Composites(ISNaPol 2000), p.460-468.
- 45 - Pinto, M.R.C., Report: Elementos de Física dos Polímeros, Dpto Eng Quím., Faculd. Engenharia da Un. de Porto, 2000;

- 46- Pazur, R. J., Raymond, S., Hocking, P.J. and Marchessault, R.J. Molecular modelling of helical and extended-chain polyhydroxybutyrates and polytetramethylene succinate, *Polymer*, Vol.39(14), 3065-3072, 1998.
- 47- Padermshoke, A., Katsumoto, Y., Sato, H., Ekgasit, S., Noda, I and Ozaki, Y. Melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) investigated by two-dimensional infrared correlation spectroscopy, *Spectrochimica Acta, Part A*, Vol. 61(4), 541-550, 2005.
- 48- Rios, A.C., Leão, A.L., Development of Composites for Automotive Industry Based on Agro-industrial Residues and Recycled Thermoplastic Resins, 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites(ISNaPol2004), Eds. Mei LHI, Mattoso LHC, Curvelo AAS, São Pedro, Brasil. September 12-15, 2004, p.165-166.
- 49- Ramos, L.P., The Chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic material. *Química Nova*, vol 26, no 06, 2003.
- 50- Sangkharak, K., Optimization for PHB Production by Wild Type and Mutant Strains of *Rhodobacter Sphaeroides* Using Statistical Methods, MACRO2006, World Polymer Congress, 2006, paper No.0700.
- 51- Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P., Amico, S.C. and Sydenstricker, T.H.D. Perspectives for plant fibers and natural polymers of Brazil through composite technology. In: International Conference ISNaPol 2004, Eds. Mei LHI, Mattoso LHC, Curvelo AAS, São Pedro, Brasil. September 12-15, 2004, Paper No.90.
- 52- Satyanarayana, K.G. Pai, B.C., Sukumaran, K and Pillai, S.G.K. Fabrication and Properties of Lignocellulosic Fiber-incorporated Polyester Composites, In: Hand

- Book of Ceramic and Composite - Vol. I - Structure and Properties, Ed. N. P. Cheremisinoff), Pub. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 339-386, 1999.
- 53- Satyanaryana, K.G. Ramos, L.P and Wypych, F., Development of new materials based on agro and industrial wastes towards ecofriendly society. Eds. TK Ghosh, T Chakrabarti and G Tripathi: Biotechnology in Energy Management. Vol. II. APH Publishing Corporation, New Delhi, pp.583-624, 2004.
- 54- Shibata, S., Cao, Y., Fukumoto, I., Effect of Bagasse Fiber on the Flexural Properties of Biodegradable Composites, Polymer Composites, Vol.100, 689-694, 2005.
- 55- Shibata, S., Cao, Y., Fukumoto, I., Study of the Flexural Modulus of Natural Fiber/Polypropylene Composites by Injection Molding, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 911-917, 2006.
- 56- Shibata, S., Cao, Y., Fukumoto, I., Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: Effects of fiber volume and length on flexural properties, Polymer Testing Vol. 24, 1005-1011, 2005.
- 57- Shilpi Khanna, A.K. Srivastava, Computer simulated fed-batch cultivation for over production of PHB: A comparison of simultaneous and alternate feeding of carbon and nitrogen, Biochemical Engineering Journal Vol. 27, 197-203, 2006.
- 58- Silva Pinto, C.E., Souza, G. P., Meyer, A.L., Mechanical Properties Evaluation of Nitrilic Rubber after Compatibility Test According ASTM D3455, Instituto de Desenvolvimento Para a Tecnologia, UFPR, Journal Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.16, nº3, p.230-234, 2006.
- 59- Skrbic, Z., Divjakovic, V., Temperature Influence on Changes of Parameters of the Unit Cell of Byopolymer PHB, Polymer, Vol.37, p.505-507, 1996.

