

Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxi-butirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira

Miriam L. C. Machado, Nilson C. Pereira, Leila F. de Miranda, Mauro C. Terence
Departamento de Engenharia de Materiais, Mackenzie

José G. C. Pradella
CTBE

Resumo: O PHB (Poli-3-hidroxi-butirato) é um termoplástico biodegradável sintetizado por fermentação submersa a partir de matérias-primas renováveis. A utilização de fibras naturais tem sido pesquisada visando melhorar as propriedades e reduzir o custo do PHB. O objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades mecânicas (resistência à tração), térmicas (Análise termogravimétrica, TGA, e Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC) e reológicas (torque em câmara de mistura e Índice de Fluidez) do PHB e de compósitos de PHB/pó de madeira processados e irradiados. Foram preparados compósitos com concentrações de PHB/pó de madeira de 90/10, 80/20 e 70/30 (m/m). Os materiais foram processados através das seguintes etapas de processamento: calandragem, fragmentação, extrusão, granulação, secagem e moldagem por injeção para confecção dos corpos de prova. A incorporação do pó de madeira aumentou o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização do polímero, e nos compósitos PHB/pó de madeira 80/20 e 70/30 a rigidez do material aumentou. A irradiação após o processamento (dose de 30 kGy) provocou aumento da rigidez do PHB puro e dos compósitos PHB/pó de madeira 90/10 e 80/20, embora outras propriedades tenham decrescido. O compósito PHB/pó de madeira 70/30 apresentou os melhores resultados em termos econômicos e de processamento.

Palavras-chave: *Poli-3-hidroxi-butirato, compósitos PHB/pó de madeira, propriedades térmicas, propriedades mecânicas, irradiação, processamento.*

Study of Mechanical and Thermal Properties of the Polymer Poly-3-Hydroxybutyrate (PHB) and PHB/Wood Flour Composites

Abstract: PHB (Polyhydroxybutyrate) is a biodegradable thermoplastic synthesized by submerge fermentation of renewable raw materials. The use of natural fibers has been largely researched to improve PHB properties, as well as reducing its cost. The purpose of this work was the study of the mechanical, thermal properties and rheological analyses (torque in mixer camera and melt flow index) of processed and irradiated PHB, as well as PHB/wood flour composites. PHB/wood flour composites were prepared with PHB/wood relation of 90/10, 80/20 and 70/30 (w/w). Both pure PHB and composites were processed through the following steps: calendaring, milling, extrusion, second milling, drying and injection molding to make test specimens. Mechanical properties (strength resistance) and thermo analyses (Thermogravimetric Analysis, TGA and Differential Scanning Calorimeter, DSC) tests were carried out. The introduction of the wood flour increased both polymer crystallinity and crystallization temperature. The material stiffness increased in PHB/wood flour composites (80/20 and 70/30). The irradiation after processing in 30 kGy doses led to increased stiffness of pure PHB and PHB/wood flour composites (90/10 and 80/20) while other properties have decreased. The PHB/wood flour composite 70/30 showed the best results in terms of economy and processing.

Keywords: *Poly-3-hydroxybutyrate, PHB/wood flour composites, mechanical properties, thermal properties, irradiation, processing.*

Introdução

Novos materiais compósitos estão sendo desenvolvidos, combinando-se matrizes termoplásticas e cargas reforçativas de origem lignocelulósicas. Devido à intensificação das questões ambientais, pesquisas envolvendo o emprego de

polímeros biodegradáveis como substitutos dos polímeros sintéticos convencionais aumentaram nos últimos anos, assim como o uso de fibras naturais como reforço dos mesmos. As vantagens da utilização de reforços lignocelulósicos em polímeros são baixa densidade, baixa abrasividade, possibilidade de incorporação de elevados

