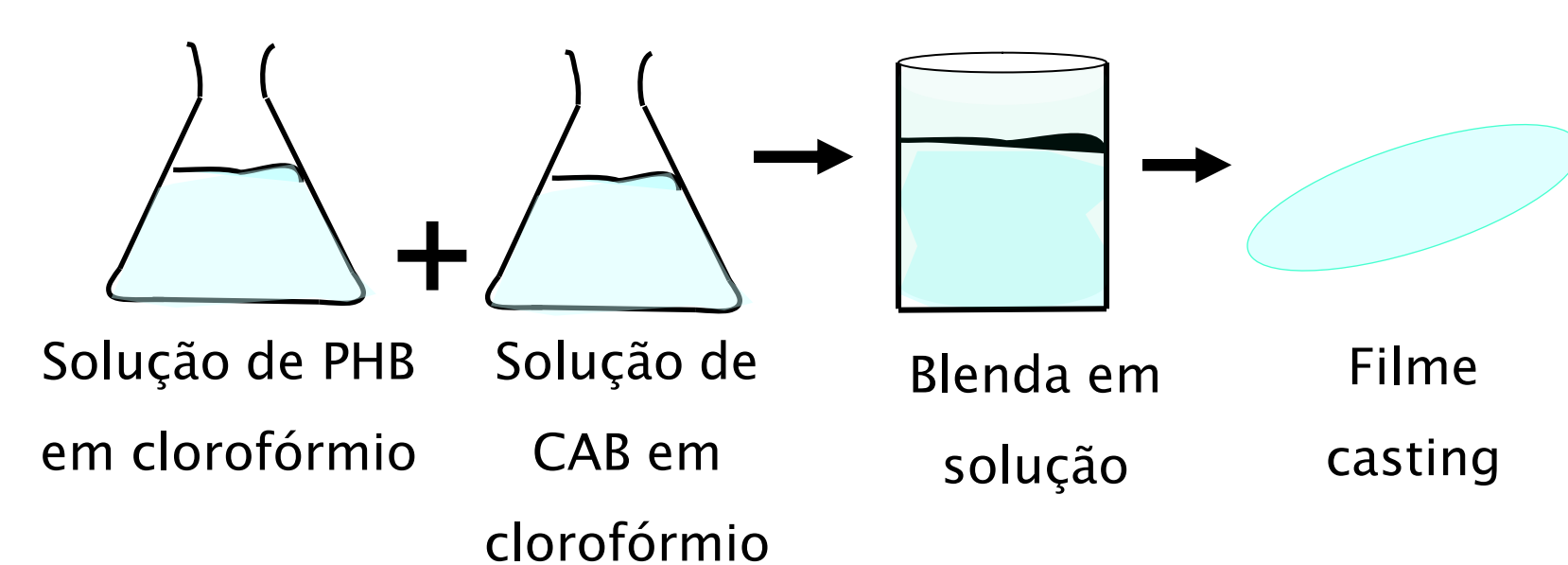


Objetivos

O interesse em estudar blendas contendo PHB é decorrente de sua obtenção por meio de fontes renováveis e sua consequente biodegradabilidade. O PHB é altamente cristalino e cristaliza em condições ambientes; a incorporação de CAB ao sistema tem como objetivo melhorar as propriedades da blenda, suprimindo a cristalização do PHB através das interações favoráveis com o derivado de celulose. Neste estudo, as blendas PHB/CAB foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM) e por cinética de cristalização em um microscópio óptico com luz polarizada (POM).