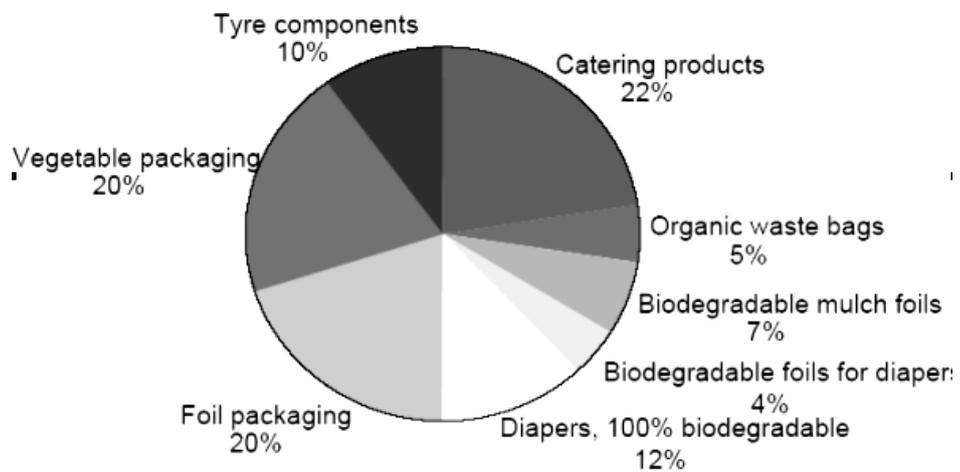
- 60- Smith, W.F., Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, 2ª edição, McGraw-Hill, 1993;
- 61- Trindade, W., Hoareau, W., Razera, I., Phenolic Thermoset Matrix Reinforced with Sugar Cane Bagasse Fibers: Attempt to Develop a New Fiber Surface Chemical Modification Involving Formation of Quinones Followed by Reaction with Furfuryl Alcohol, Journal of Macromolecular Materials and Engineering, 289, 728-736, 2004.
- 62- Toshihisa Tanaka, Masahiro Fujita, Akihisa Takeuchi, Yoshio Suzuki, Kentaro Uesugi, Yoshiharu Doi, Tadahisa Iwata, Structure investigation of narrow banded spherulites in polyhydroxyalkanoates by microbeam X-ray diffraction with synchrotron radiation, Polymer, Vol. 46, 5674, 2005.
- 64- Van Vlack, L.H., Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais, 4ª edição, Editora Campus LTDA, 1984;
- 65- Tanobe, V., Dissertação de Mestrado - UFPR - PIPE, Compósitos de Lufa Cilíndrica, Biblioteca de Exatas da UFPR, 2003.
- 66- Ward, I. M., Mechanical properties of solid polymers. England, John Wiley & Sons Ltd, 1993.
- 67- www.ngb.netzsch.com.
- 68- www.biocycle.com; www.biomer.de; www.metabolix.com; www.nodax.com;
- 69- www.european-bioplastics.org; www.bioplastics24.com;

ANEXOS

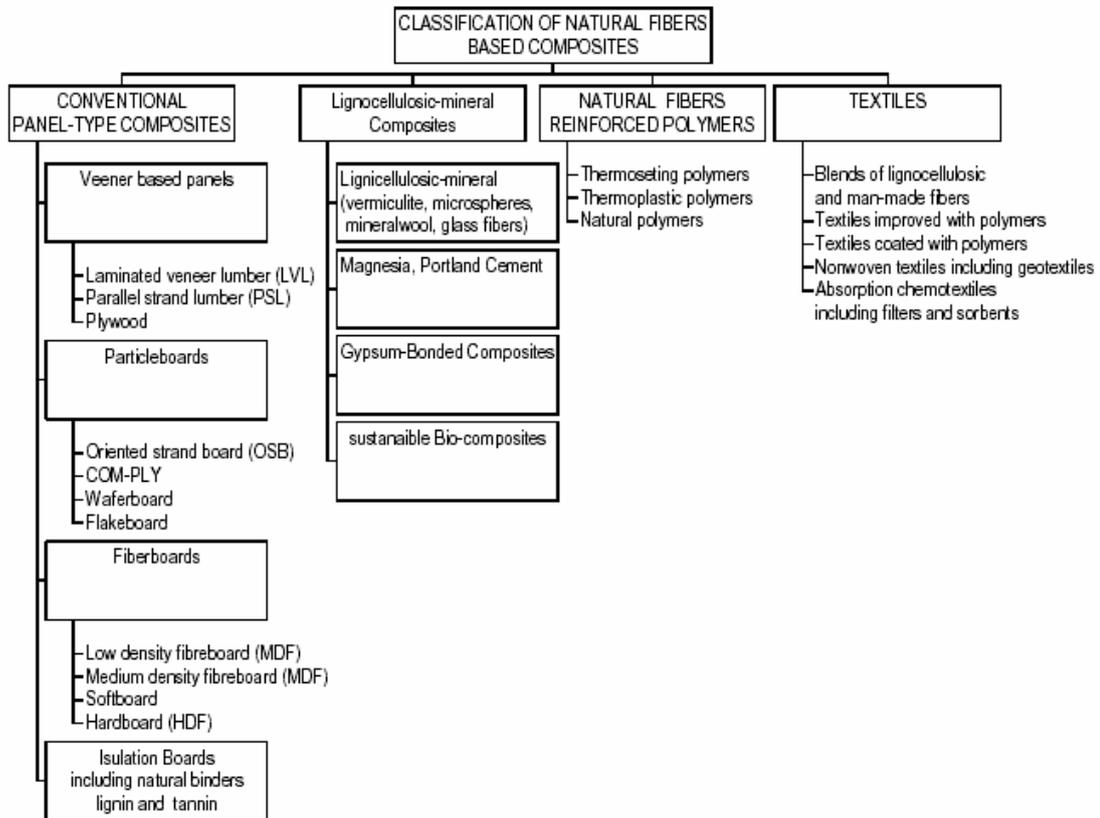
(a) Produtos feitos de biopolímeros .