teores resultando em elevada rigidez, manutenção da reciclabilidade, biodegradabilidade e grande variedade de cargas reforçativas existentes. A principal limitação dessa tecnologia é a impossibilidade de processamento de polímeros carregados com reforços lignocelulósicos em temperaturas acima de 200 °C, devido à susceptibilidade dessa carga sofrer degradação térmica. Os seguintes termoplásticos são processáveis a temperaturas compatíveis com os limites impostos pelo reforço lignocelulósico: poli (cloreto de vinila) (PVC), o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS)^[1,2]. Nesse sentido, vários trabalhos foram realizados na área de compósitos poliméricos com reforços lignocelulósicos: incorporação de diferentes teores de pó de madeira com e sem tratamento superficial^[1] e a adição de fibras de bananeira^[3] em PVC; incorporação de bagaço de cana com e sem tratamento prévio, celulose de bagaço de cana^[4], fibra de celulose de jornal reciclado^[5] e fibra de coco^[6,7] em PP; incorporação de fibra de piaçava, tratada e não-tratada^[8], resíduos de fibras têxteis com agentes compatibilizantes^[9] e partículas de madeira de eucalipto, tratadas e não tratadas^[10], em PE.

Os polihidroxicanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos, também denominados biopolímeros ou bioplásticos, são polímeros biodegradáveis produzidos por uma grande variedade de bactérias, a partir de fontes renováveis. Os PHAs mais conhecidos são poli(3-hidroxitirato) (PHB), poli(3-hidroxicvalerato) (PHV) e poli(hidroxitirato-covalerato)(PHBV)^[11].

O PHB é um termoplástico que possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do PP isotático. É um material duro e quebradiço, escoa facilmente durante o processamento, não é solúvel em água e é pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂. O PHB é totalmente isotático e capaz de cristalizar com cristalinidade na faixa de 55-80%. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente 5 °C e a temperatura de fusão (T_m), de 175 °C. A maior desvantagem do PHB é sua baixa estabilidade térmica: acima de 170 °C ocorre diminuição na massa molecular. Análises termogravimétricas mostraram degradação total em um único degrau entre 225 e 300 °C, correspondendo à conversão quantitativa do polímero em ácido crotonico. Uma estratégia possível para reduzir a degradação térmica do PHB, durante o processamento, é a adoção de perfil de temperatura invertido na extrusão: o polímero é fundido em temperatura alta e, a seguir, conduzido ao molde através de zonas mais frias, não recristalizando antes de ser resfriado. A adição de plastificantes, que diminuem tanto a T_g como a T_m, aumentam a estabilidade térmica e a janela de processamento. Para minimizar o tempo do ciclo durante o processo, a baixa densidade de nucleação do PHB pode ser aumentada pela adição de agentes nucleantes, o que também melhora as propriedades mecânicas pela redução do tamanho médio dos esferulitos^[12,13]. No Brasil, o PHB está sendo produzido com o nome comercial Biocycle, a partir da sacarose proveniente da cana-de-açúcar, pela PHB Industrial S.A.^[14]. Nos Estados Unidos, a empresa Metabolix, Inc.

iniciará, no segundo semestre de 2009, a operação comercial de uma unidade para produzir 50000 t/ano de PHA, nome comercial Mirel^[15].

Biocompósitos de bioplásticos e fibras provenientes de plantas estão sendo desenvolvidos, sendo analisadas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos, e, em alguns casos, grau de cristalinidade, adesão entre o reforço e a matriz, influência da fibra na nucleação e biodegradação. Compósitos foram preparados com PHBV e fibras de celulose recicladas^[16], e PHBV com pó de madeira^[17]. Foram preparados compósitos de PHB com e sem reforço de farinha de madeira^[18], compósitos a partir de PHB rico em biomassa (eliminação da etapa de purificação do polímero) reforçados com farinha de madeira^[19], PHB com fibra de bagaço de cana de açúcar e casca de arroz, com e sem plastificante^[20], e compósitos de PHB com pó de casca de coco, com e sem plastificante^[2]. Visando o desenvolvimento de materiais compósitos com tecnologia de fabricação mais avançada, as fibras disponíveis na região amazônica estão sendo avaliadas pelo CCDM/UFSCar – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, considerando que no Brasil há uma grande variedade de fibras vegetais (sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana de açúcar e soja)^[21].