Parte Experimental e Resultados

Preparação das blendas

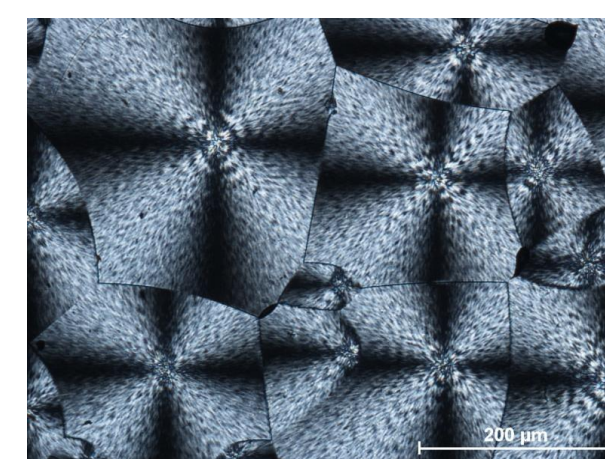
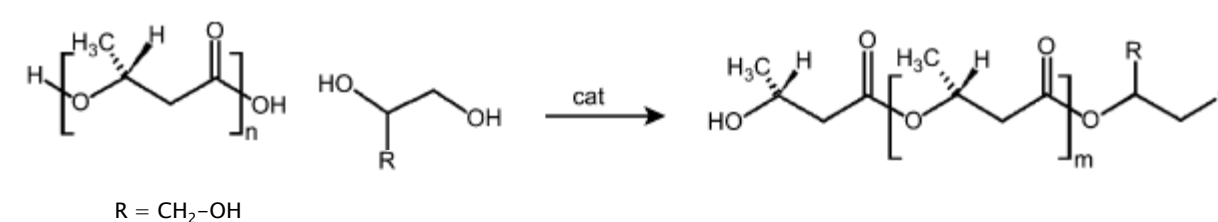


Os filmes são homogêneos, sendo que o CAB puro é transparente e os demais são translúcidos, quanto maior é a concentração de PHB.