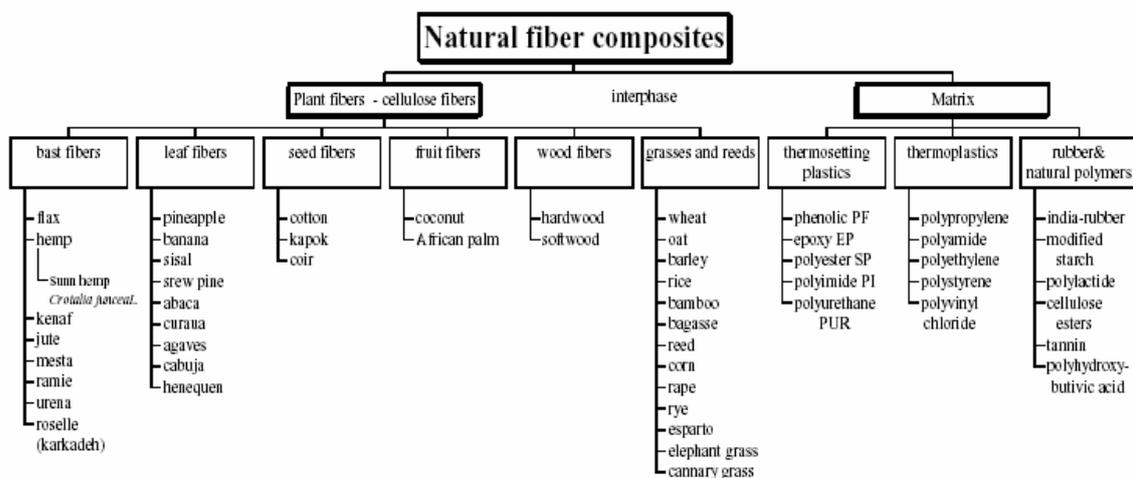
(b) Bioplásticos nos diferentes setores da economia europeia em 2008.



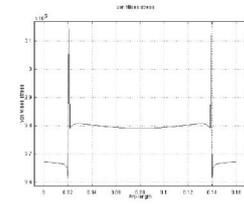
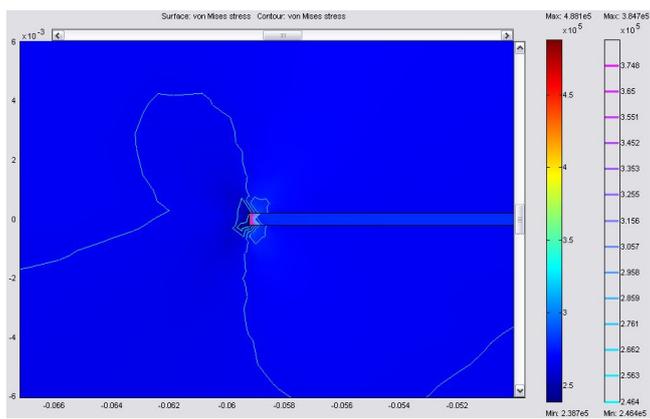
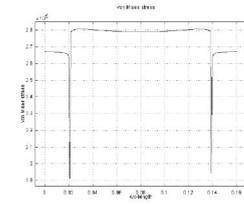
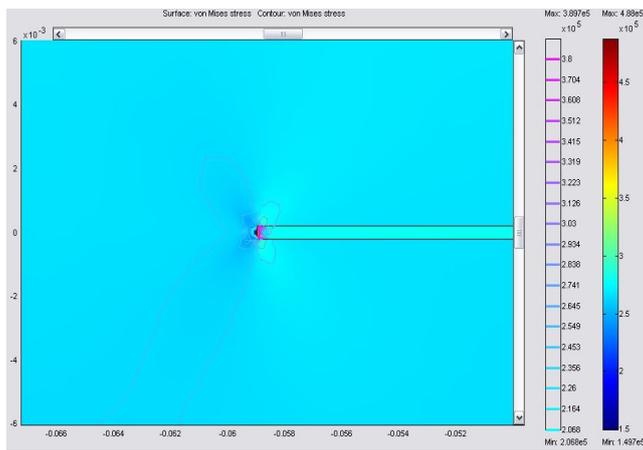
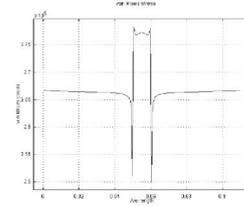
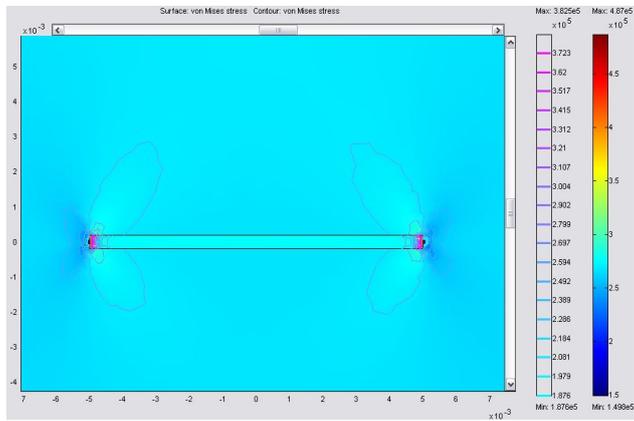
(c) Classificação dos compósitos baseados em fibras naturais.