Em relação ao PHB, outro aspecto importante a ser estudado é o efeito da radiação sobre o mesmo. A radiação, ao interagir com materiais poliméricos, provoca modificações na sua estrutura molecular que podem resultar na reticulação ou cisão das cadeias poliméricas^[22,23]. O efeito da radiação gama (⁶⁰Co) nas propriedades químicas, mecânicas e estruturais do PHB, através da irradiação de corpos de prova foi estudado, empregando-se doses de irradiação entre 5 e 200 kGy^[24]. A influência da radiação gama, em doses de 5 a 10 kGy, nas propriedades de filmes PHB/polietilenoglicol, também foi estudada^[25]. Uma vez que o PHB está sendo investigado enquanto matriz polimérica para confecção de formulações para liberação de fármacos, foi avaliado o comportamento de determinado fármaco em comprimidos de PHB irradiados com diferentes doses de radiação gama provenientes de fontes de ⁶⁰Co^[26].

Este trabalho apresenta as propriedades mecânicas e térmicas do poli-3-hidroxitirato (PHB) e de compósitos de PHB/pó de madeira, processados, com diferentes concentrações do pó de madeira. Apresenta também as propriedades do PHB puro e dos compósitos de PHB/pó de madeira, processados e irradiados com radiação gama.

Experimental

Materiais

Poli-3-hidroxitirato (PHB), na forma de pó, de nome comercial Biocycle (PHB Industrial S.A.), massa molecular: 563.110,00 g.mol⁻¹, densidade: 1,23 g.cm⁻³ e temperatura de fusão: 178,4 °C. Pó de madeira, de nome comercial farinha

de madeira (Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda), oriunda do beneficiamento da madeira *Pinus Elliottis*, peneirada em malha 80 mesh, densidade real: 1,4 a 1,5, insolúvel em água, máxima temperatura de uso: 200 °C. Acima de 200 °C a madeira inicia o processo de degradação, segundo informações da FISP (Ficha de Informações de Segurança do Produto), fornecida pelo produtor.

Preparação dos corpos de prova

Os materiais (PHB puro e misturas PHB/pó de madeira) foram, após pesagem, processados em calandra Mecanoplast Modelo C-400 em temperatura de 170 °C. A seguir, os materiais foram triturados em Moinho de Facas da WEG SEIBT modelo MGHS 4/180 e processados por extrusão em Rêometro Haake Reomix 252 adaptado para extrusora monorosca, composta por 4 zonas de aquecimento: 150 °C (alimentação), 170 °C (compressão), 170 °C (dosagem) e 170 °C (matriz). O material extrudado foi resfriado em banho de água a temperatura ambiente e cortado em grânulos em moinho adaptado KIE modelo GK3. A seguir os materiais foram secados em estufa a 50 °C, por cerca de 2 horas e injetados em injetora ROMI Primax 65R control master 8 para confecção de corpos de prova. Considerando as zonas da injeção denominadas de alimentação (A), compressão (C), bombeamento (B) e injeção (I), para o PHB puro e para o compósito com 10% de pó de madeira foram empregadas as temperaturas: 155 °C para A, 160 °C para C e 170 °C para B e I. Para os compósitos com 20 e 30% de pó de madeira foram empregadas as temperaturas: 160 °C para A e C, e 150 °C para B e I. Após a injeção alguns corpos de prova foram irradiados com dose de 30 kGy, taxa de dose de 1,2 kGy/h em fonte de ⁶⁰Co tipo panorâmica no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo. Foi escolhida essa dose para irradiação a fim de se estudar o comportamento do PHB e dos compósitos em dose próxima à dose empregada para esterilização (25 kGy)^[24].

Composição das amostras

Foram preparados corpos de prova de PHB puro e de compósitos PHB/pó de madeira com as seguintes porcentagens de pó de madeira: 10, 20 e 30%, sendo alguns deles irradiados. Na Tabela 1 estão identificadas as formulações das amostras preparadas. As amostras 5, 6, 7 e 8 foram irradiadas.

Tabela 1. Identificação das amostras.

Amostra	PHB (%)	Pó (%)
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5 irradiada	100	0
6 irradiada	90	10
7 irradiada	80	20
8 irradiada	70	30

Testes e caracterização

Propriedades mecânicas

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de resistência à tração foi a Máquina de Ensaio Universal QTest QT/100 (célula de carga 10 kN), segundo a norma ASTM D638 (ASTM, 2003a), sendo utilizados corpos de prova tipo IV.