Materiais

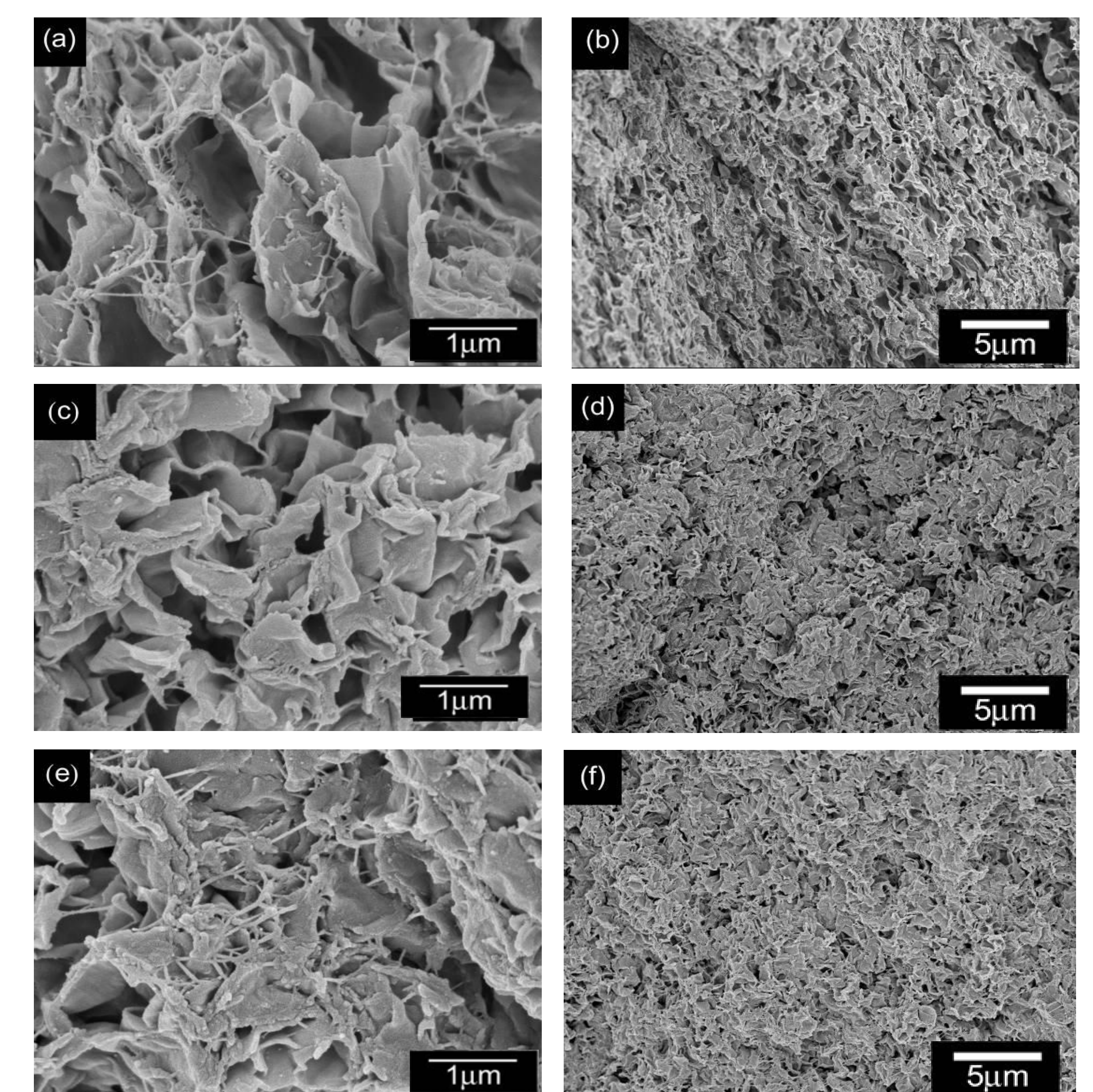


O PHB12K (12000 g mol⁻¹) foi obtido a partir do PHB133K (133000 g mol⁻¹) por meio de um processo de alcoólise com glicerina.