(d) Constituintes de PMC's reforçados por fibras naturais.

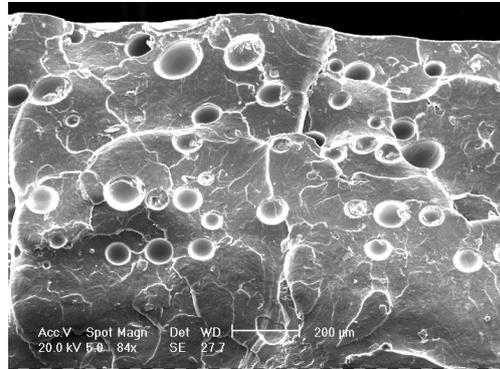


(e) Exemplo de simulação computacional para otimizar razão de aspecto da fibra, variando L e D, e avaliando o campo de tensões nas vizinhanças da fibra.

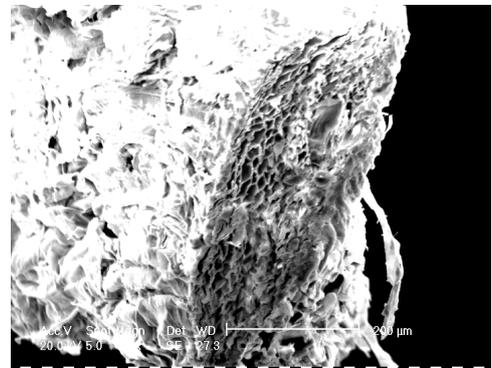
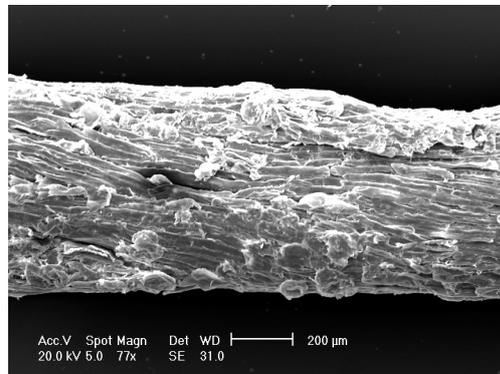


(f) Imagens de SEM (Microscopia Eletrônica de Varredura) da superfície de fratura de amostras ensaiadas em tração.

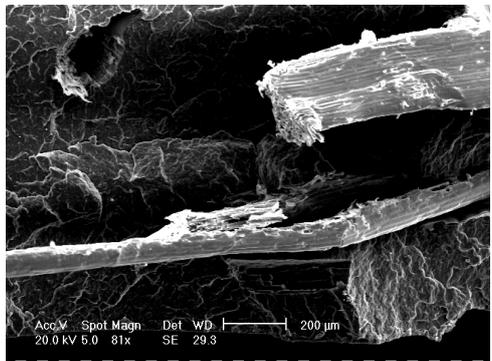
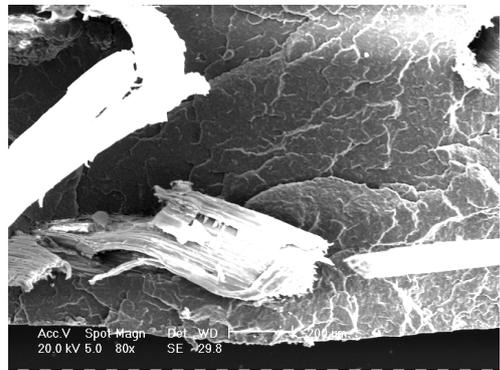
PHB Puro