Ensaio reológico

Para a realização dos ensaios de torque foi utilizado o Rêometro Haake Reomix 252 adaptado para extrusora monorosca com pressão de 5 Bar, a 25 rpm.

Para a determinação do Índice de Fluidez, a norma utilizada foi a ASTM-D1238 (ASTM, 2004) a temperatura de 190 °C e carga de 2160 g (Condição padrão E). O equipamento utilizado para esse ensaio foi o Plastômetro – Tinius Olsen – modelo: MP993a.

Propriedades térmicas

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada utilizando-se o aparelho da Mettler Toledo DSC 822. A análise foi realizada através das etapas aquecimento/resfriamento/aquecimento, com razão de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (vazão de 50,0 mL/min), na faixa de -50° a 200 °C. O valor do ponto de fusão foi obtido durante o segundo ciclo de aquecimento, enquanto que a temperatura de cristalização foi obtida durante o ciclo de resfriamento. Para a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g, foi realizada uma segunda análise, na mesma faixa de temperatura, a 20 °C/min, obtendo-se claramente a T_g. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando-se o aparelho da Mettler Toledo TGA/SDTA 851. A análise foi realizada aquecendo-se a amostra de 25 a 400 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

Micrografias eletrônicas

As micrografias foram obtidas em microscópio estereoscópico Carl Zeiss® Modelo Axioskop-2, por não se dispor de microscópio de luz polarizada acoplado a computador. As lâminas com o material fundido foram resfriadas lentamente até temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Ensaio tensão/deformação por tração

Os resultados do ensaio de tração para todas as amostras estão na Tabela 2. Nessa tabela são apresentados resultados de Limite de resistência à tração na ruptura (σ_R), Módulo de elasticidade ou Módulo de tração (E) e Alongamento percentual ou deformação final (AL). Na Figura 1 são apresentados os valores de Limite de resistência à tração na ruptura (σ_R), Módulo de elasticidade (E) e Alongamento

Tabela 2. Valores de Limite de resistência à tração na ruptura (σ_R), Módulo de elasticidade (E) e Alongamento percentual (AL) para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira.

Amostra	Composição PHB/pó (%)	σ_R (MPa)	E (MPa)	AL (%)
1	100/0	30 ± 2	1185 ± 177	5,5 ± 0,6
2	90/10	26 ± 1	1085 ± 209	6,4 ± 0,2
3	80/20	27 ± 2	1973 ± 110	5,7 ± 0,6
4	70/30	29 ± 2	2490 ± 297	3,9 ± 0,5
5 irradiada	100/0	25 ± 2	1889 ± 82	3,9 ± 0,6
6 irradiada	90/10	27 ± 1	1857 ± 151	4,6 ± 0,4
7 irradiada	80/20	26 ± 1	2152 ± 87	4,3 ± 0,3
8 irradiada	70/30	25 ± 2	2275 ± 308	4,4 ± 0,4

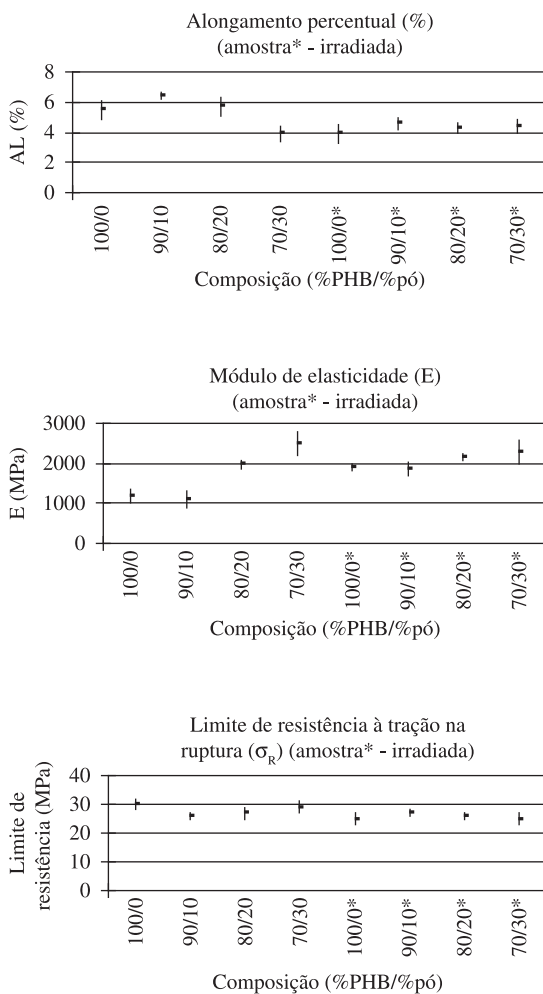


Figura 1. Limite de resistência à tração na ruptura (σ_R), Módulo de elasticidade (E) e Alongamento percentual (AL) em função da composição dos materiais.

percentual (AL) em função da composição dos materiais, a partir dos dados da Tabela 2.

O Limite de resistência à tração na ruptura (σ_R) não apresentou alterações significativas nem com a incorporação de pó de madeira ao polímero, nem com a irradiação dos materiais. Os valores de σ_R tanto para o PHB puro como para os compósitos, tanto irradiados como não irradiados,

permaneceram entre 25 e 30 MPa. A propriedade mecânica que apresentou maior incremento com a adição do pó de madeira foi o Módulo de elasticidade (E), apresentando aumento de 100% para o compósito com 30% de pó. Devido ao aumento da rigidez do material, o Alongamento percentual (AL) apresentou, para esse compósito, redução de 29%, em relação ao material puro. A incorporação do pó de madeira 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, provavelmente devido à fraca adesão matriz-reforço, uma vez que o tratamento da carga com agente compatibilizante melhora as propriedades mecânicas dos compósitos, em relação aos compósitos contendo partículas sem tratamento^[8,9,11]. Com a irradiação, o PHB puro e o compósito com 10% de pó de madeira tornaram-se um pouco mais rígidos, provavelmente, devido à reticulação das cadeias poliméricas.

Torque e índice de fluidez

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos ensaios de torque e do índice de Fluidez para o PHB puro (amostra 1) e para os compósitos com 20 e 30% de pó de madeira (amostras 3 e 4), não irradiados.

O compósito com 30% de pó de madeira apresentou maior torque e menor índice de fluidez em relação ao PHB puro, resultados também observados para muitas resinas termoplásticas reforçadas com diferentes concentrações de cargas, ou seja, com a elevação da concentração de carga ocorre diminuição do índice de fluidez, com significativo aumento da viscosidade do material.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos ensaios obtidos para algumas amostras não irradiadas e irradiadas após o processamento. As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de DSC obtidas para o PHB puro (amostra 1).

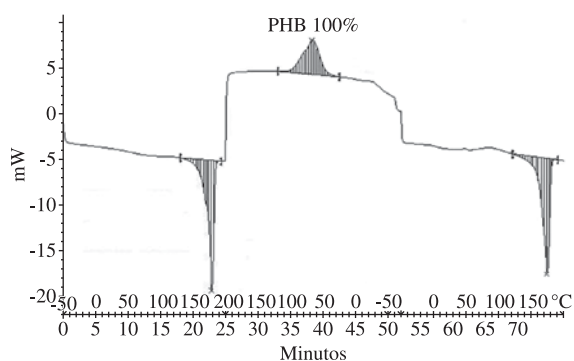
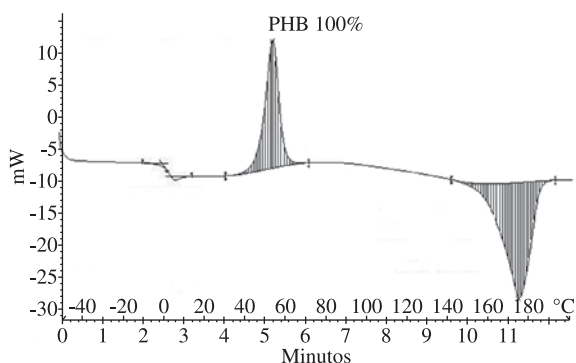
Através do ensaio de DSC são obtidos valores de temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e as entalpias de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_m). Para polímeros semicristalinos calcula-se o grau de cristalinidade (X_m) com o valor de ΔH_m da amostra, desde que seja conhecida a ΔH_m para o mesmo polímero, quando 100% cristalino ($\Delta H_{m,100\%}$, valor teórico), segundo a Equação (1). No caso de blendas ou compósitos de PHB utiliza-se a Equação (2) na qual W_{PHB} é a fração em massa do PHB na mistura. Para o PHB o valor de $\Delta H_{m,100\%}$ utilizado foi de 146 J.g⁻¹^[12]

Tabela 3. Valores de torque e do Índice de Fluidez (IF) para o PHB e para os compósitos PHB/pó de madeira.

Amostra	Composição PHB/pó (%)	Torque (N.m)	IF (g/10 min)
1	100/0	4,5	51 ± 2
3	80/20	4,2	31 ± 2
4	70/30	5,2	16 ± 2

Tabela 4. Valores de temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c), de transição vítrea (T_g), entalpias de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_m) para o PHB e alguns compósitos.

Amostra	PHB (%)	Pó (%)	Irradiação	T_m (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_g (°C)	X_m (%)
1	100	0	-	174	-	93	67	64	3	64
3	80	20	-	171	-	78	96	66	3	67
4	70	30	-	169	173	68	91	57	4	67
5	100	0	X	172	-	86	68	62	2	59
7	80	20	X	162	173	70	88	59	2	60
8	70	30	X	162	173	63	85	52	3	62

**Figura 2.** Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtida para determinação das temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) do PHB puro (amostra 1).**Figura 3.** Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtida para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB puro (amostra 1).

$$X_m (\%) = [\Delta H_m / \Delta H_{m_{100\%}}] \cdot 100 \quad (1)$$

$$X_m (\%) = [\Delta H_m / (\Delta H_{m_{100\%}} \cdot W_{PHB})] \cdot 100 \quad (2)$$

Com o valor obtido de entalpia de fusão (ΔH_m) foi calculado o grau de cristalinidade de cada amostra [Equações (1) e (2)].

Para o compósito com 30% de pó foram observados dois picos endotérmicos com valores de temperatura muito próximos (T_m , T_{m1}): 169 e 173 °C, sendo o segundo valor a T_m do PHB puro. A presença de dois picos deve-se, provavelmente, à existência de cristais com lamelas de espessuras diferentes onde o pico de temperatura inferior corresponde à fusão de cristais do polímero mais delgados.

A presença das fibras do pó de madeira impõe um obstáculo, ou limitação, à formação dos cristais, sendo formados cristais com distribuição heterogênea e de espessura não uniforme^[17,27].

O pó de madeira contribuiu na nucleação do polímero uma vez que a T_c aumentou consideravelmente, não sendo necessário um grande resfriamento para que ocorresse a cristalização, ocorrendo, simultaneamente, aumento de X_m . O grau de cristalinidade pode ter influência significativa sobre as propriedades mecânicas, pois o mesmo afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares, existentes em grande quantidade, nas regiões cristalinas, entre os segmentos de cadeias adjacentes^[27]. Para os polímeros semicristalinos o módulo de elasticidade aumenta significativamente com o grau de cristalinidade^[1,28]. O módulo de elasticidade dos compósitos com 20 e 30% de pó de madeira teve aumento considerável em relação ao PHB puro, enquanto que os graus de cristalinidade dos compósitos também foram superiores ao do PHB puro.

Micrografias eletrônicas

A Figura 4 mostra as micrografias obtidas do PHB puro (amostra 1) e do compósito 80%PHB/20%pó (amostra 3).

Analisando-se as micrografias pode-se observar que na cristalização do PHB puro são formados esferulitos maiores enquanto que no compósito com 20% de pó de madeira os esferulitos formados são menores e em maior número. Esse resultado mostra que o pó de madeira age como agente nucleante do polímero, confirmando o aumento do grau de cristalinidade do polímero com a incorporação do pó de madeira (Tabela 4).

Análise termogravimétrica (TGA)

Observou-se que o PHB puro sofreu acentuada degradação térmica acima de 270 °C, sendo o material totalmente decomposto em um único passo até 360 °C, sem geração de resíduo. A degradação térmica do compósito com 30% de madeira ocorreu em dois estágios: a degradação de cerca de 75% da massa da amostra ocorreu em um único estágio até 305 °C e, a partir dessa temperatura, a degradação da massa prosseguiu, com velocidade menor, até cerca de 390 °C, permanecendo um resíduo de 9% da massa inicial da amostra.

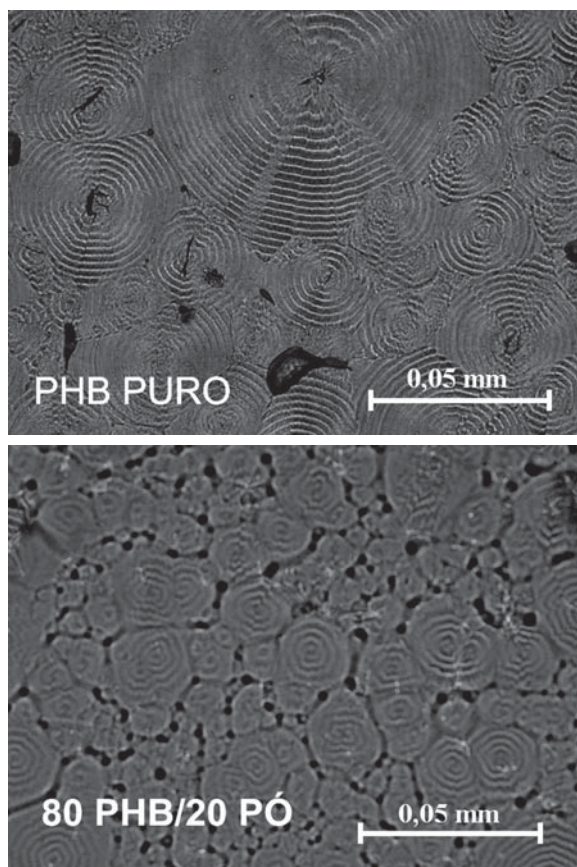


Figura 4. Micrografias eletrônicas obtidas do PHB puro (amostra 1) e do compósito 80%PHB/20%pó (amostra 3).

Conclusão

Foi possível o processamento do PHB com pó de madeira uma vez que a madeira sofre degradação térmica em temperaturas acima de 200 °C e o processamento dos compósitos foi realizado com temperatura máxima de 170 °C. O processamento do material com 30% de pó de madeira melhorou muito em relação ao processamento do PHB puro: a viscosidade desse compósito aumentou, sendo injetado com mais facilidade, as temperaturas empregadas na injeção foram mais baixas e a temperatura de cristalização do mesmo foi mais alta, fatores que contribuíram tanto para a redução do ciclo de processamento como para redução da degradação térmica do material. Esse compósito apresentou, em relação ao PHB puro, maior rigidez e pequena redução da resistência à tração, apresentando também aumento dos valores do grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização. Um aspecto importante a ser considerado é que a incorporação de 30% de pó de madeira, em massa, na mistura PHB/pó de madeira, apresenta grande vantagem econômica devido à redução do custo do material. Com a irradiação, alguns materiais ficaram mais rígidos e um pouco mais frágeis, enquanto que as propriedades térmicas apresentaram pequena redução, em relação aos materiais não irradiados.

Agradecimentos

À PHB Industrial S.A.e à Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda pelo fornecimento dos materiais. À Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie pelo desenvolvimento do trabalho experimental no Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais. Ao Fundo Mackenzie de Pesquisa, ao PIBIC Mackenzie e ao CNPq pela concessão de bolsas de Iniciação Científica a alunos que colaboraram na realização deste trabalho. Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela irradiação dos corpos de prova. Ao Laboratório Micronal S.A., associado ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pela realização dos ensaios de análise térmica.

Referências Bibliográficas

1. Rodolfo Jr., A. & John, V. M. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **16**, p.1 (2006).
2. Macedo, J. S.; Costa, M. F. & Thiré, R. M. - “*Compósitos biodegradáveis: matrizes poliméricas reforçadas com resíduos do processamento de fibras de casca de coco*”, in: *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande - Paraíba, out (2007)*.
3. Balzer, P. S.; Vicente, L. L.; Briesemeister, R.; Becker, D.; Soldi, V.; Rodolfo Jr., A. & Feltran, M. B. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **17**, p.1 (2007).
4. Mota, J. M.; Luz, S. M.; Del’ Arco Jr., A. P. & Gonçalves, A. R. - “*Estudo do reprocessamento de compósitos de polipropileno reforçado com diferentes tipos de fibras de bagaço de cana-de-açúcar*”, in: *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação, Campinas - SP, jul (2005)*.
5. Huda, M. S.; Drzal, L. T. & Misra, M. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, p.5593 (2005).
6. Ishizaki, M. H.; Visconte, L. L. Y.; Leite, M. C. A. M. ; Furtado, C. R. G. & Leblanc, J. L. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **16**, p.182 (2006).
7. Islam N.; Haque, M. & Huque, M. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, p.10491-10497 (2009).
8. Bonelli, C. M. C.; Elzubair, A.; Suarez, J. C. M. & Mano, E. B. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **15**, p.256 (2005).
9. Finkler, M.; Scapini, P.; Freire, E.; Zattera, A. J. & Zeni, M. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **15**, p.171 (2005).
10. Redighieri, K. I. & Costa, D. A. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **18**, p.5 (2008).
11. Franchetti, S. M. M. & Marconato, J. C. - *Quim. Nova.*, **29**, p.811 (2006).
12. Ghaffar, A. M. E. A. - “*Development of a biodegradable material based on poly (3-hidroxitirato) PHB*”, PhD. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany (2002).
13. Koning, G. - *Can. J. Microbiol.*, **41**, p.303 (1995).

14. BIOCYCLE - "*PHB Industrial S.A.*", São Paulo (2007). Disponível em: <http://www.biocycle.com.br/site.htm>
15. METABOLIX - "*Bioplastics: mirel structure and properties*", Cambridge (2009). Disponível em: <http://www.metabolix.com>
16. Bhardwaj, R.; Mohanty, A. K.; Drzal, L. T.; Pourboghra, F. & Misra, M.- *Biomacromolecules*, **7**, p.2044 (2006).
17. Singh, S. & Mohanty, A. K. - *Compos. Sci. Tech.*, **67**, p.1753 (2007).
18. Caraschi, J. C.; Ramos, U. M. & Leão, A. L. - *Acta Scientiarum*, **24**, p.1609 (2002).
19. Coats, E. R.; Loge, F.J.; Wolcott, MP; Englund, K. & McDonald, AG. - *Bioresour. Technol.*, **99**, p.2680 (2008).
20. Kobayashi, M. & Agnelli, J. A. M. - "*Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos biodegradáveis*", in: *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campina Grande - Paraíba, out (2007).
21. Marinelli, A. L.; Monteiro, M. R. & Ambrósio, J. D. - *Polímeros - Cienc Tecnol.*, **18**, p.92 (2008).
22. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN - "*Polímeros: processamento e modificação de polímeros por radiação*", São Paulo (2006). Disponível em: <http://www.ipen.br/sitio/?idc=230>
23. Jellinek, H. H. G. - "*Degradation and stabilization of polymers*", Elsevier Science, New York (1983).
24. Oliveira, L. M. & Araújo, E. S. - "*Effects of gamma irradiation on the molecular structure and mechanical properties of biodegradable polymer poly (hydroxybutyrate)*", in: *Anais da 2ª International Nuclear Atlantic Conference*, Santos - SP, set (2005).
25. Rodrigues, J. A. F. R; Parra, D. F. & Lugão, A. B. - "*Influência da radiação gama nas propriedades de filmes PHB/PEG com diferentes massas moleculares de PEG*", in: *Anais da 2ª International Nuclear Atlantic Conference*, Santos - SP, set (2005).
26. Rodrigues, K. M.; Parra, D. F.; Issa, M. G.; Ferraz, H. G. & Lugão, A. B. - "*Estudo da influência da irradiação ionizante empregada na esterilização de comprimidos de matriz de PHB para liberação de teofilina*", in: *Proceedings do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p.7962, Foz do Iguaçu- PR, nov (2006).
27. Callister Jr., W. D. - "*Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (2002).
28. Manrich, S. - "*Processamento de termoplásticos*", Artliber, São Paulo (2005).

Enviado: 17/06/09

Reenviado: 29/10/09

Aceito: 14/12/09

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000011