

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N ° 229

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS,
TÉRMICAS E MECÂNICAS DO COMPÓSITO
POLI-3-HIDROXIBUTIRATO (PHB)/NEGRO DE FUMO**

Alceu Edinardo Gusmão Monteiro

Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Renate Maria Ramos Wellen

Recife/PE

Março/2015



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH-ANP/MCT

**Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis**

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
***Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e
Biocombustíveis***



ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DO COMPÓSITO POLI-3-HIDROXIBUTIRATO (PHB)/NEGRO DE FUMO

Alceu Edinardo Gusmão Monteiro

Dissertação de Mestrado

Orientadoras

**Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Prof^ª. Dr^ª. Renate Maria Ramos Wellen**

MARÇO, 2015

ALCEU EDINARDO GUSMÃO MONTEIRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DO
COMPÓSITO POLI-3-HIDROXIBUTIRATO (PHB)/NEGRO DE FUMO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Área de concentração: Engenharia de
Processos Químicos e Bioquímicos
Orientadoras:
Prof^a. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Prof^a. Dra. Renate Maria Ramos Wellen

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

- M772e Monteiro, Alceu Edinardo Gusmão.
Estudo das propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do compósito poli-3-hidroxibutirato (phb)/negro de fumo/Alceu Edinardo Gusmão Monteiro - Recife: O Autor, 2015.
87folhas. Il.; Abr.; Sig.; Simb. e Tab.
- Orientadora: Prof^a. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Coorientadora: Prof^a. Dra. Renate Maria Ramos Wellen.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. PHB. 3. Negro de fumo. 4. Compósito. 5. Propriedades mecânicas. 6. Propriedades térmicas. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientadora). II. Wellen, Renate Maria Ramos. III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2015 - 152

ALCEU EDINARDO GUSMÃO MONTEIRO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS E
MECÂNICAS DO COMPÓSITO POLI-3-HIDROXIBUTIRATO
(PHB)/NEGRO DE FUMO**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 06 de Março de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPEPE

Prof^a. Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen/DEMA-UFCG

Prof. Dr. Guilhermino José Macedo Fechine/MACKGRAPHE-UNIV.MACKENZIE

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE

DEDICATÓRIA

Aos meus pais pelo trabalho constante de educação dos seus filhos, diante de todas as dificuldades. Pelo companheirismo, motivação, amor e pelos ensinamentos que formaram meus alicerces.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela motivação e coragem para atingir os meus objetivos.

Aos meus pais pela dedicação e total apoio nos momentos de maiores dificuldades.

Aos meus irmãos, Fidel e Duseque, pelas suas contribuições e por compartilhar momentos de descontrações.

A toda minha família pelos votos de confiança depositados.

Aos companheiros de laboratório, Anailda, Grasi, Raquel, Gil, Thiago, Magno, Salim e Reginaldo pelas discussões, motivações e pela amizade. Em especial a Anailda, Grasi e Raquel pelas conversas animadas diárias.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC).

Aos amigos Deyvid e Benjamin pelas brincadeiras e diversões que aprontamos.

Ao Prof^o. Dr^o Eduardo Canedo, Prof^a Dr^a Laura Hecker de Carvalho e sua aluna Maria do Bom Conselho, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (DEMA-UFCG), pelo auxílio no processamento dos materiais.

À Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida pela orientação, companheirismo, dedicação e passagem de conhecimentos e convivência acadêmica.

À Prof^a. Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen pela co-orientação.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

O presente trabalho busca avaliar o efeito do negro de fumo (NF) nas propriedades térmicas, reológicas e mecânicas do poli-3-hidroxibutirato (PHB). O PHB é um termoplástico biodegradável, biocompatível, sintetizado por fermentação de matérias-primas renováveis e se apresenta duro e quebradiço. O negro de fumo é uma das cargas mais utilizadas em polímeros, e consiste de partículas muito pequenas e essencialmente esféricas de carbono. Foram preparados compósitos com concentrações de PHB/NF de 99,5/0,5; 99/1; 95/5; 90/10 (m/m). Os materiais foram processados em um reômetro de torque, triturados em moinho de facas e em seguida moldados por prensagem para confecção dos corpos de prova. A matriz e os compósitos foram caracterizados por ensaios reológicos e também por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios de tração e impacto. A incorporação da carga aumentou a viscosidade do material, tornando o seu processamento mais difícil, e teve pouca influência sobre as propriedades mecânicas. A resistência ao impacto foi aumentada e a rigidez foi diminuída. A estabilidade térmica foi melhorada e o processo de cristalização foi significativamente influenciado pela adição da carga, é sugerido que o negro de fumo atue como agente nucleante na cristalização do PHB.

Palavras-chave: PHB, negro de fumo, compósito, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, propriedades reológicas.

ABSTRACT

This work seek to evaluate the effect of carbon black (CB) in the thermal, rheological and tensile properties of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB). PHB is a biodegradable and biocompatible thermoplastic; it is obtained from fermentation process of renewable raw materials as example is sugar cane. CB may be used as an additive or filler for polymers it is mostly spherical carbon particles, and has been applied in several industrial segments, as example is automobilist industry. Composites of PHB/CB with CB content ranging from 0.5 to 10 wt% were compounded in a Haake Rheomix 3000 internal mixer fitted with high-intensity ("roller" type) rotors, for 10 min at 160°C and 60 rpm; neat PHB was also processed at same conditions to ensure the same thermal history. Sample tests were made by compressing process. Neat PHB and its composites with CB were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), tensile and impact tests. Adding CB to PHB increased the viscosity of PHB and promoted a little influence on its mechanical properties. The thermal stability of PHB was improved and its crystallization behavior was significantly influenced by the addition of CB, it is suggested that carbon black acts as a nucleating agent during the crystallization of PHB.

Keywords: PHB, carbon black, composites, mechanical properties, thermal properties, rheological properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química dos PHAs.....	20
Figura 2 – Fórmula estrutural do PHB.....	21
Figura 3 – Microrganismo com grânulos de PHB.....	22
Figura 4 - Estrutura química do PHB.....	23
Figura 5 – Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão na interface carga-matriz: (a) adesão mecânica, (b) adesão eletrostática, (c) adesão química, em que R e H representam grupos químicos compatíveis, (d) adesão química com a aplicação de um agente de acoplamento, (e) adesão por reação ou interdifusão.....	28
Figura 6 – Distribuição e dispersão de cargas na matriz.....	29
Figura 7 – Estrutura química do negro de fumo.....	30
Figura 8 – Estrutura química do negro de fumo com grupos funcionais.....	31
Figura 9 – Tipos de arranjos de negro de fumo.....	32
Figura 10 - Constituição de um material compósito.....	37
Figura 11 – Classificação dos compósitos quanto ao reforço.....	37
Figura 12 - Misturador interno Haake Rheomix 3000.....	45
Figura 13 – Moinho de facas.....	45
Figura 14 – Prensa hidráulica modelo MA 098.....	46
Figura 15 – Molde para confecção dos corpos de prova.....	46
Figura 16 – Termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000.....	47
Figura 17 - Equipamento DSC 1 STAR ^e SYSTEM.....	47
Figura 18 - Máquina de Ensaio Universal DL-500MF.....	48
Figura 19 – Máquina de impacto CEAST, modelo RESIL 5,5.....	48
Figura 20 – Corpo de prova com entalhe.....	52
Figura 21 – Evolução do torque em função do tempo para o PHB puro. Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.....	53

Figura 22 – Evolução da temperatura com o tempo para o PHB puro. Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.....	54
Figura 23 – Comportamento do torque em função tempo para o PHB e seus compósitos com negro de fumo. Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.....	55
Figura 24 – Comportamento da temperatura em função do tempo para o PHB e compósitos com negro de fumo. Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.....	56
Figura 25 – Análise termogravimétrica do negro de fumo. Condições: 20 °C.min ⁻¹ , 20 mL.min ⁻¹ , 30-600 °C.....	57
Figura 26 – Análise termogravimétrica diferencial do negro de fumo. Condições: 20 °C.min ⁻¹ , 20 mL.min ⁻¹ , 30-600 °C.....	57
Figura 27 – Análise termogravimétrica do PHB puro e seus compósitos com 0,5, 1, 5 e 10% de negro de fumo. Condições: 20 °C.min ⁻¹ , 20 mL.min ⁻¹ , 30-600 °C.....	58
Figura 28 – Ampliação dos valores da análise termogravimétrica do PHB e seus compósitos. Condições: 20 °C.min ⁻¹ , 20 mL.min ⁻¹ , 30-600 °C.....	59
Figura 29 – Análise termogravimétrica diferencial do PHB puro e compósitos. Condições: 20 °C.min ⁻¹ , 20 mL.min ⁻¹ , 30-600 °C.....	60
Figura 30 – Análise DSC do PHB puro. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	61
Figura 31 – Análise DSC do PHB puro. Temperatura versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	62
Figura 32 – Fusão no 1º aquecimento do PHB puro. Condições: aquecimento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min	62
Figura 33 – Cristalização do PHB puro. Condições: resfriamento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min.....	63
Figura 34 – Cristalização “a frio” no 2º aquecimento do PHB puro. Condições: reaquecimento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min.....	63
Figura 35 – Fusão no 2º aquecimento do PHB puro. Condições: Reaquecimento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min.....	64
Figura 36 – Análise DSC do compósito PHB/0,5%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	65

Figura 37 – Análise DSC do compósito PHB/1%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	65
Figura 38 – Análise DSC do compósito PHB/5%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	66
Figura 39 – Análise DSC do compósito PHB/10%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	66
Figura 40 – Temperatura de fusão no 2º aquecimento em função do teor de carga. Condições: reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	68
Figura 41 – Grau de cristalinidade determinado na 2ª fusão em função do teor de carga. Condições: reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.....	68
Figura 42 – Temperatura de cristalização a partir do fundido do PHB e dos compósitos PHB/NF em função do teor de carga. Condições: resfriamento, 10 °C/min e 50mL/min.....	69
Figura 43 – Comportamento da tensão versus deformação para o PHB puro. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.....	72
Figura 44 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/0,5%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.....	72
Figura 45 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/1%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.....	73
Figura 46 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/5%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.....	73
Figura 47 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/5%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.....	74
Figura 48 – Comparativo da resistência ao impacto do PHB e seus compósitos (PHB/NF). Condições: pêndulo de 2,75 J e energia de atrito de 0,017 J.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação do PHB x PP isotático.....	21
Tabela 2 – Principais classes de negro de fumo, suas propriedades e aplicações.....	35
Tabela 3 – Propriedades do PHB.....	43
Tabela 4 – Propriedades do negro de fumo.....	44
Tabela 5 – Parâmetros obtidos por DSC	67
Tabela 6 – Temperatura de cristalização dos compósitos no resfriamento.....	69
Tabela 7 – Propriedades mecânicas do PHB e compósitos PHB/NF, em tração.....	70
Tabela 8 – Valores de resistência ao impacto para o PHB e compósitos.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
COPEUCAR	Cooperativa dos Produtores de Cana-de-Áçúcar de São Paulo
DIN	Instituto Alemão para Normatização
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
ICB	Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo
INP	Instituto Nacional do Plástico
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
ISO	Organização Internacional para Padronização
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Índice de Fluidez
NBR	Norma Brasileira
NF	Negro de Fumo
NR	Borracha Natural
PHAs	Polihidroxialcanoatos
PHB	Poli-3-Hidroxi- <i>n</i> -butirato
PHBV	Poli-3-Hidroxi- <i>n</i> -butirato-co-3-hidroxivalerato
PLA	Poli Ácido Láctico
PP	Polipropileno
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
SBR	Borracha de Butadieno Estireno
TGA	Análise Termogravimétrica
TPU	Poliuretano Termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

cm^3	Centímetro Cúbico
CO_2	Gás Carbônico
dg	Decigrama
E	Módulo Elástico
g	Grama
GPa	Gigapascal
H_2O	Água
J	Joule
kg	Quilograma
kN	Quilonewton
m	Metro
m/m	Relação massa/massa
m^2	Metro Quadrado
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
m_s	Massa Utilizada no DSC
mW	Miliwatt
N	Newton
nm	Nanômetro
O_2	Gás Oxigênio
RI	Resistência ao Impacto

rpm	Rotação por Minuto
T_c	Temperatura de Cristalização
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Fusão
US\$	Dólar
UV	Ultravioleta
W_{PHB}	Fração Mássica do PHB
W_s	Fração Mássica de Carga
X_c	Grau de Cristalinidade
ΔH_m	Entalpia de Fusão
$\Delta H_{m100\%}$	Entalpia de Fusão do PHB Hipoteticamente 100% Cristalino
ε	Deformação Específica
μm	Micrômetro
σ_R	Tensão na Ruptura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	18
2.1.1	Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)	20
2.2	CARGAS	26
2.2.1	Negro de fumo	29
2.3	COMPÓSITOS	36
2.3.1	Compósitos com partículas	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	Matriz polimérica	43
3.1.2	Carga	43
3.1.3	Equipamentos.....	44
3.2	MÉTODOS	49
3.2.1	Preparação dos compósitos	49
3.2.2	Preparação dos corpos de prova	49
3.2.3	Análise termogravimétrica	50
3.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
3.2.5	Ensaio mecânicos	51
3.2.6	Ensaio de impacto com entalhe	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	ANÁLISE REOLÓGICA	53
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	57
4.3	ANÁLISES DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC.....	61
4.4	ENSAIOS MECÂNICOS DO PHB E COMPÓSITOS PHB/NF.....	70
4.5	ENSAIOS DE IMPACTO DO PHB E COMPÓSITOS PHB/NF	74
5	CONCLUSÕES	76
	PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais vêm crescendo a cada dia, principalmente em relação às enormes quantidades de resíduos plásticos que são descartados e que se acumulam no meio ambiente. Como resultado, o interesse pelos polímeros biodegradáveis também vem aumentando, tanto na academia como na indústria. Porém a substituição dos polímeros convencionais de fonte petrolífera pelos biodegradáveis representa um desafio significativo, pois além deles apresentarem biodegradação considerável, é necessário que apresentem características como propriedades mecânicas, térmicas e desempenho semelhantes as dos materiais convencionais (PACK *et al.*, 2012).

Essa consciência ambiental também vem impulsionando a busca por materiais que sejam originários de fontes renováveis, que não utilizem o petróleo como matéria prima. Várias classes destes polímeros biodegradáveis já são exploradas e entre elas encontra-se a família dos polihidroxialcanoatos (PHAs), que constitui uma alternativa promissora aos polímeros convencionais. Os PHAs são poliésteres biodegradáveis produzidos por células bacterianas e são facilmente hidrolisados (AURIEMMA *et al.*, 2015).

O Polihidroxibutirato (PHB) é o polímero mais estudado da família dos PHA's, constituindo-se em um termoplástico biodegradável acumulado como um material de armazenamento de energia ou carbono por numerosos microrganismos sob condições desfavoráveis de crescimento na presença de uma fonte de carbono em excesso (BORDES *et al.*, 2008). Devido à sua elevada estereoregularidade, o PHB apresenta alta cristalinidade, essa elevada cristalinidade do PHB torna o material muito frágil e quebradiço. Além disso, sua síntese e seu processamento torna esse material caro e suas propriedades mecânicas são inferiores, em comparação com as dos polímeros convencionais (PUGLIA *et al.*, 2014).

O desenvolvimento de um compósito a partir de um polímero biodegradável pode representar uma boa alternativa para a redução do custo final do material em relação ao polímero puro, e uma forma eficaz de se adquirir um novo material com propriedades melhoradas e desejadas, como a biodegradabilidade apresentando ainda propriedades térmicas e mecânicas interessantes.

O negro de fumo (NF) é um produto fabricado há mais de um século. Consiste de um pó preto formado basicamente por carbono, hidrocarbonetos aromáticos e produtos oleosos,

com inúmeras aplicações em uma variedade de produtos comerciais. Sua principal utilização é como agente de reforço em pneus de veículos e produtos automotivos de borracha, entretanto outros produtos do nosso cotidiano contêm negro de fumo, como tintas, plástico e materiais de revestimentos (COELHO, 2011; LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). Ele apresenta excelente estabilidade química, resistência ao calor, condutividade elétrica e poder de escurecer atuando também como pigmento. Por isso, além de ser utilizado como agente de reforço na indústria da borracha, como carga em matrizes poliméricas pode ainda ser empregado como eletrodo para supercapacitores e pigmentos em modernas tecnologias de impressão (KONAVORA; TANIGUCHI, 2010; PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006).

Este trabalho foi realizado com o objetivo de se desenvolver compósitos com uma matriz polimérica biodegradável, o PHB, utilizando o negro de fumo como carga, processados em um misturador interno. Corpos de prova foram moldados por compressão, com teores de carga variando de 0,5 a 10 % em massa. O comportamento no processamento, a cristalinidade, as propriedades térmicas e mecânicas foram avaliadas. A união entre o PHB e o negro de fumo pode gerar uma valiosa contribuição ambiental. A produção do polímero retoma benefícios, como o sequestro de carbono pelo plantio da cana de açúcar, visto que o PHB é originário de fontes renováveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O primeiro relato de observação dos polímeros biodegradáveis deu-se no início do século XX. Em 1923 no Instituto Pasteur, o microbiologista Maurice Lemoigne obteve pela primeira vez, com o *Bacillus megaterium* a caracterização e a determinação da composição dos polihidroxialcanoatos, no qual o primeiro composto da família a ser caracterizado foi o ácido-3-hidroxibutírico (P(3HB)). Este polímero foi apresentado na época como uma curiosidade acadêmica e permaneceu sem aplicação industrial por décadas. Somente em 1962, foram registradas as primeiras patentes para a sua produção, a partir de bioprocessos empregando bactérias, quando se constatou o interesse pelas suas propriedades termoplásticas (RAICHER, 2011).

As aplicações iniciais dos polímeros biodegradáveis destinavam-se à área biomédica, como fios para suturas, dispositivos de distribuição controlada de drogas, fixação de dispositivos ortopédicos, entre outros. Os polímeros biodegradáveis são de grande interesse para esse tipo de aplicação, visto que não precisam ser removidos e não causam efeitos indesejáveis como citotoxicidade, genotoxicidade e irritação (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

Devido a importância que esses materiais vêm adquirindo no cenário mundial, surge a necessidade de normas que definam claramente o conceito sobre tais polímeros. Assim, algumas das mais importantes instituições internacionais de normatização já publicaram definições para caracterizar os polímeros biodegradáveis:

- ISO 472 – Um polímero biodegradável é aquele que sofre mudanças em sua estrutura química na presença de microrganismos, gerando materiais com propriedades distintas que podem ser medidas por testes padronizados apropriados (PELLICANO, 2008).
- Sociedade Japonesa de Polímeros Biodegradáveis – Polímero biodegradável é aquele no qual ao menos um dos processos de degradação ocorre na presença de organismos naturais, gerando materiais de baixa massa molar (PELLICANO, 2008).

- DIN 103.2 (grupo de trabalho em polímeros biodegradáveis) – A biodegradação acarreta em uma mudança na estrutura química do polímero devido à atividade biológica, gerando materiais de ocorrência natural (PELLICANO, 2008).
- ASTM 883 – Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

No âmbito nacional, existe desde fevereiro de 2008 uma norma técnica capaz de estabelecer um padrão para o setor de embalagens plásticas intitulada “Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou Renováveis”. Essa norma é uma iniciativa da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT em parceria com o Instituto Nacional do Plástico – INP e divide-se em duas partes: a primeira define a terminologia (NBR 15448-1) e a segunda (NBR 15448-2) determina os requisitos mínimos para a comprovação de que um produto plástico seja de fato biodegradável (BRUNEL, 2008).

De acordo com a norma NBR15448-1, polímeros biodegradáveis são aqueles que apresentam degradação por processos biológicos, sob a ação de microrganismos, em condições naturais adequadas, cuja finalização aconteça em até 180 dias, e os resíduos finais não apresentem resquício de toxicidade ou possibilidade de dano ao meio ambiente.

Os polissacarídeos e os poliésteres são os principais compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade. Na classe dos polissacarídeos destacam-se a celulose e o amido, pelo interesse comercial que despertam, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos como quitosanas, quitinas e xantanas (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-se que são formados por unidades básicas de glicose, ligadas a grupos acetais (aldeído e álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliabilidade) (VARMA; DESPANDE; KONDAPALLI, 1999).

Os poliésteres são polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacados por microorganismos pela hidrólise (ROSA; PANTANO FILHO; AGNELLI, 2002). Além de sua usual biodegradabilidade, eles podem se apresentar com uma grande variedade de propriedades, desde plásticos rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Os Polihidroxialcanoatos (PHA's) (Figura 1) são poliésteres biodegradáveis de alta massa molar produzidos por uma grande variedade de organismos procarióticos. Dependendo

dos substratos e organismos utilizados na produção, há variação no número de carbonos da cadeia principal do monômero e também da cadeia lateral (R) que pode variar desde um grupo metila a estruturas funcionais contendo insaturações, halogênios, ou grupos cianeto e epóxi (CHIELLINI *et al.*, 2003). Apresentam uma grande variação em suas propriedades, desde materiais rígidos e quebradiços até plásticos com boas propriedades de impacto ou ainda elastômeros resistentes (CHANDRA; RUSTGI, 1998; REDDY *et al.*, 2003).

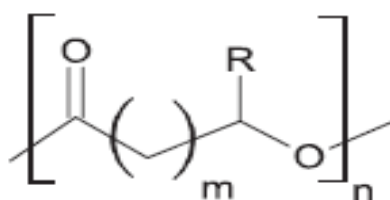


Figura 1 – Estrutura química dos PHAs.
Fonte: FIGUEIREDO *et al.*, 2014.

2.1.1 Poli (3-hidroxibutirato) (PHB)

A diversidade de polímeros da família de PHA's e de seu vasto potencial de aplicação depende da variação do comprimento e da composição das cadeias poliméricas, sendo que o polímero mais conhecido dessa família é o poli-3-hidroxibutirato (PHB) (GAHLAWAT; SENGUPTA; SRIVASTAVA, 2012), cujo grupo substituinte R (Figura 1) é uma metila. A estrutura química deste biopolímero é apresentada na Figura 2. Apesar de ter sido pouco estudado nas décadas posteriores à sua descoberta em 1927 por Lemoigne, a partir da década de 70 com a crise do mercado petrolífero a busca por materiais alternativos foi impulsionada. Assim, o interesse pelo estudo e aplicação do PHB vem crescendo a cada dia, não apenas por se tratar um material biodegradável e biocompatível, mas também pelo fato de ser obtido de fontes renováveis originadas da agricultura ou de resíduos industriais, permitindo um processo sustentável na sua produção (ZINN; WITHOLT; EGLI, 2001; JAVADI *et al.*, 2010).

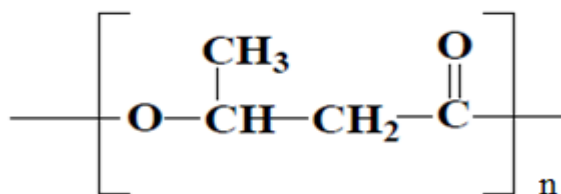


Figura 2 – Fórmula estrutural do PHB.
Fonte: TADA, 2009.