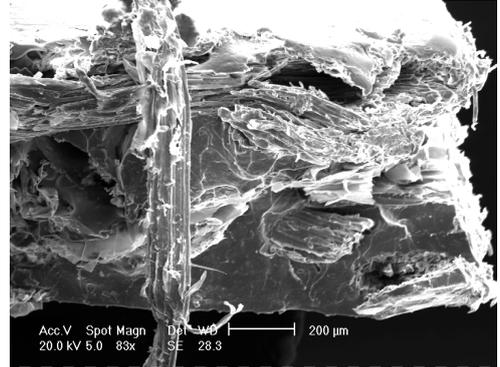
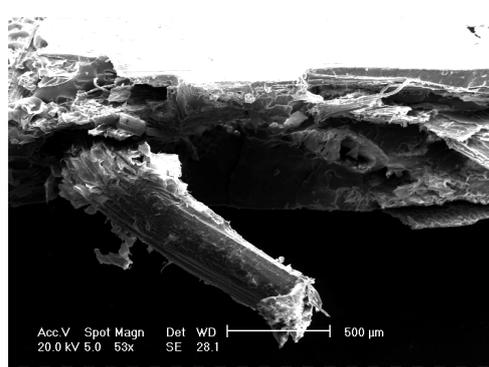
Bagaço da
Cana-de-
Açúcar



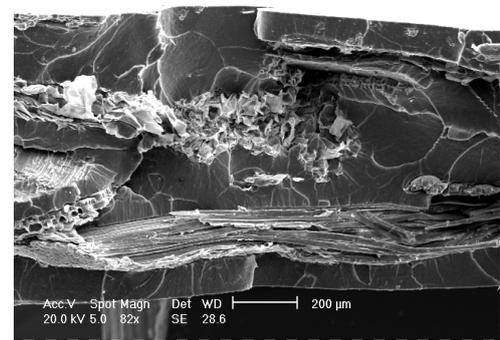
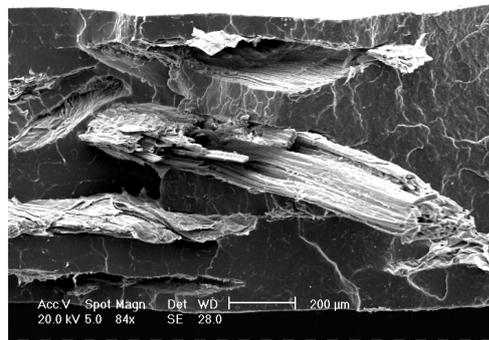
PHB –
Bagaço
(5%)



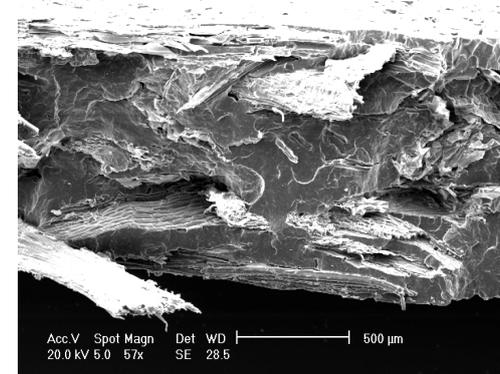
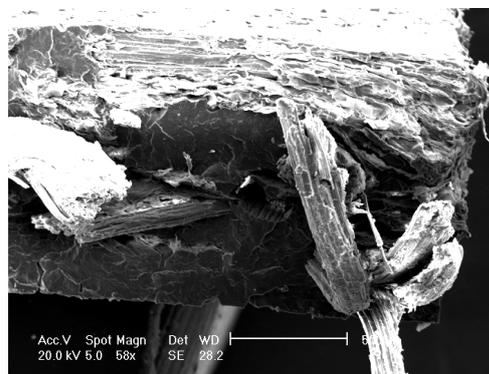
PHB –
Bagaço
(10%)



PHB –
Bagaço
(15%)



PHB –
Bagaço
(20%)



PHB –
Bagaço
Explodido a
Vapor (5%)