Esferulitos de PHB, imagem obtida por microscopia óptica com luz polarizada

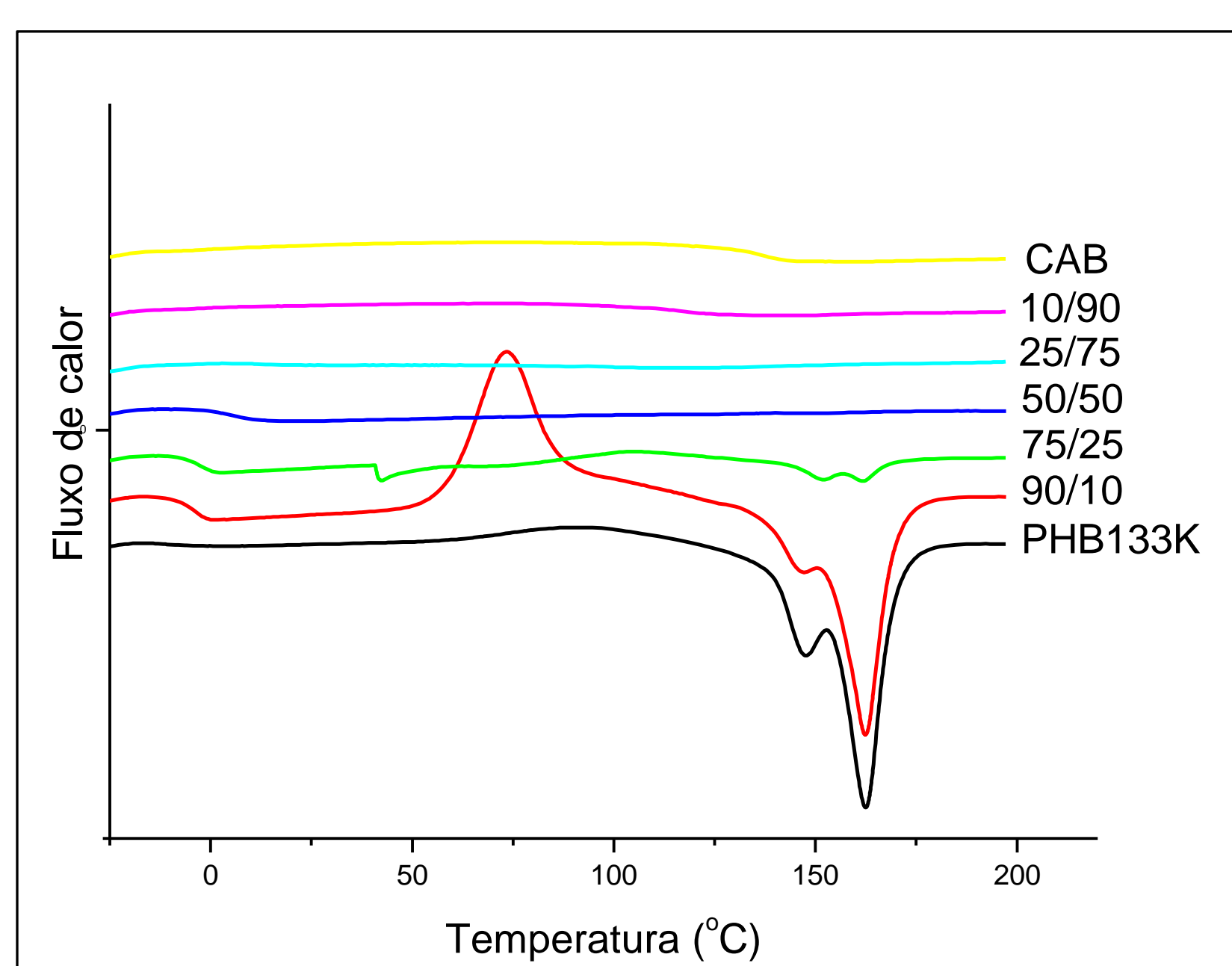
FESEM



Imagens de FESEM de fraturas criogênicas das blendas PHB133K/CAB 25/75 (a) e (b), 50/50 (c) e (d), e 75/25 (e) e (f)

As imagens de FESEM mostram as mesmas características em sua superfície de fratura em toda faixa de composição estudada, semelhante às estruturas lamelares observadas no PHB puro. Além disso, a morfologia é uniforme e não é possível identificar fases segregadas nas superfícies de fratura das blendas estudadas.