O PHB é um termoplástico biocompatível, biodegradável (NARANJO; CARDANO; HIGUITA, 2014), que escoia facilmente durante o processamento, não é solúvel em água e pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é $\cong 5$ °C e a temperatura de fusão (T_m), $\cong 175$ °C. Sua baixa estabilidade térmica é o grande inconveniente para o seu processamento: acima de 170 °C ocorrem processos degradativos e diminuição da massa molar (CASARIN *et al.*, 2013). Suas propriedades físicas e mecânicas são semelhantes as do polipropileno isotático (Tabela 1), porém, devido a sua alta cristalinidade, é rígido e frágil, apresentando baixa resistência ao impacto, características estas que limitam sua aplicação (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELLI, 2014; ALVES, 2008).

Tabela 1 – Comparação do PHB x PP isotático.

Propriedade	PHB	PP
Temperatura de Fusão (°C)	170 - 180	176
Temperatura de transição vítrea (°C)	5	-10
Massa molar ponderal média (10 ⁵ g/mol)	5	2
Cristalinidade (%)	80	70
Densidade (g/cm ³)	1,25	0,905
Módulo elástico (GPa)	4	1,7
Resistência à tração (MPa)	40	38
Deformação na ruptura (%)	6	400
Resistência aos raios UV	Boa	Ruim

Fonte: FARIAS, 2010.

A produção do polímero a partir de carboidratos básicos como a glicose e frutose, faz parte do mecanismo acumulador de reservas energéticas promovidos pelos microrganismos para garantir a sobrevivência em condições adversas, como carência alimentar. Assim como os animais armazenam gordura, estas bactérias armazenam PHB (AGNELLI, 2001). A síntese do polímero orgânico dá-se no interior da parede celular do microrganismo. Ocorre sob a forma de grânulos citoplasmáticos de reserva, que constituem uma fonte de carbono e de energia, em resposta ao estresse ambiental (PIEJA; SUNDSTROM; CRIDDLE, 2012).

A rota convencional de obtenção do PHB realizada em processo de batelada, envolve duas fases. Na primeira fase, as bactérias são induzidas a crescer em meio de cultura sem limitação de nutrientes até que seja atingida a concentração celular desejada. Na segunda fase, a síntese do PHB ocorre quando há limitação de nutrientes necessários para a bactéria em um meio com excesso de carbono. As bactérias se alimentam desses açúcares, e em seu interior são formados grânulos de poliésteres que funcionam como reserva de energia (Figura 3). Após esse processo, o PHB é extraído e purificado com o auxílio de um solvente orgânico que rompe a parede celular do microrganismo e possibilita a liberação dos grânulos de poliéster (COSTA *et al.*, 2013).

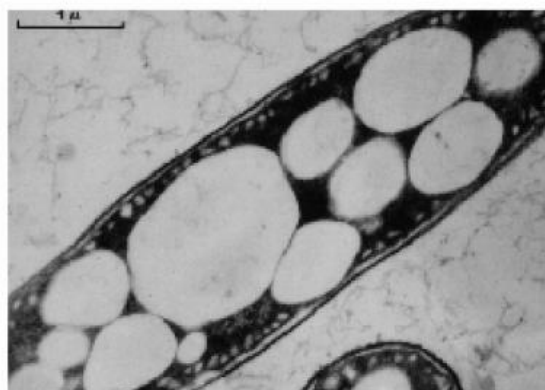


Figura 3 – Microrganismo com grânulos de PHB.
Fonte: YOON; SONG; KIM, 1994.

De 1995 a 2000, a primeira produção em planta piloto do PHB no Brasil, utilizando o processo Copersucar-IPT-ICB, foi realizada na Usina da Pedra de açúcar e álcool. Os principais objetivos dessa planta piloto foram testar a viabilidade do processo, desenvolvê-lo e realizar uma avaliação econômica do custo de produção de PHB. Em 2000, a produção comercial de PHB se iniciou com a criação da empresa PHB Industrial, em Serrana, próxima

à Usina da Pedra (VELHO; VELHO, 2006). A produção de PHB pela PHB Industrial é a única produção industrial de PHB a partir de cana-de açúcar e integrada em usina sucroalcooleira. Essa empresa opera desde 2005 com uma planta de capacidade máxima de 60 toneladas de PHB por ano. A produção de PHB encontrou condições excepcionalmente favoráveis no Brasil devido às características da indústria de açúcar e álcool, bastante desenvolvida durante o programa PROÁLCOOL. A disposição de açúcar a baixos preços e grandes quantidades, que é utilizado como substrato para o crescimento das bactérias do PHB, é uma das principais características que favorecem a produção desse polímero. Enquanto na Europa, o PHB é produzido a US\$10-20,00/kg, no Brasil esses custos estão entre US\$2,5-5,00/kg. No entanto, esse preço ainda é muito superior aos preços dos polímeros sintéticos da indústria petroquímica, o que desestimula a ampla comercialização do PHB (QUENTAL *et al.*, 2010).

O PHB é um poliéster termoplástico de cadeia linear (Figura 4). Quando biossintetizado, este polímero apresenta sua unidade monomérica opticamente ativa e seu centro quiral se apresenta na configuração R, sendo assim 100% isotático e biodegradável. Essa característica é função da estereoespecificidade da enzima responsável pela polimerização do monômero, a PHB polimerase (BRAUNEGG; LEFEBVRE; GENSER, 1998).

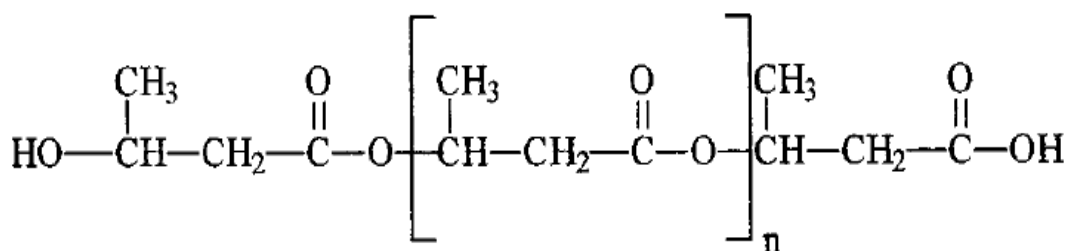


Figura 4 - Estrutura química do PHB.

A síntese bacteriana faz com que o PHB possua uma estrutura altamente regular, o que o torna um material cristalino, com cristalinidade variando entre 55-80%. Além disso, sua temperatura de cristalização está muito próxima da temperatura ambiente, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa tornando-o quebradiço (QUENTAL *et al.*, 2010; MACHADO, *et al.*, 2010).

O processo de cristalização dos polímeros ocorre através de núcleos individuais. Cadeias poliméricas vão se organizando em forma de placas, denominadas de lamelas, essas placas orientam-se radialmente, a partir do núcleo. Deste modo, criam-se agregados esféricos denominados de esferulitos (MOURA, 2014). O PHB apresenta uma textura esferulítica com baixa taxa de nucleação. Uma vez que o tamanho dos esferulitos é determinado pela competição entre as taxas de nucleação e de crescimento dos cristais, o PHB tende a apresentar esferulitos grandes, com inúmeras fraturas inter-esferulíticas (CHIU; YOU; DON, 2003).

O envelhecimento de corpos de prova de PHB recém processados consiste em lentas mudanças nas propriedades físicas das fases amorfa e cristalina do PHB, que levam ao enrijecimento e fragilização desses corpos. Dois fenômenos são responsáveis por tal característica: o envelhecimento físico e a cristalização secundária do PHB (TADA, 2009)

O envelhecimento físico ocorre no PHB devido à sua transição vítrea estender-se por uma larga faixa de temperatura (5-15 °C), que está próxima a temperatura ambiente. Assim, à temperatura ambiente, uma fração da fase amorfa do PHB ainda estará vítrea ($T < T_g$) e passível de sofrer os processos de relaxação que levam ao envelhecimento físico. Nessas condições, a mobilidade residual da fase vítrea permite lentas mudanças de conformações das cadeias poliméricas, que causam a relaxação da fase vítrea, reduzindo o volume livre (relaxação do volume livre). Menor volume livre indica menor mobilidade molecular, que leva ao enrijecimento do material (TADA, 2009).

A cristalização secundária consiste na formação de esferulitos originados a partir da reorganização das cadeias no estado amorfo em cristais lamelares pré-existentes. Esse processo promove o crescimento dos normalmente já grandes esferulitos do PHB e de áreas de tensão localizadas que favorecem o surgimento de trincas e rupturas circulares em torno do seu centro (EL-HADI; SCHNABEL; STRAUBE, 2002; ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009; MACEDO, 2010).

O fato de ser uma substância biocompatível e biodegradável faz com que haja grande interesse em buscar aplicações para esse polímero. Sua biocompatibilidade é evidenciada indiretamente pelas suas potenciais aplicações biomédicas, como em fios de suturas cirúrgicas, próteses e proteções para lesões na pele (DOMB; KUMAR, 2011; GRIFFITH, 2000). Já a sua biodegradabilidade o destina para aplicações em produtos de rápido descarte como embalagens para higiene, limpeza, cosméticos e produtos farmacêuticos, além de

também ser empregado na produção de sacos e de vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas. Pode ser usado na produção de artefatos mais flexíveis, como, por exemplo, frascos de xampu ou materiais que necessitam do processo de extrusão por sopro, como é o caso dos sacos plásticos (ORTEGA FILHO, 2006).

A principal desvantagem do PHB está na sua baixa estabilidade térmica, sendo que a degradação do material pode ser observada em temperaturas pouco acima do seu ponto de fusão que está na faixa de 170-180 °C (ARRIETA *et al.*, 2014; KOLLER *et al.*, 2010; MALINOVÁ; BROZEK, 2011). Uma vez que a degradação térmica resulta na diminuição da massa molar do PHB, todas as propriedades físicas e mecânicas também são alteradas. Por exemplo, a degradação térmica pode resultar em diminuição da temperatura de fusão e no grau de cristalinidade (ERCEG; KOVACIC; KLARIC, 2005), da viscosidade (EL-HADI *et al.*, 2002), além de tornar o PHB mecanicamente frágil. Os efeitos da degradação sobre as propriedades do PHB permitem concluir que o processamento desse poliéster em extrusoras ou injetoras deve ocorrer em condições restritas de temperatura (janela de processabilidade reduzida) (QUENTAL *et al.*, 2010).

Para tornar o PHB um material competitivo é imprescindível otimizar o seu processamento, uma vez que a utilização dos processos usuais de transformação de polímeros a partir do estado plastificado (Temperatura de processamento $> T_g$ para polímeros amorfos ou Temperatura de processamento $> T_m$ para polímeros semicristalinos), é muito limitado devido à degradação térmica sofrida pelo PHB. A possibilidade de processá-lo e moldá-lo como um típico termoplástico ampliaria suas aplicações. Embora, o processamento seja apontado por muitos como um grande obstáculo, com os parâmetros adequados é perfeitamente viável processar o PHB sem comprometer suas propriedades. Ainda que pouco comentada na literatura, a massa molar do PHB é uma das propriedades mais importantes no processamento, uma vez que a viscosidade do PHB no estado fundido é dependente da massa molar, ou seja, a massa molar pode vir a limitar a utilização do PHB na mistura com outros polímeros ou mesmo na moldagem por injeção (AVELLA; MARTUSCELLI; RAIMO, 2000; VERHOOGT; RAMSAY; FAVIS, 1994).

2.2 CARGAS

As cargas são aditivos sólidos, não solúveis que são incorporados em uma matriz polimérica com o intuito de diminuir custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Além de proporcionar redução de custo, as cargas podem aumentar a densidade do composto, reduzir a estabilidade dimensional, aumentar a dureza e a temperatura de deflexão sob carga, aumentar a viscosidade e diminuir a resistência ao impacto e a resistência à fadiga. Em alguns casos essas alterações são resultantes das ligações químicas entre a carga e o polímero e em outros casos devido ao volume ocupado pela carga na matriz (HARPER, 2002; PELLICANO, 2008).

A interface pode ser definida como o limite entre componentes através da qual ocorre uma descontinuidade de alguns parâmetros, como morfologias e/ou composições químicas significativamente distintas (ORÉFICE, 2006; NOHARA, 2004). Tratando-se de interface matriz/fase dispersa, as propriedades e estruturas de ambas são de fundamental importância nas características físicas e mecânicas dos compósitos, pois é através da interface que a força atuante sobre a matriz é transmitida para a fase dispersa (BITENCOURT, 2011).

A falta de compatibilidade entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho do compósito, logo se deve adequar o máximo possível as propriedades dos materiais envolvidas no processo. A maior dificuldade de compatibilização entre os componentes do compósito na região interfacial é combinar suas diferentes características químicas (BITENCOURT, 2011).

A interface em alguns casos pode ser uma fase distinta produzida por uma reação entre a matriz e a carga. Em outros casos, a interface pode ser considerada como uma região planar de apenas poucos átomos na região de contato entre carga-matriz, na qual existe uma mudança nas propriedades do polímero e da carga. Entretanto, na interface normalmente existe uma descontinuidade na natureza química, cristalina e em propriedades mecânicas. As características da interface são determinadas pela descontinuidade nas propriedades e são específicas para cada tipo de combinação matriz-carga. Desta maneira, a ligação entre os componentes do material está diretamente associada à resistência, ao comportamento na fratura e ao desempenho mecânico. Outras propriedades como rigidez, degradação ambiental e resistência à fadiga também são afetadas pelo perfil da interface. A relação entre as propriedades do material e as características de sua interface é relativamente complexa (BURADOWSKI; REZENDE, 2001; MATTHEWS; RAWLINGS, 2000).

Para que as cargas possam atuar, de modo efetivo, no aumento das propriedades desejadas do compósito, é necessário que estejam quimicamente unidas à matriz polimérica (ARKSORNNUKIT *et al*, 2004; MUSANJE; FERRACANE; FERRACANE, 2006; TURSSI; FERRACANE; VOGEL, 2005). Por isso, uma das primeiras etapas de um projeto de desenvolvimento de um novo compósito polimérico é a escolha dos tipos de cargas a serem testadas, ou suas combinações, que misturadas ao polímero e demais aditivos, assegurem as especificações técnicas propostas a um custo desejado. Esta escolha não pode ser arbitrária, mas deve ser baseada em critérios técnicos e econômicos previamente estabelecidos, a partir de um profundo conhecimento das propriedades de cada componente (CIMINELLI, 1986).

As propriedades de uma interface entre duas fases colocadas em contato serão afetadas pelas características físicas e químicas de cada uma das fases envolvidas. As propriedades físico-químicas de superfície, nesse caso, dizem respeito de como a composição química, estrutura cristalina/molecular, ligações químicas e tensão superficial de cada fase afetam o tipo de interação superficial que pode se estabelecer entre estas (ligação covalente, iônica, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, etc) (LIMA, 2007). O caráter hidrofílico e hidrofóbico dos componentes do compósito são fatores que afetam diretamente as propriedades finais do material. Como as cargas geralmente apresentam caráter hidrofílico e os polímeros, em sua maioria, hidrofóbicos, torna-se difícil obter adesão interfacial adequada entre esses componentes, comprometendo consequentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos (UNAL; MIMAROGLU; ALKAN, 2004).

A adesão carga-matriz nos materiais compósitos pode se dar por: encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da carga, atração eletrostática, formação de ligações químicas ou interdifusão dos materiais, conforme ilustrado na Figura 5 (MATTHEWS; RAWLINGS, 2000).

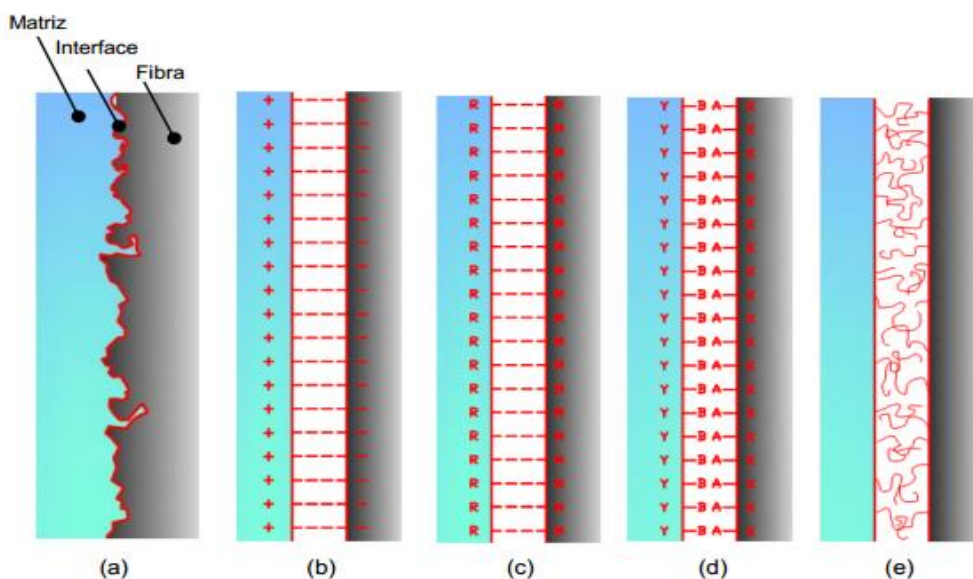


Figura 5 – Diagrama esquemático dos mecanismos de adesão na interface carga-matriz: (a) adesão mecânica, (b) adesão eletrostática, (c) adesão química, em que R e H representam grupos químicos compatíveis, (d) adesão química com a aplicação de um agente de acoplamento, (e) adesão por reação ou interdifusão.

Fonte: MATTHEWS; RAWLINGS, 2000.

A granulometria é um importante parâmetro que deve ser sempre considerado. À medida que as partículas se tornam mais finas, a área superficial específica das mesmas aumenta consideravelmente. Assim também é aumentada a interface gerada entre as partículas e a matriz polimérica, já que as cargas com dimensões nanométricas promovem uma maior área de contato entre a matriz e a carga, e se as partículas estiverem devidamente dispersas na matriz, maior será a interação entre ambas (LIMA, 2007; FU *et al.*, 2008; BARTEZAK *et al.*, 1999). Por exemplo, os nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais, em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argila e outros minerais, são finamente dispersas na matriz polimérica. Em consequência disso, os nanocompósitos poliméricos podem exibir boas propriedades óticas, térmicas, de barreira e mecânicas, propriedades estas superiores às dos polímeros puros ou às propriedades dos compósitos convencionais (PINTO, 2005).

A adição de nanopartículas provoca alterações significativas na estrutura da matriz polimérica, além de promover a diminuição do tamanho dos cristais do polímero, pois pode atuar como agente nucleador. O número de cristais formados tendo as nanocargas como núcleo (etapa de nucleação) é maior e isso provoca uma coalescência pré-matura dos cristais levando a finalização da etapa de crescimento, reduzindo o tamanho dos mesmos. A diminuição dos cristais influencia na dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como por exemplo, comportamento

mecânico tais como rigidez, alta resistência ao impacto e à flexão (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004; SOUZA; PESSAN; RODOLFO JUNIOR, 2006).

A dispersão das cargas em uma matriz consiste em um dos mais importantes requisitos para se alcançar um material de boa qualidade e com um bom desempenho. Durante o processamento do novo material as moléculas da matriz infiltram-se entre as cargas e envolvem sua superfície. Essa camada envoltória da matriz aumenta a distância entre as partículas, reduzindo as forças coesivas entre as cargas que são responsáveis pela formação de agregados. Por outro lado a transferência de tensões da matriz para a carga é melhorada. Como resultado, uma redução da interação carga-carga e um aumento da interação carga-matriz, conduz a um maior grau de dispersão (COLLIN; PEUVREL-DISDIER, 2005; LE *et al.*, 2014). É imprescindível, que as partículas de cargas estejam bem distribuídas e bem dispersas na matriz, como apresentado na Figura 6 (d), as demais situações da Figura 6 (a, b e c) não se mostram satisfatórias.

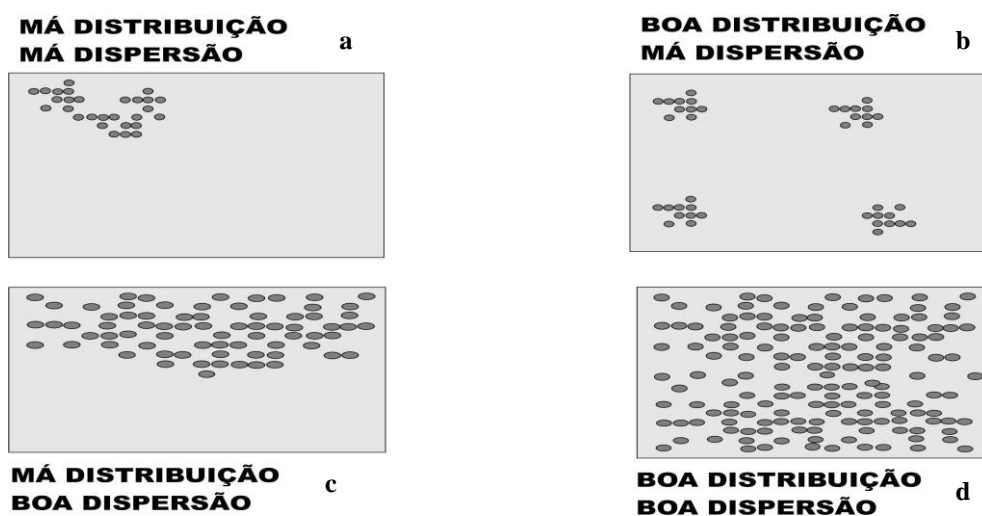


Figura 6 – Distribuição e dispersão de cargas na matriz.
Fonte: AJAYAN, SCHADLER, BRAUN, 2003.

2.2.1 Negro de fumo

A produção de negro de fumo tem registro desde milhares de anos a.C. para a utilização em tintas. Até o século XIX sua utilização estava restrita apenas a pigmentação de tintas e sua obtenção ocorria pela combustão incompleta de óleos e materiais vegetais, processo conhecido como *lampblack* (RAMÔA, 2011). Após a revolução industrial, o seu

consumo teve um aumento expressivo, e outros processos de produção, além do *lampblack* foram desenvolvidos. A sua utilização deixou de ser exclusiva para a produção de tintas e passou a ser utilizado no desenvolvimento de novos materiais (ZUCOLOTTO JUNIOR, 2006). Nos primeiros anos do século XX, descobriu-se que a incorporação de partículas de negro de fumo à borracha natural, elevava substancialmente sua resistência mecânica. Este fato tornou este produto a principal carga utilizada na indústria da borracha, representando cerca de 1/4 do peso total de um pneu e capaz de aumentar a vida útil de alguns tipos de pneus em até 16 vezes.

O negro de fumo é a forma química do carbono praticamente puro (contém concentrações acima de 90% de carbono), faz parte da classe dos carbonos poliméricos e assemelha-se muito ao grafite e ao diamante, porém com um grau organizacional extremamente inferior (DIAS *et al.*, 2000). Sua estrutura química, representada na Figura 7, é formada basicamente por carbono (97 – 98%); hidrogênio (0,5 – 10%); nitrogênio (0,02 – 0,09%); oxigênio (2,5 – 7%); enxofre (0,01 – 0,03%); dióxido de carbono (0,1 – 1,5%) e monóxido de carbono (0,2 – 4,0%). Considerado um material amorfo, o negro de fumo é constituído em sua forma primária por partículas nanométricas que variam entre 3 e 500 nm, apresentam-se sob forma de grânulos pretos esféricos ou elípticos, obtidos por decomposição térmica ou queima parcial de compostos orgânicos (sólidos, líquidos ou gasosos), área superficial entre 25 e 150 m²/g e degradação térmica por volta de 900 °C (FERREIRA, 2007; PIERSON, 1993).

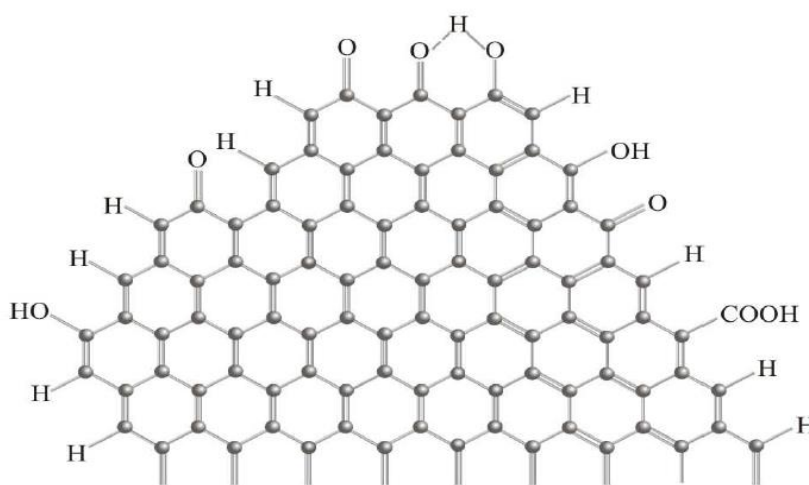


Figura 7 – Estrutura química do negro de fumo.
Fonte: SARON; FELISBERTI, 2006.

Dentro da massa amorfa existe uma estrutura microcristalina de anéis condensados semelhantes à exibida pelo grafite. E esses arranjos, dentro da massa amorfa, estão distribuídos ao acaso. Consequentemente, uma grande porcentagem de arranjos origina bordas na superfície dos planos de suas camadas. Associadas a essas bordas existe um grande número de insaturações que irão se transformar em sítios quimicamente ativos, pela formação de grupos funcionais variados, geralmente contendo oxigênio (Figura 8), tais como, carboxilas, hidroxilas, cetonas, lactonas entre outras (DONNET, 1998; LI; JARONIEC, 1999; PAPIRER, LACROIX, DONNET, 1996).

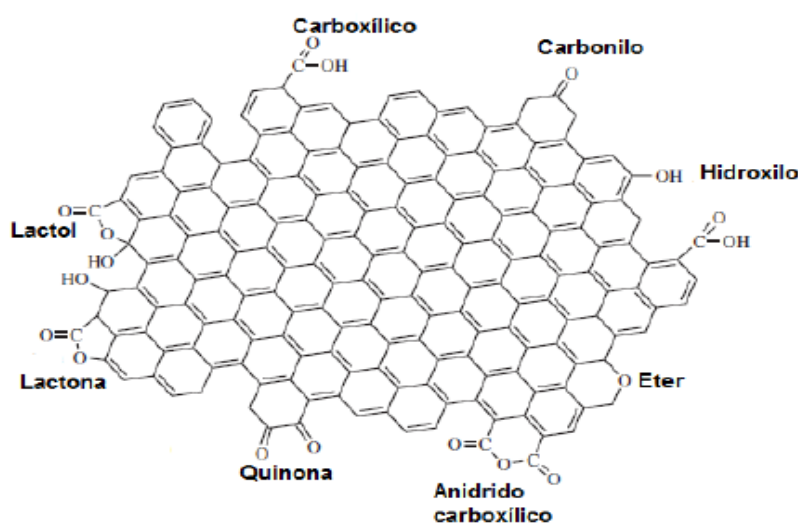


Figura 8 – Estrutura química do negro de fumo com grupos funcionais.
Fonte: WANG *et al.*, 2003.

O negro de fumo é obtido pela pirólise de vários compostos orgânicos, como derivados de petróleo e gás natural ou de hidrocarbonetos, a partir dos quais se formam pequenos cristais (COELHO *et al.*, 2011). Sua decomposição térmica se dá sob condições bem controladas e otimizadas visando garantir um material com propriedades bem específicas como área da superfície específica, tamanho de partícula, estrutura, condutividade e cor (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). O processo de manufatura de todo tipo de negro de fumo passa pela produção de fumaça, originada de combustão incompleta. O primeiro passo é produzir uma zona de combustão extremamente quente com um combustível conveniente. Posteriormente é adicionado um hidrocarboneto em excesso que será queimado em atmosfera de baixos níveis de oxigênio. A reação é interrompida ou pela adição de água ou pela diminuição da temperatura (LI; JARONIEC, 1999; YATSUYANAGI *et al.*, 2001).

Baseado nos dados de microscopia, o negro de fumo é classificado de acordo com sua morfologia em três níveis de arranjos: partícula, agregado e aglomerado (WANG *et al.*, 2003),

conforme ilustrado na Figura 9. Essas estruturas são formadas durante a combustão incompleta, quando os cristalitos que formam partículas primárias fundem-se, e transformam-se em agregados primários que são unidos por forças de Van der Waals, e formam os chamados aglomerados (RAMÔA, 2011).

As partículas (Figura 9(a)) são compostas de um sistema de anéis aromáticos condensados, concêntricos e empilhados aleatoriamente (WANG *et al.*, 2003), com diâmetros típicos na faixa de 15-300 nm (LEVY *et al.*, 2012). Essas partículas em geral, só são encontradas no interior do vaso de produção pelo fato delas próprias se fundirem de maneira rápida e irreversível formando os agregados (GRAY; MURANKO, 2006);

O agregado (Figura 9(b)) é considerado a menor entidade indivisível de negro de fumo (ASTM, 2005), consistindo de uma massa rígida e coloidal de partículas que se fundiram e estão unidas por ligações químicas (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013), e apresentam diâmetros em torno de 85 a 500 nm (LEVY *et al.*, 2012);

Os aglomerados (Figura 9 (c)) são estruturas que apresentam diâmetros variando entre 1-100 μm , e consistem geralmente de dezenas a milhares de agregados que se mantêm unidos fortemente por forças de Van der Waals, ao invés de ligações químicas (KUHLBUSK; FISSAN, 2006).

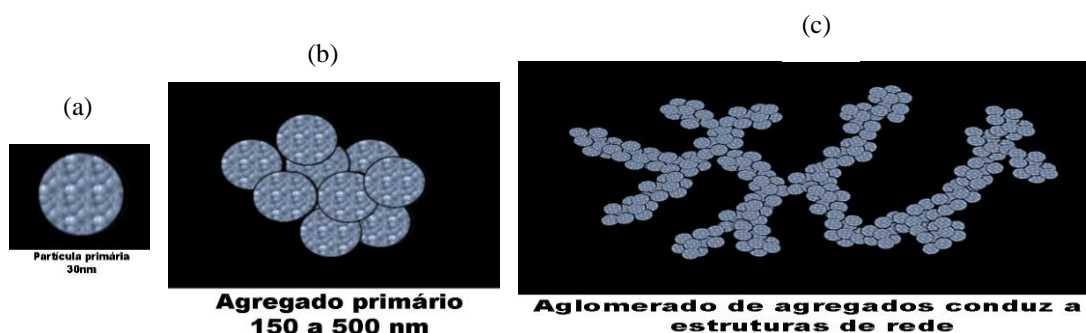


Figura 9 – Tipos de arranjos de negro de fumo.
Fonte: RAMÔA, 2011.

No século XIX desenvolveu-se o processo que ficou conhecido como *channel Black*. Nessa época grandes quantidades de gás natural estavam disponíveis, mas o uso do negro de fumo a nível mundial ainda era inferior a 1000 toneladas. Com a descoberta da utilidade do negro de fumo como carga de reforço da borracha no início do século XX, sua produção deu um salto rapidamente e um processo baseado em gás de alto forno foi introduzido em 1920.

Na década de 1940, o petróleo suplantou o gás como matéria-prima de alto forno e, após o fim da Segunda Guerra Mundial, a produção de negro de fumo foi estabelecida em muitos países industrializados (DANNENBERG; PAQUIN; GWINNELL, 1992).

Modificações nas condições de processamento ou na utilização do tipo de equipamentos promovem o surgimento de vários tipos de negro de fumo. De acordo com o processo de produção escolhido, o negro de fumo pode ser classificado como:

a) *Furnace Black* ou negro de fumo de fornalha - O *furnace Black* é o tipo mais predominante deste material, chegando a atingir 95% da produção total de negro de fumo no mundo, por cobrir a grande maioria das aplicações existentes. Sua produção dá-se a partir da combustão parcial de óleos aromáticos residuais (resíduo do craqueamento catalítico, resíduo do craqueamento do etileno e frações pesadas da destilação do alcatrão de hulha), utilizando-se das tecnologias que tinham o gás natural como matéria-prima. As plantas são localizadas próximas a áreas de fabricação de pneus e artefatos de borracha, pelo fato do negro de fumo ser formulado por minúsculas partículas variando de 8 a 100 nm e apresentar uma densidade relativamente baixa, assim os custos com o transporte do mesmo são reduzidos (WANG *et al.*, 2003).

b) *Thermal Black* ou negro de fumo térmico – O *Thermal Black* é produzido pela decomposição térmica do gás natural, gás de coque ou hidrocarbonetos líquidos, e seu tamanho de partícula pode chegar até 500 nm. Este é um dos tipos mais caros de negro de fumo, e por possuir propriedades físicas únicas é bastante utilizado em aplicações de borrachas e plásticos, tais como anéis e vedações, mangueiras, forros internos de pneus, correias, para outros produtos mecânicos e misturado com polietileno reticulado para cabos elétricos (WANG *et al.*, 2003).

c) *Lampblack* ou negro de fumo de lamparina – O *Lampblack* é produzido pelo processo mais antigo e primitivo e que ainda está sendo realizado. Suas partículas são relativamente macias, com tamanho médio entre 100 a 200 nm. Os egípcios antigos e chineses empregavam técnicas semelhantes ao método moderno, que coletam o *lampblack* por deposição em superfícies frias. O processo consiste em queimar a matéria-prima em painéis grandes e rasos dentro de caixas de combustão revestidas de tijolos com restrição de ar. A fumaça das painéis passam com baixa velocidade por câmaras de sedimentação a partir da qual o negro de fumo é capturado por arados movidos a motor, e nas instalações mais modernas, o negro de fumo é separado por ciclones e filtros. Sua principal aplicação é como

pigmento para tintas em que se deseja um tom de azul e em algumas aplicações especiais na indústria da borracha (WANG *et al.*, 2003).

d) *Acetylene Black* ou negro de fumo de acetileno – O elevado teor de carbono do acetileno (92%) e a sua decomposição exotérmica que forma carbono e hidrogênio o torna uma matéria-prima atrativa para produção de negro de fumo. O *Acetylene Black* é produzido pela decomposição contínua à pressão atmosférica e com temperaturas variando entre 800-1000 °C, onde o acetileno é alimentado em reatores com temperaturas acima de 800 °C, e para manter a temperatura da reação, que é exotérmica, constante faz-se necessário a utilização de um sistema de resfriamento com água. O *Acetylene Black* é muito leve com partículas que podem variar de 3 a 130 nm, e sua densidade é de apenas 19 kg/m³. Logo é difícil de ser compactado e apresenta grande resistência a peletização, sua condutividade elétrica e térmica é alta, apresentando ainda baixa adsorção de umidade e alta absorção de líquidos (WANG *et al.*, 2003).

e) *Channel Black* ou negro de fumo de canal – Entre a primeira e a segunda guerras mundiais, o processo de produção *Channel Black* foi o mais utilizado mundialmente para se produzir negro de fumo com aplicações em borrachas e pigmentos. A última planta desse tipo de negro de fumo foi fechada em 1976 nos EUA, e seu fim deu-se por problemas ambientais, custos, poluição causada pela fumaça e pelo desenvolvimento de outros tipos de processamento a base do petróleo, que eram superiores a ele particularmente para serem usados em pneus e borrachas sintéticas. O tamanho de cada partícula é de aproximadamente 10 nm com grande área superficial sendo considerado o negro de fumo mais volátil. Este nome é derivado dos canais de aço utilizados para coleta de negro de fumo de gás natural que ficavam depositados na superfície desses canais. Hoje em dia, frações de alcatrão de hulha são utilizadas como matéria-prima e os canais foram substituídos por rolos arrefecidos por água. As características do negro de fumo deste novo processo são basicamente similares as do *Channel Black*, onde as partículas com menores tamanhos são destinadas a utilização em pigmentos e as maiores na indústria da borracha (WANG *et al.*, 2003).

Para classificar o tipo de negro de fumo a ser utilizado na indústria da borracha, existe um sistema de código elaborado pelo comitê D-24 sobre negro de fumo da “American Society for Testing and Materials” (ASTM). Este código encontra-se na norma ASTM D 1765-96, que consiste em uma letra e três dígitos (Nxyz), onde a letra que precede os algarismos pode ser “N” ou “S”. A letra “N” significa que a velocidade de vulcanização da borracha é normal, enquanto que o “S” denota que a velocidade é lenta. O primeiro dígito (x) indica a variação do

tamanho médio da partícula em dezenas nanométricas e os demais (yz) significam diferenças na área específica superficial, onde, quanto maior o valor da dezena maior o grau de reforço. Por exemplo, o N340 tem maior ação reforçante que N327 apesar de ambos possuírem o mesmo tamanho médio de partículas (26-30 nm) (MOSTAFA; BAYOUMI; EL-SEBAIE, 2009).

A Tabela 2 apresenta algumas das principais classes de negro de fumo juntamente com suas respectivas propriedades e aplicações industriais (RADER, 1995).

Tabela 2 – Principais classes de negro de fumo, suas propriedades e aplicações.

Classificação (ASTM D 1765-96)	Propriedades	Aplicações
N110; N121; N166	Alta resistência à abrasão	Pneus para aviação e carros de corrida
N220; N234; N299	Alta resistência à abrasão e fácil processamento	Pneus para serviços especiais
N326	Boa resistência ao rasgo	Tiras de pneus, mangueiras e buchas
N330, N339, N347	Alta resistência à abrasão e fácil processamento	Rodas duras, tapetes, tiras de pneus, e recauchutagem
N550, N650	Alta dureza e extrusão macia	Parte interna de pneus e tubos, mangueiras e cintos
N660	Propósito geral e extrusão macia	Pavimentação, jaquetas e mangueiras

Fonte: RADER, 1995.

Nas aplicações com borracha, o negro de fumo é utilizado em pneus, produtos automotivos (cintos e mangueiras) e em produtos industriais moldados e extrudados não automotivos. Essas aplicações dominam o seu uso em todo o mundo, chegando a consumir aproximadamente 90% no negro de fumo utilizado nos EUA, Europa Ocidental e Japão. Os 10% restante é dividido entre outras aplicações que incluem o uso como pigmento, absorvente de radiação UV, e/ou agente de condução em tintas, revestimentos e plásticos (LONG, NASCARELLA, VALBERG, 2013).

SANTOS *et al.*, (2001) estudaram o comportamento de compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor, sendo esse polímero condutor um composto de negro de fumo modificado pela deposição superficial de polímero intrinsecamente condutor, tal como polianilina ou polipirrol. Os compósitos com os compostos condutivos de negro de fumo contendo polímero condutor apresentaram valores de torque significativamente reduzidos em relação aos compósitos com negro de fumo. As análises térmicas demonstraram que os compósitos com negro de fumo apenas são menos estáveis. O negro de fumo e os compostos contendo polímero condutor atuaram também como reforço para a borracha natural, melhorando suas propriedades mecânicas.

2.3 COMPÓSITOS

Os compósitos é uma classe destes materiais que possuem diversas aplicações na indústria e são utilizados com a finalidade de melhorar a produtividade, diminuir os custos e facultar diferentes propriedades aos materiais. Estes materiais são cada vez mais empregados como substitutos dos materiais convencionais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dado que apresentam vantagens como: elevada rigidez e módulo específico, elevada resistência à corrosão e condutividade térmica, boa fluidez, estabilidade estrutural e fácil moldagem (VENTURA, 2009).

Os compósitos constituem uma classe de materiais multifásicos (Figura 10), podendo ou não ser poliméricos (LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012). Apresentam um componente contínuo denominado matriz, e outro descontínuo chamado de carga ou fase dispersa. Nesses materiais, a matriz é responsável pela transferência da carga aplicada para a fase dispersa, pela distribuição da tensão entre os elementos da fase dispersa, pela proteção das cargas contra ataques ambientais e pelo posicionamento do material da fase dispersa. Ao mesmo tempo, o papel do componente descontínuo é o de suportar a carga aplicada, devido a sua maior rigidez e resistência comparadas às da matriz. A interface por sua vez, tem o papel de transferir a tensão da matriz para a carga (PAUL; BUCKNALL, 2000; SARKAR *et al.*, 2008).

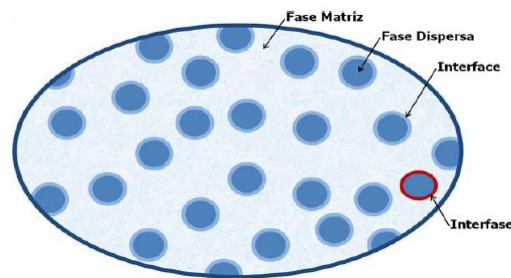


Figura 10 - Constituição de um material compósito.
Fonte: <http://compositoskevlar.blogspot.com.br>

As propriedades de um material compósito dependem das propriedades de seus constituintes. Assim, as propriedades dos compósitos dependerão das propriedades físicas, características geométricas da fase dispersa, concentração relativa, eficiência no processo de preparação, eficiência no processo de transformação para assegurar a melhor morfologia do compósito final e das características da interface (CRUZ, 2006; VENTURA, 2009).

De acordo com o reforço utilizado, pode-se classificar os compósitos em três grandes grupos (CALLISTER, 2012) (Figura 11).

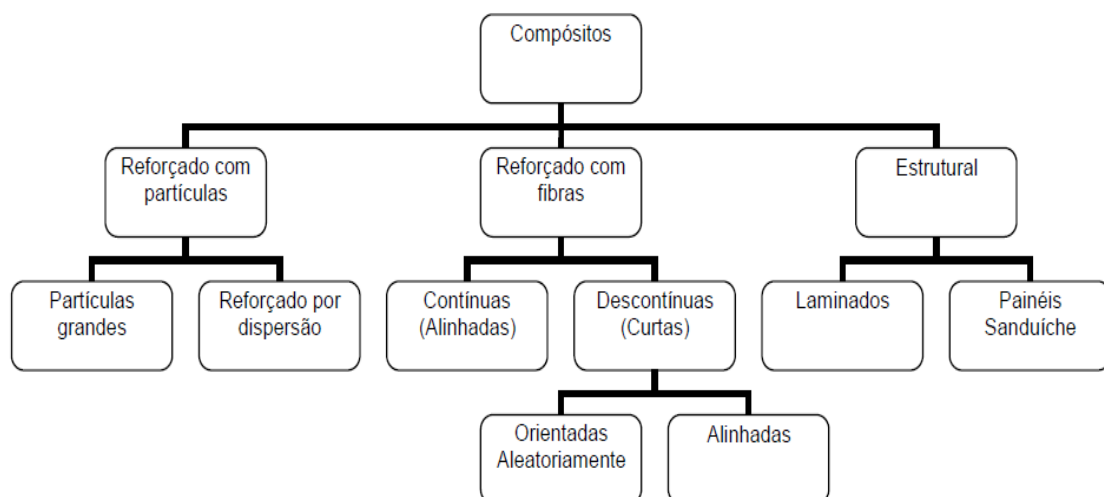


Figura 11 – Classificação dos compósitos quanto ao reforço.
Fonte: CALLISTER, 2012.

A fase dispersa é diferente para cada tipo de compósito. Segundo Callister (2012), a fase dispersa para compósitos reforçados com partículas é equiaxial (as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções); já para compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa possui a geometria da fibra (uma grande razão entre o

comprimento e o diâmetro). Por sua vez a fase dispersa para compósitos estruturais são combinações de materiais compósitos e homogêneos.

Os compósitos fibrosos são aqueles em que a sua fase dispersa é sob a forma de fibras contínuas ou descontínuas (whiskers). De acordo com Callister (2012), o arranjo e a orientação das fibras umas em relação às outras, a concentração de fibras e a distribuição também se tornam um fator de grande influência sobre a resistência e outras propriedades de compósitos reforçados por fibras.

Compósitos estruturais são projetados para suportar carregamentos estáticos e ou dinâmicos. Suas propriedades dependem das propriedades dos materiais dos constituintes e também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais.

Atualmente, o mercado de materiais compósitos está cada vez mais difundido. Estudos recentes mostram que o maior mercado continua sendo o dos transportes (31%), mas a construção civil (19,7%), marinha (12,4%), equipamentos elétricos/eletrônicos (9,9%), produtos de consumo (5,8%), aparelhos e equipamentos comerciais são também mercados em grande expansão. O mercado aeroespacial e de aeronaves representa apenas 0,8% o que é surpreendente tendo em conta a sua importância na origem dos compósitos (VENTURA, 2009).

Barkoula, Garkhail, e Peijs (2010) estudaram compósitos biodegradáveis a base de linho e PHB. Dos ensaios mecânicos realizados pode-se concluir que a rigidez dos compósitos e a resistência ao impacto foram aumentadas com o aumento do teor de fibras de linho. A moldagem por compressão ou por injeção não influenciaram nos valores do módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação específica, porém a resistência ao impacto dos compósitos processados por injeção tiveram valores bem inferiores aos moldados por compressão, pelo fato do comprimento das fibras produzidas por injeção serem pequenos e absorverem uma menor quantidade de energia.

Compósitos de PHB e pó de madeira foram produzidos e caracterizados de acordo com suas propriedades mecânicas e térmicas (MACHADO *et al.*, 2010). A composição com 30% de carga foi a que apresentou os resultados mais interessantes em relação ao PHB puro, a viscosidade aumentou facilitando a moldagem por injeção, a rigidez teve seu valor aumentado e a resistência à tração reduzida, os valores da temperatura de transição vítrea e da temperatura de cristalização aumentaram, e o grau de cristalinidade também.

2.3.1 Compósitos com partículas

Compósitos reforçados com microestruturas que apresentam partículas de uma fase embutida na outra são conhecidos como compósitos particulados (VENTURA, 2009). Esses materiais são resultantes da introdução de componentes que apresentam uma razão entre sua maior e menor dimensão (Razão de Aspecto ou Razão de Forma) pouco pronunciada (normalmente menor que 3) (FERNANDES, 2004). Esses compósitos reforçados com partículas as quais geralmente são rígidas, podem ser de origem orgânica e inorgânica, e constituem um dos métodos mais aplicados e importantes de modificação de materiais poliméricos (LIANG, 2013).

As partículas podem ser encontradas em diferentes geometrias, sendo que o tamanho da fase dispersa de compósitos particulados é da ordem de poucos micrômetros e a concentração em volume é superior a 28%. Normalmente, a força do compósito depende do diâmetro das partículas, do espaço inter-partículas e da fração de volume do reforço. As propriedades da matriz também influenciam o comportamento do compósito (VENTURA, 2009).

Os compósitos reforçados com partículas são divididos em: compósitos com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão (PINA FILHO; de SOUSA, DUTRA, 2009). Para os compósitos particulados de partículas grandes, as interações partícula-matriz não podem ser tratadas em nível atômico ou molecular. Para a maioria deles, a fase particulada é mais dura e forte do que a matriz. Essas tendem a restringir o movimento da matriz nas suas vizinhanças. A matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, que suporta uma fração do carregamento (CALLISTER, 2012).

Para os compósitos fortalecidos por dispersão, as partículas são normalmente muito menores. As interações partícula-matriz levam ao fortalecimento que ocorre em nível atômico ou molecular. Uma vez que a matriz suporta a maior parte do carregamento aplicado, as pequenas partículas dispersas retardam ou impedem o movimento de discordâncias (CALLISTER, 2012). Neste tipo de compósito há o aumento do limite de escoamento, da resistência à tração, da dureza, restringindo a deformação plástica (PINA FILHO; de SOUSA, DUTRA, 2009).

A resistência mecânica é um dos principais índices de desempenho dos materiais, em geral, ela inclui resistência à tração, resistência à flexão, resistência à compressão e resistência

ao rasgamento. Tais propriedades geralmente necessitam apresentar valores elevados para satisfazer utilizações e aplicações específicas (LIANG, 2013). Na maioria dos compósitos, a fase particulada é mais rígida que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na sua vizinhança, ou seja, impedem a movimentação das discordâncias no mecanismo de aumento de resistência, enquanto a matriz suporta a maior parte da carga que é aplicada ao compósito. A matriz transfere parte da carga aplicada as partículas, com isso promove-se a melhoria das propriedades mecânicas (PINA FILHO; de SOUSA, DUTRA, 2009).

Há uma série de fatores complexos que afetam as propriedades mecânicas dos compósitos particulados (LIANG, 2005, 2007), tais como as propriedades do polímero e da carga, a compatibilidade entre eles, a forma e tamanho das partículas, concentração, morfologia da superfície, a dispersão e distribuição das partículas na matriz, bem como o estado interfacial (LIANG; LI, 2010; LIANG; LI, 2001). Dentre as várias teorias, geralmente acredita-se que o efeito das partículas nos compósitos, depende em grande escala, do fato das partículas poderem formar uma estrutura agregada adequada, tal como o tamanho e o grau de cristalização. Verificou-se experimentalmente que o grau de cristalização dos compósitos aumentou com o aumento do teor de carga, em particular para polímeros cristalinos, e a resistência mecânica e o módulo de Young aumentaram correspondentemente nesse caso (LIANG; LI; TJONG, 1999; LIANG, 2012).

Yang *et al.* (2005) estudaram o comportamento do fluxo de fusão de grânulos de vidro incorporados a uma matriz de polipropileno e verificaram que o teor de carga e a rota de processamento promoveram efeitos mais notórios do que o tamanho das partículas. O torque máximo aumentou após a adição das esferas de vidro e, em seguida, apresentou uma redução considerável quando o teor de carga era relativamente elevado.

Yuan *et al.* (2004) investigaram os comportamentos mecânico e térmico de compósitos de polipropileno e partículas de vidro, e notaram que no ensaio de tração o módulo de Young das misturas diminuiu ligeiramente no início e depois teve seu valor aumentado com o aumento do teor das cargas. No entanto, a elasticidade aparente diminuiu consideravelmente com o aumento do teor de esferas de vidro. A análise dinâmico-mecânica revelou que a temperatura de calor de deflexão do PP pode ser muito melhorada pela incorporação dos grânulos de vidro. Além disso a temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou com o aumento do teor das esferas de vidro. A análise de DSC revelou que a adição das esferas poderia alterar a cristalinidade, bem como a temperatura de fusão do PP. Já a

análise termogravimétrica mostrou que a temperatura de degradação da mistura pode ser muito melhorada com a incorporação dos grânulos de vidro.

Misra *et al.* (2008) realizaram um estudo que compara o efeito da introdução de partículas de vidro bioativo em micro e nanoescala sobre várias propriedades do polihidroxibutirato (PHB). A adição de partículas nanométricas teve um efeito de reforço mais significativo do que o efeito das partículas micrométricas. No entanto, não houve diferenças significativas nas propriedades térmicas dos compósitos devido a adição de vidros tanto em micro quanto em nanoescala. A adição de nanopartículas induziu uma topografia nanoestruturada na superfície dos compósitos, fato não observado pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os compósitos com micropartículas. Este efeito de superfície melhorou consideravelmente a adsorção de proteína total nos compósitos nanoestruturados quando comparada a dos microestruturados. Os resultados dessa investigação confirmaram que a adição de partículas de vidro nanométricas, teve um efeito mais significativo sobre as propriedades mecânicas e estruturais.

Wen *et al.* (2012) estudaram as propriedades térmicas e de inflamabilidade em compósitos polipropileno/negro de fumo e concluíram que a incorporação da carga na matriz polimérica aumentou drasticamente a estabilidade térmica do material, tanto em atmosfera de nitrogênio quanto em ar, e também melhorou o retardamento de chamas. Essas melhorias foram todas evidenciadas com o aumento do teor de negro de fumo que variou de 1 a 10%.

Coelho *et al.* (2011) promoveram um estudo sobre a influência da ordem de adição dos aditivos da mistura de borracha natural (NR) e copolímero de estireno-butadieno (SBR) e do tipo de carga (negro de fumo ou mica) sobre as propriedades mecânicas dessa mistura. A ordem em que os aditivos são introduzidos em composições contendo mistura de elastômeros exerce grande influência nas propriedades mecânicas. Os resultados mostram que melhores desempenhos são obtidos quando os aditivos são primeiramente incorporados à SBR. O reforço dado pelo negro de fumo às composições elastoméricas verificado na resistência à tração e ao rasgamento é muito superior ao da mica. Entretanto a mica conferiu maior capacidade de alongamento na ruptura às composições, fato este atribuído à estrutura laminar da mica que age como agente plastificante.

Gong *et al.* (2014) estudaram a influência da combinação de sílica fumada com negro na estabilidade térmica e propriedades mecânicas do polietileno linear de baixa densidade (PEBDL). A estabilidade térmica foi significativamente melhorada devido à formação de uma

estrutura de rede resultante da boa dispersão da sílica e do negro de fumo na matriz. Essa rede atuou como uma camada protetora de carbono densa e contínua que impedia a difusão da decomposição de voláteis para fora do PEBDL. As propriedades mecânicas dos compósitos foram superiores em comparação com o PEBDL puro devido à boa dispersão das cargas e fortes interações interfaciais entre matriz e cargas.

Nos estudos realizados por Kasgoz, Akin e Durmus (2014), com compósitos de copolímero cíclico de olefina (COC) utilizando negro de fumo e fibras de carbono como cargas, a estrutura morfológica dos materiais indicou que o processamento da massa fundida originou a formação de pequenos aglomerados de negro de fumo bem dispersos ao longo da matriz. As micrografias dos compósitos com fibra de carbono mostraram uma boa dispersão da carga no COC, porém a diferença entre carga e matriz foi facilmente identificada sugerindo que haja fraca interação interfacial entre COC e fibra de carbono. Os ensaios reológicos indicaram que sob as condições de processamento empregadas, efeitos de degradação não foram atingidos, e os parâmetros viscoelásticos foram mais afetados pelo negro de fumo do que as fibras de carbono. A viscosidade com partículas de negro de fumo foi maior do que a com fibras. Isso pode ser originado pelo fato da área de superficial apresentada pelo negro de fumo ser relativamente maior e pela formação da estrutura aglomerada bem dispersa no COC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matriz polimérica

A matriz polimérica utilizada nesta pesquisa é o poli (3-hidroxibutirato), de nome comercial Biocycle 1000. Este material, denominado PHB, é fornecido em forma de pó pela PHB Industrial S/A (Serrana, SP). Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades do PHB.

Propriedade	Valor
Pureza (%)	>99,5
Cinzas	<0,25
Ponto de fusão (°C)	170-180
Cristalinidade (%)	70
Umidade (%)	<0,3
Massa molar (g/mol)	600.000
MFI (dg/min) a 190 °C, 2,16 kg	6,5

Fonte: http://www.biocycle.com.br/dados_basicos.htm

3.1.2 Carga

A carga utilizada foi o negro de fumo com tamanho médio da partícula: $29,286 \pm 0,001 \mu\text{m}$, área específica: $0,392 \text{ m}^2/\text{g}$, caracterizado pelo ensaio de análise de tamanho de partícula com o equipamento Mastersize 2000 da Malvern Instruments. Apresenta código N339 e é produzido pela Negroven S.A. na forma de um pó muito fino, derivado da cadeia petrolífera. Suas principais características estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do negro de fumo.

Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Número de adsorção de iodo	D-1510	mg/g	90 ± 5
Número de absorção de óleo	D-2414	cc/100g	120 ± 5
Poder de coloração	D-3265	%ITRB	111 ± 5
Umidade ao embalar	D-1509	%	1,0 Máx
Densidade aparente	D-1513	kg/m ³	350 ± 30
Cinzas	D-1506	%	0,75 Máx
Resíduo na peneira 35 Mesh	D-1514	ppm	10 Máx
Resíduo na peneira 325 Mesh	D-1514	ppm	200 Máx
Dureza individual de pellets máxima	D-5230	g-f	90 Máx
Dureza individual de pellets média	D-5230	g-f	50 Máx

Fonte: Especificações técnicas negro de fumo, N339 (Negroven S.A.).

3.1.3 Equipamentos

No processamento de polímeros, as propriedades reológicas dependem dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão e vazão) e estruturais (massa molecular, distribuição de massa molecular). Assim é recomendável avaliar propriedades, como a viscosidade, nas condições mais próximas ou similares às condições de processamento.

O reômetro de torque (Figura 12) é um equipamento que reproduz, em escala menor, as geometrias complexas dos equipamentos usados industrialmente, como misturadores e extensoras, permitindo medir a viscosidade do material.



Figura 12 - Misturador interno Haake Rheomix 3000.

O moinho de facas (Figura 13) é o equipamento utilizado para reduzir o tamanho de produtos não quebradiços e macios.



Figura 13 – Moinho de facas.

A moldagem com prensa hidráulica (Figura 14) é o método de processamento mais antigo que existe e consiste em transformar um material polimérico, colocado na cavidade de um molde (Figura 15), em uma peça de forma definida, pela aplicação de calor e pressão.



Figura 14 – Prensa hidráulica modelo MA 098



Figura 15 – Molde para confecção dos corpos de prova

A termobalança (Figura 16) é o equipamento utilizado na análise termogravimétrica, que é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.



Figura 16 – Termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000.

Com o equipamento de DSC (Figura 17), mede-se a temperatura e o fluxo de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. Com os dados obtidos, uma curva é confeccionada que mostra os principais eventos térmicos do material, podendo ser determinada a temperatura de fusão e temperatura de cristalização.



Figura 17 - Equipamento DSC 1 STAR[®] SYSTEM

A Figura 18 apresenta a máquina de ensaio universal, onde realizam-se os ensaios de resistência à tração, essa técnica apresenta a melhor relação entre informações obtidas e custo/complexidade de ensaio. Apesar deste teste poder ser realizado em condições bem distintas daquelas nas quais o material será requisitado, os parâmetros obtidos deste ensaio são o ponto de partida para a caracterização e especificação.



Figura 18 - Máquina de Ensaio Universal DL-500MF.

A Figura 19 apresenta a máquina de impacto, onde realizam-se os ensaios de impacto, este ensaio consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra do material, quando submetida à ação de um esforço de choque.



Figura 19 – Máquina de impacto CEAST, modelo RESIL 5,5.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos compósitos

O PHB foi seco em estufa a 60°C por 4 horas. O negro de fumo foi seco durante 24 horas em estufa a temperatura de 100 °C. A matriz (PHB) e os compósitos contendo 0,5%; 1%; 5% e 10% de negro de fumo foram processados em um misturador interno Haake Rheomix 3000 operando com rotores do tipo “roller” a 60 rpm e 160°C durante 10 minutos (Figura 12). Essas condições foram definidas visando promover um processamento bem controlado, reduzindo a degradação térmica sofrida pelo PHB, e mantendo uma fração significativa do material fundido. Em seguida o material foi moído em um moinho de facas da marca Soprano, modelo CPS-9 (Figura 13).

A massa alimentada no misturador interno foi de 200 g para todas as formulações, assegurando um fator de enchimento de 70% nas condições de processamento.

3.2.2 Preparação dos corpos de prova

Corpos de prova do polímero puro e dos compósitos foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica da marca Marconi, modelo MA 098 (Figura 14) que foi aquecida a uma temperatura de 160 °C. O molde consiste de uma placa de aço de 200x200x3 mm, contendo 6 cavidades vazadas na forma de corpos de prova de tração, e mais 6 na forma de corpos de prova para ensaio de impacto (Figura 15).

A operação de moldagem contempla uma etapa de pré-prensagem com aproximação das placas aquecidas da prensa por 2 minutos para aquecimento do material, seguida de aplicação e alívio de pressão rápidos para melhor compactação dos grânulos, seguida da aplicação de uma força de 3 toneladas por 5 minutos e 6 toneladas por mais 5 minutos. Depois o molde é retirado da prensa e o sistema deixado resfriar na temperatura ambiente.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

Amostras de PHB e dos compósitos com negro de fumo foram submetidos a testes termogravimétricos para obtenção das faixas de perdas de massa. Foi utilizada uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000 (Figura 16). Os testes foram realizados com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $20\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de $30\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Amostras foram ensaiadas com 10 mg.

3.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras de PHB e dos compósitos PHB/NF foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC 1 STAR^e SYSTEM (Figura 17), utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: $50\text{ mL}/\text{min}$) com massa entre 5 e 10 mg.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, resfriamento até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, e reaquecimento novamente até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A taxa de aquecimento/resfriamento empregada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A partir deste método foi possível obter a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de fusão (ΔH_m).

O grau de cristalinidade do PHB puro e dos compósitos foi obtido segundo as equações 1 e 2 respectivamente. Para o PHB puro $W_{\text{PHB}} = 1$.

$$X_c = [\Delta H_m / \Delta H_{m100\%}] \cdot 100 \quad (\text{PHB puro}) \quad (1)$$

$$X_c = [\Delta H_m / (\Delta H_{m100\%} W_{\text{PHB}})] \cdot 100 \quad (\text{compósitos}) \quad (2)$$

Sendo X_c o grau de cristalinidade do material, ΔH_m o valor da entalpia de fusão, W_{PHB} a fração mássica do PHB e $\Delta H_{m100\%}$ representa o valor da entalpia de fusão do PHB hipoteticamente 100% cristalino. Para o PHB o valor utilizado de $\Delta H_{m100\%}$ foi de $146\text{ J}.\text{g}^{-1}$ (MACHADO *et al.*, 2010).

3.2.5 Ensaios mecânicos

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de resistência à tração foi a Máquina de Ensaio Universal DL-500MF, com capacidade máxima de 5 kN (Figura 18). Os experimentos foram realizados segundo a norma ASTM D638-10, com célula de carga de 500 N, velocidade de ensaio de 5 mm/min e corpos de prova tipo IV. Segundo essa norma os corpos de prova deverão apresentar as seguintes dimensões: comprimento igual a 115 mm, espessura igual a 3,2 mm, comprimento útil igual a 33 mm, largura da seção estreita igual a 6 mm e distância entre as garras de 65 mm. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição e a partir dos valores obtidos tirou-se as respectivas médias e atribuiu-se o valor da tensão na ruptura (σ_R), módulo de elasticidade (E) e deformação específica (ϵ).

3.2.6 Ensaios de impacto com entalhe

A resistência ao impacto foi conduzida em uma máquina de impacto instrumentada, modelo Resil 5.5, da Ceast, com pêndulo de 2,75 J e energia de atrito 0,017 J (Figura 19). Os entalhes de 1,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. A Figura 20 exibe a imagem de um corpo de prova com entalhe.

Foram utilizados 06 (seis) corpos de prova de cada composição para os respectivos ensaios, e os resultados estão reportados neste trabalho como valores médios da resistência ao impacto.

A resistência ao impacto dos corpos de prova é calculada com base na energia absorvida na espessura do corpo de prova, como é mostrada na equação a seguir:

$$RI = (\text{energia obtida} - \text{energia de atrito}) / \text{espessura do corpo de prova} \quad (3)$$



Figura 20 – Corpo de prova com entalhe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE REOLÓGICA

A Figura 21 mostra a curva de torque versus tempo no misturador interno para o processamento do PHB puro. Nos tempos que se inicia o processamento o comportamento do torque é dependente da forma como é promovida a alimentação do material na câmara de mistura. O aumento súbito do torque é decorrente da dissipação de energia através dos mecanismos de deformação plástica das partículas sólidas poliméricas, e do atrito entre as partículas e entre as partículas e as paredes da câmara de processamento.

Observa-se que após o pico mais alto do gráfico, há uma boa reprodutibilidade dos valores do torque. A queda gradual do torque caracteriza o início da fusão do polímero, e que os mecanismos de dissipação de energia estão sendo reduzidos.

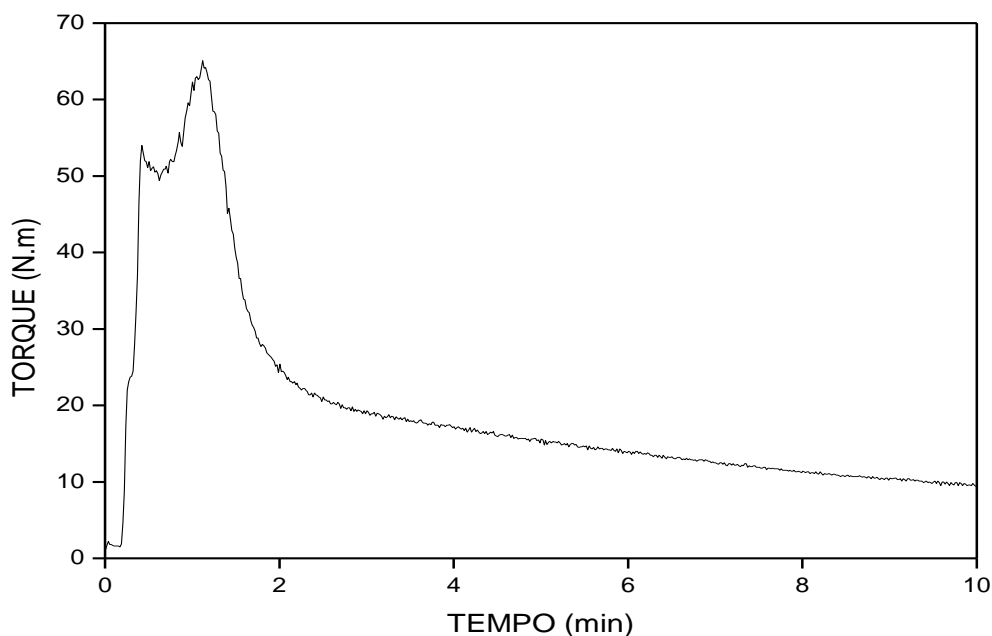


Figura 21 – Evolução do torque em função do tempo para o PHB puro. Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.

Os diversos trabalhos de laboratório com misturadores internos consideram como sendo a temperatura de processamento, o valor constante de temperatura da parede da câmara de mistura o qual é mantido pelo sistema de controle automático do equipamento. O reômetro

também nos fornece a variação ponto a ponto da temperatura no seu interior em função do tempo programado. Essa variação é mostrada graficamente na Figura 22.

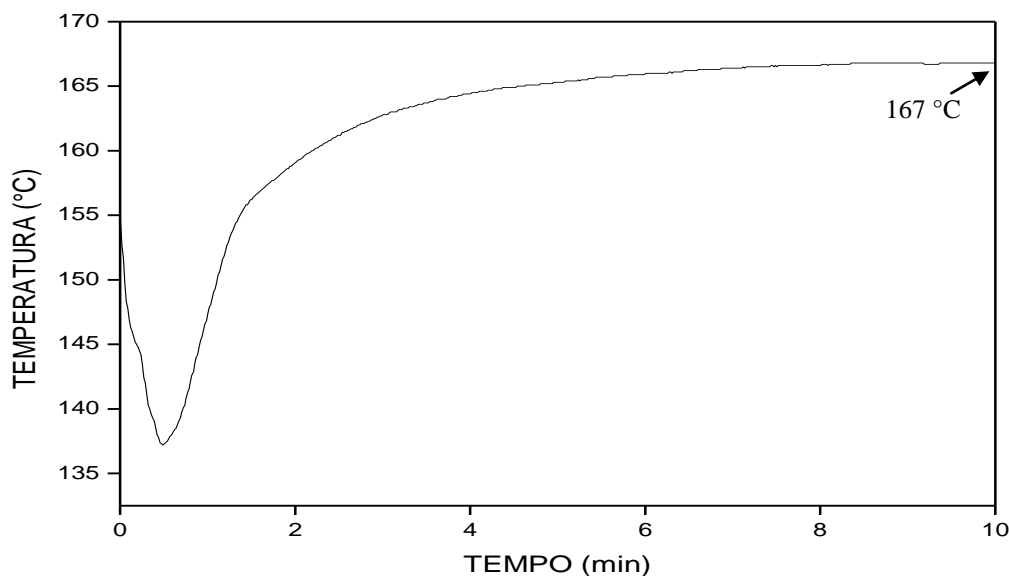


Figura 22 – Evolução da temperatura com o tempo para o PHB puro. Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.

Observa-se na Figura 22 que inicialmente há uma queda acentuada da temperatura, e esse declínio está relacionado com a alimentação do polímero na câmara de mistura, pois ocorre troca de calor com o ambiente no momento em que a câmara é aberta para introdução do material, e também o PHB absorve calor para que sua fusão seja estabelecida. Em seguida a temperatura começa a ter seu valor aumentado continuamente até atingir um platô em tempos próximos a 6 min. Essa temperatura invariável (temperatura de processamento) apresenta um valor de 167 °C, que é 7 °C acima do valor programado para o processamento. Esse acréscimo na temperatura é resultante da dissipação de energia de fenômenos que ocorrem durante o processamento como deformação elástica, deformação plástica e do atrito entre as partículas e entre as partículas e as paredes da câmara.

A Figura 23 mostra a curva do torque x tempo para o PHB e os compósitos durante o processamento no misturador interno.

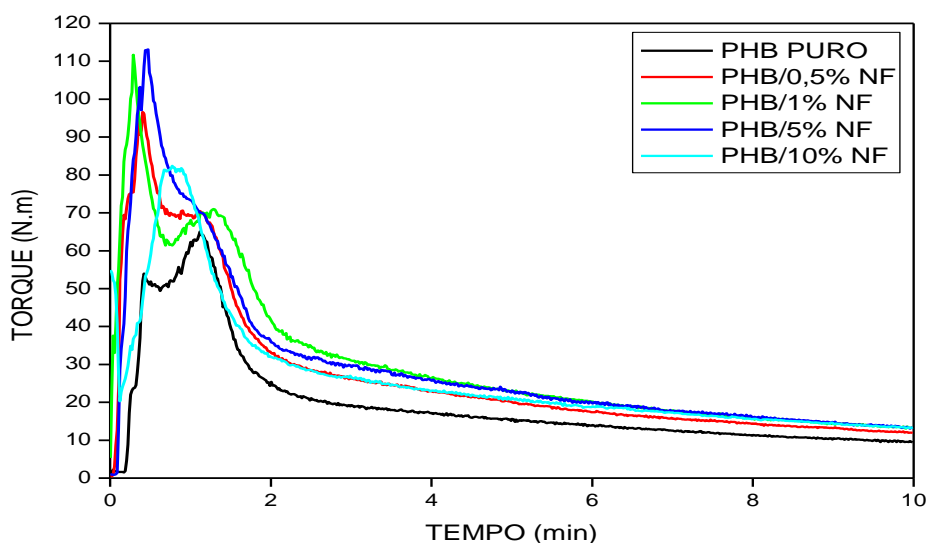


Figura 23 – Comportamento do torque em função tempo para o PHB e seus compósitos com negro de fumo.

Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.

A análise desta curva fornece o comportamento da processabilidade dos materiais, bem como a estabilidade térmica e comportamento reológico dos mesmos. A viscosidade é uma propriedade muito relevante no processamento de polímeros, e está diretamente relacionada ao torque nesses materiais. Observa-se no início da curva que a introdução tanto do polímero quanto dos compósitos é acompanhada de um aumento súbito do torque até atingir-se um pico máximo. Esse comportamento é resultado dos mecanismos de dissipação de energia dos sólidos poliméricos na câmara. Após esse pico, em tempos próximos a 0,5 a 1 min, inicia-se a fusão e a viscosidade decresce acarretando uma redução no torque ao longo do tempo à medida que o sólido funde.

O torque dos compósitos foi maior do que o do polímero puro, indicando que a adição do negro de fumo à matriz polimérica aumenta a viscosidade do sistema oferecendo maior resistência ao processamento. Um patamar de torque (torque constante) é atingido após tempos próximos a 7 min para todas as composições e prossegue até a conclusão do processamento do polímero puro e dos compósitos.

A Figura 24 descreve o comportamento da temperatura em função do tempo para todas as formulações processadas.

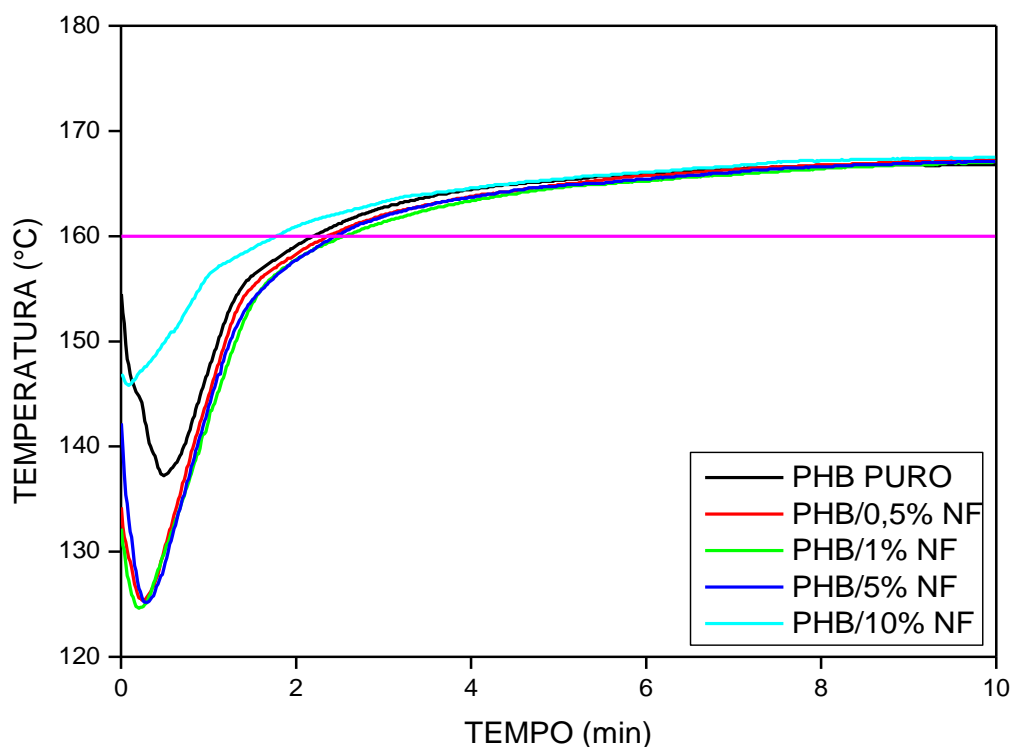


Figura 24 – Comportamento da temperatura em função do tempo para o PHB e compósitos com negro de fumo.

Condições: 60 rpm, 160 °C e 10 min.

A análise das curvas da Figura 24 revela que a adição do negro de fumo não influenciou na temperatura final de processamento, uma vez que tanto o polímero puro quanto os compósitos apresentaram temperaturas de processamento em torno de 167 °C. Observa-se ainda que um platô de temperatura (temperaturas constantes) foi atingido em tempos iguais que corresponde ao patamar de torque da Figura 23. A temperatura do material durante um processamento à velocidade e temperatura da parede constante tende assintoticamente a um valor máximo (platô de temperatura no estado estacionário), se houver queda da temperatura, essa diminuição só pode ser explicada pela queda da massa molar média do polímero, isto é, pela sua degradação. Como tal fenômeno não é observado nesse processamento, sugere-se que não houve degradação de nenhuma composição nas composições empregadas no processamento.

Durante o processamento o aumento da temperatura resulta na queda da viscosidade do material, e a consequente queda da taxa de dissipação de energia mecânica, que é proporcional a viscosidade. Se outros fenômenos não perturbam a dinâmica torque-

temperatura, atinge-se, eventualmente, a um ponto de equilíbrio, em que toda energia mecânica dissipada dentro da câmara é transferida.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas da Análise Termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG) para o negro de fumo são mostradas respectivamente nas Figuras 25 e 26.

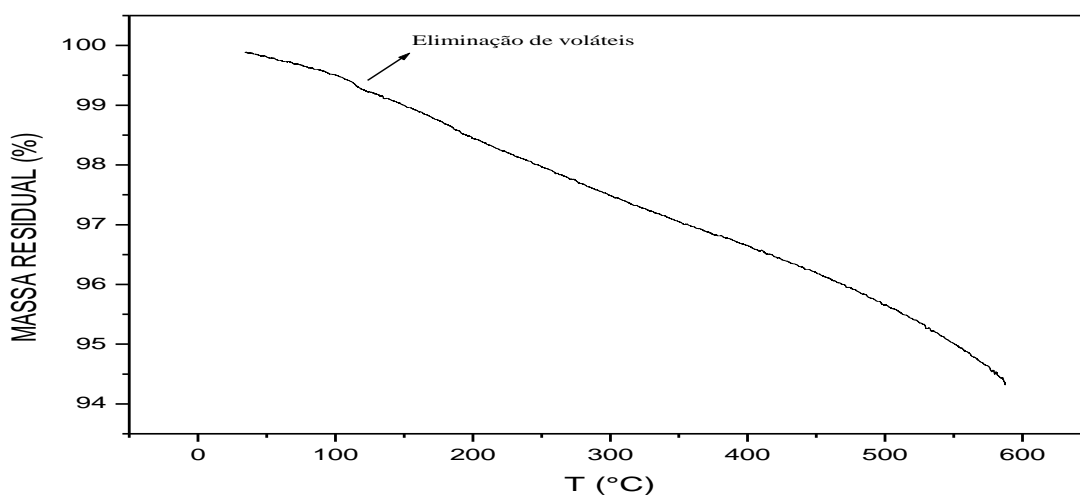


Figura 25 – Análise termogravimétrica do negro de fumo.
Condições: 20 °C.min⁻¹, 20 mL.min⁻¹, 30-600 °C.

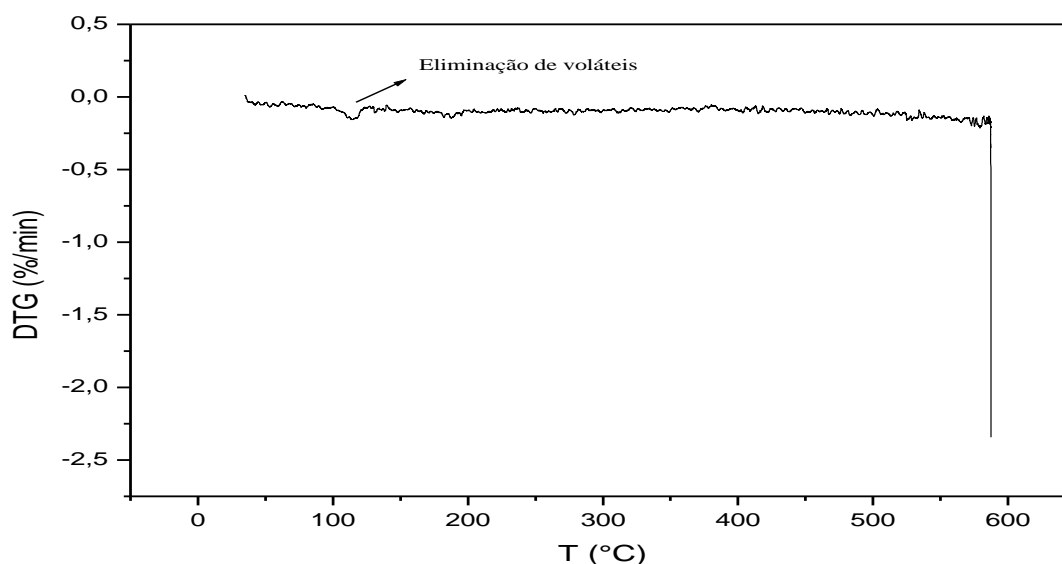


Figura 26 – Análise termogravimétrica diferencial do negro de fumo.
Condições: 20 °C.min⁻¹, 20 mL.min⁻¹, 30-600 °C.

Na Figura 25 observa-se que o negro de fumo apresenta uma perda de massa inicial correspondente à eliminação de voláteis (0,7%) (SHI, YANG, GOH, 2009) numa faixa de

temperatura que vai de 100 a 116 °C. Essa eliminação também pode ser vista na curva DTG, Figura 26, com o surgimento de um pequeno pico. Em seguida a perda de voláteis e contaminantes segue de maneira muito suave, quase que linearmente, até temperaturas próximas a 587 °C (Figura 25), podendo ser confirmada na curva DTG (Figura 26), onde a variação da taxa de degradação ocorre sutilmente, com uma velocidade quase que constante em torno de um valor (-0,1 %/min). Na faixa de temperatura entre 587 a 600 °C a taxa de degradação cresce bastante e a análise é concluída com um resíduo de 94%, sendo a massa perdida referente à eliminação de água, voláteis e contaminantes.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas TG para o PHB puro e seus compósitos com 0,5, 1, 5, e 10% de negro de fumo.

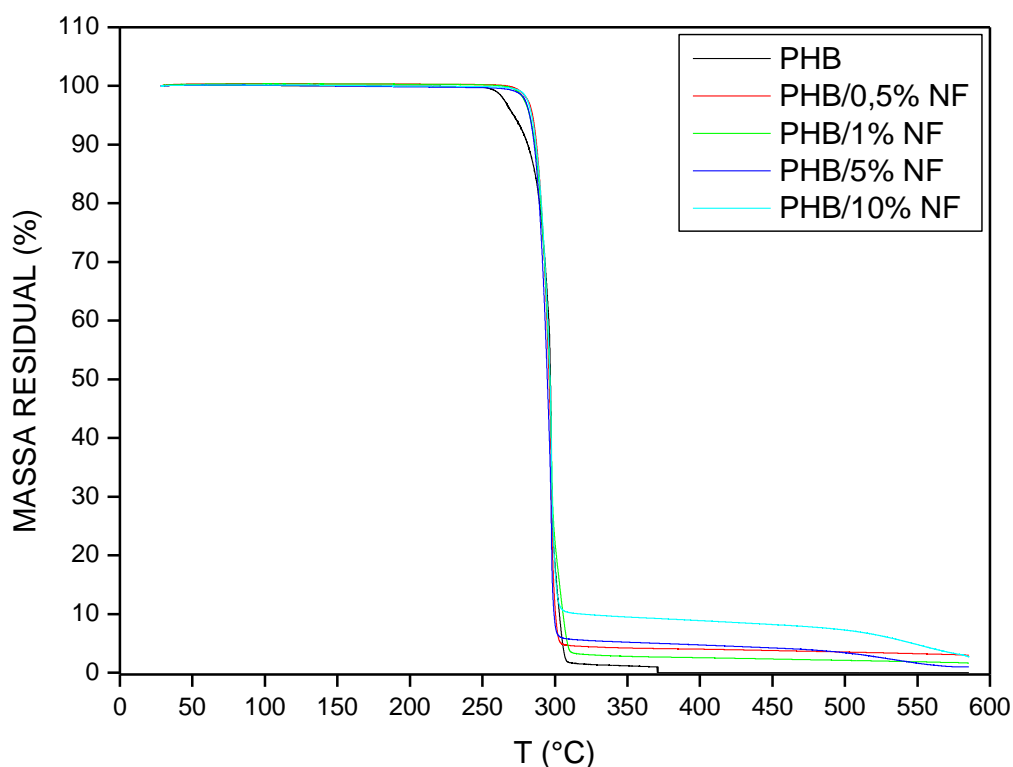


Figura 27 – Análise termogravimétrica do PHB puro e seus compósitos com 0,5, 1, 5 e 10% de negro de fumo.

Condições: 20 °C.min⁻¹, 20 mL.min⁻¹, 30-600 °C.

De acordo com a Figura 27, observou-se que o PHB sofreu acentuada degradação térmica acima de 260 °C, sendo o material totalmente decomposto em uma única etapa até

temperaturas próximas de 370 °C, sem geração de resíduo. Os compósitos poliméricos também apresentaram um único estágio de degradação. Houve a permanência de um resíduo de 3,0% da massa inicial para o compósito com 0,5% de negro de fumo, uma massa residual de 2,0% para o compósito com 1,0% de negro de fumo, um resíduo de 1,0% para o compósito com 5,0% de carga e para o compósito com 10,0% de negro de fumo restou uma massa de 3,0%. Esses resultados sugerem que a massa residual das misturas corresponde aos produtos de degradação da carga adicionada.

Na Figura 28 é mostrada a influência da adição de negro de fumo na temperatura inicial da decomposição dos compósitos.

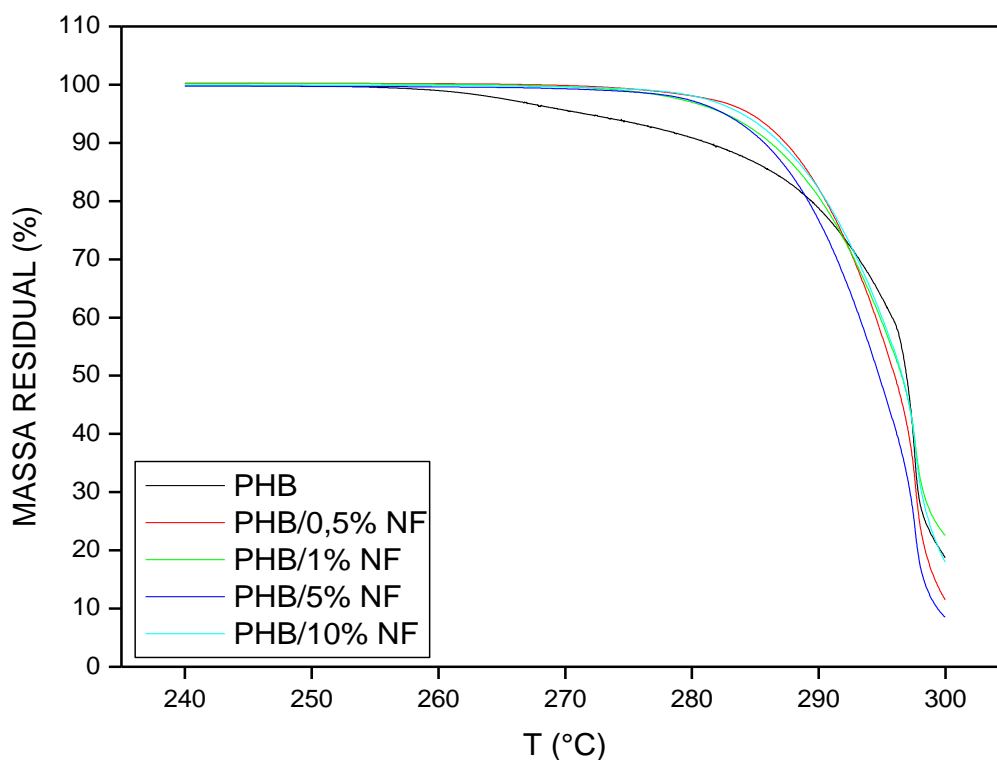


Figura 28 – Ampliação dos valores da análise termogravimétrica do PHB e seus compósitos.

Condições: 20 °C.min⁻¹, 20 mL.min⁻¹, 30-600 °C.

Verifica-se na Figura 28 que a temperatura inicial de degradação (ou estabilidade térmica inicial) foi alterada com a incorporação do negro de fumo. O PHB puro apresentou temperatura inicial de 260 °C, enquanto que todos os seus compósitos produzidos começaram as suas respectivas degradações em temperaturas pouco acima de 270 °C. Esse pequeno incremento de temperatura é uma característica bastante considerável para o processamento

dos compósitos, pois ele reflete numa ampliação da janela de processamento, em relação ao PHB puro.

A partir das curvas DTG para o PHB e os compósitos, Figura 29, observa-se que o negro de fumo pouco alterou a cinética de degradação ou mecanismo de decomposição da matriz de PHB, fato observado pela sobreposição das curvas DTG, que vem confirmar as massas residuais tão próximas mostradas nas curvas TG, pois a área sob a curva na DTG é proporcional à perda de massa das amostras. Um destaque deve ser dado à faixa de temperatura que vai de 250 a 275 °C, pois nessas temperaturas a taxa de degradação do PHB puro é maior do que a dos seus respectivos compósitos, o que constata um acréscimo na quantidade de massa degradada para a matriz pura, quando comparada à massa incorporada com a carga.

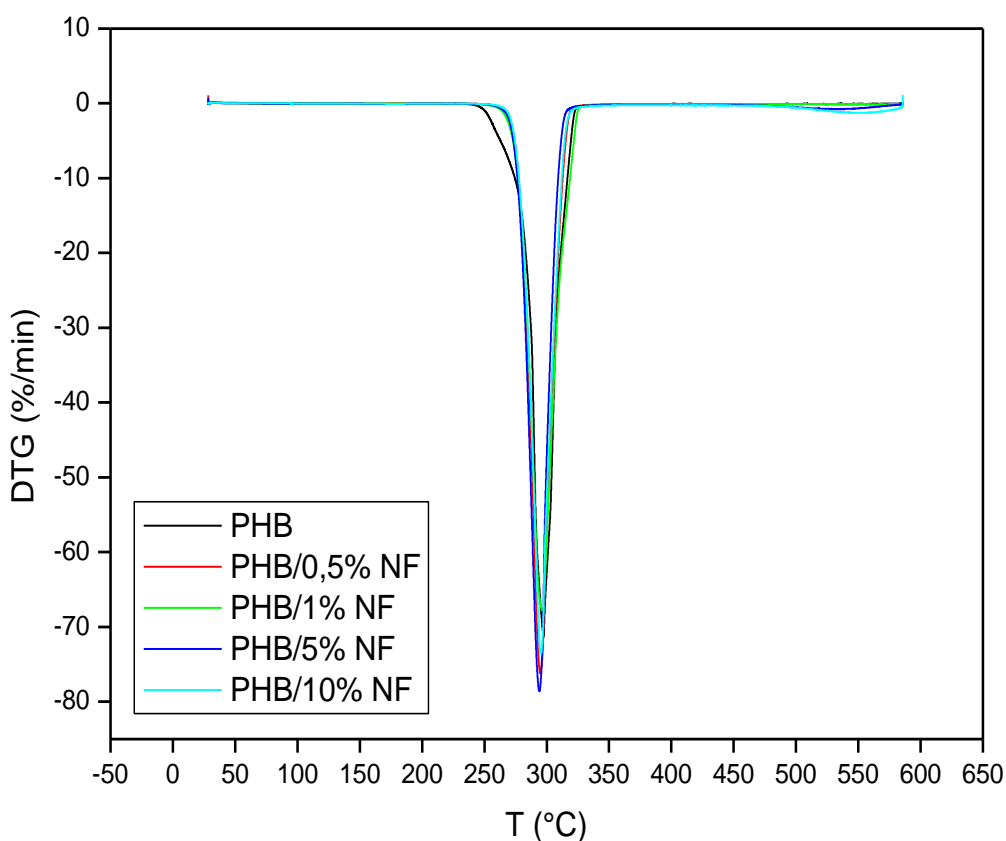


Figura 29 – Análise termogravimétrica diferencial do PHB puro e compósitos. Condições: 20 °C.min⁻¹, 20 mL.min⁻¹, 30-600 °C.

4.3 ANÁLISES DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

A Figura 30 apresenta a curva do DSC do PHB puro, mostrando o fluxo de calor em função do tempo de acordo com os três estágios de temperatura programados (aquecimento – resfriamento – reaquecimento) (Figura 31) e com suas respectivas taxas de aquecimento/resfriamento. Identificam-se os picos de fusão (endotérmicos) durante o primeiro e segundo aquecimento, e os picos de cristalização (exotérmicos) a partir do fundido durante o resfriamento e durante o segundo aquecimento que corresponde à cristalização a frio do PHB.

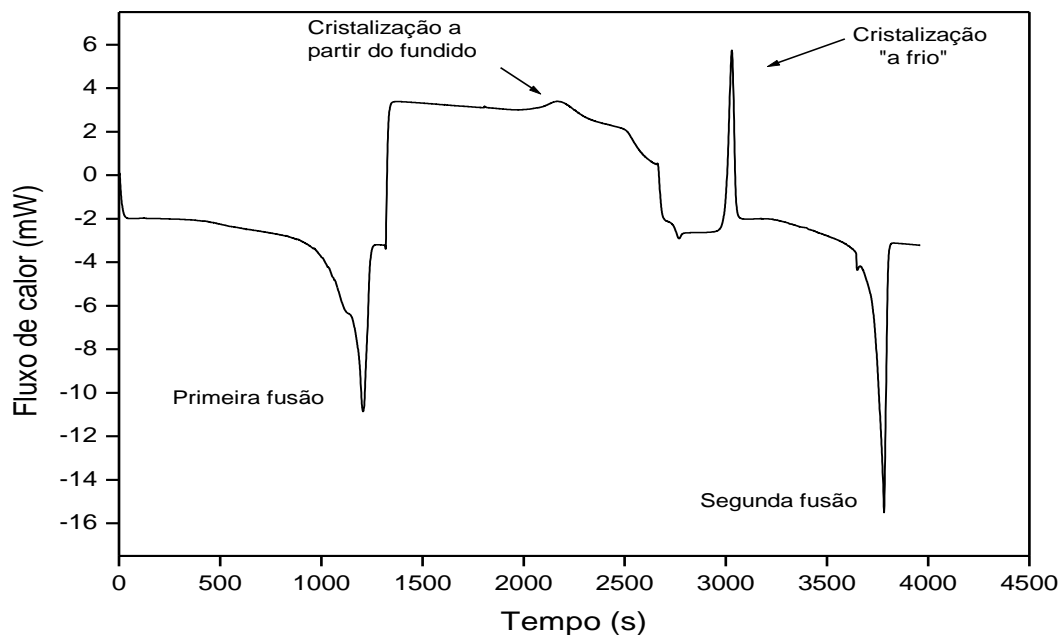


Figura 30 – Análise DSC do PHB puro. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

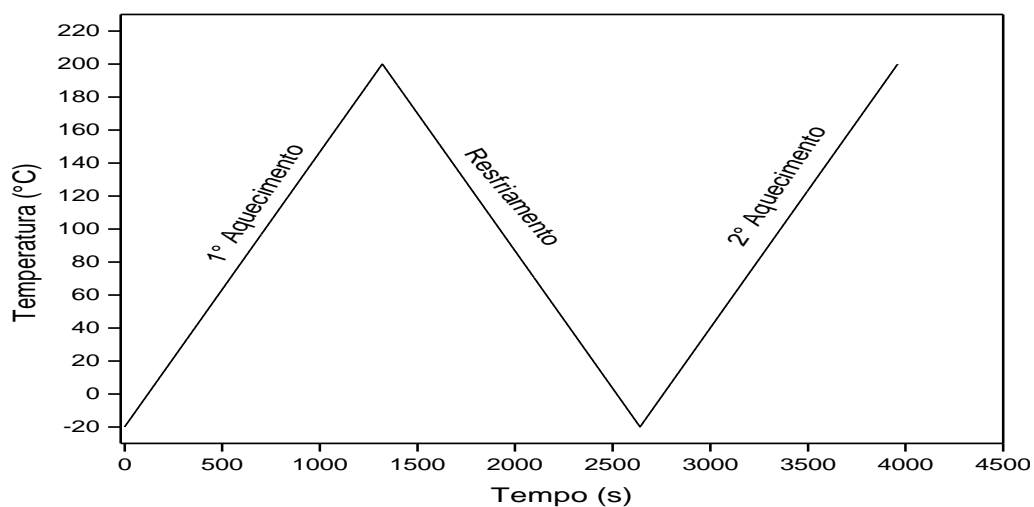


Figura 31 – Análise DSC do PHB puro. Temperatura versus tempo.
Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

As Figuras 32, 33, 34, e 35 apresentam os mesmos dados mostrados anteriormente, porém em função da temperatura. Elas mostram separadamente os fenômenos ocorridos em gráficos de fluxo de calor em função da temperatura.

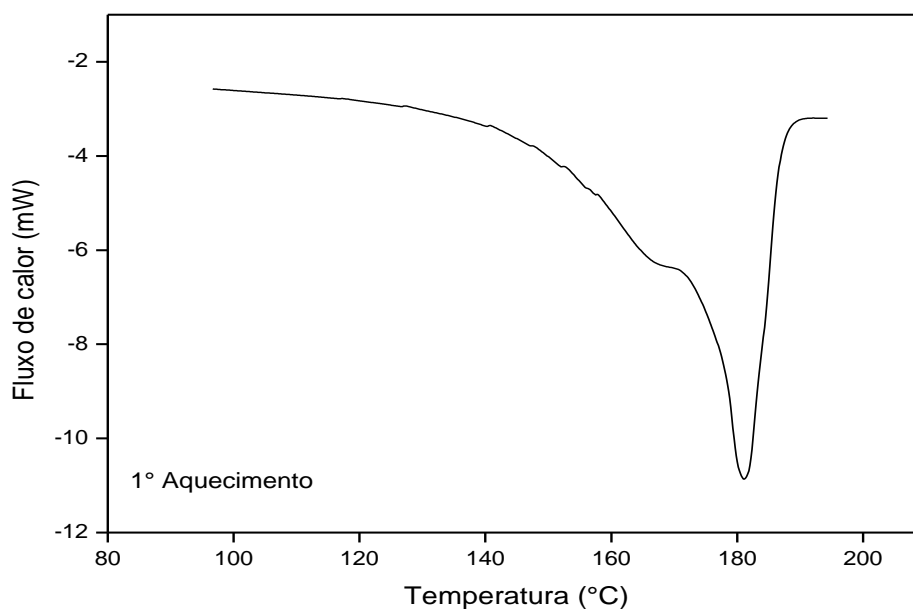


Figura 32 – Fusão no 1º aquecimento do PHB puro.
Condições: aquecimento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min

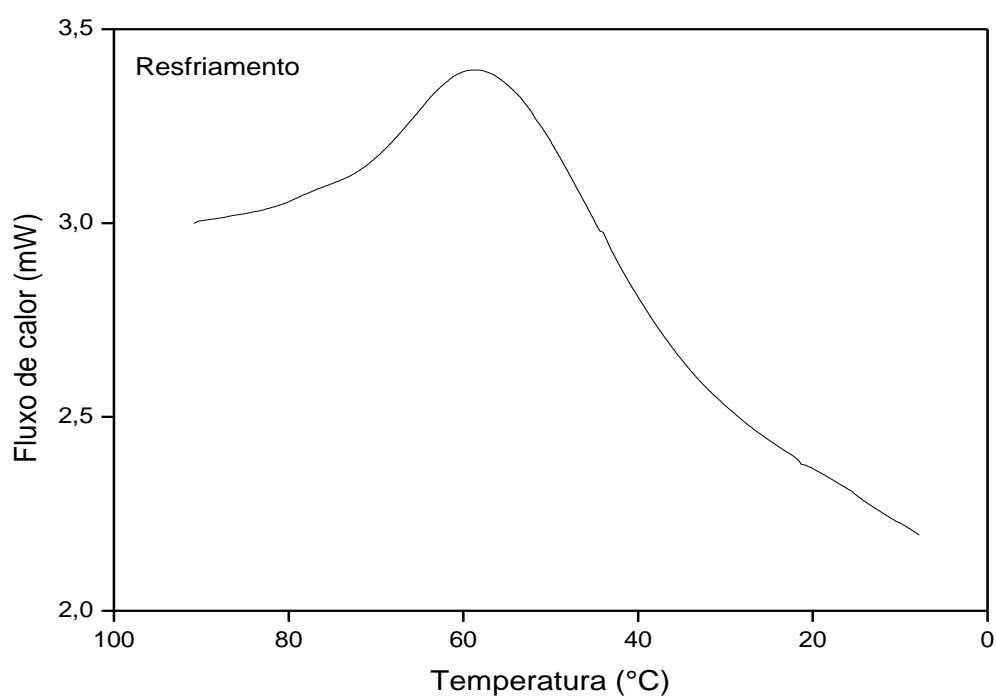


Figura 33 – Cristalização do PHB puro.
Condições: resfriamento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min.

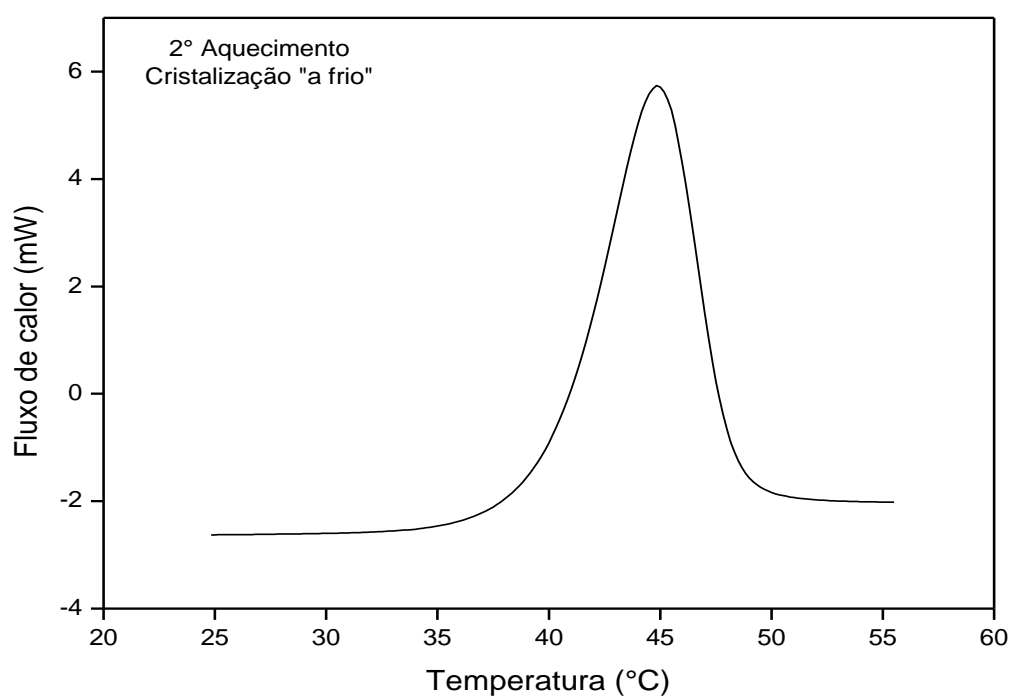


Figura 34 – Cristalização “a frio” no 2° aquecimento do PHB puro.
Condições: rea aquecimento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min.

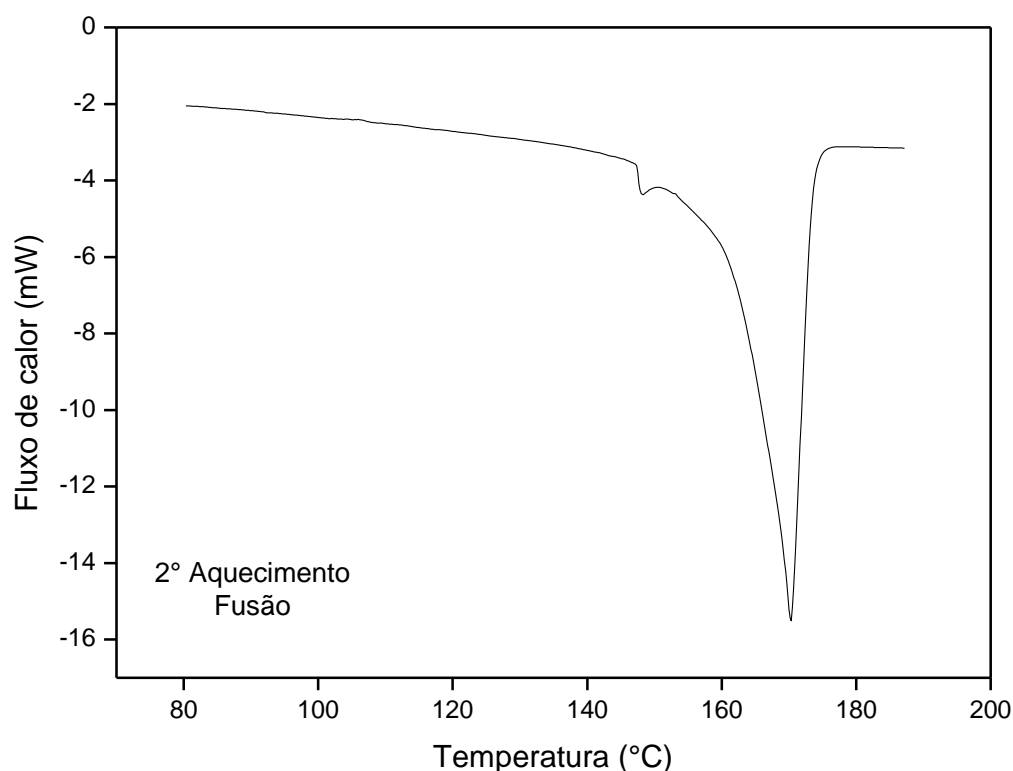


Figura 35 – Fusão no 2° aquecimento do PHB puro.
Condições: reaquecimento do PHB puro, 10 °C/min e 50mL/min.

Observa-se na Figura 32 um pico endotérmico o 1° aquecimento. Em seguida no resfriamento, boa parte do polímero cristalizou-se a 57°C, fenômeno notado no largo e raso pico exotérmico da Figura 33. A fração restante do polímero cristalizável teve sua cristalização completada a frio a uma temperatura de 45°C no segundo aquecimento (Figura 34). Por fim, toda massa cristalina funde-se em um pico duplo com temperaturas de 148 e 170°C (Figura 35). O grau de cristalinidade desta fusão foi avaliado em 48,6%.

Os compósitos foram submetidos ao mesmo programa de temperatura ao qual foi submetido o PHB puro. As Figuras 36, 37, 38 e 39 mostram as curvas do fluxo de calor em função do tempo para todas as composições produzidas.

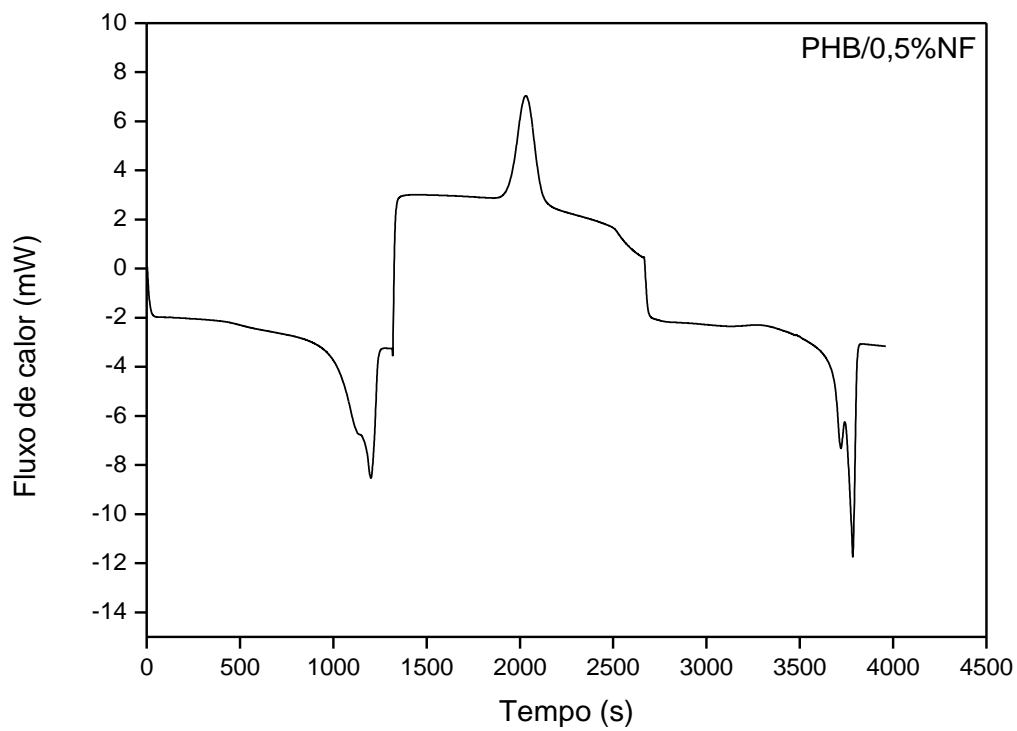


Figura 36 – Análise DSC do compósito PHB/0,5%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

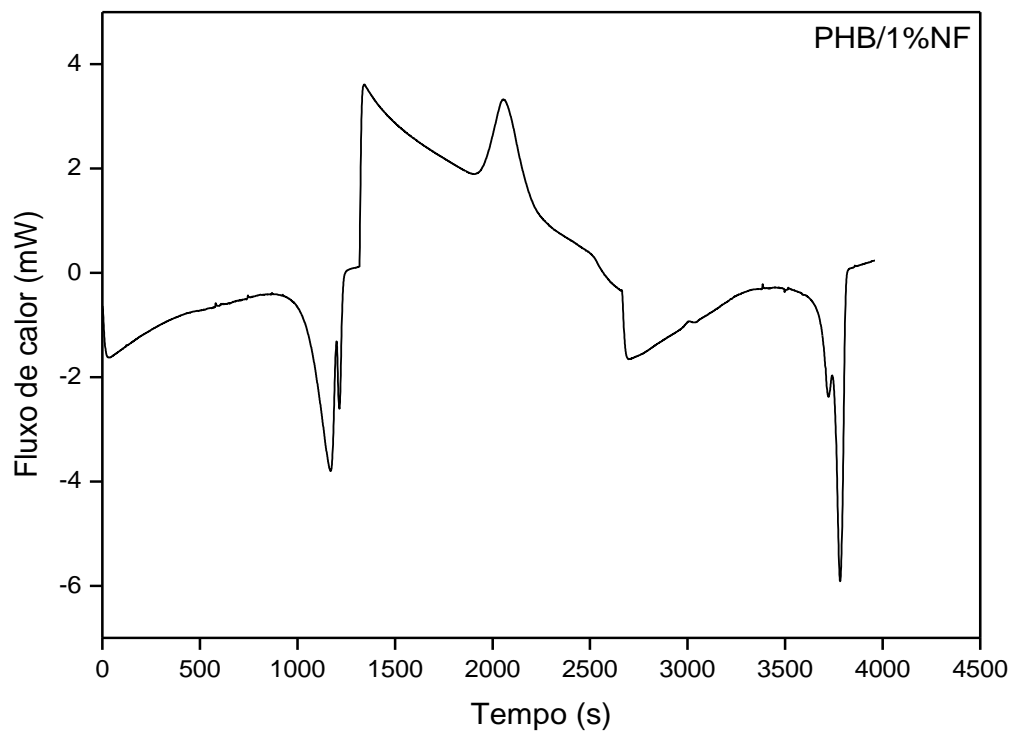


Figura 37 – Análise DSC do compósito PHB/1%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

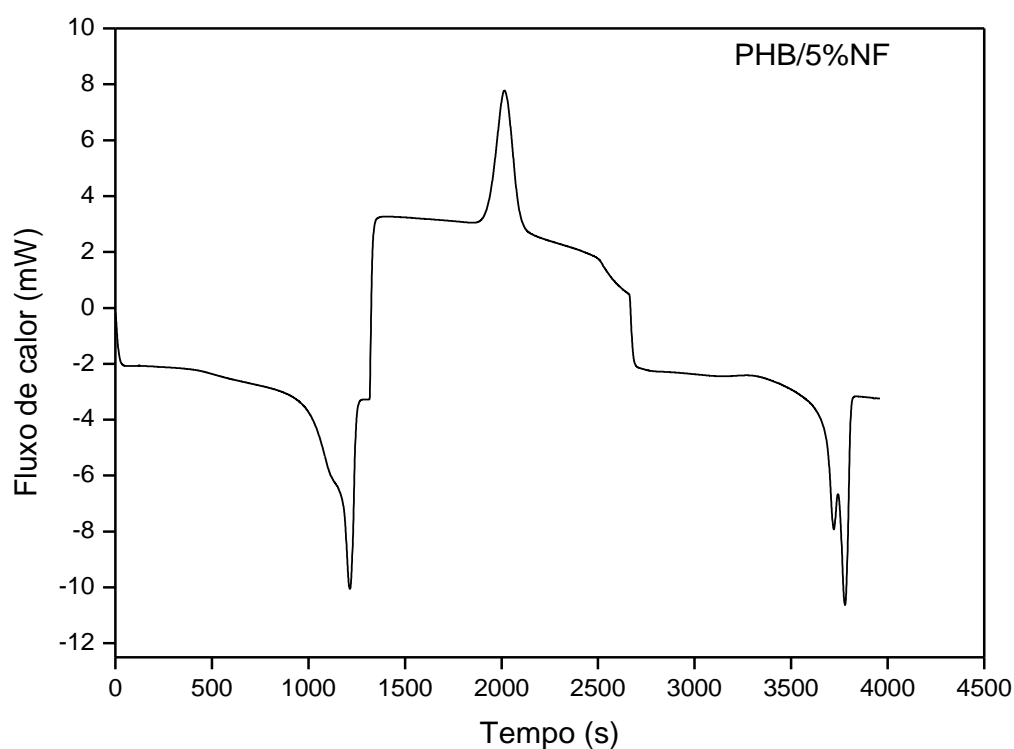


Figura 38 – Análise DSC do compósito PHB/5%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

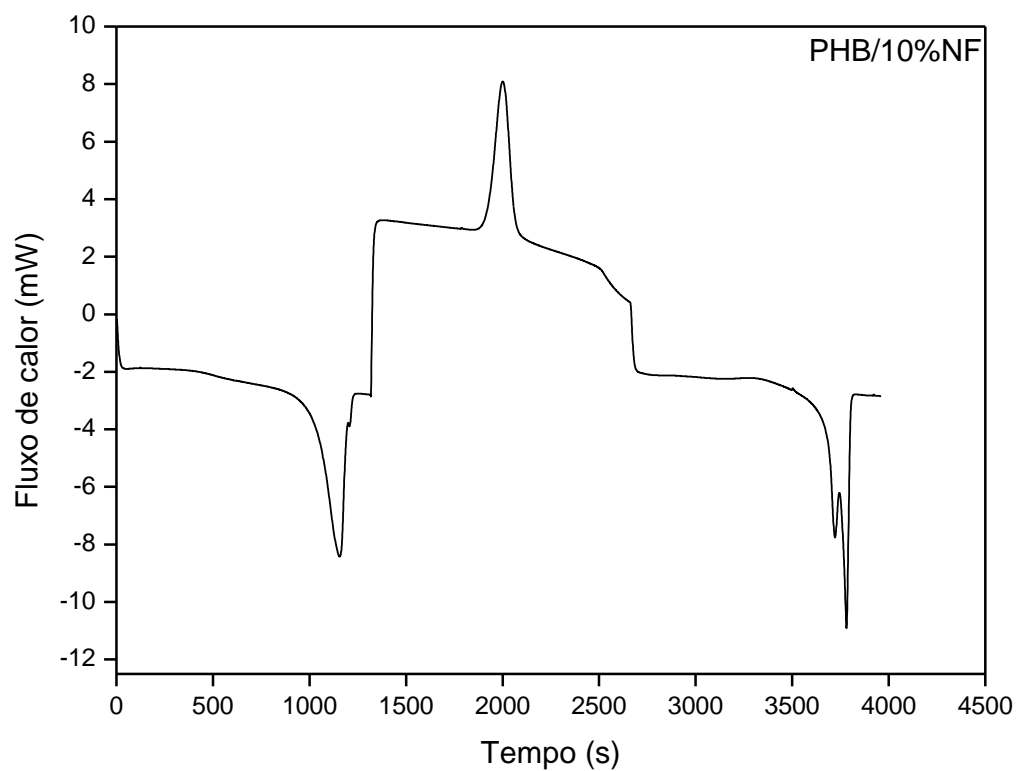


Figura 39 – Análise DSC do compósito PHB/10%NF. Fluxo de calor versus tempo. Condições: aquecimento, resfriamento e reaquecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

Observa-se nas Figuras 36 - 39 que todos os compósitos não apresentam cristalização a frio no decorrer do 2º aquecimento como foi notado para o PHB puro, toda cristalização ocorre durante o resfriamento da massa, esse resultado é indicativo a da ação do negro de fumo como acelerador da cristalização do PHB.

Durante o 1º aquecimento observa-se nas Figuras 36, 38 e 39 que a fusão é caracterizada por um pico simples e que o compósito com 1% de carga (Figura 37) foi o único que apresentou um pico duplo. Já no 2º aquecimento, todas as formulações (Figuras 36, 37, 38 e 39) apresentaram picos duplos e assimétricos, com o pico principal sempre exibindo a maior temperatura. A presença de picos duplos pode ser atribuída à reorganização e/ou segregação de partes cristalinas do material, resultado da presença de elementos estruturais de tamanhos diferentes e presença de materiais lamelares com espessuras distintas (GOGOLEWSKI, 1993).

A Tabela 5 apresenta as propriedades obtidas pela análise de DSC, destacando a temperatura de cristalização a partir do fundido (T_c), a temperatura de cristalização a frio (T_{cf}), a temperatura do pico de fusão (T_m), tanto do pico principal quanto do pico secundário quando assim apresentar, o calor latente de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c).

Tabela 5 – Parâmetros obtidos por DSC.

Compósito	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cf} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PHB puro	57	12,66	45	148 - 170	70,95	48,6
PHB/0,5%NF	81	187,3	-	160 – 171	69,68	47,72
PHB/1%NF	77	53,5	-	160 – 170	70,77	48,48
PHB/5%NF	84	62,94	-	160 – 170	79,64	54,55
PHB/10%NF	87	63,92	-	160 – 170	72,22	49,47

As Figuras 40 e 41 ilustram alguns destes resultados em forma de gráfico para que seja facilitada a visualização das variações dos parâmetros. A Figura 40 apresenta a temperatura de fusão (T_m), tanto do pico principal quanto do pico secundário durante o reaquecimento, em função do teor de negro de fumo. Observa-se que para o pico principal os valores mantêm-se constantes (170 °C) para todas as composições, indicando total independência com a quantidade de carga. E para o pico secundário apenas o PHB puro teve T_m diferente de 160°C, seu valor foi de 148 °C.

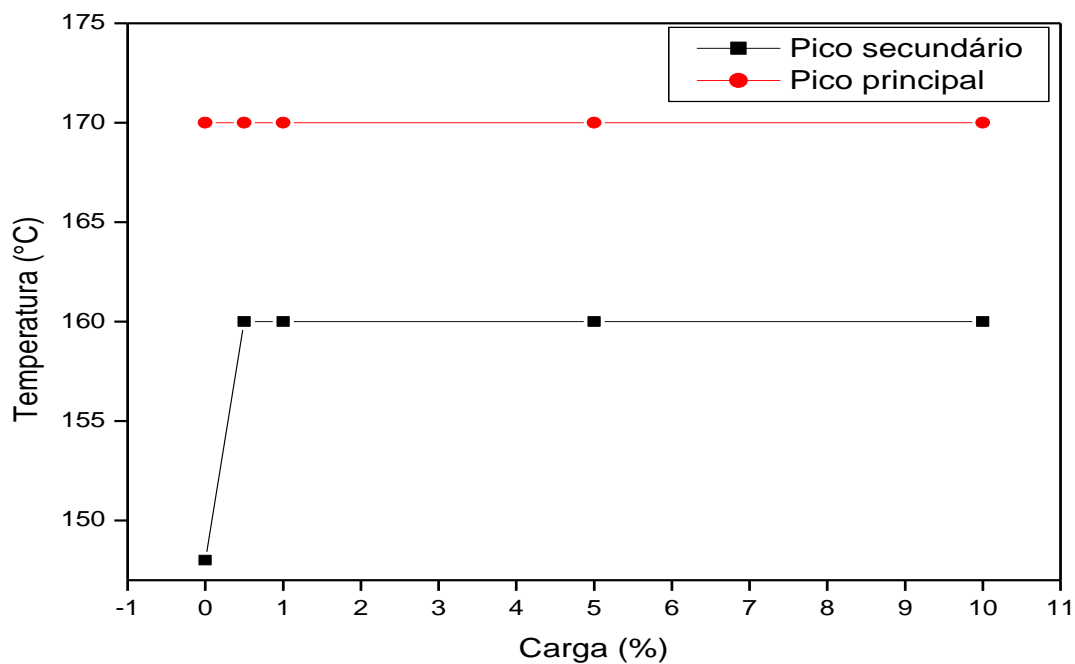


Figura 40 – Temperatura de fusão no 2º aquecimento em função do teor de carga. Condições: reauecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

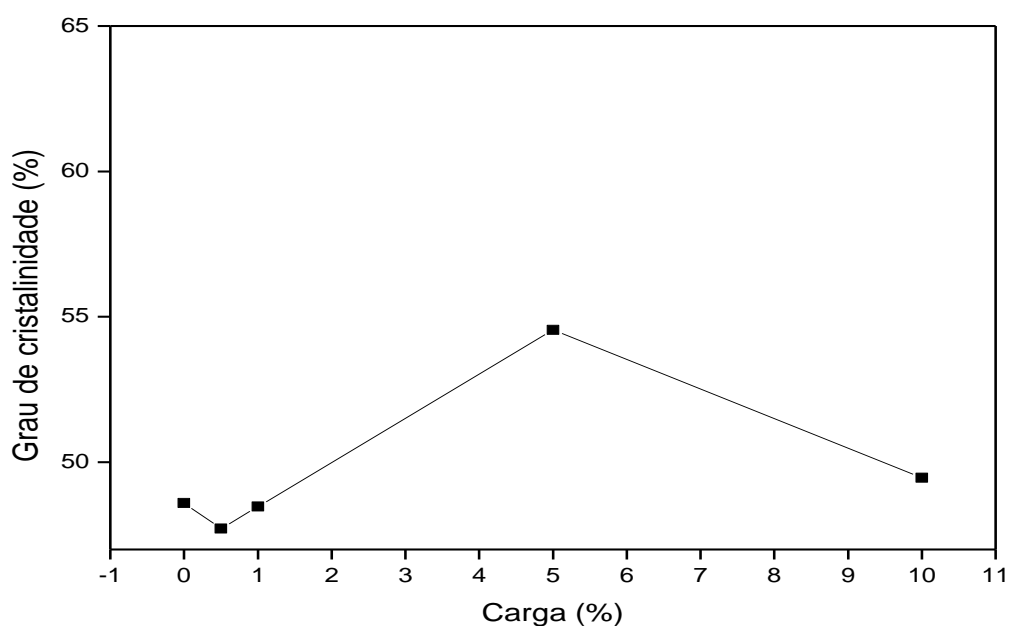


Figura 41 – Grau de cristalinidade determinado na 2ª fusão em função do teor de carga. Condições: reauecimento, 10 °C/min e 50mL/min.

A Figura 41 apresenta o grau de cristalinidade (X_c) obtido no reauecimento em função do teor de negro de fumo. Os resultados indicam um pequeno decréscimo nesse parâmetro com o incremento de 0,5 % de carga, os compósitos com 1 e 5% de negro de fumo,

sugerem uma tendência e tem valores de X_c aumentados, porém o compósito com 10% de carga não apresenta a mesma tendência, e tem valor de X_c inferior ao do compósito com 5%.

A Tabela 6 e a Figura 42 apresentam as temperaturas de cristalização a partir do fundido. Todos os compósitos tiveram valores de T_c maior do que o PHB puro, identificando um aumento dessa propriedade com o aumento do teor de carga.

Tabela 6 – Temperatura de cristalização dos compósitos no resfriamento.

Compósito	T_c (°C)
PHB puro	57
PHB/0,5%NF	81
PHB/1%NF	77
PHB/5%NF	84
PHB/10%	87

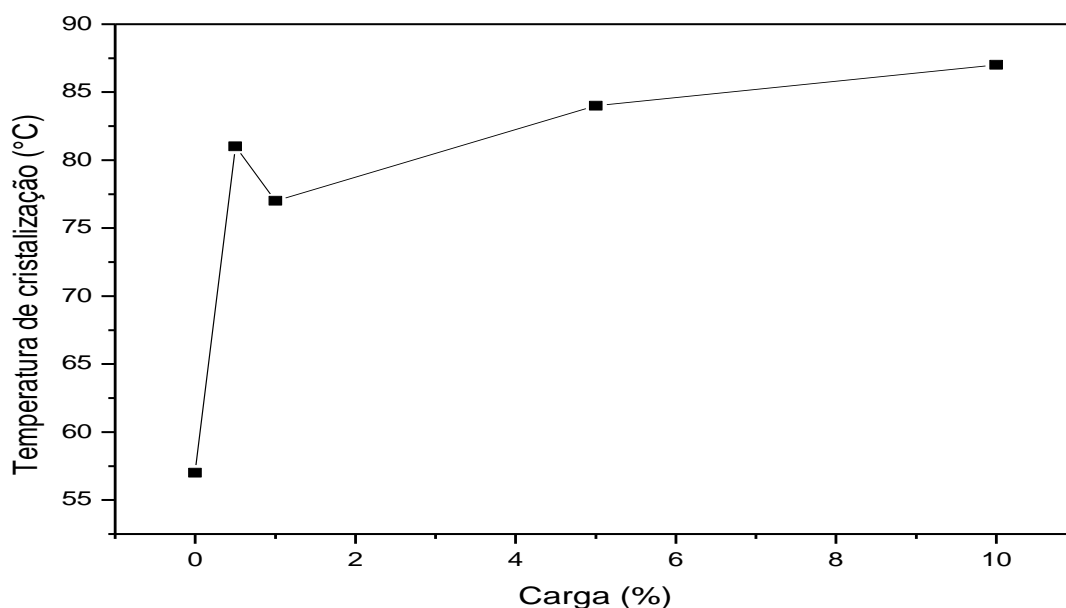


Figura 42 – Temperatura de cristalização a partir do fundido do PHB e dos compósitos PHB/NF em função do teor de carga.
Condições: resfriamento, 10 °C/min e 50mL/min.

A adição de negro de fumo promove a cristalização do PHB, comportamento observado através dos experimentos de DSC. Enquanto que no PHB puro parte da cristalização ocorre no resfriamento a partir do fundido, fenômeno conhecido como *melt*

cristalização e parte durante o aquecimento, fenômeno conhecido como *cold cristalização* ou cristalização a frio, nos compósitos com negro de fumo a cristalização acontece durante o resfriamento e nenhum pico exotérmico é observado na região de cristalização a frio do PHB nos compósitos PHB/NF.

A temperatura de cristalização a partir do fundido do PHB é mais alta nos compósitos, ou seja, o negro de fumo promove um deslocamento da faixa de cristalização do PHB para temperaturas mais elevadas, possivelmente o NF pode estar atuando na forma de heterogeneidades fazendo com que a cristalização do PHB aconteça de forma mais rápida. Com esse aumento da temperatura de cristalização o processo de resfriamento é beneficiado, pois com a introdução do negro de fumo o resfriamento que antes deveria ser feito até 57 °C para se completar a cristalização, passa a ser realizado até temperaturas na faixa de 77-87 °C (Tabela 6), refletindo numa economia energética considerável.

4.4 ENSAIOS MECÂNICOS DO PHB E COMPÓSITOS PHB/NF

Os resultados de ensaio de tração para o PHB e para os compósitos PHB/NF nas composições investigadas neste trabalho estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas do PHB e compósitos PHB/NF, em tração.

Composição PHB/NF (%)	σ_R (MPa)	E (MPa)	ε (%)
100/0	$21,3 \pm 7,3$	$261,8 \pm 45,6$	$10,2 \pm 3,0$
99,5/0,5	$20,4 \pm 5,4$	$261,9 \pm 39,5$	$10,0 \pm 2,2$
99/1	$23,1 \pm 3,8$	$251,7 \pm 28,7$	$11,2 \pm 2,3$
95/5	$21,9 \pm 7,7$	$227,3 \pm 26,1$	$11,5 \pm 3,1$
90/10	$24,8 \pm 1,3$	$240,5 \pm 22,7$	$12,7 \pm 0,8$

A tensão na ruptura (σ_R) não apresentou variação muito significativa com a introdução da carga. Os seus valores permaneceram na faixa de 20 a 24 MPa. O compósito com 0,5% de negro de fumo foi o único que apresentou valor abaixo do apresentado pela matriz pura, o que indica uma menor resistência à tração do que o PHB puro. Já as composições com 1, 5 e 10%

de carga tiveram um leve acréscimo dos seus valores de tensões, mostrando que são materiais mais resistentes do que o PHB.

Em relação à rigidez ou módulo de elasticidade (E), todos os compósitos apresentaram valores menores do que o apresentado pelo material puro, exceto a composição com 0,5% de NF que teve valor igual ao do PHB. Vale salientar que as composições que tiveram suas tensões acrescidas (1%, 5% e 10% de NF) também apresentaram maiores valores em suas respectivas deformações. Essa diminuição da rigidez é facilmente notada pelo decréscimo dos valores dos módulos de elasticidade (E) na Tabela 7. O módulo de elasticidade (E) foi também a propriedade que demonstrou a maior variação com a incorporação do negro de fumo, tendo destaque a composição com 5% de carga que teve o valor do seu módulo diminuído em 13% e devido à diminuição da rigidez, acompanhado de um aumento de 13% da deformação específica em relação ao material puro.

A incorporação do negro de fumo sem qualquer tratamento ou adição de agente de acoplamento não resultou em alterações importantes em todas as propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao polímero puro, contudo para o módulo elástico a diferença dos resultados entre a amostra de PHB puro e na presença de negro de fumo pode ser atribuída à fraca adesão matriz-reforço conforme relatada por outros trabalhos (BONELLI *et al.*, 2005; FINKLER *et al.*, 2005; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

As Figuras 43, 44, 45, 46 e 47 descrevem graficamente o comportamento da tensão na ruptura (σ_R) em função da sua respectiva deformação (ϵ) tanto para o PHB puro quanto para os seus compósitos com negro de fumo. Nota-se que em todas as curvas a região elástica é facilmente detectada, porém nenhuma das composições apresenta a região referente à fase plástica do material, mostrando que devido a elevada rigidez do PHB os corpos de prova de todas as composições rompem antes de atingir a região plástica.

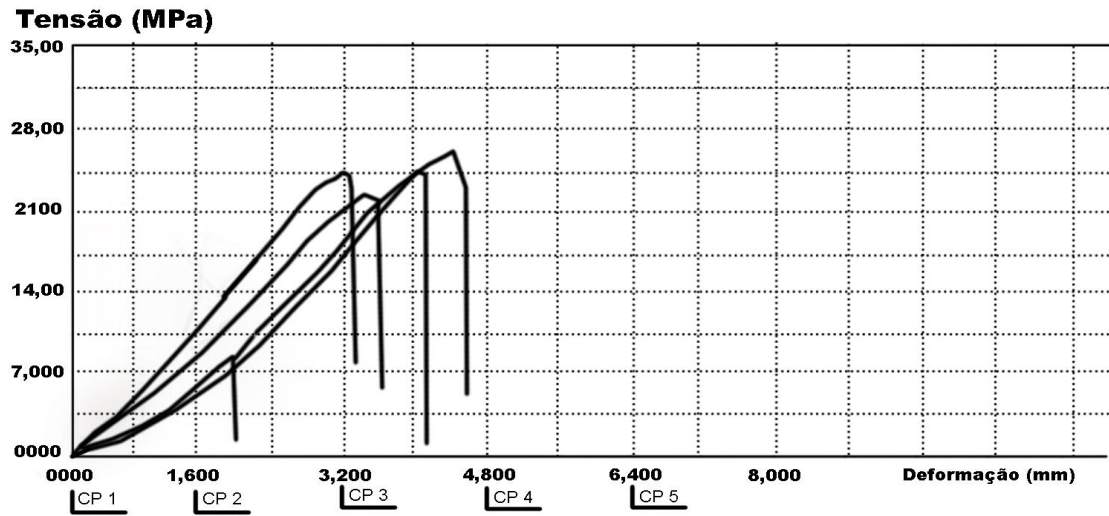


Figura 43 – Comportamento da tensão versus deformação para o PHB puro.
Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.

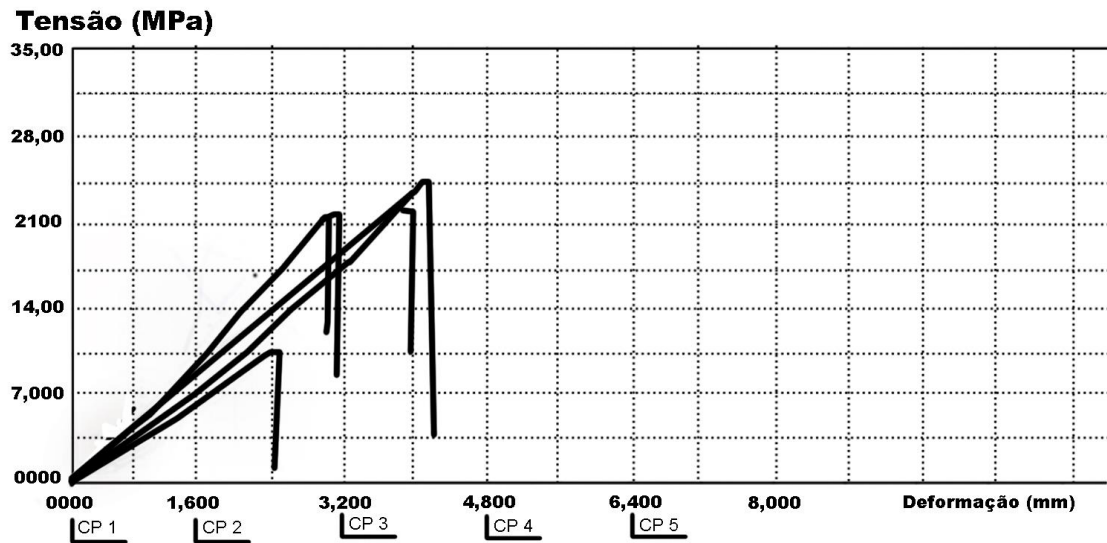


Figura 44 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/0,5%NF.
Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.

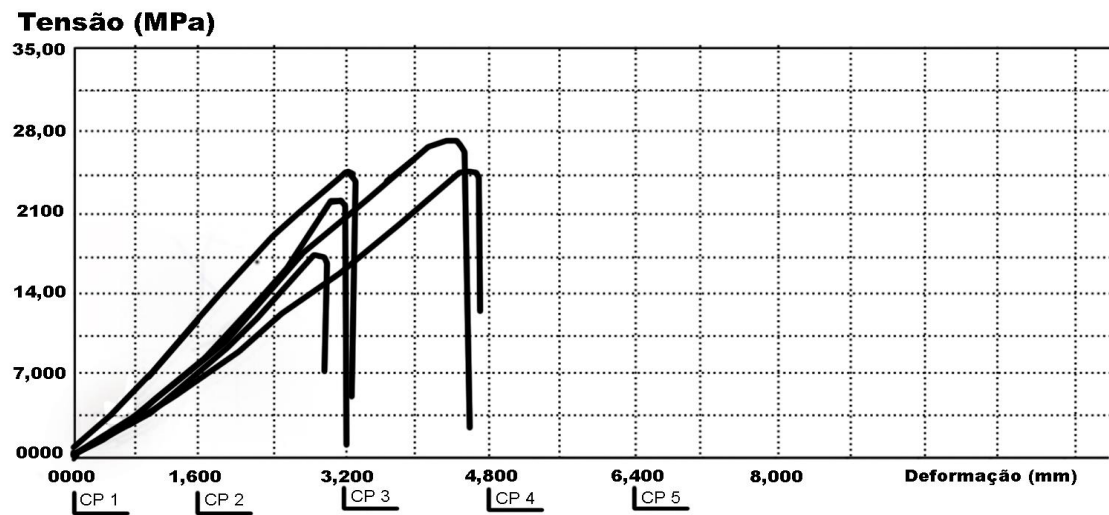


Figura 45 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/1%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.

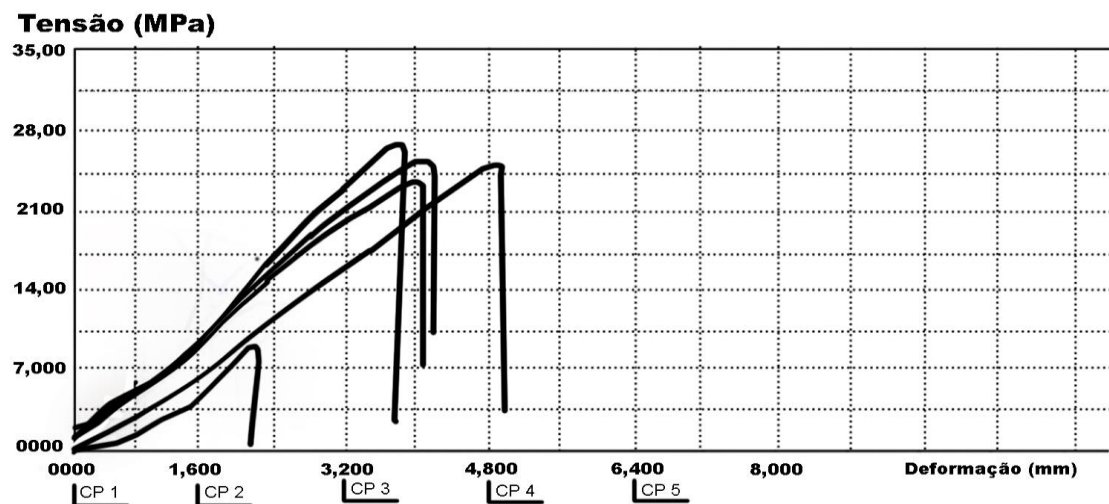


Figura 46 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/5%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.

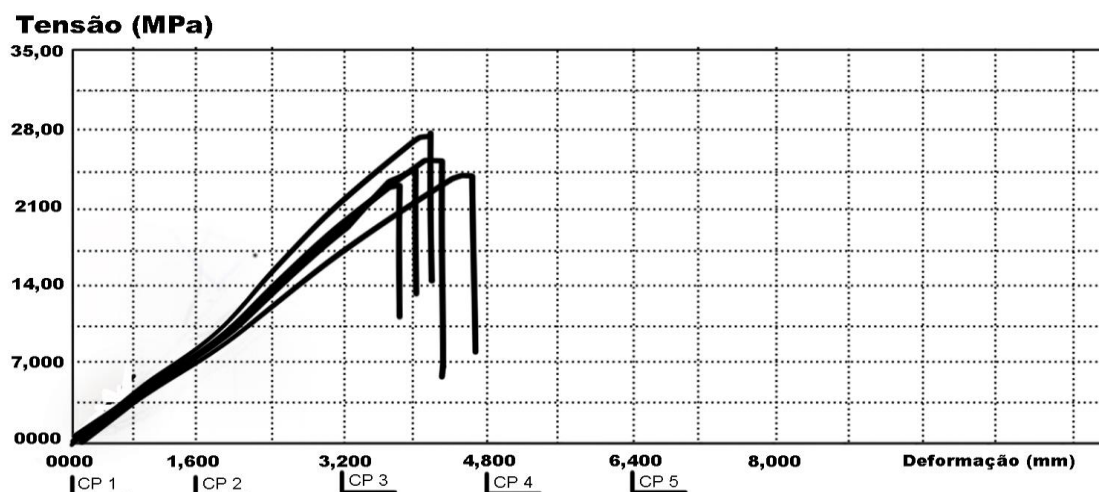


Figura 47 – Comportamento da tensão versus deformação para o compósito PHB/10%NF. Condições: velocidade de ensaio de 5 mm/min.

4.5 ENSAIOS DE IMPACTO DO PHB E COMPÓSITOS PHB/NF

Os resultados dos ensaios de impacto realizados para o PHB puro e compósitos com negro de fumo são apresentados na Tabela 08, esses valores foram obtidos a partir da média aritmética de 6 corpos de prova para cada formulação. A Figura 45 ilustra graficamente estes resultados.

Tabela 8 – Valores de resistência ao impacto para o PHB e compósitos.

Composição	Resistência ao impacto (J/m)
PHB puro	$18,9 \pm 4,1$
PHB/0,5 % NF	$26,6 \pm 10,6$
PHB/1 % NF	$16,7 \pm 2,2$
PHB/5 % NF	$21,2 \pm 7,1$
PHB/10 % NF	$20,9 \pm 5,5$

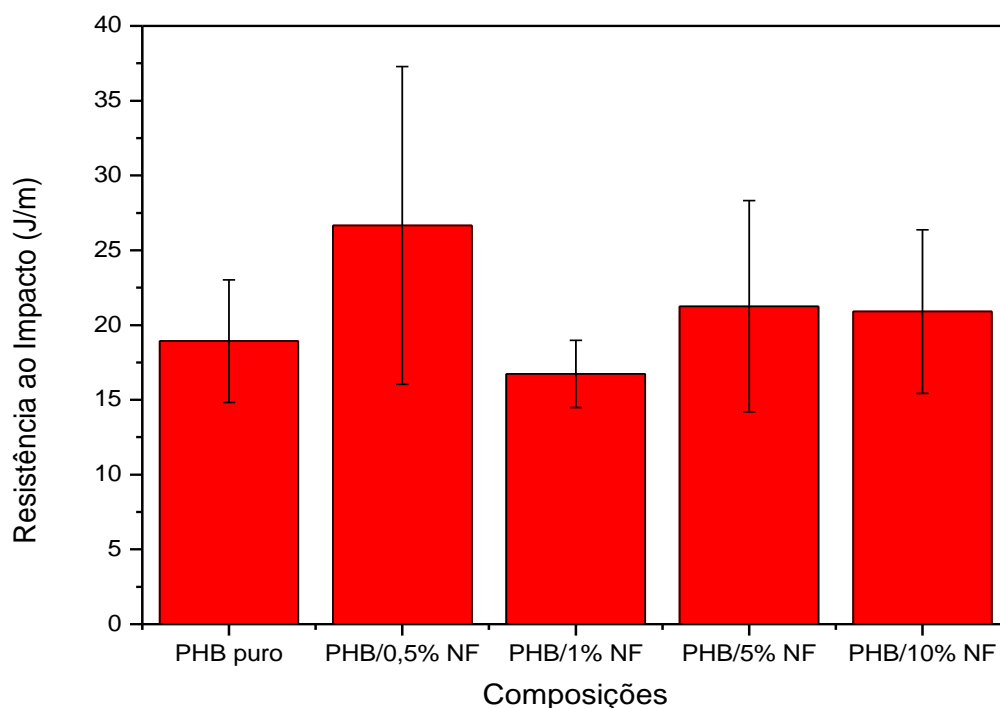


Figura 48 – Comparativo da resistência ao impacto do PHB e seus compósitos (PHB/NF).

Condições: pêndulo de 2,75 J e energia de atrito de 0,017 J.

Observando a Figura 48, constata-se que os compósitos apresentaram maior resistência ao impacto que o polímero puro, exceto o compósito com 1% de carga. Entretanto é indispensável muito cuidado ao comparar esses resultados entre si devido à sobreposição de valores dentro da faixa de erros. Inclusive, o próprio compósito com 1% de carga pode ter valor superior ao da matriz pura se considerada a margem de erro.

De acordo com os resultados, o compósito com 1% de carga teve um valor de resistência 12% menor do que o PHB, essa variação negativa não era esperada para esse material, pois como em todos os outros compósitos, o negro de fumo promoveu uma redução da fragilidade permitindo assim uma maior absorção de energia de impacto, como visto na composição com 0,5% de carga que apresentou resistência 40% maior do que o PHB.

5 CONCLUSÕES

A partir dos compósitos preparados de PHB/NF pode-se concluir que:

A incorporação da carga reflete em um aumento da viscosidade, e que nas condições de processamento empregadas é sugerido que nenhuma das composições sofreu degradação.

As análises termogravimétricas do negro de fumo, do PHB puro e dos compósitos mostraram que a estabilidade térmica dos compósitos foi melhorada quando comparada ao PHB puro.

A análise de DSC mostrou que o teor de negro de fumo pouco influenciou no fenômeno de fusão dos materiais, já que a temperatura de fusão (T_m) e o calor latente de fusão (ΔH_m) tiveram valores próximos ao do PHB puro. Por outro lado a cristalização sofreu alterações significativas, e o aumento da taxa de cristalização foi evidenciado pela ausência da cristalização a frio, e pelo aumento significativo da temperatura de cristalização, sugerindo que a carga atua como promotor da cristalização do PHB.

Com base nos resultados obtidos de ensaio mecânico, é possível concluir que a inserção de cargas na matriz polimérica de PHB teve pouca influência sobre a resistência à tração. A rigidez, porém sofreu alteração, observando-se que para todos os compósitos o valor da rigidez foi menor do que o do PHB. O compósito com 5% de carga foi o que sofreu maior alteração, sendo que o valor do seu módulo elástico foi diminuído em 13% e sua deformação específica aumentou em 13% em relação ao material puro.

Com relação à resistência ao impacto quando comparado ao PHB puro, observou-se que ao inserir os diferentes percentuais de carga na matriz polimérica, a energia dissipada aumentou, exceto para a composição com 1% de negro de fumo que teve seu valor diminuído em 12% em relação ao PHB.

PERSPECTIVAS

Investigar a biodegradabilidade para se prever a durabilidade desses compósitos, como também o seu comportamento quanto à disposição final no meio ambiente.

Realizar estudo morfológico da interface matriz/carga nos compósitos PHB/NF utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Realizar um tratamento superficial no negro de fumo ou utilizar um agente compatibilizante para melhorar a adesão matriz/carga.

REFERÊNCIAS

AGNELLI, J. A. M. **Técnicas de caracterização utilizadas em materiais poliméricos**. Apostila do curso. São Carlos, SP, UFSCar, 2001.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology**. 1 ed, Alemanha: WILEY-VCH, 2003.

ALVES, S. de S. **Síntese de poli(ésteres-uretanas) à base de polióis de poli(hidroxibutirato) e poli(caprolactona)**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP, UNICAMP, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Designation D 3053-05**: standard terminology relating to carbon black: West Conshohocken, 2005.

ARKSORNNUKIT, M.; TAKAHASHI, H.; NISHIYAMA, N.; PAVASANT, P. Effects of heat and pH in silanation process on flexural properties and hydrolytic durabilities of composite resin after hot water storage. **Dental Materials**, v. 23,n.2, p.175-179, 2004.

ARRIETA, M. P.; LOPEZ, J.; HERNANDEZ, A.; RAYON, E. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. **Journal Europeu Polymer**, v. 50, n. 1, p. 255-270, 2014.

AURIEMMA, M.; PISCITELLI, A.; PASQUINO, R.; CERRUTI, P.; MALINCONICO, M.; GRIZZUTI, N. Blending poly(3-hydroxybutyrate) with tannic acid: influence of a polyphenolic natural additive on the rheological and thermal behavior. **European Polymer Journal**, v. 63, p.123-131, 2015.

AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M. Review properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 3, p. 523-545, 2000.

BARKOULA, N. M.; GARKHAIL, S. K. PEIJS, T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n.1, p. 34-42, 2010.

BARTEZAK, Z.; ARGON, A. S.; COHEN, R. E.; WEINBERG, M. Toughness mechanism in semi-cristalline polymer blends: I. high-density polyethylene toughened with rubbers. **Polymer**, v. 40, p. 2331-2346, 1999.

BITENCOURT, S. S. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli (L-ácido láctico) com serragem de madeira**. Dissertação de Mestrado. Joinville, SC: UNIVILLE, 2011.

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A. SUAREZ, J. C. M. MANO, E. B. Compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.

BORDES, P.; POLLET, E.; BOURBIGOT, S.; AVEROUS, L. Structure and properties of PHA/clay nano-biocomposites prepared by melt intercalation. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 14, p. 1473-1484, 2008.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources. **Journal of biotechnology**, v. 65, p. 127-161, 1998.

BRUNEL, D. G. **Influência da incorporação de aditivos nas propriedades do poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV**. Dissertação de mestrado. São Carlos, SP: UFSCar, 2008.

BURADOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 51-57, 2001.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n.1, p. 115-122, 2013.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHIU, H. J.; YOU, J. W.; DON, T. M. Spherulitic morphology and crystallization kinetics of melt-miscible blends of poli (3hydroxybutyrate) with low molecular weight poly (ethylene oxide), **Polymer**, v. 44, p. 4355-4362, 2003.

CIMINELLI, R. R. Caracterização das propriedades físicas, químicas e estruturais do talco em compostos termoplásticos. In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DO PLÁSTICO REFORÇADO, 1986, São Paulo, SP. **Resumo**.

COELHO, D. de B.; MARIANO, R. M.; ZINE, C. L. G.; NUNES, R. C. R.; VISCONTE, L. L. Y. Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 3, p. 204-209, 2011.

COLLIN, V.; PEUVREL-DISDIER, E. Dispersion mechanisms of carbon black in elastomers. **European Rubber Research - Practical Improvements of the Mixing Process**, v. 2, p. 219-242, 2005.

COSTA, L. A. de S.; DE MIRANDA, C. S.; CAMPOS, M. I.; ASSIS, D. de J.; DRUZIAN, J. I. Mapeamento tecnológico do processo de obtenção do PHB através da análise de pedidos de patentes. **Revista Geintec**, v. 3, n. 2, p. 55-69, 2013.

CRUZ, M. C. A. **Correlações entre propriedades dinâmico-mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro**. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP:UFSCAR, 2006.

DANNENBERG, E.M.; PAQUIN, L; GWINNELL, H. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 4 ed. v. 4, New York: John Wiley & Sons, 1992, p. 631–666.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. Electromagnetic Radiation Absorbers with Aeronautical Applications. **Revista de ciência & tecnologia**, v. 15, p. 33-42, 2000.

Disponível em: <<http://compositoskevlar.blogspot.com.br>>. Acesso em: 22 dez. 2014.

DOMB, A. J.; KUMAR, N. **Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2011.

DONNET, J. B. Black and white fillers and tire compound. **Rubber chemistry and Technology**, v. 71, p. 323–341, 1998.

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUBE, E. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poli (3-hidroxyalkanoates) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, v. 21, p. 665-674, 2002.

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; STRAUBE, E.; MULLER, G.; RIEMSCHEIDER, M. Effect of melt processing on crystallization behavior and rheology of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and its blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 287, n. 5, p. 363-372, 2002.

ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 2, p. 313-318, 2005.

ESTEVES, A. C. C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials, **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.798-806, 2004.

FARIAS, R. de F. **Estudo do fenômeno de stress cracking nos polímeros biodegradáveis PHB e PHBV**. Dissertação de Mestrado, Campina Grande, PB: UFCG, 2010.

FERNANDES, M. R. F. **Avaliação do processamento e propriedades de compósitos de poliuretano termoplástico reforçados com fibras silexil, em comparação com outras fibras/cargas comercialmente utilizadas**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2004.

FERREIRA, A. A. **Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo**. Dissertação de Mestrado. Belo horizonte, MG: UFMG, 2007.

FIGUEIREDO, T. V. B.; CAMPOS, M. I.; SOUSA, L. S.; DA SILVA, J. R.; DRUZIAN, J. I. Produção e caracterização de polihidroxicanoatos obtidos por fermentação da glicerina bruta residual do biodiesel. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1111-1117, 2014.

FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. Parte I: caracterização mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 171-175, 2005.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GAHLAWAT, G.; SENGUPTA, B.; SRIVASTAVA, A. K. Enhanced production of poly(3-hydroxybutyrate) in a novel airlift reactor with in situ cell retention using *Azohydromonas australica*. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.39, n. 9, p.1377–1384, 2012.

GOGOLEWSKI, S.; JOVANOVIC, M.; PERREN, S. M.; DILLON, J. G.; HUGHES, M. K.; The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. **Polymer Degradation and Stability**, v.40, p. 313-322, 1993.

GONG, J.; NIU, R.; TIAN, N.; CHEN, X.; XIN, W.; LIU, J.; ZHAOYAN, S.; MIJOWSKA, E.; TANG, T. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene. **Polymer**, v. 55, n. 13, p. 2998-3007, 2014.

GRAY, C. A.; MURANKO, H. Studies of robustness of industrial aciniform aggregates and agglomerates - carbon black and amorphous silicas: a review amplified by new data. **Journal of Occupational Environmental Medicine**, v. 48, p. 1279-1290, 2006.

GRIFFITH, L. G. Polymeric biomaterials. **Acta Materialia**, v. 48, n.1, p. 263-277, 2000.

HARPER, C. A. **Handbook of plastics, elastomers and composites**. 4 ed. New York: McGraw-Hill Companies, 2002, p.884.

JAVADI, A.; SRITHEP, Y.; LEE, J.; PILLA, S.; CLEMONS, C.; GONG, S.; TURNG, L. Processing and characterization of solid and microcellular PHBV/PBAT blend and its RWF/nanoclay composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 8, p. 982-990, 2010.

KASGOZ, A.; AKIN, D.; DURMUS, A. Rheological and electrical properties of carbon black and carbon fiber filled cyclic olefin copolymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 62, p.113-120, 2014.

KOLLER, M.; SALERNO, A. DIAS, M. REITERER, A.; BRAUNEGG, G. Modern biotechnological polymer synthesis: A review. **Food Technology and Biotechnology**.v. 48, n.3,p. 255-269, 2010.

KONAVORA, M.; TANIGUCHI, I., Eletrochemical properties of graphene nanosheet/ carbon black composites as electrodes for supercapacitors. **Carbon**, v.48, p. 1731 - 1737, 2010.

KUHLBUSK, T. A.; FISSAN, H. Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. **Journal of Occupational Environmental Medicine**. V. 3, p. 558-567, 2006.

LEMES, A. P. **Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e lignosulfonatos**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2005.

LEVY, L.; CHAUDHURI, I.S. KRUEGER, N. MCCUNNEY, R.J. Does carbon black disaggregate in lung fluid? A critical assessment. **Chemical Research Toxicology**, v. 25, p. 2001–2006, 2012.

LI, Z.; JARONIEC, M. Comparative studies of carbon blacks by thermogravimetric and nitrogen adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, p. 200-206, 1999.

LIANG, J.-Z. Crystallization properties of glass fiber-reinforced poly(p-phenylene sulfide) nanocomposites. **Polymer International**, v. 61, p. 160-165, 2012.

LIANG, J.-Z. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate filled polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 224-232, 2013.

LIANG, J.-Z. Tensile and flexural properties of hollow glass bead-filled ABS composites. **Journal of Elastomers and plastics**, v. 37, n. 4, p. 361-370, 2005.

LIANG, J.-Z. Tensile properties of hollow glass bead-filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 3, p. 1697-1701, 2007.

LIANG, J.-Z.; LI, A. Inorganic particle size and content effects on tensile strength of polymer composites. **Journal of Reinforced plastics and composites**, v. 29, n. 18, p. 2744-2752, 2010.

LIANG, J.-Z.; LI, R. K. Y. Measurement of dispersion of glass beads in PP matrix. **Journal of Reinforced plastics and composites**, v. 20, n. 8, p. 630-638, 2001.

LIANG, J.-Z.; LI, R. K. Y.; TJONG, S. C. Crystallization behavior of glass bead-filled low-density polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 5, p. 687-692, 1999.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 22, n. 5, p. 430-435, 2012.

LIMA, A. B.T. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: USP, 2007.

LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: physical and chemical distinctions. **Environmental pollution**, v. 181, p. 271-286, 2013.

MACEDO, J. S. **Desenvolvimento de biocompósitos a base de polihidroxibutirato e e resíduos do processamento de fibras de casca de coco**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2010.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; TERENCE, M. C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.

MALINOVÁ, L.; BROZEK, J. Mixtures poly ((*R*)-3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid) subjected to DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, n. 2, p. 653-660, 2011.

MATTHEUS, F. L.; RAWLINGS, F. D. **Composite materials: engineering and science**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

MISRA, S. K.; MOHN, D.; BRUNNER, T. J.; STARK, W. J.; PHILIP, S. E.; ROY, I.; SALIH, V.; KNOWLES, J. C.; BOCCACCINI, A. R. Comparison of nanoscale and microscale bioactive glass on the properties of P(3HB)/bioglass composites. **Biomaterials**, v. 29, n. 12, p. 1750-1761, 2008.

MOSTAFA, A.A.; BAYOUMI, M.R.; EL-SEBAIE, M.G. Insight into the effect of CB loading on tension, compression, hardness and abrasion properties of SBR and NBR filled compounds. **Materials & Design**, v. 30, p. 1785-1791, 2009.

MOURA, A. DA S. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de phb (polihidroxibutirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco**. Dissertação de Mestrado. Brasília, DF: Unb, 2014.

MUSANJE, L.; FERRACANE, J.L.; FERRACANE, L.L. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on in vitro wear of experimental hybrid resin composite. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 77, p.120-125, 2006.

NARANJO, J. M.; CARDONA, C. A.; HIGUITA, J. C. Use of residual banana for polyhydroxybutyrate (PHB) production: Case of study in an integrated biorefinery. *Waste Management*. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14004292>>. Acesso em 04 de novembro de 2014.

NOHARA, L. B., KAWAMOTO, A. M., TAKAHASHI, M. F. K., WILLS, M., NOHARA, E. L., REZENDE, M. C. Synthesis of a poly (amic acid) for application as interphase in high performance thermoplastic composites, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 122-128, 2004.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; HANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

ORTEGA FILHO, S. **O potencial da agroindústria canavieira do Brasil**. São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas. 2006. 9 p. Disponível em:

<http://www.fcf.usp.br/Departamentos/FBT/HP_Professores/Penna/EstudoDirigido/Agroindustria_Canavieira.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2014.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 24, n. 4, p. 501-507, 2014.

PACK, S.; BOBO, E.; MUIR, N.; YANG, K.; SWARAJ, S.; ADE, H.; CAO, C.; KORACH, C. S.; KASHIWAGI, T.; RAFAILOVICH, M. H. Engineering biodegradable polymer blends containing flame retardant-coated starch/nanoparticles. **Polymer**, v. 53, n. 21, p. 4787-4799, 2012.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F., Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal Power Sources**, v. 157, p.11-27, 2006.

PAPIRER, E.; LACROIX, R.; DONNET, J.B. Chemical modifications and surface properties of carbon black. **Carbon**, v. 34, p. 1521-1529, 1996.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymers blends**. v. 2, New York: John Wiley e Sons, 2000.

PELLICANO, M. **Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/ECOFLEX e suas modificações com amido**. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: UFSCar, 2008.

PIEJA, J.; SUNDSTROM, E. R.; CRIDDLE, C. S. Cyclic, alternating methane and nitrogen limitation increases PHB production in a methanotrophic community. **Bioresource Technology**. V. 107, p. 385-392, 2012.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1993.

PINA FILHO, A. C.; de SOUSA, S. R. M.; DUTRA, M. S. Um estudo sobre materiais compósitos e sua aplicação na produção de dutos para perfuração de petróleo. In: V Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 5, 2009, Belo Horizonte, MG. **Resumo expandido**. Rio de Janeiro, RJ, 2009, p. 1-9.

PINTO, M. R. O.; Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretano/sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n.4, p. 313-319, 2005.

PUGLIA, D.; FORTUNATI, E.; D'Amico, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P.; KENNY, J. M. Influence of organically modified clays on the properties and disintegrability in compost of solution cast poly(3-hydroxybutyrate) films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, p. 127-135, 2014.

QUENTAL, A. C.; DE CARVALHO, F. P.; TADA, E dos S.; FELISBERTI, M. I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RADER, C. P.; BALDWIN, S. D. CORNELL, D. D.; SADREL, G. D.; STOCKEL, R. F. **Plastics, rubber, and paper recycling: a pragmatic approach.**, v. 609, Washington: American Chemical Society 1995, p. 161.

RAICHER, G. Análise econômica da produção de polímeros biodegradáveis no contexto de uma biorrefinaria a partir de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado. São Paulo, SP: USP, 2011.

RAMÔA, S. D. A. da S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono.** Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC: UFSC, 2011.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHIMI; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 2, p. 137-146, 2003.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de poli (hidroxibutirato), poli (hidroxibutirato-co-valerato) e poli (caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

SANTOS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; DEFÁCIO, R.; AVLYANOV, J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.

SARKAR, M.; DANA, K.; GHATAK, S.; BANERJEE, A. Polypropylene - clay composite prepared from indian bentonite. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 1, p. 23-28, 2008.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Influence of colorants on the degradation and stabilization of polymers. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 124 -128, 2006.

SHI, C. K.; WETZEL, M. D. **Experimental simulation with a simple mixer and a real material**, ed.2. Munique: Hanser, 2009.

SHI, J.; YANG, B.; GOH, S. H. Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes with poly(styrene-co-acrylonitrile) by reactive melt blending. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1002-1008, 2009.

SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO JR., A. Poly(Vinyl Chloride) (PVC)/organoclay Nanocomposites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.

TADA, E. dos S. **Blendas com poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização.** Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2009.

TURSSI, C.P.; FERRACANE, J.L.; VOGEL, K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, v.26, p. 4932-4937, 2005.

UNAL, H.; MIMAROGLU, A.; ALKAN, M. Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites. **Polymer International**, v. 53, p. 56-60, 2004.

VARMA, A. J.; DESPANDE, S. V.; KONDAPALLI, P. A comparative study of thermal behavior of PVC, a series of synthesized chlorinated polyethylenes and HDPE. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 1-3, 1999.

VELHO, L.; VELHO, P. The development of a sugar-based plastic in Brazil: The role of government schemes in fostering public sector research-industry relations. In: Technology Transfer Society Conference, 2006, Atlanta, Georgia, USA, **Resumo**.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3/4, 2009.

VERHOOGT, H.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s. **Polymer**, v. 35, n. 24, 5155-5169, 1994.

WANG, M.J.; GRAY, C.A.; REZNEK, S.A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 4, New York: John Wiley & Sons, p. 761-803, 2003.

WEN, X.; WANG, Y.; GONG, J.; LIU, J.; TIAN, N.; WANG, Y.; JIANG, Z.; QIU, J.; TANG, T. Thermal and flammability properties of polypropylene/ carbon black nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 5, p. 793-801, 2012.

YANG, W.; LIU, Z.-Y.; SHAN, G.-F.; LI, Z.-M.; XIE, B.-H.; YANG, M.-B. Study on the melt flow behavior of glass bead filled polypropylene. **Polymer Testing**, v. 24, n. 4, p. 490-497, 2005.

YATSUYANAGI, F.; SUZUKI, N.; ITO, M.; KAIDOU, H. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber system. **Polymer**, v. 42, p. 9523-9529, 2001.

YOON, S. C.; SONG, J. J.; KIM, T. U. Isolation and characterization of pseudomonas putida BM01 accumulating high amount of PHAMCL. In: International Scientific Workshop on biodegradable plastics and Polymers, 3, 1993, Toquio: **Elsevier**, p. 394-399, 1994.

YUAN, Q.; JIANG, W.; An, L.; LI, R. K. Y. The mechanical and thermal behaviors of glass bead filled polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, n. 7, p. 409-413, 2004.

ZINN, M.; WITHOLT, B.; EGLI, T. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 5-21, 2001.

ZUCOLOTTO JUNIOR, C. G. **Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural utilizando uma tocha de plasma**. Dissertação de Mestrado. Vitória, ES: UFES, 2006.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R. D.; SCHILLER, **Plastics additives handbook**. 6 ed. Cincinnati, Ohio: Hanser, 2009.