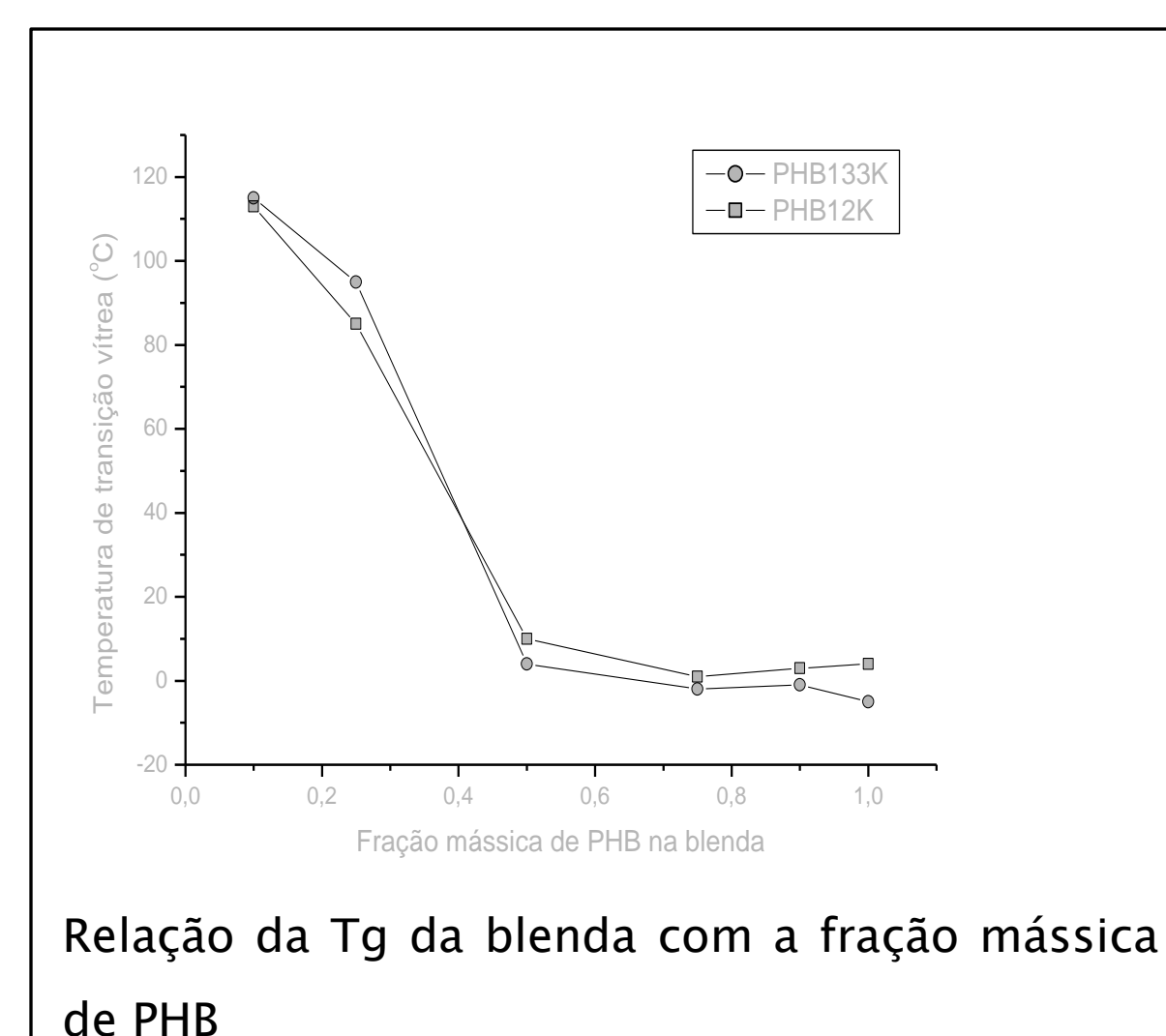
DSC



Termogramas de DSC das blendas PHB133K/CAB e tabela com valores de temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (T_{fusão}), entalpia de fusão (ΔH_{fusão}) e porcentagem de cristalinidade (χ)

O gráfico ao lado mostra que a presença do PHB em concentração maior do que 25% faz com que a Tg da blenda caia para valores próximos à Tg do PHB puro, indicando a ocorrência de segregação de fases. Segundo Hahn e colaboradores, polímeros miscíveis podem apresentar segregação de fases promovida pela cristalização de um dos componentes, onde uma fase é constituída pela mistura homogênea dos dois componentes e a outra se refere à interface cristal-amorfa e é constituída apenas pelo polímero cristalizável¹. Trabalhos na literatura afirmam que a miscibilidade entre o PHB e outros polímeros, incluindo o CAB, se dá principalmente em função das ligações de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila do CAB e os grupos carbonila do PHB^{2,3}. A presença do CAB nas blendas aumenta significativamente o valor dos parâmetros cinéticos calculados, o que implica em uma menor velocidade de cristalização. Isso sugere que o CAB está intimamente entrelaçado ao PHB, fazendo com que a sua cristalização seja retardada.

* parâmetros não identificados ou inexistentes



Relação da Tg da blenda com a fração mássica de PHB

Cinética de cristalização

Os cálculos foram feitos seguindo o modelo de Lauritzen-Hoffman, a partir de imagens sequenciais obtidas em um microscópio óptico com luz polarizada acoplado a um estágio de controle de temperatura (Linkam).

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_c \Delta T f}\right] \quad \ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c \Delta T f}$$

Tabela: Valores de constante de nucleação (K_g), energia superficial livre (s₀) e energia de dobra de cadeia (q)

Material	K _g (10 ⁹ K ²)	s ₀ (erg cm ⁻²)	q (Kcal mol ⁻¹)
PHB133K	5,1	42	4,7
PHB133K/CAB 90/10	13	107,6	11,9
PHB133K/CAB 75/25	27,6	229,6	25,3

Conclusões

Os resultados mostraram que a miscibilidade das blendas PHB/CAB é dependente da composição da blenda. Para blendas com 50% de PHB ou mais foi observada segregação de fases e cristalização do PHB. A redução da massa molar média do PHB favorece a formação de cristais na blenda. O CAB interfere significativamente na cristalização do PHB, reduz a cinética de crescimento dos esferulitos. As principais interações existentes entre os polímeros são as ligações de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila do CAB e os grupos carbonila do PHB.

Agradecimentos: