

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE  
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)**

**Larissa Nardini Carli**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, julho de 2012

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE  
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)**

**Larissa Nardini Carli**

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Raquel Santos Mauler e co-orientação da Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

*Dedicatória*

Dedico este trabalho aos meus pais, Helena Lucia Nardini Carli e Antonio Carlos Carli, pelo amor, paciência e apoio incondicional, não apenas na realização deste trabalho, mas em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, por todos os ensinamentos, amizade e confiança no meu trabalho.

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo, por mais esta caminhada ao meu lado; pela amizade, confiança e contribuição em minha formação profissional e pessoal.

Aos membros da banca de qualificação e banca examinadora, pela disponibilidade e contribuições neste trabalho.

À Profa. Dra. Giovanna Machado pelo auxílio nas análises de SAXS. Ao Prof. Dr. Gabriel V. Soares, pela amizade e pela realização das análises de XPS.

Ao LNLS e seus técnicos pelo suporte na realização das análises de SAXS.

À Braskem S.A., em especial ao Dr. Mauro A. S. Oviedo, e aos membros do CTI, Cristóvão de Lemos e Cheuza Lordêlo, pela realização das análises de microscopia óptica.

Ao SENAI-CETEPO, em especial à Patrícia A. Silva, pelas análises de permeabilidade ao oxigênio.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado, SCT e Pronex/FAPERGS/CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas e amigos do Laboratório K-212, em especial ao Cesar Pedrini Neto, Charles Dal Castel, Creusa I. Ferreira, Eveline Bischoff, Evelise F. dos Santos, Fabrício Celso, Gustavo Petry, Hugo M. Tiggemann, Kelly S. dos Santos, Patrícia A. Silva e Renan Demori, pelo auxílio, amizade e momentos de descontração.

Ao bolsista de iniciação científica e amigo Tales S. Daitx, pelas discussões e por todo auxílio prestado na realização deste trabalho.

Ao amigo Otávio Bianchi, por todas as discussões e contribuições a respeito do trabalho, e, principalmente, pela amizade de tantos anos.

Aos grandes amigos Alan P. Kauling, Carina S. Quissini, Raquel Milani e Virgínia S. de Souza, pela amizade de todos esses anos. À Teresa Cristina Veiga, pela amizade e incentivo durante todo esse período.

Ao Dagoberto de Oliveira Silva, pelo amor, paciência e companheirismo em todos os momentos.

A todos mais que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.

## **LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE**

Partes deste trabalho foram publicadas, ou enviadas para publicação, em periódicos internacionais e/ou em congressos.

### **Trabalhos publicados**

CARLI, L. N., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites Part A*, v. 42, p. 1601-1608, 2011.

### **Trabalhos submetidos para publicação**

CARLI, L. N., BIANCHI, O., MACHADO, G., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering. *Materials Science and Engineering C*, 2012.

### **Trabalhos completos publicados em anais de eventos**

CARLI, L. N., BIANCHI, O., MACHADO, G., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Morphological and crystalline studies of PHBV nanocomposites filled with different types of nanoparticles. In: *The Polymer Processing Society 27th Annual Meeting – PPS-27*, Marrakech, Marrocos, 2011.

CARLI, L. N., DAITX, T. S., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Caracterização de nanocompósitos de PHBV utilizando haloisita natural e modificada organicamente. In: *11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos do Jordão, Brasil, 2011.

CARLI, L. N., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Effect of different nanoparticles on the processing and mechanical behavior of PHBV nanocomposites. In: *The Polymer Processing Society 26th Annual Meeting – PPS-26*, Banff, Canadá, 2011.

CARLI, L. N., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Effect of different processing conditions on the thermal and mechanical behavior of PHBV nanocomposites. In: XII International Macromolecular Colloquium, Gramado, Brasil, 2011.

### **Resumos expandidos publicados em anais de eventos**

CARLI, L. N., DAITX, T. S., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Characterization of PHBV nanocomposites based on halloysite modified with different silanes. In: 7th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Praga, República Tcheca, 2012.

### **Resumos publicados em anais de eventos**

CARLI, L. N., BIANCHI, O., MACHADO, G., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Morphological and crystalline studies of PHBV nanocomposites prepared with different nanoparticles. In: 21ª RAU – Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas, Brasil, 2011.

CARLI, L. N., BIANCHI, O., MACHADO, G., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. The influence of the melt processing on the morphology and mechanical properties of PHBV nanocomposites. In: Frontiers in Polymer Science, Lyon, França, 2011.

### **Demais tipos de produção bibliográfica**

CARLI, L. N., BIANCHI, O., MACHADO, G., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. Morphological and crystalline behavior of PHBV nanocomposites evaluated by small angle X-ray scattering. São Carlos: Editora Cubo, 2010 (Activity Report 2010: LNLS/Brazilian Synchrotron Light Laboratory).

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XXI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 POLI(HIDROXIBUTIRATO)-CO-(HIDROXIVALERATO) – PHBV .....	4
3.1.1 Síntese e Biodegradação do PHBV .....	5
3.1.2 Estrutura, propriedades e aplicações .....	7
3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	12
3.2.1 Nanocompósitos poliméricos à base de PHBV .....	14
3.2.2 Filossilicatos como nanopartículas.....	21
3.2.3 SAXS aplicado ao estudo de nanocompósitos poliméricos .....	26
3.2.3.1 Análise dos dados de SAXS.....	29
<b>4 EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
4.1 MATERIAIS .....	33
4.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	34

4.3 MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS .....	37
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	38
4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	38
4.4.2 Viscosidade intrínseca.....	38
4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....	39
4.4.4 Difração de raios-X (WAXD) .....	40
4.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
4.4.6 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).....	41
4.4.7 Microscopia óptica .....	41
4.4.8 Análise termogravimétrica (TGA) .....	42
4.4.9 Permeabilidade ao oxigênio .....	42
4.4.10 Resistência à tração .....	42
4.4.11 Resistência ao impacto .....	43
4.4.12 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	43
4.4.13 Análise elementar.....	43
4.4.14 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	44
4.4.15 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....	44
4.4.16 Degradação termo-mecânica .....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA.....	46
5.2 VARIAÇÃO DO TIPO E TEOR DE NANOPARTÍCULAS.....	48
5.2.1 Morfologia.....	48
5.2.2 Características de cristalização.....	51



5.2.3 Cinética de cristalização .....	60
5.2.4 Estabilidade térmica .....	63
5.2.5 Propriedades mecânicas .....	67
<b>5.3 VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO .....</b>	<b>71</b>
5.3.1 Características do processamento.....	71
5.3.2 Morfologia.....	73
5.3.3 Características de cristalização.....	77
5.3.4 Estabilidade térmica .....	80
5.3.5 Permeabilidade ao oxigênio .....	82
5.3.6 Propriedades mecânicas .....	84
<b>5.4 NANOCOMPÓSITOS COM NANOPARTÍCULAS MODIFICADAS COM SILANOS</b> .....	<b>85</b>
5.4.1 Modificação das nanopartículas de HNT .....	86
5.4.2 Caracterização das nanopartículas modificadas .....	87
5.4.3 Caracterização dos nanocompósitos.....	93
5.4.3.1 Morfologia.....	93
5.4.3.2 Características de cristalização.....	95
5.4.3.3 Estabilidade térmica .....	97
5.4.3.4 Propriedades mecânicas .....	98
5.4.3.5 Degradação termo-mecânica .....	102
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>106</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estrutura do PHBV e (b) Grânulos de PHB no interior das bactérias .....	5
Figura 2. Estruturas cristalinas do (a) poli(hidroxi-butirato) – PHB, (b) poli(hidroxi-valerato) – PHV, (c) fase $\alpha$ (helicoidal) e (d) fase $\beta$ (zigzag) .....	8
Figura 3. Mecanismo geral de degradação térmica do PHB ou PHBV . .....	10
Figura 4. Mecanismo da reação de (a) eliminação de Hofmann e (b) ataque nucleofílico do contra-íon (cloreto) .....	18
Figura 5. (a) Estrutura da montmorilonita e (b) imagem de TEM representando uma folha de MMT em solução (Cloisite <sup>®</sup> 15A em xileno). .....	22
Figura 6. (a) Estrutura da haloisita e (b) imagem de TEM representando nanotubos de HNT em solução (HNT em etanol). .....	24
Figura 7. Representação esquemática do período longo lamelar ( $L$ ), espessura da fração cristalina ( $L_c$ ) e amorfa ( $L_a$ ).....	27
Figura 8. Representação da orientação da argila e os respectivos padrões de espalhamento: (a) não orientada, espalhamento isotrópico e (b) orientada, espalhamento anisotrópico .....	28
Figura 9. Função correlação de nanocompósitos poliméricos representando diferentes níveis de esfoliação: (a) sistema não esfoliado, (b) sistema parcialmente esfoliado (90%) e (c) sistema completamente esfoliado .....	29
Figura 10. Função correlação unidimensional obtida a partir das medidas de SAXS. ....	31
Figura 11. Estrutura dos diferentes modificadores orgânicos utilizados: (a) MT2EtOH, (b) APTES, (c) MAPTMS, (d) GOPTMS e (e) TEOS. ....	34
Figura 12. Configuração das roscas: (a) baixo e (b) alto cisalhamento. ....	35
Figura 13. Espectro de NMR <sup>1</sup> H do PHBV (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). .....	46

Figura 14. Curvas de viscosidade vs. concentração para a amostra de PHBV puro, não processado para determinação da viscosidade intrínseca. As linhas sólidas correspondem ao ajuste linear. ....	48
Figura 15. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de OMMT. O detalhe na Fig. 15b representa o nível de dispersão da argila OMMT. ....	49
Figura 16. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de HNT. O detalhe na Fig. 16b representa o nível de dispersão da argila HNT. ....	50
Figura 17. Padrão de WAXD dos nanocompósitos PHBV/OMMT na faixa de baixos ângulos $2\theta = 1-10^\circ$ . ....	51
Figura 18. Padrões de WAXD dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT. ....	52
Figura 19. Curvas de fusão dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT. ....	53
Figura 20. Perfis de espalhamento de SAXS do PHBV puro e dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT. ....	54
Figura 21. Perfil de espalhamento de SAXS dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT. ....	55
Figura 22. Função correlação unidimensional dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT. ....	56
Figura 23. Representação esquemática do estado de dispersão da OMMT nos nanocompósitos PHBV/OMMT. $L_{pol}$ ou $L_{arg}$ – período longo lamelar do polímero ou da argila obtidos pela lei de Bragg. ....	59
Figura 24. Cristalização isotérmica do PHBV puro analisada por microscopia óptica. ....	60
Figura 25. Cristalização isotérmica do nanocompósitos PHBV/5% OMMT analisada por microscopia óptica. ....	61
Figura 26. Cristalização isotérmica do nanocompósitos PHBV/5% HNT analisada por microscopia óptica. ....	62
Figura 27. Avaliação da cinética de cristalização realizada a partir das medidas de raio dos esferulitos. As linhas sólidas correspondem ao ajuste linear. ....	63

Figura 28. Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT com 5% de nanopartículas. ....	64
Figura 29. Curvas de TGA e DTG das nanopartículas OMMT e HNT. ....	65
Figura 30. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de OMMT.....	69
Figura 31. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de HNT.....	70
Figura 32. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com 3% OMMT processados em condições de (a) baixo – LS e (b) alto cisalhamento – HS. ....	74
Figura 33. Padrão de WAXD dos nanocompósitos PHBV/OMMT processados em diferentes condições de cisalhamento, na faixa de baixos ângulos $2\theta = 1-10^\circ$ . ....	75
Figura 34. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com 3% HNT processados em condições de (a) baixo – LS e (b) alto cisalhamento – HS. ....	76
Figura 35. Mecanismo de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica de acordo com a compatibilidade química entre as duas fases.....	77
Figura 36. Curvas de DSC para os nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	78
Figura 37. Perfil de espalhamento de SAXS dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	79
Figura 38. Função correlação unidimensional dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	79
Figura 39. Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	81
Figura 40. Comparativo dos valores de permeabilidade ao oxigênio obtidos para o PHBV (puro e nanocompósitos) com outras matrizes poliméricas .....	84
Figura 41. Esquema idealizado das reações de (a) hidrólise e (b) condensação do organossilano no nanotubo de HNT. ....	87

Figura 42. Curvas de TGA e DTG das amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.....	88
Figura 43. Espectros de DRIFT/FTIR das amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.....	90
Figura 44. Espectros de XPS de alta resolução para (a) HNT, (b) HNT-APTES, (c) HNT-MAPTMS, (d) HNT-GOPTMS e (e) HNT-TEOS.....	92
Figura 45. Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT-APTES, (b) HNT-MAPTMS, (c) HNT-GOPTMS e (d) HNT-TEOS. ....	94
Figura 46. Curvas de (a) cristalização e (b) fusão dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos.....	96
Figura 47. Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com diferentes organosilanos. ....	97
Figura 48. Curvas de tensão <i>vs.</i> deformação dos nanocompósitos de PHBV/HNT, com nanopartículas modificadas com organosilanos.....	98
Figura 49. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT-APTES e (b) HNT-MAPTMS. ....	100
Figura 50. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT-GOPTMS e (b) HNT-TEOS.....	101
Figura 51. Variação do torque a 170 °C e 100 rpm para os diferentes sistemas.....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades térmicas e mecânicas do PHBV em função do teor de HV.....	10
Tabela 2. Valores de viscosidade obtidos para a amostra de PHBV não processado.....	47
Tabela 3. Resultados de DSC dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT. ....	53
Tabela 4. Parâmetros morfológicos estimados pela lei de Bragg e função correlação. ....	57
Tabela 5. Resultados de TGA dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT.....	65
Tabela 6. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT.....	67
Tabela 7. Características do processamento em função das condições utilizadas. ....	72
Tabela 8. Resultados de DSC dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	78
Tabela 9. Parâmetros morfológicos estimados pela lei de Bragg e função correlação. ....	80
Tabela 10. Resultados de TGA dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	82
Tabela 11. Permeabilidade ao oxigênio dos nanocompósitos de PHBV processados em condições de alto cisalhamento. ....	83
Tabela 12. Resultados mecânicos dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento. ....	84
Tabela 13. Resultados da análise elementar da HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos. ....	88
Tabela 14. Resultados de XPS para as amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos. ....	93
Tabela 15. Tamanho médio e número de partículas por área de imagem dos nanocompósitos PHBV preparados com HNT modificadas com diferentes organosilanos. ....	95

Tabela 16. Resultados de DSC dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos. ....	95
Tabela 17. Resultados de TGA dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos. ....	98
Tabela 18. Resultados mecânicos dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos. ....	99
Tabela 19. Valores de torque final, viscosidade intrínseca e massa molar do polímero puro e misturado com diferentes organosilanos. ....	103

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – módulo do vetor de espalhamento

Equação 2 – determinação do período longo pela lei de Bragg

Equação 3 – função correlação unidimensional

Equação 4 – lei de Porod

Equação 5 – determinação da cristalinidade linear por SAXS, para  $\Phi_L < 0,5$

Equação 6 – determinação da cristalinidade linear por SAXS, para  $\Phi_L > 0,5$

Equação 7 – função correlação unidimensional integrada

Equação 8 – energia mecânica específica

Equação 9 – viscosidade

Equação 10 – determinação do teor de hidroxivalerato

Equação 11 – equação de Huggins

Equação 12 – equação de Kraemer

Equação 13 – equação de Mark-Houwink

Equação 14 – lei de Bragg

Equação 15 – grau de cristalinidade

Equação 16 – coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

Equação 17 – teor de silano



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação incidente

$\Phi_L$  – cristalinidade linear

$\beta$  – fator de esfoliação

$\gamma$  – função correlação unidimensional

$\tau$  – torque

$\eta$  – viscosidade

APTES – 3-aminopropiltriétoxisilano

Ca-P – fosfato de cálcio

$\text{CDCl}_3$  – clorofórmio deuterado

CEC – capacidade de troca catiônica

CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CNT – nanotubos de carbono

DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTG – derivada da curva da análise termogravimétrica

$\Delta H_m$  – entalpia de fusão

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GIFT – Transformada de Fourier Indireta Generalizada

GOPTMS – 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano

HBP – polímeros hiperramificados

HNT – haloisita

HS – alto cisalhamento

$l$  – espessura da amostra

L – período longo lamelar

LDH – hidróxidos duplos lamelares

LLDPE – polietileno linear de baixa densidade

LS – baixo cisalhamento

MAPTMS – 3-metilaminopropiltrimetoxisilano

$\dot{m}$  – fluxo de material

MMT – montmorilonita

MW – massa molar

NMR – ressonância magnética nuclear

OMMT – montmorilonita modificada organicamente

$\gamma_{\min}/\gamma_{\max}$  – polidispersão dos tamanhos de período longo lamelar

$P'O_2$  – coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

$PO_2$  – permeação ao oxigênio

PBS – poli(butileno succinato)

PBSA – poli(butileno succinato adipato)

PCL – poli(caprolactona)

PHA – poli(hidroxicanoatos)

PHB – poli(hidroxibutirato)

PHBV – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

PLA – poli(ácido láctico)

PP – polipropileno

$q$  – vetor de espalhamento de raios-X

SAXS – espalhamento de raios-X a baixos ângulos

SEM – microscopia eletrônica de varredura

SME – energia mecânica específica

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

TEOS – octiltrietoxisilano

$T_{5\%}$  – temperatura de decomposição inicial (5% de degradação)

$T_c$  – temperatura de cristalização

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

$T_p$  – temperatura na qual a taxa de degradação é máxima

TGA – análise termogravimétrica

$T_m$  – temperatura de fusão

WAXD – difração de raios-X

$X_c$  – grau de cristalinidade

XPS – espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) com diferentes filossilicatos – montmorilonita (OMMT) e haloisita (HNT), na proporção de 1, 3 e 5% em massa, através de processamento no estado fundido. A influência do tipo e teor de nanopartícula, das condições de processamento e da modificação com organossilanos sobre a morfologia e propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos foi avaliada. A cristalização dos nanocompósitos apresentou dependência no tipo de nanopartícula: a OMMT dificultou a formação dos esferulitos, enquanto que a HNT promoveu a formação de estruturas mais regulares e orientadas, com maior temperatura de fusão. Os nanocompósitos preparados com teores mais elevados de nanopartículas e em maior intensidade de cisalhamento apresentaram melhor dispersão, o que foi refletido em um aumento nas propriedades mecânicas e de barreira. As nanopartículas modificadas apresentaram diferentes resultados, dependendo do grau de interação do grupo funcional com o polímero. Interações mais fracas promoveram aumento na ductilidade e tenacidade dos nanocompósitos. Por outro lado, a degradação da matriz na presença de sais de amônio quaternário ou de aminosilanos influenciou negativamente o desempenho térmico e mecânico dos nanocompósitos. O conjunto de resultados revelou o potencial da haloisita comparada à montmorilonita. Os nanocompósitos com HNT não modificada apresentaram melhores características de processamento e balanço de propriedades, com aumento no alongamento na ruptura e resistência ao impacto, mantendo elevada rigidez, além de uma diminuição de 93% nos valores de permeabilidade ao oxigênio.

## ABSTRACT

In this work, poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) nanocomposites were prepared by melt intercalation process using 1, 3 and 5 wt% of different phyllosilicates – montmorillonite (OMMT) and halloysite (HNT). The effect of the clay type and content, as well as the processing conditions and the modification with organosilanes on the morphology and thermal and mechanical properties of the nanocomposites were evaluated. The crystallization characteristics of the nanocomposites were dependent on the clay type: OMMT prevented the formation of the spherulites, while HNT promoted the formation of a regular and oriented structure with higher melting temperature. The nanocomposites prepared with high clay content and high shear intensity presented a better dispersion, which resulted in an improvement in the mechanical properties and barrier property. The modified nanoparticles presented different results, depending on its degree of interaction with the polymer matrix. For weak interactions, it was observed an increase in ductility and toughness of the nanocomposites. The degradation of the polymer matrix in the presence of aminosilanes or quaternary ammonium salts negatively influenced the thermal and mechanical performance of the nanocomposites. The set of results revealed the potential of halloysite in comparison to montmorillonite. The nanocomposites with unmodified HNT presented the best set of properties, with improved processing characteristics, strain at break and impact strength while maintaining a high stiffness, and a reduction of 93% in the oxygen permeability.

# 1 INTRODUÇÃO

A crescente geração de resíduos sólidos está intrinsecamente relacionada ao aumento da demanda por bens descartáveis e à evolução da ciência dos materiais, que a cada dia lança novos produtos no mercado. Diante desta realidade, produtos biodegradáveis baseados em fontes naturais renováveis vêm ganhando grande interesse, uma vez que as políticas de desenvolvimento sustentável tendem a se expandir em função das preocupações com o meio ambiente e com a redução das reservas de combustíveis fósseis. Desta forma, um novo foco para inúmeras pesquisas são os polímeros biodegradáveis. Enquanto que os produtos produzidos a partir de polímeros convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos, os polímeros biodegradáveis, quando descartados em ambiente natural e biologicamente ativo (presença de bactérias e fungos), associados à temperatura, umidade e condições aeróbias, são transformados novamente em CO<sub>2</sub>, água e biomassa, concluindo seu ciclo de vida e minimizando os impactos ao meio ambiente <sup>1</sup>.

Há uma grande diversidade de temas envolvendo estes materiais (composições, blends, copolímeros, obtenção, aplicações gerais e médicas, entre outras) sendo, entretanto, a maior parte das patentes relacionadas com misturas e obtenção, e poucas patentes relacionadas com aplicações <sup>2</sup>. O grande foco de estudos, até recentemente, visou aplicações na área médica, em função da biocompatibilidade destes polímeros <sup>1</sup>. Atualmente, por serem materiais termoplásticos e, em alguns casos, também obtidos a partir de fontes renováveis, os polímeros biodegradáveis podem representar uma alternativa aos polímeros usualmente empregados para uma ampla gama de aplicações.

Os polihidroxicanoatos (PHA) compreendem uma classe de poliésteres que são sintetizados e acumulados como material de reserva intracelular de carbono e energia por muitas bactérias. O poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), pertencente à família dos PHA, tem atraído a atenção de pesquisadores e indústria devido a sua origem natural, biodegradabilidade, biocompatibilidade e termoplasticidade <sup>3</sup>.

Em função de sua estereorregularidade, o PHBV forma estruturas altamente cristalinas (acima de 50%), que crescem lentamente resultando em grandes esferulitos, tornando o material muito frágil e conferindo baixa resistência mecânica <sup>3</sup>. Além disso, propriedades como permeabilidade a gases, flamabilidade e estabilidade térmica não são satisfatórias para aplicações usuais, como por exemplo, em embalagens descartáveis <sup>1,4</sup>. O

PHBV é instável em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão, o que resulta na redução drástica da sua massa molar durante o processamento no estado fundido <sup>1,5</sup>.

Dessa forma, o PHBV ainda não é competitivo em relação aos termoplásticos convencionais, uma vez que suas propriedades são inferiores e possui elevado custo. Portanto, há uma necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas, na busca por materiais biodegradáveis com propriedades diferenciadas <sup>5,6</sup>. Alguns esforços vêm sendo realizados para melhorar a estabilidade térmica e as propriedades físicas e mecânicas do PHBV, incluindo a formação de blendas <sup>7</sup> e a utilização de cargas <sup>1,8</sup>. Normalmente, a formação de compósitos envolve a utilização de cargas com dimensões em escala micrométrica, sendo necessário um nível de carga na ordem de 15 a 60% em massa para obter as propriedades mecânicas e térmicas desejadas <sup>9</sup>.

O desenvolvimento e uso de nanocompósitos poliméricos constituem, portanto, um novo caminho para aplicações existentes ou aplicações em novas áreas. A incorporação de nanopartículas é uma alternativa para melhorar o desempenho dos materiais com utilização de baixos teores de carga (normalmente até 5% em massa). Assim, partículas com dimensões na ordem nanométrica podem promover uma melhoria nas propriedades mecânicas, melhores características de processamento, maior estabilidade térmica e melhores propriedades de barreira contra permeação de gases, entre outras <sup>1,4,9-14</sup>.

No entanto, a efetividade das nanopartículas na melhoria das propriedades físicas e mecânicas nos nanocompósitos poliméricos depende de características como tipo, tamanho, teor, dispersão e grau de esfoliação. Um estudo comparativo entre diferentes tipos de nanopartículas pode estabelecer uma melhor relação entre a estrutura, morfologia e propriedade dos nanocompósitos. Embora a melhoria das propriedades em nanocompósitos poliméricos seja bastante estudada, a dependência nestes fatores e a complexa relação estrutura-propriedade deve ser melhor entendida, principalmente no uso de polímeros biodegradáveis como matriz.

Com o presente trabalho, pretende-se desenvolver nanocompósitos poliméricos utilizando um polímero biodegradável – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) visando a obtenção de materiais com potencial aplicação para a indústria de embalagens descartáveis, de forma a minimizar os impactos ambientais decorrentes do seu consumo.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos poliméricos utilizando poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato) (PHBV) como matriz. Pretende-se obter um material biodegradável com ganhos em propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, visando posterior aplicação na indústria de embalagens descartáveis.

Para atingir este objetivo, foram produzidos nanocompósitos de PHBV utilizando diferentes tipos e teores de nanopartículas – um silicato lamelar (montmorilonita – MMT) e um silicato tubular (haloisita – HNT), através de processamento no estado fundido em extrusora de dupla rosca. Foram utilizadas diferentes intensidades de cisalhamento, de modo a determinar a relação das condições de processamento com as morfologias e propriedades finais obtidas. Para as nanopartículas com melhor desempenho, foi realizada a modificação química utilizando organossilanos com diferentes grupos funcionais. O efeito dos organossilanos sobre as propriedades dos nanocompósitos também foi avaliado e comparado com o efeito das nanopartículas comerciais utilizadas.

Por fim, foram correlacionadas as diferentes características físico-químicas das nanopartículas com o comportamento dos nanocompósitos, estabelecendo relações entre as morfologias formadas e as propriedades físicas, térmicas, mecânicas e de barreira obtidas.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes ao PHBV quanto às suas características e a formação de nanocompósitos poliméricos como proposta para melhoria das propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas destes materiais. Também serão descritos os diferentes sistemas já estudados envolvendo nanocompósitos poliméricos de PHBV e serão apresentadas as duas nanopartículas utilizadas neste estudo, sua estrutura e propriedades. Por fim, será discutida a utilização da técnica de SAXS para a caracterização da estrutura cristalina e morfologia de nanocompósitos poliméricos.

#### **3.1 POLI(HIDROXIBUTIRATO)-CO-(HIDROXIVALERATO) – PHBV**

Os polihidroxicanoatos (PHA) compreendem uma família de poliésteres biodegradáveis que são naturalmente sintetizados por microrganismos a partir de diversos substratos de carbono e existem no interior das células como material de reserva de carbono ou energia. Uma ampla variedade de organismos acumulam PHA de 30 a 80% da sua massa celular seca. Dependendo do substrato de carbono e do metabolismo do microrganismo, diferentes monômeros e assim copolímeros podem ser obtidos <sup>1</sup>. Embora o poli(hidroxbutirato) (PHB) seja o principal polímero da família dos PHA, mais de 150 diferentes copoliésteres existem, sendo o poli(hidroxbutirato-co-hidroxicvalerato) PHBV e o poli(hidroxbutirato-co-hidroxi-hexanoato) PHBHx os atualmente produzidos em maior escala <sup>15</sup>.

O PHB e o PHBV são frequentemente comparados ao polipropileno (PP) por possuírem propriedades físicas similares, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítrea. No entanto, devido a sua fragilidade, baixa resistência mecânica e instabilidade térmica em temperatura próxima a temperatura de fusão, ainda não são competitivos se comparados aos termoplásticos convencionais.

Nesta seção serão discutidos aspectos relacionados à origem, biodegradação, estrutura, propriedades e aplicações do PHBV, que são importantes para o entendimento de

suas características e para a busca de alternativas para superar estes problemas que dificultam a sua aplicação no mercado de embalagens descartáveis.

### 3.1.1 Síntese e Biodegradação do PHBV

A síntese dos PHA pode ocorrer de duas formas: enzimática ou química. No processo de síntese enzimática, um dos fatores que determina o tipo de PHA é a fonte de carbono. Os microrganismos são capazes de produzir PHA a partir de várias origens, incluindo açúcares, óleos vegetais, ácidos graxos, alcanos, assim como carboidratos simples. Baseado no tipo de monômero incorporado, várias rotas metabólicas estão envolvidas <sup>16</sup>. A família de poliésteres PHA oferece uma ampla variedade de polímeros exibindo propriedades variadas, de materiais altamente cristalinos, frágeis, a materiais dúcteis. Essas propriedades são obtidas através do controle da composição do monômero do PHA <sup>16</sup>.

Os copolímeros randômicos contendo unidades hidroxibutirato (HB) como constituinte principal, juntamente com outras unidades hidroxialcanoatos (HA) de comprimento de cadeia variando de 3 a 14 carbonos, podem ser produzidos a partir de vários substratos de carbono por uma variedade de bactérias. O substrato típico para produção de PHB é a glicose. Quando ácido propiônico é adicionado ao meio em condições de limitação de nutrientes, origina-se o PHBV (Figura 1a). Dependendo da proporção entre os componentes do substrato, são formados copolímeros com diferentes teores de hidroxivalerato (HV) <sup>7</sup>. Um aumento no teor de HV induz a um aumento na resistência ao impacto e alongamento na ruptura, redução na temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea e cristalinidade <sup>1,17</sup>.

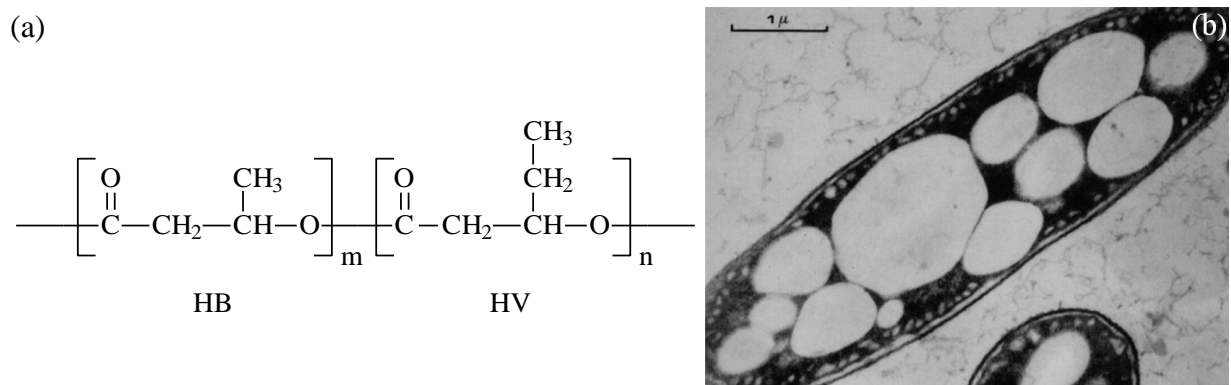


Figura 1. (a) Estrutura do PHBV e (b) Grânulos de PHB no interior das bactérias <sup>3</sup>.

Independente da rota metabólica, a última etapa da síntese enzimática compreende a polimerização através da enzima sintase. A enzima sintase inicia e catalisa o processo de polimerização, que ocorre por uma série contínua de reações de inserção, semelhante à polimerização estereorregular de olefinas por catalisadores Ziegler-Natta <sup>3</sup>. Esta enzima é específica para monômeros na configuração (R)- e não polimeriza compostos idênticos na configuração (S)-. Como resultado, todos os PHA naturais são isotáticos, possuem um centro quiral na posição  $\beta$  ou 3 e, portanto, são opticamente ativos. Todos os membros da família dos PHA apresentam a mesma estrutura com três carbonos, diferindo apenas no tipo de grupo alquila. Esta configuração é importante tanto para as propriedades físicas quanto para a atividade das enzimas envolvidas na síntese e biodegradação, além das características de biocompatibilidade <sup>3,18</sup>.

O ciclo de formação dos PHA é ativado quando ocorre uma deficiência de nutrientes necessários pela bactéria para o seu crescimento. Os grânulos de PHA formados no interior das bactérias servem como alimento intracelular e de reserva de energia, de tal forma que o polímero produzido pela célula seja consumido caso ocorra a falta de algum elemento essencial. Os PHA existem como inclusões discretas que possuem tipicamente 0,2-0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro e estão localizadas no citoplasma das células (Figura 1b). As inclusões de PHA consistem de um núcleo hidrofóbico de PHA amorfo que é rodeado por uma membrana monocamada de fosfolipídio contendo várias proteínas: PHA sintase, PHA depolimerase intracelular, fasinas e outras. As fasinas estão envolvidas na estabilização da inclusão hidrofóbica amorfa de PHA no citoplasma celular hidrofílico <sup>16,18</sup>.

Os PHA são ideais como polímeros para armazenamento de carbono e energia devido a baixa solubilidade em água, elevada massa molar, inércia química e por exercerem uma pressão osmótica insignificante na célula bacteriana e poderem ser rapidamente reconvertidos a ácido acético por uma série de reações enzimáticas no interior das células <sup>3,16</sup>.

A biodegradabilidade dos PHA em ambientes naturais, tais como solo, água marinha, água doce depende de vários fatores relacionados ao ambiente (temperatura, umidade, pH e nutrientes, diversidade microbiana, densidade microbiana, etc.), bem como relacionados ao material (composição, cristalinidade, aditivos e área superficial) <sup>12,16</sup>. A degradação ocorre na superfície por hidrólise enzimática, usualmente iniciando na fração amorfa e, subsequentemente, nas cadeias da fração cristalina do polímero. Um grande número de microrganismos, tais como bactérias e fungos, excretam enzimas extracelulares para

hidrolisar os PHA a oligômeros solúveis em água e monômeros, os quais podem ser utilizados como nutrientes pelos mesmos <sup>3,7,19</sup>.

A síntese química do PHB e seus copoliésteres ocorre através do processo de polimerização por abertura de anel da (R)- ou (S)- $\beta$ -butirolactona e outras lactonas na presença de catalisadores <sup>20,21</sup>. Para a síntese do PHBV, a polimerização se dá por abertura de anel também da  $\beta$ -valerolactona. Enquanto o PHB produzido via enzimática apresenta apenas a configuração (R)-, o polímero sintetizado quimicamente pode conter ambas as unidades (R)- e (S)-HB. A estereocomposição e a taticidade neste caso pode ser regulada pela variação na razão de alimentação de (R)- e (S)- $\beta$ -butirolactona e pelo tipo de catalisador <sup>17</sup>.

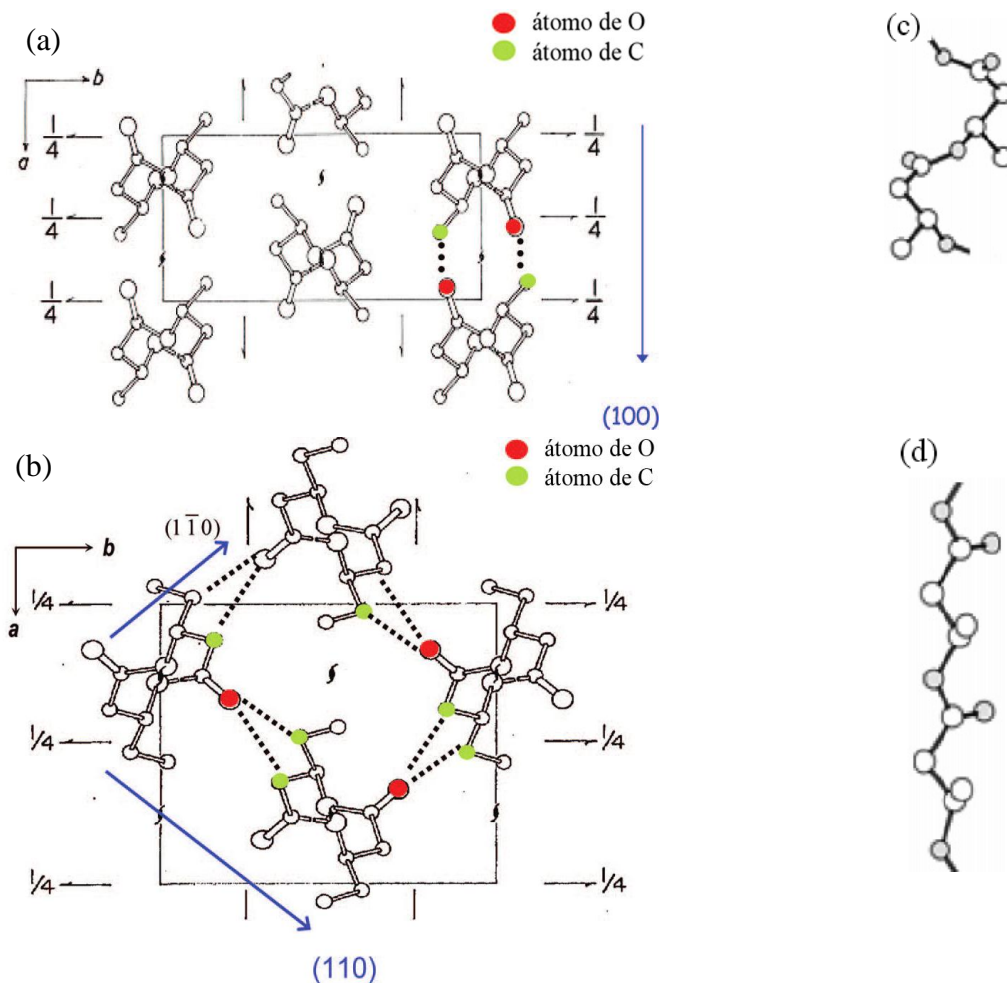
Poucas plantas industriais estão instaladas e produzindo PHA em escala comercial. Isto contribui para os elevados custos de produção do polímero, além da dificuldade na recuperação do polímero, presença de impurezas, entre outros <sup>17</sup>. Atualmente, as pesquisas na síntese dos PHA concentram-se na modificação genética de bactérias para aumentar a produção. Um exemplo disso é a inserção de genes das bactérias produtoras de PHA (p.ex. *R. eutropha*) em *E. coli* recombinante. Desta forma, esta bactéria modificada pode produzir quantidades bem mais elevadas de polímero em uma maior variedade de substratos <sup>17,18</sup>.

Além disso, reações *in vitro* podem resultar em polimerizações vivas, onde os grupos terminais permanecem ativos indefinidamente e polímeros de elevada massa molar são obtidos. Pela polimerização *in vitro* também é possível obter copolímeros em bloco, através da adição sequencial de diferentes substratos <sup>3,18</sup>. A técnica de inserção de genes em plantas e cianobactérias também está sendo desenvolvida e tem se mostrado promissora para a ampliação da produção de PHA e redução dos custos <sup>16</sup>.

### 3.1.2 Estrutura, propriedades e aplicações

A massa molar dos PHA produzidos por bactérias encontra-se usualmente na faixa de  $1 \times 10^4$  a  $3 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>, com uma polidispersão de cerca de dois <sup>16</sup>. Enquanto que as moléculas presentes no interior das bactérias são amorfas e existem como inclusões insolúveis em água, o PHB isolado a partir de bactérias possui elevado teor de cristalinidade (55-80%) em função da sua estereorregularidade <sup>3</sup>. O PHBV também possui elevado grau de cristalinidade (50-70%) em uma ampla faixa de composições <sup>16</sup>.

Ambas as unidades PHB e PHV possuem célula unitária ortorrômbica  $P2_12_12_1$ , com parâmetros de rede  $a = 5,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,20 \text{ \AA}$  e  $c = 5,96 \text{ \AA}$ , e  $a = 9,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,02 \text{ \AA}$  e  $c = 5,56 \text{ \AA}$ , respectivamente. A estrutura típica helicoidal (fase  $\alpha$ ) é similar para ambos os polímeros, porém os planos de crescimento dos cristais são diferentes:  $\{100\}$  (ao longo do eixo  $a$ ) para o PHB (Figura 2a), enquanto o PHV cresce na direção  $\{110\}$ <sup>22</sup> (Figura 2b).



**Figura 2. Estruturas cristalinas do (a) poli(hidroxibutirato) – PHB, (b) poli(hidroxi valerato) – PHV, (c) fase  $\alpha$  (helicoidal) e (d) fase  $\beta$  (zigzag)<sup>22,23</sup>.**

Quando submetidos a determinados processos de orientação das cadeias, como por exemplo, na produção de fibras ou filmes orientados, os PHA podem exibir, além da conformação característica  $\alpha$  (Figura 2c), a fase cristalina  $\beta$ , com empacotamento hexagonal das macromoléculas formado a partir do estiramento das cadeias do polímero, assumindo uma conformação zigzag (Figura 2d)<sup>23,24</sup>. A fase  $\beta$  é introduzida a partir da orientação das cadeias

livres na região amorfa entre os cristais lamelares da fase  $\alpha$ , bem como da transformação da fase  $\alpha$  para  $\beta$  pela deformação dos cristalitos. Normalmente, esta fase  $\beta$  é responsável pela melhoria das propriedades mecânicas do material, e desaparece quando o material passa por recozimento (*annealing*) em elevadas temperaturas, indicando uma reorganização das cadeias, uma vez que a fase  $\alpha$  corresponde a uma conformação mais estável.

Para o copolímero PHBV, o aumento no teor de HV provoca uma expansão da célula unitária do PHB. Nas composições com teores de HV abaixo de 30% ocorre a cocrystalização das duas unidades monoméricas na borda cristalina do homopolímero. Para concentrações acima de 30%, o copolímero cristaliza com a célula unitária típica do PHV<sup>25</sup>. Porém, a taxa de cristalização do PHBV é muito lenta comparada com a escala de tempo da maioria dos polímeros utilizados nos processos industriais. As lentas taxas de cristalização estão relacionadas à baixa nucleação devido a sua elevada pureza e estereorregularidade e à lenta taxa de crescimento linear, resultante da inclusão das unidades HV na célula cristalina do PHB<sup>26</sup>.

Desta forma, o PHBV cristaliza lentamente a partir de poucos núcleos, resultando em grandes estruturas esferulíticas altamente cristalinas, que conferem propriedades mecânicas pobres a artefatos moldados e filmes. A natureza frágil do PHBV deve-se à formação de rachaduras quando os esferulitos crescem a partir do estado fundido. Além disso, a fragilização do PHBV pode ocorrer devido ao processo de cristalização secundária durante seu armazenamento. A cristalização secundária resulta na reorganização dos cristais lamelares formados durante o processo inicial de cristalização, o que confina fortemente as cadeias amorfas entre os cristalitos<sup>27</sup>.

A temperatura de transição vítrea do PHB é em torno de 4 °C enquanto a temperatura de fusão é próxima a 180 °C. Estas propriedades físicas, além das propriedades mecânicas como módulo de Young (3,5 GPa) e tensão na ruptura (40 MPa) são próximas as do PP. No entanto, o alongamento na ruptura do PHB (5%) é significativamente inferior que o do PP (400%). Portanto, o PHB aparece com um material rígido, porém frágil quando comparado ao PP<sup>7,16</sup>. Para o PHBV, essas propriedades podem variar em função do teor de HV na composição do copolímero, conforme apresentado na Tabela 1<sup>28</sup>. Normalmente baixos teores de HV não alteram estas características de maneira significativa.

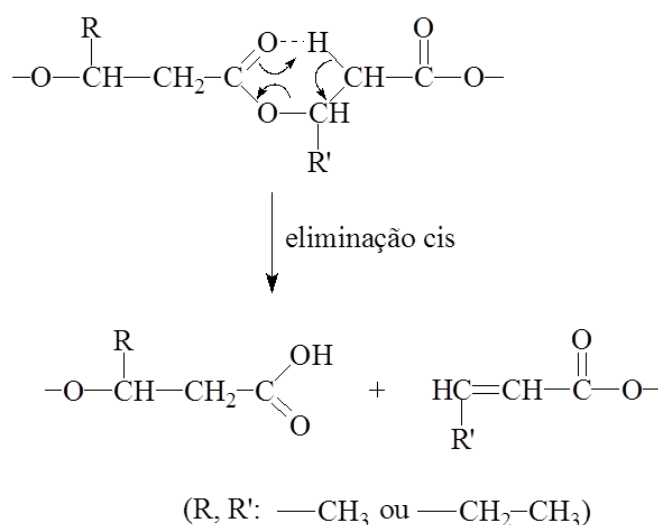
Um dos principais problemas dos PHA para uso industrial em grande escala é a sua instabilidade térmica em temperaturas próximas a 160 °C, quando ocorre a degradação do polímero, resultando em uma drástica redução na massa molar em temperaturas próximas a

sua temperatura de fusão <sup>29</sup>. Em função da cocristalização das unidades de HV na célula unitária do PHB, a copolimerização não altera essa característica de degradação em temperaturas próximas a fusão.

**Tabela 1. Propriedades térmicas e mecânicas do PHBV em função do teor de HV. Adaptado de Avella e colaboradores <sup>28</sup>.**

Composição (%mol HV)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo elástico (GPa)
0	175	9	45	4	3,8
11	157	2	38	5	3,7
20	114	-5	26	27	1,9
28	102	-8	21	700	1,5
34	97	-9	18	970	1,2

A cisão de cadeia aleatória pelo mecanismo de eliminação cis, também chamado rearranjo McLaugherty, tem sido considerada como rota geral para a degradação térmica do PHB ou PHBV (Figura 3). A eliminação cis (não radicalar) ocorre na ligação do grupo éster com o CH do grupo metileno β na cadeia principal, através da formação de um anel de seis membros como um estado de transição <sup>5,30</sup>. Os subprodutos desta reação resultam em ácidos carboxílicos com quatro ou cinco átomos de carbono e ésteres insaturados <sup>31</sup>.



**Figura 3. Mecanismo geral de degradação térmica do PHB ou PHBV <sup>5</sup>.**

Aoyagi e colaboradores <sup>29</sup> estudaram a degradação isotérmica do PHB em diversas temperaturas na faixa de 160-220 °C. Apenas uma pequena perda de massa foi observada em 30 min de reação, indicando baixa produção de voláteis. Em contraste, ocorreu um rápido decréscimo no grau de polimerização com o tempo, seguindo o mecanismo apresentado na Figura 3 para todas as temperaturas estudadas. Comparado a outros poliésteres biodegradáveis, poli(ácido lático) (PLA) e poli(caprolactona) (PCL), a taxa de degradação do PHB foi a mais rápida a uma dada temperatura, em função do mecanismo de degradação do PHB ser diferente dos demais.

Outros estudos <sup>32,33</sup> mostraram que, inicialmente, a degradação ocorre de acordo com o mecanismo apresentado. No entanto, em função do tempo e da temperatura, pode ocorrer uma auto-aceleração do processo, como influência dos grupos terminais dos subprodutos da reação, envolvendo reações de transesterificação, desprotonação  $\alpha$  e eliminação  $\beta$ .

Em função disso, os PHA são sensíveis às condições de processamento no estado fundido, onde geralmente é observada uma redução na viscosidade e na massa molar devido à quebra da cadeia com o aumento no nível de cisalhamento, temperatura e/ou tempo de residência do material nestas condições <sup>1,34</sup>. A degradação do PHA durante o processamento provoca alterações nas propriedades físicas, químicas e reológicas do material que, por fim, vão acarretar na diminuição das propriedades térmicas e mecânicas <sup>8</sup>. Por exemplo, a mudança no comportamento reológico do material resulta em uma diminuição na temperatura e taxa de cristalização e temperatura de fusão. Além disso, as propriedades mecânicas podem ser negativamente afetadas pelas condições de processamento.

As principais aplicações dos PHA atualmente encontram-se na área médica, em função da sua biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas adequadas para tais aplicações <sup>2</sup>. Exemplos de materiais produzidos utilizando PHA compreendem fios de sutura, implantes, sistemas para liberação controlada de fármacos (micro e nanoesferas), enxertos, válvulas cardíacas, entre outras <sup>18</sup>.

Outras potenciais aplicações para os PHA envolvem o uso na agricultura para liberação de fertilizantes e pesticidas e na produção de materiais descartáveis (embalagens e utensílios). O uso de polímeros biodegradáveis no setor de embalagens descartáveis apresenta grande interesse, uma vez que este setor é o responsável por mais de um terço do total de resinas transformadas de Brasil <sup>2</sup>. Como requisitos básicos para a aplicação destes materiais para produção de embalagens descartáveis, têm-se resistência química, boas propriedades



mecânicas (resistência mecânica, estabilidade dimensional, menor espessura), estabilidade térmica, propriedades de barreira contra a permeação de gases e biodegradabilidade <sup>35-37</sup>.

### 3.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos têm sido foco de pesquisas e desenvolvimentos há mais de 50 anos, em função das propriedades novas ou melhoradas que podem ser obtidas devido ao sinergismo entre os seus componentes. Tais propriedades compreendem aumento de reforço mecânico, tenacidade, aumento na propriedade de barreira contra a permeação de gases, redução da flamabilidade, propriedades elétricas e térmicas, ação bactericida, compatibilização de blendas, entre outras <sup>10,38</sup>. Por definição, nanocompósitos poliméricos são polímeros reforçados com nanopartículas em que uma ou mais dimensões encontram-se na faixa de 1 a 100 nm <sup>9,39</sup>.

Diversas nanopartículas estão atualmente sendo utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, como por exemplo partículas em que as três dimensões encontram-se em escala nanométrica, como sílica e óxido de zinco; outras em que duas dimensões estão na ordem de nanômetros (por exemplo, *nanowhiskers* de celulose, nanofibras e nanotubos de carbono), e ainda nanopartículas lamelares, em que apenas a espessura encontra-se na faixa de alguns nanômetros, enquanto que seu comprimento e largura podem estar na faixa de micrometros (montmorilonita, mica, hidróxidos duplos lamelares) <sup>38</sup>.

O efeito que cada nanopartícula exerce na matriz polimérica difere em função da sua área superficial, determinada pela razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura) e suas características químicas (tipo e quantidade de grupos funcionais disponíveis para interagir com o polímero) <sup>39</sup>. A estrutura e as propriedades dos nanocompósitos poliméricos são afetadas por diferentes parâmetros, tais como tipo e teor de nanopartículas, afinidade polímero/nanopartículas, tipo de processamento e grau de dispersão na matriz <sup>9</sup>.

Em estruturas aglomeradas, as interações entre as nanopartículas e as cadeias do polímero são pouco efetivas, como consequência da pequena área superficial resultante. Estruturas intercaladas ou esfoliadas promovem novas interações que acarretam em significativas mudanças nas propriedades dos materiais. Na formação de compostos híbridos intercalados envolvendo nanopartículas lamelares, a cadeia polimérica está intercalada entre

as lamelas, resultando num aumento no espaçamento basal e numa estrutura de multicamadas polímero/fase inorgânica bem ordenada e separada por numa distância regular de alguns nanômetros. Nas estruturas delaminadas/esfoliadas, as nanopartículas encontram-se dispersas individualmente numa matriz polimérica contínua. Geralmente, os maiores efeitos de reforço e melhores propriedades de barreira, limitados a baixos teores de nanopartículas, são alcançados por estados esfoliados, os quais não são facilmente obtidos <sup>9,40</sup>.

A forma de obtenção do nanocompósito possui uma influência considerável no grau de dispersão e distribuição das nanopartículas e, conseqüentemente, na natureza do nanocompósito <sup>41,42</sup>. Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos de diferentes formas: polimerização *in situ*, intercalação em solução ou processamento no estado fundido <sup>9</sup>. A preparação de nanocompósitos pelo método de intercalação no estado fundido apresenta diversas vantagens em relação aos demais, uma vez que não utiliza solventes orgânicos e é compatível com os processos industriais normalmente empregados <sup>9</sup>. A técnica apresenta vantagens devido à sua versatilidade e a infraestrutura existente para o processamento.

As condições de processamento no estado fundido, tais como perfil de temperatura, razão de alimentação, configuração das roscas, rotação das roscas e tempo de residência do polímero no interior da extrusora são importantes para a obtenção de uma boa dispersão da nanopartícula e a formação de um nanocompósito <sup>42</sup>. O tempo de residência do material dentro da extrusora pode implicar em uma melhor ou pior dispersão. Além disso, as condições de cisalhamento durante o processamento podem ser otimizadas para minimizar o tamanho dos tactóides ou até promover a esfoliação das nanopartículas. Porém, nem sempre a maior intensidade de cisalhamento irá resultar em melhor delaminação. Isso vai depender, em grande parte, da compatibilidade da nanopartícula com a matriz polimérica <sup>41,42</sup>.

A compatibilidade química entre a nanopartícula e o polímero tem um papel determinante na morfologia e nas propriedades finais dos nanocompósitos <sup>41</sup>. Em nível molecular, a incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica resulta em novas interações interfaciais entre os componentes do material. Estas interações dão origem às mudanças na conformação da cadeia polimérica, cristalização e nas suas propriedades finais <sup>43</sup>.

Quando há uma boa interação, a esfoliação é facilmente atingida em diversas condições de processo. No caso de uma compatibilidade parcial entre as nanopartículas e o polímero, as condições de processamento podem ser modificadas para se obter uma boa dispersão. Quando a matriz e a nanopartícula não apresentam boa interação, a melhoria das

condições de processamento pode apenas diminuir o tamanho dos tactóides, porém não levando a uma separação total <sup>42</sup>.

### 3.2.1 Nanocompósitos poliméricos à base de PHBV

Os nanocompósitos de PHB e PHBV mais apresentados na literatura utilizam silicatos lamelares (normalmente montmorilonita (MMT) modificada organicamente) como nanopartícula. Nos primeiros trabalhos, estes nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação em solução <sup>11,12,44-46</sup>. Mais recentemente, a técnica de intercalação no estado fundido também tem sido aplicada <sup>4,46-49</sup>.

Apenas um trabalho utilizando haloisita como nanopartícula foi encontrado. Javadi e colaboradores <sup>50</sup> prepararam nanocompósitos microcelulares de PHBV com polímeros hiperramificados (HBP) utilizando MMT (modificada organicamente) e HNT, na proporção 12% HBP e 2% nanopartículas. A formação dos nanocompósitos diminuiu o tamanho e aumentou a densidade das células do PHBV microcelular. A estabilidade térmica, tanto do polímero puro quanto do sistema PHBV/HBP, foi aumentada com a adição das nanopartículas. A adição de HBP ao PHBV aumentou a tenacidade, porém promoveu uma diminuição nos valores de módulo. A adição das nanopartículas aumentou os valores de módulo destes sistemas (sólidos e microcelulares), porém estes ainda foram inferiores ao do polímero puro. O uso de um sistema misto (1% MMT + 1% HNT) não alterou o comportamento dos nanocompósitos.

Exemplos de outras nanopartículas utilizadas na preparação de nanocompósitos utilizando PHB e PHBV como matriz compreendem fluoromica <sup>4</sup>, caulinita <sup>46</sup>, nanotubos de carbono (CNT) <sup>51,52</sup>, fosfato de cálcio (Ca-P) <sup>53</sup>, hidroxiapatita <sup>54-56</sup>, óxido de zinco <sup>57</sup>, hidróxidos duplos lamelares (LDH) <sup>58,59</sup> e *nanowhiskers* de celulose <sup>60,61</sup>. Desta forma, diferentes comportamentos são observados, dependendo principalmente do tipo de nanopartícula utilizada, das características químicas e da forma de obtenção do nanocompósito.

O grau de dispersão depende diretamente destes fatores. Em alguns estudos, uma boa dispersão foi atingida com nanopartículas na sua forma natural. Em outros, a modificação orgânica foi necessária para melhorar a interação destas com a matriz polimérica. De uma maneira geral, os nanocompósitos com MMT e LDH modificados organicamente apresentaram uma boa dispersão, com a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas,

em função da boa interação das nanopartículas com a matriz polimérica, proporcionada pelos grupos presentes no modificador orgânico localizado no espaçamento interlamelar <sup>4,11,12,44,47-49,58</sup>.

Em trabalhos que utilizaram MMT não modificada, a morfologia resultante foi predominantemente aglomerada <sup>47,48</sup>. Utilizando-se *nanowhiskers* de celulose e nanotubos de carbono, uma boa dispersão foi obtida quando os nanocompósitos foram preparados em solução <sup>51,60,61</sup>. Quando preparados por intercalação no estado fundido utilizando *nanowhiskers* de celulose, foi observado o predomínio de estruturas aglomeradas, mesmo com a utilização de agentes compatibilizantes. Neste caso, a forte interação das nanopartículas através de ligações de hidrogênio provocou a aglomeração, e as forças de cisalhamento não foram suficientes para promover a separação das nanopartículas <sup>61</sup>.

A morfologia obtida nos diferentes nanocompósitos possui influência direta nas características e propriedades finais do material, como por exemplo, na cristalização do PHBV. A cristalização é um dos processos que influenciam as propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos, e suas características estão intimamente ligadas ao nível de dispersão das nanopartículas na matriz <sup>10</sup>.

O fato das nanopartículas estarem bem dispersas leva ao aumento no número de locais disponíveis para a nucleação <sup>49</sup>. Assim, a maioria das nanopartículas apresentou um efeito nucleante <sup>4,47-49,51-53,58-61</sup>, promovendo a cristalização do polímero de modo similar ao observado com a adição de agentes nucleantes no PHBV <sup>62</sup>. Em função do efeito nucleante, de maneira geral, foi observada uma redução no tamanho dos esferulitos, uma vez que estes crescem em um espaço limitado e rapidamente colidem entre si. Alguns estudos cinéticos da cristalização do PHB e PHBV indicaram que, além do efeito nucleante, as nanopartículas podem promover um aumento na taxa de cristalização para teores a partir de 2% em massa <sup>48,59</sup>.

No entanto, em função da forte interação das nanopartículas com o polímero, verificada em alguns sistemas, a mobilidade das cadeias foi restringida, dificultando a cristalização. Além disso, o grande número de núcleos favoreceu a ocorrência de um maior número de defeitos cristalinos. Desta forma, diversos nanocompósitos de PHB e PHBV apresentaram uma redução no grau de cristalinidade com a presença de nanopartículas <sup>4,12,47</sup>. A formação de cristais menores e/ou menos perfeitos também provocou a diminuição da temperatura de fusão <sup>12,48,49,59</sup>. Esta redução pode melhorar as características de

processamento do polímero através do alargamento da faixa de temperaturas a serem utilizadas (maior diferença entre a temperatura de fusão e temperatura de degradação)<sup>12</sup>.

As alterações na cristalização do PHBV pela adição das nanopartículas foram também refletidas pelo aparecimento de picos duplos de fusão na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)<sup>12,48,51,53,59,60</sup>. O aparecimento de picos duplos pode ser provocado por diversos fatores: ocorrência de modificações na estrutura cristalina do polímero (polimorfismo); processo de recristalização; diferentes morfologias dos esferulitos (espessura lamelar, distribuição, perfeição e estabilidade); envelhecimento físico e/ou relaxação da fração amorfa rígida; presença de espécies com diferentes massas molares; entre outros<sup>53,63</sup>.

Wang e colaboradores<sup>12</sup> atribuíram a presença destes picos duplos de fusão à formação de diferentes fases cristalinas, uma formada pela nucleação homogênea do PHBV e outra promovida pela nucleação heterogênea em função da presença de nanopartículas. No entanto, os autores não apresentaram resultados complementares que comprovassem o aparecimento dessa nova fase cristalina. O trabalho de Ublekov e colaboradores<sup>64</sup> confirmou a formação da fase  $\beta$  em nanocompósitos PHBV com MMT não modificada, em função do aparecimento de novos picos característicos no difratograma de raios-X (radiação Cu  $K_{\alpha}$ ;  $\lambda = 0,154$  nm) em  $2\theta = 13,9^{\circ}$  e  $18,4^{\circ}$ . As cadeias em zigzag da estrutura  $\beta$  apresentaram-se orientadas paralelamente às lamelas de MMT devido à forte interação entre o PHBV e a argila. Após tratamento por recozimento (*annealing*), as cadeias voltam à conformação  $\alpha$  do PHBV na forma de cristalitos mais estáveis, levando a um aumento na cristalinidade total do polímero. Mesmo com as alterações observadas em relação à nucleação, taxa de cristalização, grau de cristalinidade e comportamento durante a fusão, em outros nanocompósitos de PHB ou PHBV com diferentes nanopartículas, incluindo a MMT, não foram observadas mudanças na estrutura cristalina do polímero<sup>47,48,51,52,59</sup>.

O aparecimento de picos duplos de fusão também é atribuído por diversos autores ao fenômeno de recristalização, ou seja, a reorganização dos cristais durante o aquecimento<sup>48,51,53,59,60</sup>. Os cristais de PHB e/ou PHBV com menor perfeição/espessura fundem em menores temperaturas, recristalizam para atingir uma maior perfeição e, eventualmente, fundem em temperatura mais elevada.

A formação de cristais com diferentes espessuras lamelares foi atribuída por Botana e colaboradores<sup>47</sup> como a causa para o aparecimento de picos duplos de fusão em nanocompósitos PHB com MMT. Contrariamente a estes resultados, Shan e colaboradores<sup>52</sup>

observaram que a incorporação de nanotubos de carbono em matriz de PHBV aumentou a perfeição dos esferulitos formados, fazendo com que a fusão dos nanocompósitos fosse refletida por um único pico, em temperatura superior a do polímero puro.

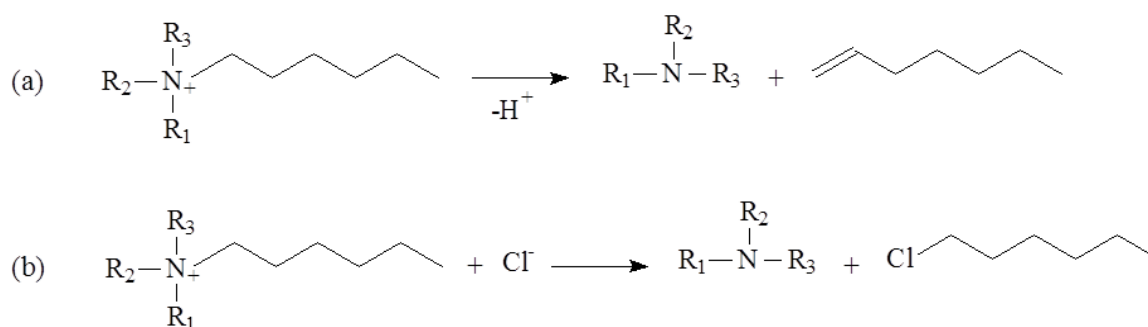
Em relação à estabilidade térmica dos nanocompósitos de PHBV, os trabalhos apresentados indicaram que não houve variação no mecanismo de degradação do polímero com a adição de nanopartículas. Em sistemas que apresentaram uma morfologia esfoliada, como em alguns nanocompósitos PHB e/ou PHBV com MMT, houve um aumento das temperaturas características de decomposição, determinadas por análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera de nitrogênio (degradação não oxidativa). É possível que tenha ocorrido uma diminuição na difusão de produtos voláteis decorrentes da degradação do polímero através da matriz devido ao efeito de barreira promovido pelas lamelas de argila<sup>4,11,45,49</sup>. Em nanocompósitos de PHBV com nanotubos de carbono<sup>51</sup>, esse efeito também foi atribuído à absorção dos radicais livres gerados durante a decomposição do polímero devido à superfície ativa de carbono. Por outro lado, uma diminuição na estabilidade térmica do PHBV foi observada com a adição de *nanowhiskers* de celulose<sup>60</sup>, justificada pelo aumento na condutividade térmica do polímero com a adição da nanopartícula.

O estudo de Bordes e colaboradores<sup>48</sup> utilizando PHB e PHBV com dois tipos de MMT, não modificada e modificada organicamente, através de processamento no estado fundido, apontou para a degradação dos PHA na presença de MMT. No caso da MMT não modificada, isto foi atribuído à presença de ácidos de Lewis em sua estrutura e de água adsorvida em sua superfície hidrofílica<sup>4,48</sup>. Nos nanocompósitos com MMT modificada com sais de amônio quaternário, a degradação do polímero foi potencializada pela presença do modificador orgânico na argila.

Os produtos da degradação destes modificadores, que degradam em temperaturas próximas as do polímero, podem catalisar a degradação da matriz polimérica. Desta forma, a MMT pode ter dois efeitos opostos na estabilidade térmica dos nanocompósitos: o efeito de barreira, melhorando a estabilidade térmica, e o efeito catalítico, potencializando a degradação do polímero.

O efeito de diferentes modificadores orgânicos baseados em sais de amônio quaternário na degradação do PHB e PHBV durante o processamento foi investigada pelos mesmos autores<sup>65,66</sup>. Para todos os surfactantes estudados, foi constatado o efeito catalítico na degradação do polímero durante o processamento no estado fundido, tanto para o PHB quanto para o PHBV, levando a uma significativa redução na massa molar.

Nas temperaturas de processamento normalmente utilizadas, pode ocorrer a degradação do surfactante através do mecanismo de eliminação de Hofmann (Figura 4a), que transforma o sal de amônio quaternário em uma amina e um alceno, liberando um próton<sup>65,66</sup>. Este próton pode aumentar a degradação do polímero através de uma reação ácido-catalítica<sup>67</sup>. Outra reação possível é o ataque nucleofílico do contra-íon no amônio quaternário (Figura 4b), levando à formação de cloroalcanos e aminas terciárias. Estas aminas formadas, tanto pela eliminação de Hofmann quanto pelo ataque nucleofílico do contra-íon, podem catalisar o mecanismo de cisão de cadeia devido ao caráter nucleofílico da amina, levando à formação de amidas<sup>65</sup>. A extensão da degradação depende do tipo de amina formado a partir do grupo substituinte do surfactante.



**Figura 4. Mecanismo da reação de (a) eliminação de Hofmann e (b) ataque nucleofílico do contra-íon (cloreto)<sup>65,66</sup>.**

Cabedo e colaboradores<sup>46</sup> também estudaram a degradação do PHBV durante o processamento no estado fundido na presença de argila (MMT não modificada, MMT modificada organicamente e caulinita não modificada). O polímero puro apresentou uma redução de 38% na massa molar quando processado em extrusora de dupla rosca. Quando processado na presença de MMT modificada organicamente, esta redução foi ainda mais significativa, evidenciando que o modificador da argila atua como catalisador do processo de degradação. Utilizando MMT não modificada, também foi observada uma degradação, porém em menor extensão. Com a incorporação da caulinita, não foi observada degradação adicional além da degradação da própria matriz polimérica durante o processamento tendo em vista que esta argila não apresenta qualquer perda de água até 450 °C.

Em relação à flamabilidade, Botana e colaboradores<sup>47</sup> constataram que a adição de MMT não modificada não alterou as características de queima do PHB, provavelmente em

função da pobre dispersão da argila na matriz. No entanto, quando foi utilizada MMT modificada organicamente, a morfologia obtida foi intercalada e não foi observado gotejamento durante a queima. É provável que, com o aumento da temperatura, tenha ocorrido a migração da MMT para a superfície da matriz, aumentando a concentração da argila e formando assim uma camada de cinza protetora. Essa camada pode atuar como isolante, bem como uma barreira para o transporte de gases, reduzindo a combustão <sup>68</sup>.

O efeito da incorporação de nanopartículas sobre a biodegradabilidade do material ainda é pouco investigado e não está completamente definido. Alguns estudos indicam que a presença de nanopartículas pode acelerar o processo de biodegradação <sup>4</sup>, enquanto outros estudos indicam que a melhoria da propriedade de barreira, entre outros fatores, afeta negativamente a biodegradabilidade <sup>12</sup>.

Maiti e colaboradores <sup>4</sup> estudaram a biodegradação de nanocompósitos de PHB utilizando MMT modificada organicamente. Os autores verificaram que a taxa de biodegradação foi aumentada significativamente na presença de MMT. Este fenômeno foi atribuído ao maior conteúdo amorfo do polímero, uma vez que a adição de nanopartículas diminuiu o grau de cristalinidade destes nanocompósitos. O menor tamanho dos esferulitos resultou em uma maior área interesferulítica, que é mais propensa à hidrólise seguida da degradação pelos microrganismos. Além disso, o efeito catalítico da argila na degradação do polímero pode ter contribuído para este aumento.

Em outro estudo, Wang e colaboradores <sup>12</sup> constataram que a taxa de biodegradação foi diminuída com a adição de MMT modificada organicamente, provavelmente devido à forte interação desta com a matriz polimérica, reduzindo a mobilidade das cadeias de polímero na interface orgânico-inorgânico, bem como devido ao efeito de barreira, dificultando a difusão de água e microrganismos no interior do material. Além disso, foi relatado que os sais de amônio quaternário podem apresentar atividade antimicrobiana, diminuindo a degradabilidade do material.

O efeito das nanopartículas nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos depende do grau de dispersão, bem como da sua interação com a matriz polimérica, da massa molar do polímero e das condições de obtenção do nanocompósito <sup>40</sup>. De uma maneira geral, os nanocompósitos de PHBV baseados em MMT exibiram melhorias significativas na propriedade de módulo de Young, principalmente em função da elevada razão de aspecto destes silicatos lamelares quando bem dispersos na matriz polimérica <sup>4,11,47-49</sup>. Quando a interação entre a nanopartícula e a matriz é forte, a tensão aplicada no material é



transferida para a nanopartícula, caracterizando o efeito de reforço no polímero. Quanto maior a área superficial, maior o efeito apresentado <sup>38,40</sup>. Assim, além do aumento no módulo de Young, melhorias na propriedade de tensão na ruptura foram observadas em alguns nanocompósitos de PHBV com MMT e com *nanowhiskers* de celulose <sup>44,49,60,61</sup>. Normalmente estes aumentos ocasionaram uma diminuição na ductilidade dos nanocompósitos, caracterizada pela redução na propriedade de alongamento na ruptura <sup>11,48,49,61</sup>.

A tenacidade dos nanocompósitos ocorre a partir de um tamanho específico de partícula, normalmente superior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Assim, partículas completamente esfoliadas nem sempre favorecem esta propriedade. Estruturas intercaladas podem favorecer a dissipação de energia, aumentando a tenacidade do material <sup>40</sup>. Um melhor desempenho na propriedade de resistência ao impacto pode ser obtido por diversos mecanismos tais como deformação da matriz (cavitação, fissuramento, deformação plástica), formação de microvazios, e descolamento de partículas <sup>69,70</sup>. Em nenhum dos trabalhos encontrados na literatura envolvendo nanocompósitos de PHB e PHBV, a propriedade de resistência ao impacto foi abordada.

As propriedades dinâmico-mecânicas são uma resposta do material à deformação cíclica. De maneira geral, quando há uma boa dispersão e uma interação efetiva entre o polímero e a nanopartícula, o módulo de armazenamento normalmente aumenta em relação ao polímero puro <sup>56</sup>. A temperatura de transição vítrea, por sua vez, está relacionada à mobilidade das cadeias próximas à interface orgânico/inorgânico <sup>10</sup>.

Normalmente, o aumento no módulo de armazenamento em nanocompósitos é mais significativo acima da temperatura de transição vítrea, provavelmente devido à restrição no movimento das cadeias pela criação de uma rede tridimensional de nanopartículas interconectadas, reforçando o material através da percolação mecânica <sup>40</sup>. Nos nanocompósitos de PHBV em que a interação entre a nanopartícula e o polímero foi forte, como por exemplo, PHB com LDH <sup>58</sup>, PHBV com MMT <sup>44</sup> e PHBV com *nanowhiskers* de celulose <sup>60,61</sup>, um aumento no módulo de armazenamento foi observado. Nestes trabalhos, também foi observado um aumento na temperatura de transição vítrea, medida através do valor máximo no pico de  $\tan \delta$  <sup>44,60,61</sup>, indicando uma redução na mobilidade das cadeias próximas à interface orgânico/inorgânico devido à forte adesão entre o polímero e as nanopartículas.

Outro parâmetro que influencia o módulo de armazenamento é a razão de aspecto das nanopartículas. Maiti e colaboradores <sup>4</sup> observaram diferenças no grau de reforço da

fluoromica em comparação a MMT, em função da melhor dispersão e razão de aspecto da primeira. No entanto, a redução na massa molar dos nanocompósitos de PHB com MMT durante o processamento também pode ter relação com o menor efeito apresentado pela MMT, conforme discutido anteriormente.

Visto que a efetividade das nanopartículas na melhoria das propriedades físicas e mecânicas nos nanocompósitos poliméricos depende fortemente de características como tipo, tamanho, teor, dispersão e grau de esfoliação, um estudo comparativo entre diferentes tipos de nanopartículas pode estabelecer uma melhor relação entre a estrutura, morfologia e propriedade dos nanocompósitos.

Neste trabalho, optou-se pela utilização de filossilicatos como nanopartículas para a formação de nanocompósitos de PHBV, pelo fato de serem materiais abundantes, de origem natural e baixo custo. Dois filossilicatos com características distintas foram utilizados: um silicato lamelar (montmorilonita) e um silicato de estrutura tubular (haloisita). Suas características e propriedades serão apresentadas a seguir.

### **3.2.2 Filossilicatos como nanopartículas**

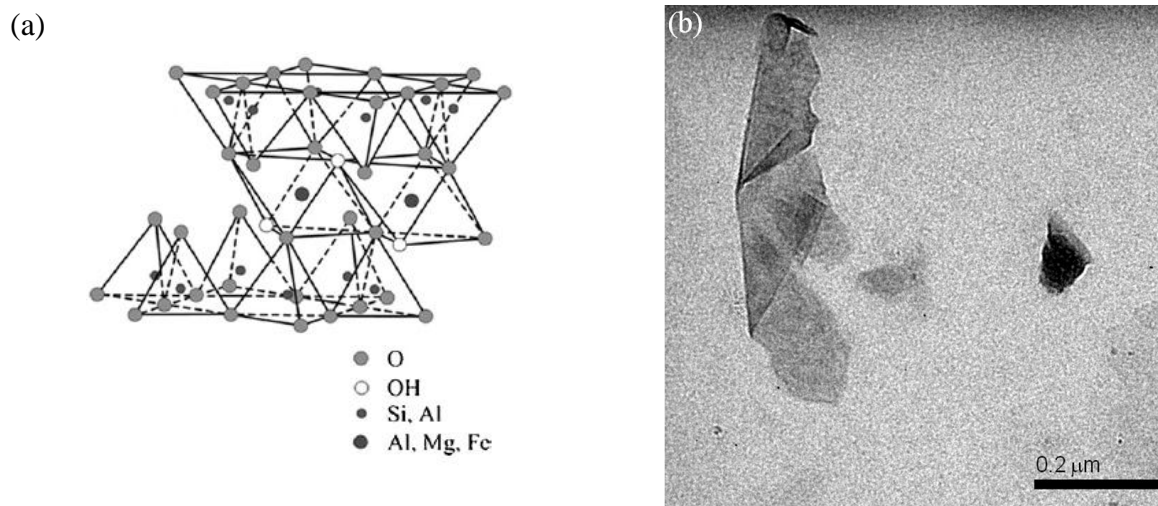
As argilas são os principais constituintes das rochas sedimentares resultantes do intemperismo ou de processos sedimentares secundários. Na geologia, o termo argila inclui partículas menores que 2  $\mu\text{m}$ , com morfologia variável <sup>71</sup>. Por exemplo, a caulinita apresenta forma hexagonal, enquanto que a esmectita possui forma irregular em flocos. A haloisita apresenta estrutura tubular alongada, enquanto que a atapulgita e a sepiolita são caracterizadas por uma estrutura fibrilar alongada.

Argilo-minerais pertencem à família dos filossilicatos, os quais são compostos de folhas tetraédricas e octaédricas. O principal critério de classificação dos filossilicatos é determinado pela forma a qual essas folhas estão empacotadas <sup>71</sup>. A estrutura da caulinita, por exemplo, é composta por uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina (1:1), na qual os oxigênios da folha tetraédrica são também parte da folha octaédrica <sup>72</sup>. Nas esmectitas, a estrutura é formada por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina (2:1) <sup>38</sup>.

A maioria dos trabalhos publicados até o momento tem se referido a nanocompósitos poliméricos baseados em silicatos lamelares <sup>39,40,73</sup>. A montmorilonita (MMT), um membro

do grupo esmectita, pertence à família dos filossilicatos 2:1, com composição  $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , onde  $M$  é o cátion monovalente e  $x$  o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3). Sua estrutura cristalina consiste em duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas, formando uma estrutura de cerca de 1 nm, e dimensões laterais de 30 nm a diversos  $\mu\text{m}$  (Figura 5) <sup>38</sup>. Essas lamelas se organizam para formar pilhas com um espaçamento regular mantido por forças de Van der Waals, denominado espaçamento interlamelar ou galeria.

Nas folhas tetraédricas, ocorre a substituição isomórfica dos átomos de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) por átomos de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), e na folha octaédrica, os átomos de  $\text{Al}^{3+}$  são substituídos por magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ou ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Esta diferença de valências entre o  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  e entre  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  cria cargas negativas distribuídas no plano das lamelas, as quais são compensadas pela adsorção de contraíons positivos, tipicamente sódio ( $\text{Na}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , entre outros, localizados nas galerias <sup>9</sup>. Em função disso, a MMT é hidrofílica na sua forma natural, e esta propriedade dificulta sua dispersão em matrizes poliméricas.



**Figura 5. (a) Estrutura da montmorilonita <sup>1</sup> e (b) imagem de TEM representando uma folha de MMT em solução (Cloisite<sup>®</sup> 15A em xileno).**

De modo a ampliar suas aplicações, modificadores orgânicos são comumente utilizados para torná-la organofílica e assim facilitar sua intercalação pelas cadeias de polímero <sup>73,74</sup>. A MMT pode interagir com uma variedade de moléculas orgânicas através de

interações eletrostáticas (p. ex. troca iônica), interações secundárias (p. ex. adsorção de espécies neutras), ou ligações covalentes (p. ex. graftização) para produzir compostos com diferentes aplicações <sup>75</sup>. A introdução de modificadores orgânicos na MMT aumenta o espaçamento interlamelar e diminui a energia da superfície da argila, o que facilita a separação e dispersão das suas folhas na matriz polimérica. Além disso, os grupos funcionais presentes nos modificadores podem servir como compatibilizantes entre a argila hidrofílica e o polímero hidrofóbico <sup>76</sup>.

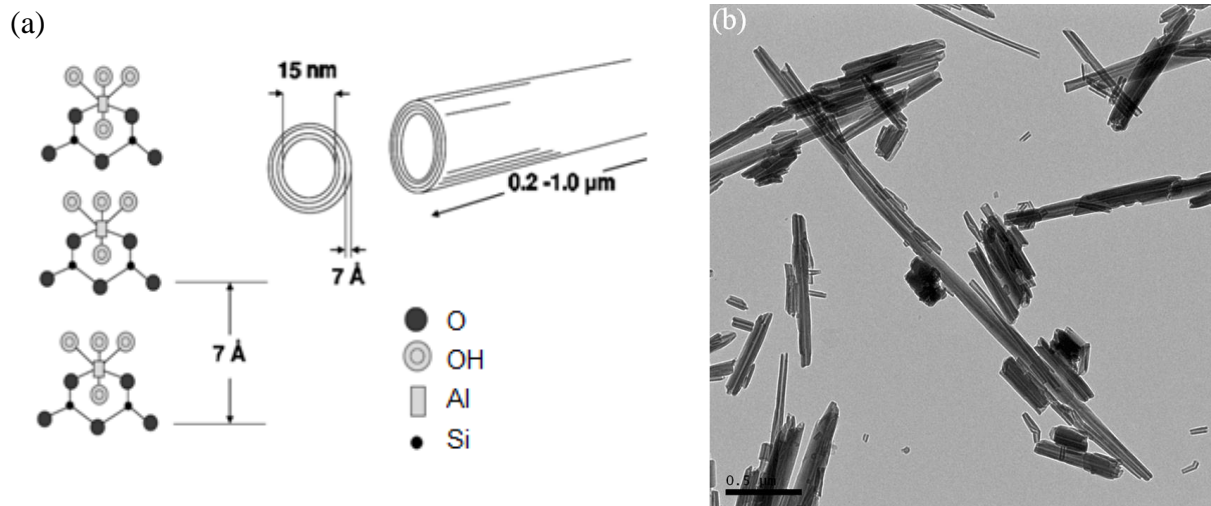
A quantidade de carga negativa da argila é caracterizada pela capacidade de troca catiônica (CEC), expressa em meq/100g, que não é constante localmente, mas varia de camada em camada, e é considerada como um valor médio de todo o cristal <sup>9,10,38</sup>. Dependendo da CEC da argila, da quantidade e do comprimento da cadeia do surfactante e do modo de preparação, as cadeias podem apresentar diferentes arranjos no interior da galeria, determinando assim o aumento no espaçamento basal obtido com a modificação <sup>38,77</sup>. A substituição dos íons de sódio por surfactantes pode expandir a galeria interlamelar e este espaçamento pode aumentar de 2 a 3 vezes <sup>9</sup>.

A modificação mais comum da MMT ocorre por troca iônica utilizando-se íons amônio ou fosfônio em substituição aos íons de sódio <sup>39,78,79</sup>. Estes sais amônio ou fosfônio quaternário possuem cadeias de hidrocarbonetos e outros grupos ligados, os quais conferem o caráter anfifílico de surfactante. Além disso, outros estudos apresentam a utilização de silanos <sup>80</sup>, líquidos iônicos <sup>75</sup>, sais carboxilatos <sup>81</sup>, poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) <sup>82</sup>, surfactantes não iônicos <sup>83</sup>, oligômeros <sup>84</sup>, auxiliares de processamento <sup>85</sup>, entre outros, como alternativa aos surfactantes catiônicos na modificação da MMT, visto que estes últimos possuem baixa estabilidade térmica e, em função disso, podem limitar as temperaturas de processamento do polímero <sup>67,78</sup>.

Recentemente, nanotubos de haloisita (HNT) têm sido utilizados como nanopartículas para polímeros. A HNT é um tipo de filossilicato 1:1 do grupo do caulim, com uma composição química semelhante à da caulinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 0$  e  $2$ , para a forma desidratada (espaçamento basal  $d_{001} = 7 \text{ \AA}$ ) e forma hidratada (espaçamento basal  $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ ), respectivamente <sup>72</sup>. A presença ou histórico de água no espaçamento interlamelar é o que difere a haloisita da caulinita <sup>86</sup>.

A haloisita apresenta três formas polimórficas: multitubular, em placas ou em esferas. Como morfologia dominante semelhante a de nanotubos de carbono <sup>70</sup>, a haloisita multitubular (Figura 6) têm atraído grande interesse em pesquisas, devido a sua forma

particular, baixo custo, sua natureza biocompatível e suas dimensões em escala nanométrica <sup>72,87-89</sup>. Em função de tensões no empacotamento causadas pelo desajuste das camadas de óxido de alumínio e dióxido de silício e pela presença de água de hidratação, ocorre a curvatura das camadas na forma de tubos. A haloisita desidratada consiste de 15 a 20 camadas enroladas, com um diâmetro interno (lúmen) variando de 15 a 150 nm e comprimento dos tubos na faixa de 200 a 1000 nm, com um espaçamento entre as camadas de 0,7 nm <sup>89</sup>.



**Figura 6. (a) Estrutura da haloisita <sup>89</sup> e (b) imagem de TEM representando nanotubos de HNT em solução (HNT em etanol).**

Em função de sua natureza biocompatível, a HNT vem sendo utilizada para encapsulamento e liberação controlada ou sustentada de fármacos, moléculas bioativas e outros aditivos <sup>89</sup>. Além disso, a HNT pode também ser utilizada para o encapsulamento de outras substâncias, como aditivos de tintas, lubrificantes, herbicidas e pesticidas, alimentação, cosméticos, entre outros. Outras aplicações incluem o uso do lúmen como nanoreator para síntese de substâncias e nanopartículas, suporte para catalisadores, adsorção de contaminantes e outras substâncias <sup>86</sup>.

Devido a menor área superficial e a baixa capacidade de troca catiônica (5-10 meq/100g), a haloisita é considerada uma argila de baixa atividade quando comparada às argilas do tipo MMT (80-150 meq/100g) <sup>71</sup>. Com sua estrutura multicamadas, a maioria dos grupos hidroxila da HNT encontra-se na sua superfície interna na forma de aluminóis. A superfície externa é predominantemente coberta por grupos siloxano (Si-O-Si) e alguns grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH), os quais são expostos nas bordas e defeitos dos

tubos<sup>76,86,90,91</sup>. Conseqüentemente, comparada a outros filossilicatos como a MMT e caulinita, a densidade de grupos OH na HNT é menor.

Esta diferença na estrutura e na composição das argilas esmectitas e caulins pode influenciar na forma com que ocorre a dispersão destas nanopartículas na matriz polimérica durante o processamento<sup>92</sup>. Nos silicatos lamelares, a intercalação/esfoliação das nanopartículas depende das interações entre o polímero e a argila e das mudanças conformacionais dos constituintes da mistura (variação de entropia)<sup>93</sup>. A intercalação das cadeias de polímero em um espaço confinado (galerias de argila) envolve uma significativa perda de entropia. Apesar desta perda, o processo é permitido quando há um ganho de entropia associado ao aumento dos graus de liberdade das moléculas de surfactante com a separação das lamelas, resultando em uma variação de entropia próxima a zero<sup>10</sup>. Por outro lado, nos silicatos tubulares como a haloisita, na qual as cadeias de polímero não necessitam penetrar entre suas camadas, uma boa dispersão pode ser mais facilmente obtida com o auxílio de forças de cisalhamento durante o processamento dos nanocompósitos<sup>40</sup>. Assim, para a HNT, a compatibilidade química é o fator mais importante para a obtenção de nanocompósitos com propriedades melhoradas.

Para melhorar sua interação com a matriz polimérica, a haloisita tem sido modificada com sais de amônio quaternário<sup>88,94</sup> e com silanos<sup>95,96</sup>. O espaço do lúmen dentro dos tubos de HNT, bem como suas bordas, podem ser sítios específicos para interagir com os agentes modificadores. Além disso, a presença de defeitos na superfície da HNT, tais como quebras ou defeitos cristalográficos, indica mais grupos hidroxila na superfície disponíveis para modificação<sup>76</sup>.

Organosilanos são agentes efetivos para a modificação de nanopartículas, especialmente por torná-las menos hidrofílicas, através da remoção ou modificação dos grupos hidroxila de sua superfície<sup>97</sup>. Organosilanos funcionalizados (R-Si-(OR')<sub>3</sub>) são amplamente utilizados devido a sua disponibilidade, baixo custo de produção e habilidade de sofrer reações de hidrólise e condensação com grupos OH das partículas<sup>98</sup>. O grupo funcional R é o responsável pela interação entre o elemento de reforço e a matriz polimérica ou ainda pela formação de ligações covalentes entre eles. Assim, quando tratada com organosilanos, os mesmos reagem com as hidroxilas presentes no nanotubo de HNT, tornando-a organofílica.

Em aplicações em nanocompósitos, a HNT tem apresentado interessantes características de reforço, estabilidade térmica e propriedades reológicas em muitas matrizes poliméricas, tais como resina epoxídica<sup>70,95,99</sup>, terpolímero de etileno-propileno-dieno

(EPDM)<sup>90,100</sup>, fluoroelastômero<sup>101</sup>, poliamida<sup>102,103</sup>, polipropileno<sup>88,94,96,104,105</sup>, e borracha de butadieno e estireno<sup>91,106,107</sup>, entre outras. Até o momento, apenas o trabalho de Javadi e colaboradores<sup>50</sup>, envolvendo nanocompósitos microcelulares de PHBV/HBP/HNT foi encontrado.

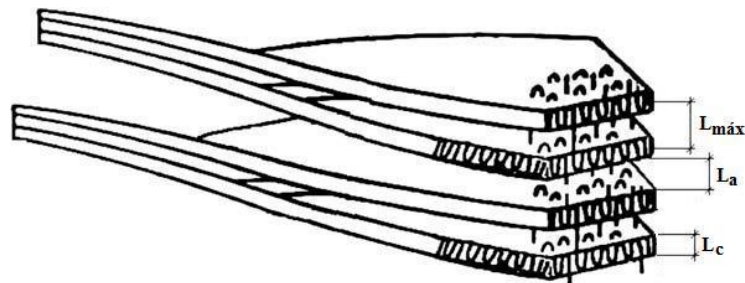
### 3.2.3 SAXS aplicado ao estudo de nanocompósitos poliméricos

Para se estabelecer uma relação entre a estrutura e as propriedades em nanocompósitos, um entendimento detalhado da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica é de suma importância<sup>108</sup>. As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios-X (WAXD) e espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS) têm sido comumente utilizadas para estudar a morfologia e o grau de dispersão das nanopartículas. A análise de TEM é limitada a uma microrregião específica da amostra<sup>109</sup>. Assim, quando apenas TEM é utilizada para quantificação da dispersão de nanopartículas, um grande número de imagens é necessário para estabelecer estimativas representativas do material<sup>110</sup>.

Uma das vantagens da técnica de SAXS é a análise em resolução nanométrica (1-100 nm) de uma grande fração de amostra, cobrindo um grande número de nanopartículas<sup>108</sup>. As técnicas de WAXD e SAXS são complementares, e juntas podem estimar o nível de dispersão da nanopartícula na matriz através da avaliação de uma ampla faixa angular<sup>111</sup>. De forma semelhante à análise da morfologia por WAXD para silicatos lamelares, em SAXS a intensidade é monitorada, e a partir das reflexões basais das camadas de argila, é possível obter informações a respeito do nível da sua esfoliação na matriz polimérica<sup>109</sup>. O deslocamento do pico para ângulos menores indica que as camadas de argila encontram-se expandidas como consequência da intercalação das cadeias de polímero; o desaparecimento deste pico corresponde a argila completamente esfoliada<sup>112</sup>.

Para nanocompósitos poliméricos baseados em polímeros semi-cristalinos, é também importante o entendimento das características das lamelas cristalinas e das mudanças na organização cristalográfica devido à adição das nanopartículas<sup>108,110,113</sup>. As medidas de SAXS e a aplicação da função correlação unidimensional derivada destas medidas são ferramentas eficazes para investigação detalhada da microestrutura de polímeros semi-cristalinos<sup>114-121</sup>. Tais funções permitem a determinação de diversos parâmetros: período longo ( $L$ ), espessura cristalina e amorfa ( $L_c$  e  $L_a$ , respectivamente), espessura da região de transição entre estas

frações, e cristalinidade linear ( $\Phi_L$ ). O período longo está relacionado ao arranjo periódico alternado de lamelas cristalinas e regiões amorfas e corresponde à soma da espessura média destas, conforme indicado na Figura 7.



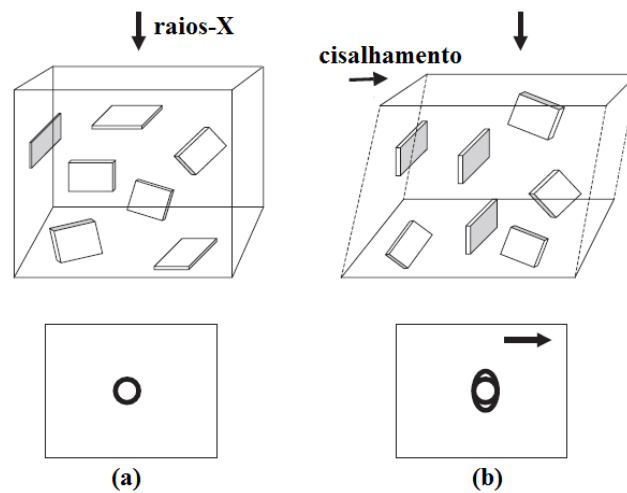
**Figura 7. Representação esquemática do período longo lamelar ( $L$ ), espessura da fração cristalina ( $L_c$ ) e amorfa ( $L_a$ ). Adaptado de Machado e colaboradores <sup>122</sup>.**

A avaliação do mecanismo de reforço da matriz polimérica com a adição de nanopartículas tem sido realizada através da técnica de SAXS <sup>123-126</sup>. A partir dos padrões de espalhamento e da aplicação de diferentes modelos, é possível quantificar o grau de orientação das lamelas de argila e das cadeias de polímero durante o processo de moldagem dos nanocompósitos ou quando submetidos a esforços mecânicos. Conforme indicado na Figura 8, quando orientados randomicamente, o padrão apresenta espalhamento isotrópico. Uma orientação induzida pelo cisalhamento resulta num espalhamento anisotrópico, indicando que apenas uma fração de argila está visível aos raios-X e resulta em um sinal no detector de SAXS.

No entanto, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura a respeito da utilização de técnicas de espalhamento de raios-X para a quantificação do grau de dispersão da argila na matriz polimérica <sup>108,126,127</sup>. Bandyopadhyay e Ray <sup>108</sup> utilizaram SAXS para estimar quantitativamente o grau de dispersão de silicatos lamelares em uma matriz polimérica através da aplicação do método Transformada de Fourier Indireta Generalizada (GIFT) aos dados de SAXS. Outros estudos <sup>110,111,127,128</sup> caracterizaram o grau de dispersão das nanopartículas através da quantificação do número de lamelas de argila, o período longo lamelar e a espessura da região interlamelar, baseando-se no modelo proposto por Hosemann. A lei das potências, característica de espalhamento de raios-X de estruturas fractais, também foi utilizada em determinados sistemas para avaliação da dispersão <sup>129,130</sup>. Em todos esses, os

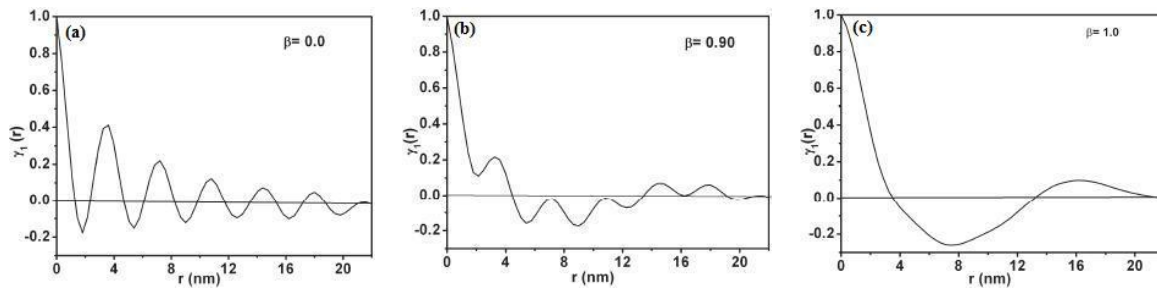


resultados obtidos a partir dos modelos utilizados apresentaram boa correlação com as observações de WAXD e TEM.



**Figura 8. Representação da orientação da argila e os respectivos padrões de espalhamento: (a) não orientada, espalhamento isotrópico e (b) orientada, espalhamento anisotrópico** <sup>125</sup>.

A aplicação da função correlação no estudo de parâmetros morfológicos correspondentes à montmorilonita modificada organicamente foi primeiramente reportada por Rasheed e colaboradores <sup>112</sup>. Os autores propuseram um novo modelo para a quantificação da extensão da esfoliação da argila através da introdução de um fator de esfoliação ( $\beta$ ) como um parâmetro adicional. O grau de contribuição da função correlação da argila na função correlação integrada é uma medida da esfoliação, conforme representado na Figura 9. Para sistemas não esfoliados, a função correlação do nanocompósito exibe uma oscilação com uma frequência igual ao período longo da argila ( $\beta = 0$ ). Conforme a esfoliação aumenta, a função correlação integrada se assemelha ao comportamento do polímero puro, e o valor do fator de esfoliação atinge elevados valores ( $\beta = 0,9$  a  $1,0$ ).



**Figura 9. Função correlação de nanocompósitos poliméricos representando diferentes níveis de esfoliação: (a) sistema não esfoliado, (b) sistema parcialmente esfoliado (90%) e (c) sistema completamente esfoliado <sup>112</sup>.**

### 3.2.3.1 Análise dos dados de SAXS

O espalhamento de raios-X é experimentalmente determinado como uma função do vetor de espalhamento,  $q$ , cujo módulo é dado pela Equação 1:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X (nm), e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento (graus).

O método mais comum de determinar a periodicidade é utilizando-se a lei de Bragg. A lei de Bragg pode ser utilizada para calcular o espaço do domínio a partir da localização do pico máximo ( $q_m$ ) no gráfico  $I(q).q^2$  vs.  $q$  (curva de espalhamento com correção de Lorentz). A partir da posição angular do pico máximo do espalhamento, o período longo,  $L$ , pode ser determinado pela aplicação da lei de Bragg.

A posição de  $q_m$  é relacionada ao período longo,  $L$ , pela Equação 2:

$$q_m = \frac{2\pi}{L} \quad \text{Equação 2}$$

As informações sobre a morfologia lamelar e a determinação dos parâmetros estruturais como período longo, espessura cristalina e amorfa dos nanocompósitos pode

também ser realizada pela aplicação da função correlação unidimensional ( $\gamma(r)$ ). Como o comprimento das lamelas do polímero ou da argila são bem maiores que sua espessura, este pode ser assumido como infinito e, portanto,  $\gamma(r)$  pode ser aplicada ao sistema. O perfil de espessura do polímero e da argila é assumido como retangular, com camadas alternadas de alta e baixa densidade eletrônica. As camadas de alta densidade eletrônica correspondem à seção cristalina/inorgânica, e as camadas de baixa densidade eletrônica representam a seção amorfa/modificador orgânico para o polímero e a argila, respectivamente <sup>110</sup>.

A função correlação unidimensional é obtida diretamente da transformada de Fourier da curva de intensidade (correção de Lorentz) e fornece uma descrição da variação de densidade eletrônica em função da distância na amostra na direção  $r$  (Equação 3) <sup>110,118</sup>.

$$\gamma(r) = \frac{\left( \int_0^{\infty} I(q)q^2 \cos(qr)e^{-\sigma^2 q^2} dq \right)}{Q} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $I(q)$  é a intensidade extraída do perfil de espalhamento de SAXS,  $q$  é o vetor espalhamento ( $\text{nm}^{-1}$ ),  $r$  é a direção ao longo da qual a densidade eletrônica é medida (nm), e  $Q$  é a invariante, que representa a diferença de densidade eletrônica entre as duas fases e é calculada a partir da área sob a curva de Lorentz  $I(q).q^2$  vs.  $q$ .

Como a faixa experimental dos valores de  $r$  é finita, é necessário extrapolar a intensidade para valores de zero a infinito para o cálculo de  $\gamma(r)$ . Neste trabalho, a extrapolação dos valores de  $q$  será realizada utilizando-se a lei de Porod (Equação 4):

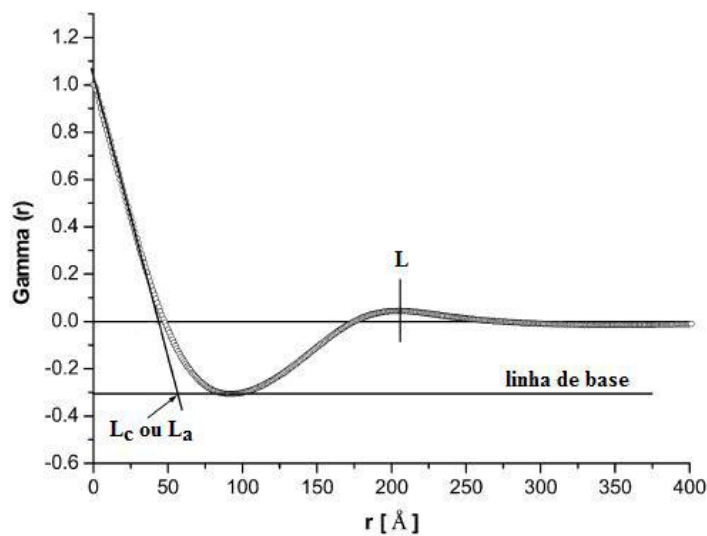
$$\lim_{q \rightarrow \infty} (I(q)) = K_p q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2) + I_b \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $I_b$  é a correção para o *background* (espalhamento líquido),  $K_p$  é a constante de Porod, e  $\sigma$  é relacionado à espessura da camada de transição entre as regiões cristalina e amorfa. Este método segue a aproximação não linear por mínimos quadrados, e pode ser calculado utilizando o software *Mathematica 6.0* (Wolfram Research) <sup>131,132</sup>.

A partir da Equação 3, o período longo  $L$  pode ser estimado pela função correlação unidimensional como a posição do primeiro máximo ( $L_{max}$ ), o qual representa a distância mais

provável entre dois centros de gravidade de dois cristais adjacentes <sup>112</sup>. O período longo também pode ser determinado como o dobro do valor da posição do primeiro mínimo ( $L_{min}$ ), o qual representa a distância mais provável entre centros de gravidade do cristal e a região amorfa adjacente <sup>112,122</sup>. Se estes valores forem próximos, a estrutura lamelar formada se aproxima do modelo ideal de duas fases <sup>112</sup>. Se estes valores diferirem, existe uma distribuição de tamanhos de pilhas lamelares na estrutura do polímero. A polidispersão dos valores de  $L$  pode ser medida como a razão entre o mínimo e o máximo da função correlação ( $\gamma_{min}/\gamma_{max}$ ), conforme descrito por Ryan <sup>133</sup>.

A espessura da fração amorfa ( $L_a$ ) e cristalina ( $L_c$ ) pode ser estimada através de uma simples análise geométrica de  $\gamma(r)$ , assumindo o modelo de duas fases <sup>134</sup>. A partir deste modelo, a espessura da camada mais fina é dada pela intersecção entre uma linha de regressão linear extrapolada do triângulo de auto-correlação e a linha de base adjacente ao primeiro mínimo da função correção, dada por  $-\gamma_m$  (Figura 10).



**Figura 10. Função correlação unidimensional obtida a partir das medidas de SAXS. Adaptado de Slusarczyk <sup>121</sup>.**

A determinação de  $L_a$  e  $L_c$  é governada pela magnitude da cristalinidade linear ( $\Phi_L$ ), onde  $\Phi_L = L_c/(L_c+L_a)$ . Assim,  $\Phi_L$  pode ser determinada pelo valor da abscissa negativa da função correlação ( $\gamma_m$ ), conforme as Equações 5 e 6:

$$\gamma_m = \frac{-\Phi_L}{1-\Phi_L}, \text{ para } \Phi_L < 0,5 \quad \text{Equação 5}$$

$$\gamma_m = \frac{1-\Phi_L}{-\Phi_L}, \text{ para } \Phi_L > 0,5 \quad \text{Equação 6}$$

Neste trabalho,  $L_c$  é assumido como maior que  $L_a$  devido à elevada cristalinidade do material (entre 60-70%), determinada por DSC. Portanto, os valores da espessura lamelar,  $L_c$ , podem ser obtidos pela subtração ( $L - L_a$ ).

De modo a combinar as funções de correlação dos nanocompósitos com as da argila OMMT e do polímero puro para explicar o grau de esfoliação, um modelo aditivo foi proposto por Rasheed e colaboradores<sup>112</sup> (Equação 7):

$$\gamma_{comp} = (1-f)\gamma_{pol} + (1-\beta)\gamma_{arg} \quad \text{Equação 7}$$

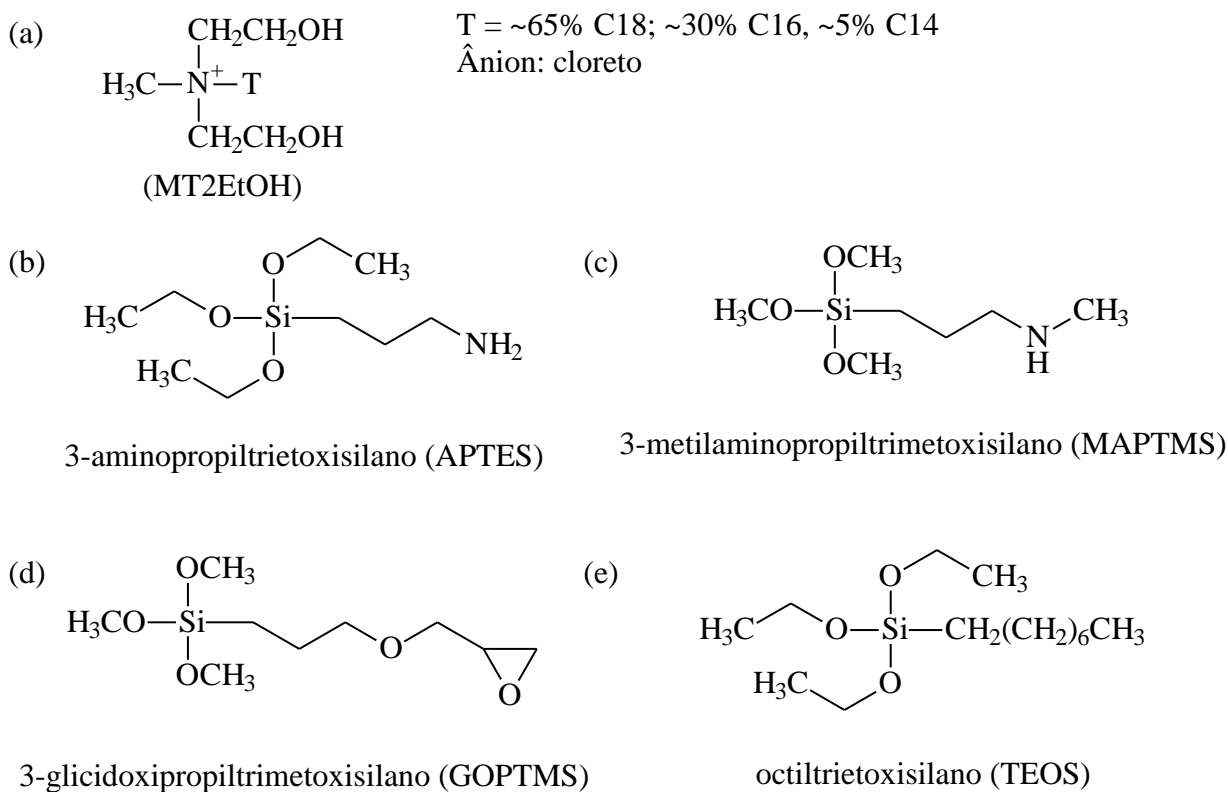
Onde  $f$  é a fração volumétrica da argila,  $\gamma_{comp}$  é a função correlação do nanocompósito,  $\gamma_{pol}$  e  $\gamma_{arg}$  são as funções correlação individuais para o polímero puro e a argila, respectivamente, e  $\beta$  é a extensão da esfoliação. Neste trabalho, a Equação 7 foi calculada utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt<sup>135,136</sup>, e  $\beta$  foi considerado como uma medida do grau de ruptura das camadas de argila na matriz polimérica, e não especificamente ao grau de esfoliação, conforme será discutido no item 5.2.2.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Na preparação dos nanocompósitos, foram utilizados os seguintes materiais:

- poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) (PHBV), fornecido por Ningbo Tianan Biologic Material Co. Ltd. (ENMAT Y 1000), na forma de pó, sem adição de nucleantes e agentes estabilizantes, densidade de  $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ ;
- argila montmorilonita comercializada sob o código Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup> (MMT), fornecida por Southern Clay Products Inc., não modificada, densidade de  $2,86 \text{ g cm}^{-3}$ ;
- argila montmorilonita comercializada sob o código Cloisite<sup>®</sup> 30B (OMMT), fornecida por Southern Clay Products Inc., com capacidade de troca catiônica (CEC) de 90 meq/100 g de argila, modificada com sal de amônio quaternário (30% em peso), densidade de  $1,98 \text{ g cm}^{-3}$  (Figura 11a);
- argila haloisita (HNT), fornecida por Sigma-Aldrich, com CEC de 8 meq/100 g, não modificada, densidade de  $2,53 \text{ g cm}^{-3}$ ;
- 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES),  $\geq 98\%$  de pureza, com massa molar  $221,37 \text{ g mol}^{-1}$ , da Sigma-Aldrich (Figura 11b);
- 3-metilaminopropiltrimetoxissilano (MAPTMS), 97% de pureza, com massa molar  $193,32 \text{ g mol}^{-1}$ , da Sigma-Aldrich (Figura 11c);
- 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GOPTMS),  $\geq 98\%$  de pureza, com massa molar  $236,34 \text{ g mol}^{-1}$ , da Sigma-Aldrich (Figura 11d);
- octiltriétoxissilano (TEOS),  $\geq 97,5\%$  de pureza, com massa molar de  $276,49 \text{ g mol}^{-1}$ , da Sigma-Aldrich (Figura 11e);
- clorofórmio, comercializado por Dinâmica Reagentes Analíticos, grau de pureza PA;
- ácido acético glacial, comercializado por Fmaia, grau de pureza PA;
- etanol 96%, comercializado pela Nuclear.



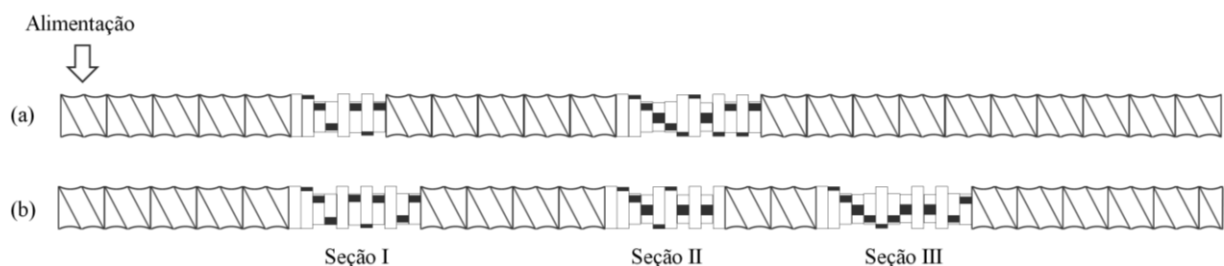
**Figura 11. Estrutura dos diferentes modificadores orgânicos utilizados: (a) MT2EtOH, (b) APTES, (c) MAPTMS, (d) GOPTMS e (e) TEOS.**

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Todos os materiais utilizados neste estudo foram previamente secos em estufa a vácuo a 80 °C por 6 h antes do uso. O PHBV foi misturado previamente com as nanopartículas antes do processamento. Os nanocompósitos de PHBV foram preparados através de processamento no estado fundido, utilizando uma extrusora de dupla rosca co-rotatória Haake H-25, modelo Rheomix PTW 16/25, L/D 25, matriz com L/D 3. A rotação do dosador foi de 250 rpm, enquanto a rotação da extrusora foi mantida em 80 rpm. O perfil de temperatura da zona de alimentação para a matriz foi de 150, 155, 160, 165, 160 e 160 °C. A escolha do perfil de temperatura foi realizada visando minimizar a degradação do polímero no interior da extrusora. Para isso, foram adotados os valores mínimos necessários para o processamento.

Os nanocompósitos foram preparados utilizando diferentes teores de nanopartículas (1, 3 e 5% em massa). De forma a verificar o efeito do cisalhamento na dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, foi realizada a variação das condições de processamento (baixo e alto cisalhamento) para as formulações com 3% em massa de nanopartículas, através da variação da configuração dos elementos das roscas. As diferentes configurações referem-se à variação no número de elementos de malaxagem (*kneading blocks*). A descrição utilizada (baixo – LS e alto – HS cisalhamento) é apenas uma indicação qualitativa da intensidade da mistura. A rosca de baixo cisalhamento (Figura 12a) apresenta dois conjuntos de elementos de malaxagem, enquanto que a rosca de alto cisalhamento (Figura 12b) apresenta três conjuntos, com maior número de elementos.

Os discos dos blocos de malaxagem estão dispostos em diferentes ângulos, no sentido do fluxo (facilitando o transporte da resina), neutros ( $90^\circ$ ), bem como no sentido inverso ao fluxo (passo esquerdo), aumentando assim o cisalhamento e o tempo de residência do material no interior da extrusora. Neste trabalho, a configuração de rosca para alto cisalhamento apresentou elementos reversos nas seções I e III.



**Figura 12. Configuração das roscas: (a) baixo e (b) alto cisalhamento.**

(a) baixo cisalhamento: 5T 3KB30° 3KB60° 2KB90° 5T 6KB30° 3KB60° 3KB90° 10T

(b) alto cisalhamento: 5T 3KB30° 3KB60° 2KB90° 3KB60°LH 4T 4KB30° 3KB60° 3KB90° 2T 6KB30° 2KB30°LH 3KB90° 2KB60°LH 5,5T

T = elemento de transporte, bi-lobular, passo direito, 16 mm de passo e 16 mm de comprimento

KBXX° = elemento de malaxagem, bi-lobular, passo direito, com diferença angular (graus – XX°) e 4 mm de comprimento

KBXX°LH = elemento de malaxagem, bi-lobular, passo esquerdo, com diferença angular (graus – XX°) e 4 mm de comprimento



De modo a quantificar o trabalho realizado no material que está sendo processado e assim melhor caracterizar o processo, a energia mecânica específica (SME) foi calculada, conforme proposto por Villmow e colaboradores ( Equação 8) <sup>137</sup>:

$$SME = \frac{\tau \cdot N}{\dot{m}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $\tau$  é o torque (kJ),  $N$  é a velocidade de rotação ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $\dot{m}$  é o fluxo de material ( $\text{kg min}^{-1}$ ).

Os dados de pressão do material fundido na matriz foram utilizados para uma estimativa dos valores de viscosidade do material, assumindo fluxo capilar do polímero fundido no interior da matriz. Neste caso, a extrusora exerce uma pressão sobre o material a um determinado fluxo. A resistência do material em fluir através do capilar causa uma diferença de pressão entre dois pontos ( $\Delta P = P1 - P2$ ). Considerando-se  $P1$  a pressão medida no interior do capilar e  $P2$  a pressão na sua saída ( $P2 = 0$ ), tem-se o valor de  $\Delta P$ .

O fluxo pode ser determinado através de medidas de massa por unidade de tempo e convertido em vazão ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) através dos valores de densidade do material. A viscosidade das amostras é relacionada, portanto, à queda de pressão no capilar (proporcional à tensão de cisalhamento) e à vazão (proporcional à taxa de cisalhamento). A viscosidade é então determinada através da Equação 9 <sup>138</sup>.

$$\eta = \frac{\tau_R}{\gamma_R} = \left( \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot \Delta L} \right) \cdot \frac{\Delta P}{Q} \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $R$  é o raio do capilar (m),  $\Delta L$  é o comprimento do capilar (m),  $\Delta P$  é a queda de pressão ao longo do capilar (Pa) e  $Q$  é a vazão ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ). Cabe ressaltar que a viscosidade determinada é uma medida estimada, não corrigida, e pode ter influência de fatores como energia elástica armazenada do material, fluxo não laminar na entrada da matriz e condições de fluxo não estacionárias, em função do tamanho do capilar.

Depois de processados, todos os nanocompósitos foram moldados por injeção em uma injetora Battenfeld Plus 350/075, em uma pressão de 12 MPa para corpos de prova do

tipo I, conforme norma ASTM D 638-08. A temperatura do cilindro foi mantida entre 165 e 170 °C, e a temperatura do molde em 80 °C.

Além dos corpos de prova moldados por injeção, foram preparados filmes planos utilizando-se uma extrusora monorosca AX Plásticos modelo AX 16-26 e L/D de 26. A rotação da extrusora foi mantida em 65 rpm, utilizando-se um perfil de temperatura da zona de alimentação para a matriz de 165, 170 e 170 °C.

Para efeitos comparativos, o polímero puro foi também processado e analisado sob as mesmas condições.

### **4.3 MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS**

A utilização de organosilanos na modificação de nanopartículas para aplicação em nanocompósitos poliméricos tem conferido melhorias significativas nas propriedades térmicas e mecânicas em diferentes sistemas<sup>90,95,96,139</sup>. Desta forma, as nanopartículas que apresentaram maior potencial para melhoria das propriedades do PHBV foram modificadas com organosilanos com diferentes grupos funcionais, de modo a verificar seu efeito nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos obtidos.

A modificação das nanopartículas foi realizada com base em métodos descritos na literatura<sup>90,95,96,139</sup>: 20 g de nanopartículas foram adicionados a 120 mL de etanol 96% e agitados por 10 min. O pH desta solução foi ajustado para 5,0 com ácido acético glacial. A solução foi agitada vigorosamente durante 15 min a 30 °C. Posteriormente, o modificador foi adicionado à solução (nas proporções 1:0,2 e 1:0,5 nanopartícula:modificador m:v) e esta foi mantida sob agitação por 2 h a 700 rpm. O material resultante foi lavado com etanol e filtrado a vácuo. A fração sólida retida no papel filtro foi seca por 24 h à temperatura ambiente. O material resultante foi moído utilizando gral e pistilo, e então seco em estufa a vácuo a 70 °C por 8 h, até atingir massa constante.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A determinação do teor de hidroxivalerato (HV) na amostra de PHBV (pó, não processado) foi realizada utilizando-se a técnica de ressonância magnética nuclear (NMR). A análise de NMR  $^1\text{H}$  foi realizada em um espectrômetro Bruker Avance 400 MHz. A amostra de PHBV foi solubilizada em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Foi utilizado um pulso em ângulo de  $45^\circ$ , tempo de relaxação de 1 s, tempo de aquisição de 2 s, com 48 scans. O teor de HV foi determinado através da Equação 10<sup>140</sup>:

$$HV(\%) = \frac{A_{CH_3}(HV)}{A_{CH_3}(HV) + A_{CH_3}(HB)} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $A_{CH_3}(HV)$  e  $A_{CH_3}(HB)$  são as áreas correspondentes aos picos de ressonância do  $\text{CH}_3$  no grupo lateral das unidades de repetição do valerato e do butirato, respectivamente.

### 4.4.2 Viscosidade intrínseca

A determinação da massa molar das amostras de PHBV foi realizada através de medidas de viscosidade intrínseca, conforme ASTM D 2857-95. As análises foram realizadas em um viscosímetro capilar *Cannon-Fenske* Schott 513 00, número 25, com diâmetro de 0,3 mm. Foram utilizados 10 mL de solução em clorofórmio para cinco concentrações de PHBV (na faixa de 0,001 a 0,007  $\text{g mL}^{-1}$ ), a uma temperatura de  $30,0 \pm 0,1$  °C.

A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da relação entre a viscosidade reduzida vs. concentração do polímero. Através deste gráfico, pode-se calcular o valor de  $[\eta]$  através da Equação de Huggins (Equação 11):

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Equação 11}$$

Onde  $\eta_{red}$  é a viscosidade reduzida ( $\text{mL g}^{-1}$ ),  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca ( $\text{mL g}^{-1}$ ),  $k_H$  é a constante de Huggins e  $C$  é a concentração da solução polimérica ( $\text{g mL}^{-1}$ ).

Outra forma de se obter o valor de  $[\eta]$  é através da Equação de Kraemer, aplicando-se o logaritmo natural à equação de Huggins (Equação 12):

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{C} = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{2}\right) \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Equação 12}$$

Os resultados de viscosidade intrínseca são relacionados com a massa molar através da Equação de Mark-Houwink (Equação 13):

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{Equação 13}$$

Onde  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca, em  $\text{mL g}^{-1}$ ,  $M$  é a massa molar, em  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $K$  e  $a$  são constantes para um determinado sistema de polímero/solvente/temperatura. Para o PHBV,  $K = 1,18 \times 10^{-2} (\text{mL g}^{-1}) \cdot (\text{mol g}^{-1})^{-1}$  e  $a = 0,78$  <sup>141</sup>.

#### 4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando um microscópio Jeol JEM-1200 Ex II, operando em uma voltagem de 80 kV. Filmes ultrafinos foram cortados (70 nm) na direção perpendicular ao fluxo durante o processo de injeção com uma navalha de diamante em condições criogênicas a  $-80$  °C em um ultramicrotomo RMC PowerTome XL equipado com uma câmara criogênica RMC CRX. O filme coletado foi armazenado em uma grade de cobre de 300 mesh e posteriormente analisado.

#### 4.4.4 Difração de raios-X (WAXD)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Siemens D-500. As amostras, obtidas a partir dos corpos de prova moldados por injeção, foram analisadas à temperatura ambiente, no modo de reflexão, nos ângulos de 1 a 45°, com passo de 0,05°. O espaçamento basal da argila foi estimado a partir do pico de difração (001) utilizando a lei de Bragg (Equação 14):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 14}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ),  $d$  é o espaçamento basal ( $\text{\AA}$ ) e  $\theta$  é o ângulo de incidência ( $^\circ$ ). Todos os padrões de difração foram normalizados em relação ao pico de maior intensidade.

#### 4.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As características de cristalização foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento TA Instruments DSC 2010 e TA Instruments DSC Q-20, calibrados com índio. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ( $70 \text{ mL min}^{-1}$ ). As amostras foram aquecidas de 30 a 200 °C a uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , e resfriadas nesta mesma taxa. A história térmica das amostras foi apagada por um ciclo de aquecimento preliminar a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento, conforme norma ASTM D 3418-08. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi determinado a partir da Equação 15:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^o} \cdot 100 \quad \text{Equação 15}$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra ( $\text{J g}^{-1}$ ),  $w$  é a fração em massa de PHBV na amostra,  $\Delta H_m^o$  é o entalpia de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade (para PHBV,  $\Delta H_m^o = 146 \text{ J g}^{-1}$  <sup>142</sup>).

#### 4.4.6 Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

A investigação estrutural dos nanocompósitos foi realizada por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) utilizando a linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas/SP. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente no modo transmissão com  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ . O espectro 2D de SAXS foi monitorado com um fotomultiplicador e detectado em um detector marCCd 165 posicionado a 602 mm da amostra e tempo de exposição médio de 40 s. As amostras com dimensões de  $10 \times 10 \times 3.2 \text{ mm}^3$ , obtidas dos corpos de prova moldados por injeção, foram colocadas com sua superfície perpendicular à direção de propagação do raio-X e paralelas ao detector. O espalhamento do *background* e parasita foi determinado com o porta-amostras vazio e subtraído em cada experimento.

#### 4.4.7 Microscopia óptica

A cinética de cristalização do PHBV e dos nanocompósitos foi analisada através de microscopia óptica com luz polarizada em um equipamento Leica DMLM com um acessório de aquecimento/resfriamento Linkam Scientific Instruments, disponíveis na Braskem S.A.. As imagens foram obtidas através de uma câmera SCC-131 e analisadas através do software Leica Qwin. Para a análise, foram realizados cortes do centro de corpos de prova moldados por injeção. Cada amostra foi aquecida até a temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantida em isoterma por 2 min, de modo a apagar a história térmica do material. Em seguida, as amostras foram rapidamente resfriadas do estado fundido a uma taxa de  $130 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  utilizando-se nitrogênio líquido até a temperatura de cristalização isotérmica pré-determinada de  $138 \text{ }^\circ\text{C}$  (entre  $T_c$  e  $T_m$ ), onde permaneceu por 22 min.

Na avaliação da cinética de cristalização, a velocidade de crescimento dos esferulitos (G) foi calculada pelo coeficiente angular da curva relacionando o raio do esferulito *vs.* tempo. O experimento foi realizado em triplicata.

#### 4.4.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos foi analisada através de análise termogravimétrica (TGA). Os experimentos foram realizados em um equipamento TA Instruments QA-50. As amostras foram aquecidas de 25 °C a 700 °C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio (60 mL min<sup>-1</sup>). O teor inorgânico (resíduo a 600 °C), juntamente com as temperaturas características de degradação T<sub>5%</sub> e T<sub>p</sub>, que são respectivamente a temperatura inicial de decomposição (para 5% de perda de massa) e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da DTG) foram determinadas.

#### 4.4.9 Permeabilidade ao oxigênio

As análises de permeabilidade ao oxigênio foram realizadas no SENAI-CETEPPO em um equipamento Mocon Ox-Tran® 2/21 MH, acoplado a um detector coulométrico, conforme a norma ASTM F 1927-07. As medidas foram realizadas nas amostras de filmes planos extrusados, à temperatura de 23 °C, com um fluxo de oxigênio de 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e utilizando uma mistura de nitrogênio e hidrogênio como gás de arraste (10 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Os ensaios permitiram determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio, ou seja, o volume de oxigênio que passa pela espessura da amostra, por unidade de área e tempo. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P'O<sub>2</sub>) é calculado através da Equação 16:

$$P'O_2 = PO_2 \cdot l \quad \text{Equação 16}$$

Onde PO<sub>2</sub> é a permeância ao oxigênio (cm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>) e *l* é a espessura da amostra (m). O ensaio foi encerrado automaticamente após a estabilização da permeação do gás.

#### 4.4.10 Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 10000. Foram utilizados corpos de prova do tipo I, conforme ASTM D

638-08, velocidade de separação das garras de  $5 \text{ mm min}^{-1}$  e comprimento inicial de 50 mm. Os corpos de prova foram ensaiados após 40 h de condicionamento a  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $50 \pm 5\%$ . Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

#### **4.4.11 Resistência ao impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados utilizando um equipamento Ceast 6545 a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando martelo de 1 J, de acordo com a norma ASTM D 256-06. Os corpos de prova foram entalhados e ensaiados após 40 h de condicionamento a  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $50 \pm 5\%$ . Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

#### **4.4.12 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A superfície de fratura das amostras de impacto (seção transversal) rompidas à temperatura ambiente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), de modo a obter informações sobre a dispersão da argila e detectar a possível presença de microdefeitos. As observações foram feitas em um microscópio Jeol JSM 6060, operando a uma voltagem de 10 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

#### **4.4.13 Análise elementar**

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada nas nanopartículas modificadas com organosilanos em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer, de modo a quantificar a incorporação dos organosilanos nas argilas. O cálculo do teor de silano graftizado para as amostras contendo nitrogênio foi realizado conforme descrito por Yuan e colaboradores<sup>76</sup>, através da Equação 17:



$$Silano_{\%} = \frac{N(\%) \cdot MW}{14} \quad \text{Equação 17}$$

Onde  $Silano_{\%}$  é o teor de silano graftizado (% massa),  $N(\%)$  é o teor de nitrogênio obtido da análise CHN, subtraído do teor de nitrogênio na amostra original de HNT (não modificada) (% massa), e  $MW$  é a massa molar efetiva do silano hidrolisado e graftizado ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

#### 4.4.14 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A modificação química das argilas foi verificada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), no modo DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). As análises foram realizadas em um equipamento Bruker AlphaE, com 128 scans e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Todos os espectros foram convertidos para unidades Kubelka-Munk.

#### 4.4.15 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

As ligações químicas formadas na superfície da HNT modificada em regiões próximas à superfície foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). Os experimentos de XPS foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas no Instituto de Física da UFRGS, utilizando um equipamento Omicron de análise de superfícies, com uma fonte de raios-X não monocromatizado de Mg ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ) com largura de linha de  $0,7 \text{ eV}$ . O equipamento também possui um analisador hemisférico de energia (EA125), que é responsável por determinar a energia dos fotoelétrons. Após passarem pelo analisador de energia, os fotoelétrons chegam a um detector do tipo Channeltron®, onde são contados (intensidade no espectro). Nesse detector, os elétrons primários geram elétrons secundários que são acelerados por um potencial positivo em torno de  $2\text{kV}$ . Para todas as amostras, foram obtidos espectros em alta resolução nas regiões de

energia correspondentes aos elementos C, O, N e Si. Como base de dados para interpretação dos espectros, foi utilizada a NIST XPS database<sup>1</sup>.

#### **4.4.16 Degradação termo-mecânica**

Para os estudos de degradação termo-mecânica, as amostras foram preparadas em um misturador interno Haake Rheomix 600p a 170 °C e 100 rpm por 7 min (2 min de adição dos materiais e 5 min de mistura). A proporção de silano adicionado ao polímero foi similar ao teor incorporado nas argilas, determinado por análise elementar. Posteriormente, a massa molar das amostras foi determinada por viscosidade intrínseca, conforme descrito em 4.4.2.

---

<sup>1</sup><http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais deste trabalho. A discussão será dividida em quatro partes: primeiramente, será apresentada uma breve caracterização da matriz polimérica. Em seguida, será analisado o efeito do tipo e teor de nanopartícula sobre a morfologia, características de cristalização, propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Posteriormente, será avaliado o efeito da intensidade de cisalhamento durante o processamento no estado fundido sobre estas propriedades finais obtidas. Por fim, serão apresentados os resultados da modificação orgânica das nanopartículas de haloisita utilizando diferentes organosilanos.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA

O espectro de NMR  $^1\text{H}$  utilizado para determinação do teor de hidroxivalerato (HV) na amostra de PHBV está apresentado na Figura 13.

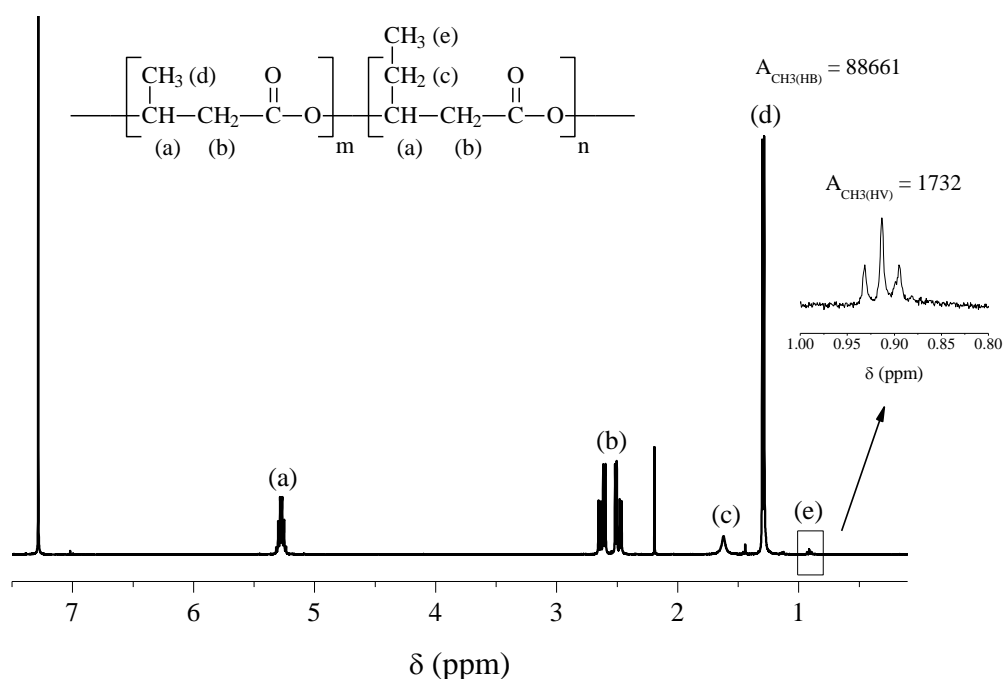


Figura 13. Espectro de NMR  $^1\text{H}$  do PHBV (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

A composição da amostra foi determinada pela relação das áreas dos picos de ressonância do CH<sub>3</sub> nos grupos laterais das unidades de repetição HB e HV em  $\delta = 1,2$  ppm (dublete) e  $\delta = 0,88$  ppm (tripleto), respectivamente <sup>140</sup>. A fração molar de HV determinada no PHBV foi de 1,9 (mol%).

A massa molar da amostra de PHBV (pó, não processado) foi determinada por viscosimetria. Os valores das viscosidades utilizados para o cálculo estão apresentados na Tabela 2.

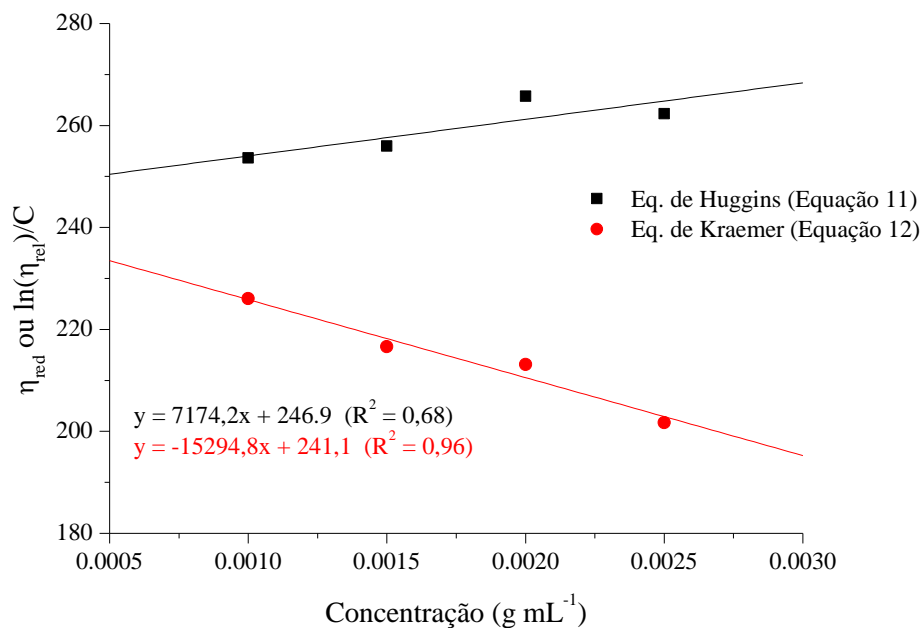
**Tabela 2. Valores de viscosidade obtidos para a amostra de PHBV não processado.**

Concentração (g mL <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	$\eta_{rel}$ (mL g <sup>-1</sup> )	$\eta_{esp}$ (mL g <sup>-1</sup> )	$\eta_{red}^a$ (mL g <sup>-1</sup> )	$\ln(\eta_{rel})/C$ (mL g <sup>-1</sup> )
0,0025	354,5	1,66	0,66	262,31	201,71
0,0020	327,9	1,53	0,53	265,76	213,13
0,0015	296,3	1,38	0,38	255,95	216,62
0,0010	268,4	1,25	0,25	253,62	226,03

<sup>a</sup>  $\eta_{red} = \eta_{esp}/C$

A partir dos dados da Tabela 2 foi construído um gráfico de viscosidade vs. concentração do polímero. A Figura 14 apresenta este gráfico para a amostra de PHBV não processado, aplicando-se as equações de Huggins e Kraemer.

O valor da viscosidade intrínseca determinado foi de  $244,0 \pm 4,0$  mL g<sup>-1</sup>. Aplicando-se a equação de Mark-Houwink (Equação 13), obteve-se um valor de massa molar para o PHBV puro, não processado, igual a  $340968 \pm 7246$  g mol<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos por NMR <sup>1</sup>H e viscosidade intrínseca estão de acordo com os encontrados na literatura para PHBV da mesma origem <sup>53</sup>.



**Figura 14. Curvas de viscosidade vs. concentração para a amostra de PHBV puro, não processado para determinação da viscosidade intrínseca. As linhas sólidas correspondem ao ajuste linear.**

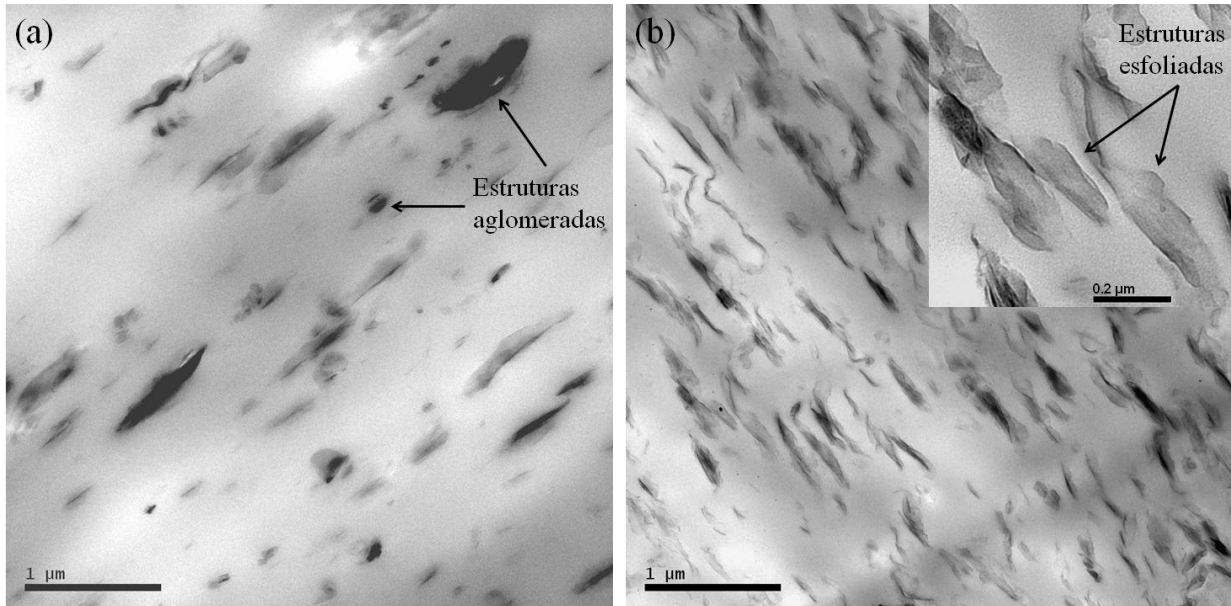
## 5.2 VARIAÇÃO DO TIPO E TEOR DE NANOPARTÍCULAS

Neste item, serão avaliados os efeitos do tipo (silicatos lamelares – montmorilonita e silicatos tubulares – haloisita) e teor (1, 3 e 5 % em massa) de nanopartículas na morfologia e nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PHBV. As nanopartículas foram previamente misturadas com o polímero puro, e os nanocompósitos foram obtidos utilizando-se a configuração de rosca de baixo cisalhamento (LS).

### 5.2.1 Morfologia

As Figuras 15 e 16 apresentam as micrografias de TEM dos nanocompósitos de PHBV com 1% e 5% de OMMT e HNT, respectivamente. Para baixos teores (1%), ambos os sistemas apresentaram uma distribuição pobre das argilas e a presença predominante de grandes aglomerados (Figura 15a e Figura 16a). Para os nanocompósitos com 5% de

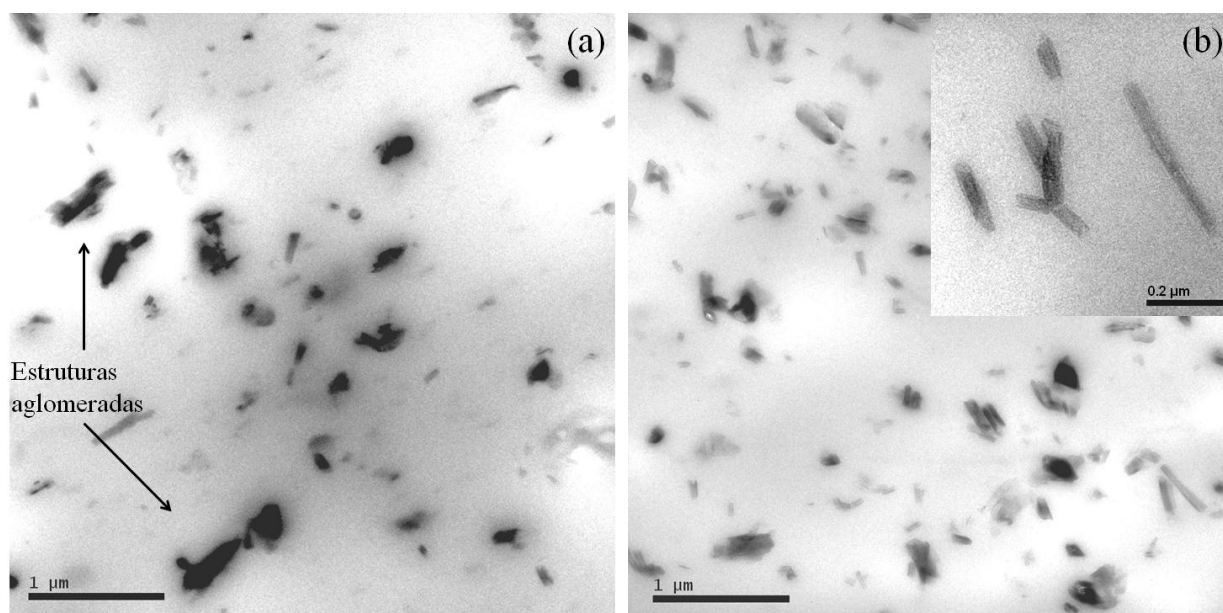
nanopartículas (Figura 15b e Figura 16b), uma dispersão mais homogênea foi observada. Resultados similares foram encontrados por Santos e colaboradores <sup>143</sup> em nanocompósitos de PP/MMT, o que foi atribuído a maior viscosidade e forças mecânicas de cisalhamento durante o processamento no estado fundido com o aumento no teor de argila <sup>144</sup>.



**Figura 15. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de OMMT. O detalhe na Fig. 15b representa o nível de dispersão da argila OMMT.**

O nanocompósito de PHBV com 5% de OMMT (Figura 15b) mostrou um certo nível de intercalação e a ocorrência de microagregados de argila. Foram observadas estruturas alongadas com maior separação entre os plateletes, homogeneamente dispersos na matriz de PHBV. A imagem de maior magnificação (detalhe na Figura 15b) revelou a presença de algumas lamelas individuais de silicato (estrutura esfoliada) na matriz de PHBV.

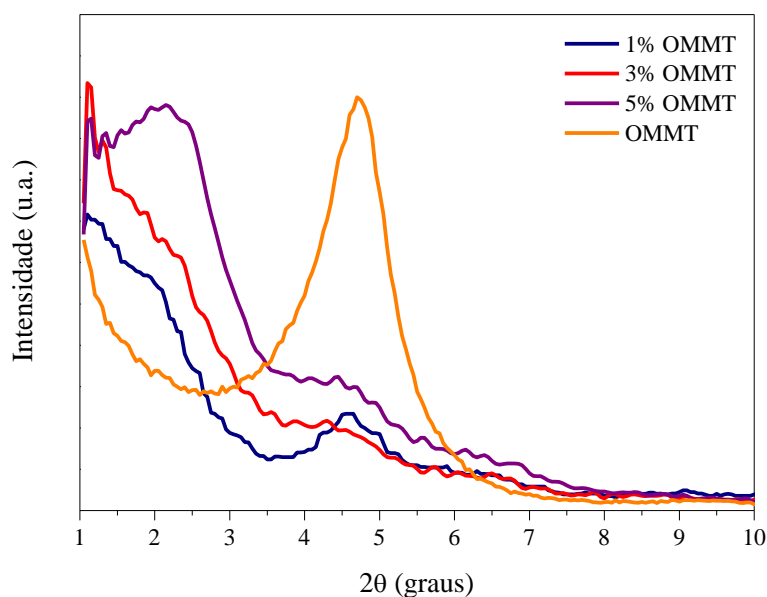
O nanocompósito de PHBV com 5% de HNT apresentou uma boa distribuição de nanotubos na matriz. A imagem na Figura 16b revelou a presença de pequenos aglomerados e de nanotubos dispersos na matriz. No detalhe, percebe-se a ocorrência de nanotubos isolados com diferentes tamanhos e a presença de alguns nanotubos dobrados e/ou quebrados.



**Figura 16. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de HNT. O detalhe na Fig. 16b representa o nível de dispersão da argila HNT.**

Os difratogramas de WAXD da OMMT e dos nanocompósitos são mostrados na Figura 17. A região de baixos ângulos ( $1-10^\circ$ ) dá uma indicação da dispersão da argila. A argila OMMT é caracterizada por um pico de difração em  $2\theta = 4,7^\circ$ , correspondendo à reflexão basal (001) e uma distância interlamelar de 1,88 nm. No caso dos nanocompósitos de PHBV com 1% de OMMT, nenhuma mudança na posição do pico de difração da argila foi observada, indicando que não ocorreu a intercalação da OMMT pelo PHBV.

O alargamento do pico de difração para 3% de OMMT indica a formação de uma estrutura desordenada, provavelmente com domínio de estruturas esfoliadas. Para teores mais elevados de OMMT (5%), um aumento no espaçamento basal para 3,6 nm foi observado. O deslocamento do pico de difração da argila para menores ângulos indica a intercalação das lamelas de OMMT pelas cadeias de polímero. Além disso, foi observado um alargamento do pico, o qual pode corresponder à formação de uma estrutura intercalada de diferentes tamanhos<sup>46,48</sup>. De acordo com Vaia e Giannelis<sup>145</sup>, este alargamento é relacionado a uma diminuição no grau de ordenamento das camadas.



**Figura 17. Padrão de WAXD dos nanocompósitos PHBV/OMMT na faixa de baixos ângulos  $2\theta = 1-10^\circ$ .**

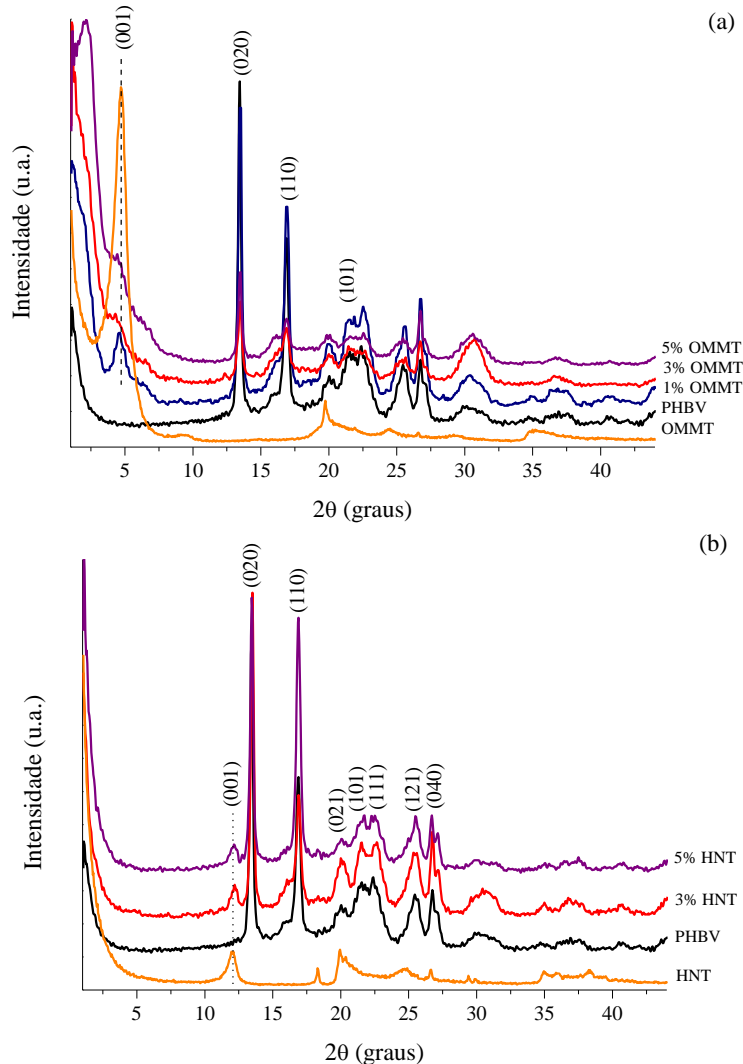
Os resultados de WAXD e TEM indicaram que a OMMT foi intercalada e/ou esfoliada pelas cadeias de PHBV e que os nanotubos de HNT foram homoganeamente dispersos na matriz polimérica. Isto pode ser atribuído à forte interação entre o PHBV e as argilas, que se origina das fortes ligações de hidrogênio entre o grupo carbonila do PHBV e os grupos hidroxila nas galerias da OMMT ou nas bordas dos tubos de HNT. Efeitos similares foram encontrados por Lee e colaboradores <sup>146</sup> na preparação de nanocompósitos de poliésteres alifáticos biodegradáveis/argilas modificadas.

### 5.2.2 Características de cristalização

A análise de WAXD foi também utilizada para investigar o efeito das argilas na estrutura cristalina do PHBV. A Figura 18 apresenta três picos característicos do PHBV em ângulos  $2\theta$  de  $13,4^\circ$ ,  $16,9^\circ$  e  $21,5^\circ$ , correspondendo aos planos (020), (110) e (101) da célula unitária ortorrômbica <sup>22,25</sup>. A posição dos picos principais do PHBV nos nanocompósitos permaneceu inalterada, o que indica que não houve mudanças na estrutura cristalina do PHBV em relação ao tipo e teor de argila. Porém, um alargamento dos picos de difração (110) e (101) foi notado para os nanocompósitos PHBV/OMMT, que pode estar relacionado à formação de cristais menos perfeitos devido à adição de nanopartículas. Esta observação foi



corroborada pela redução na temperatura de fusão e pela presença de ombros nos picos de fusão na análise de DSC (Figura 19a).



**Figura 18. Padrões de WAXD dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT.**

Para os nanocompósitos PHBV/HNT, foi observado um aumento na intensidade do pico de difração (110), indicando a formação de uma estrutura mais orientada e/ou espessa, a qual foi também corroborada pelos resultados de DSC (discutidos a seguir), onde os nanocompósitos PHBV/HNT apresentaram maior temperatura de fusão (Figura 19b).

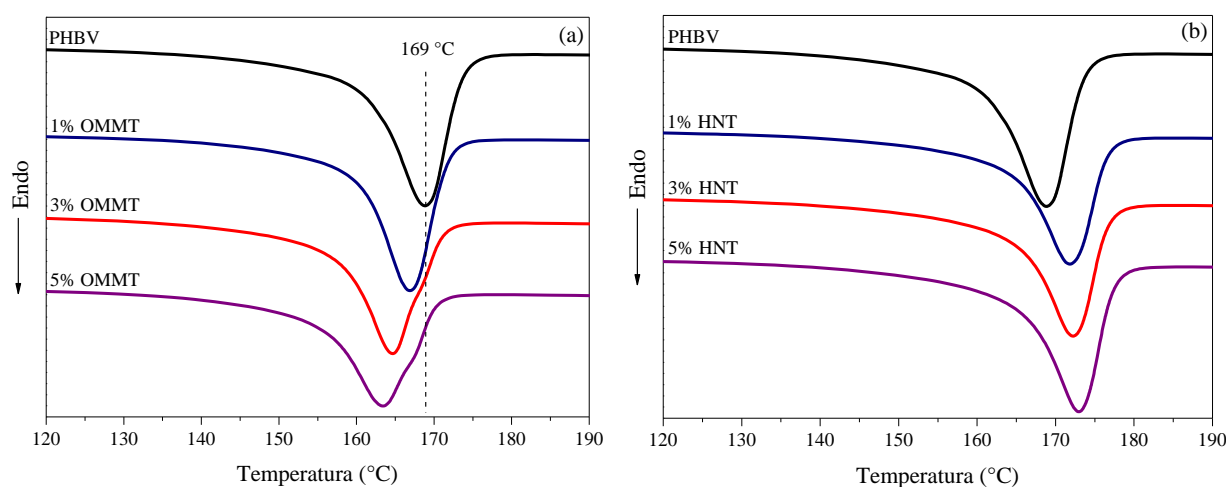
As análises de DSC foram realizadas para estudar a influência das argilas no comportamento da cristalização não isotérmica dos nanocompósitos de PHBV. O resumo destas características está apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3. Resultados de DSC dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT.**

Sistema	Teor de argila (%)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PHBV	-	122	169	61
PHBV/OMMT	1	124	167	69
	3	120	165	62
	5	121	163	68
PHBV/HNT	1	123	172	67
	3	124	172	65
	5	124	173	68

A incorporação das argilas não afetou o processo de cristalização de maneira significativa. A curva de DSC para a cristalização indicou apenas uma pequena variação na temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) com a adição das nanopartículas, indicando que não houve efeito nucleante. Apesar disso, os nanocompósitos foram levemente mais cristalinos que o PHBV puro.

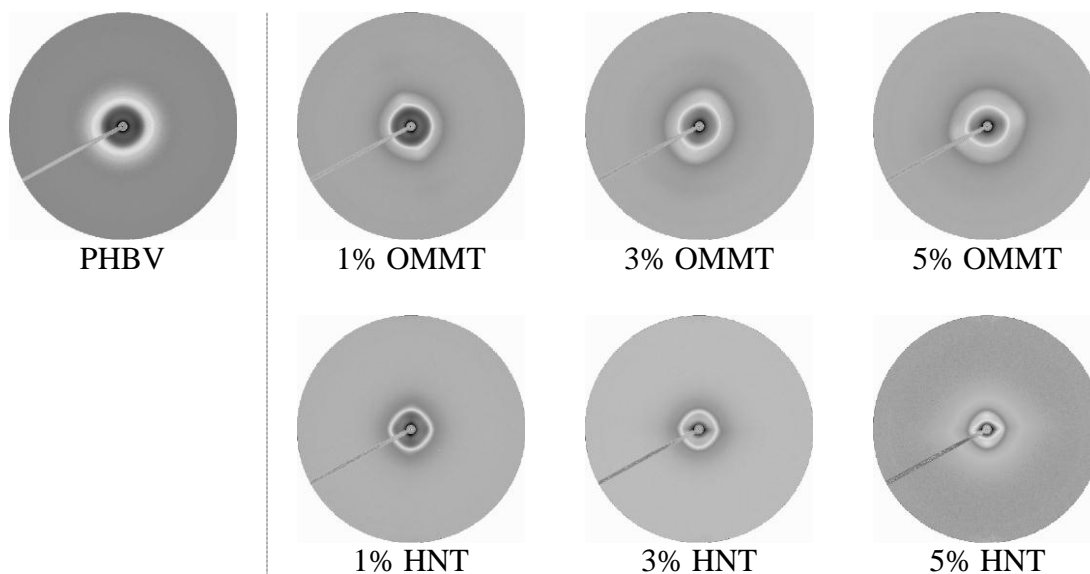
Por outro lado, o processo de fusão apresentou um comportamento mais complexo. A fusão dos nanocompósitos PHBV/OMMT (Figura 19a) foi refletida por uma endoterma com duas componentes. O pico de fusão apareceu em temperaturas mais baixas, enquanto que em temperaturas mais elevadas foi observada a presença de um ombro, o qual é coincidente com a temperatura de fusão do PHBV puro (linha tracejada a 169 °C). Este ombro na temperatura mais elevada tornou-se mais evidente com o aumento da quantidade de OMMT.

**Figura 19. Curvas de fusão dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT.**

O aparecimento de picos duplos de fusão no PHBV pode estar relacionado com a formação de duas fases cristalinas<sup>12</sup> ou a estruturas com diferentes tamanho e/ou espessura<sup>47</sup>. O aparecimento destes picos também tem sido atribuído ao fenômeno de recristalização<sup>48</sup>. Neste estudo, o alargamento dos picos e a diminuição nas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) pode estar relacionada a mudanças na espessura lamelar dos esferulitos e sua distribuição, isto é, à formação de uma estrutura cristalina menos perfeita. Este resultado é corroborado pelo alargamento dos picos característicos do PHBV no difratograma de WAXD (Figura 18a).

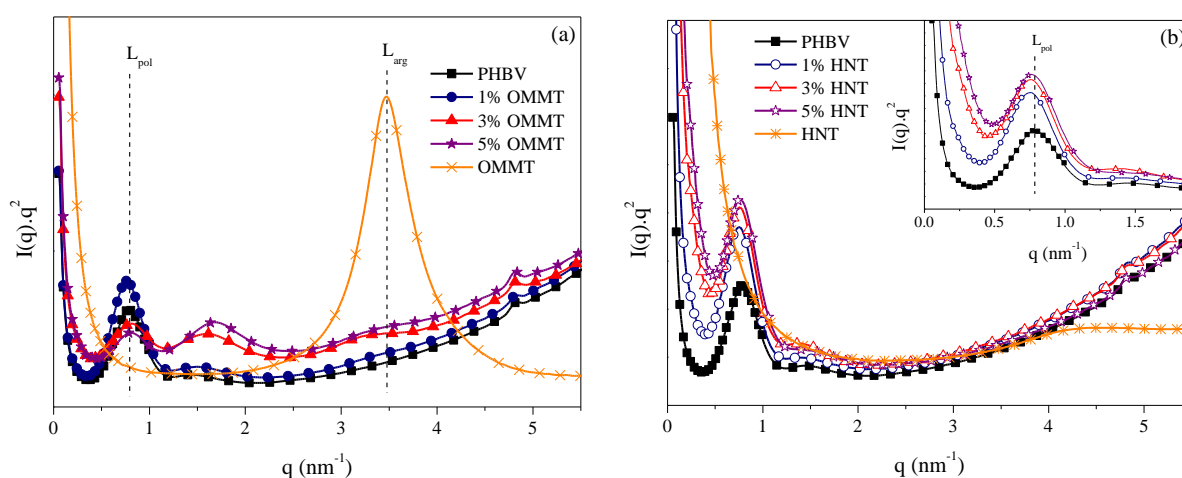
Os valores de  $T_m$  para os nanocompósitos PHBV/HNT sofreram um pequeno aumento (Figura 19b). Considerando o espectro de WAXD (Figura 18b), que indicou uma maior intensidade do pico (110), este aumento pode estar relacionado com a formação de uma estrutura mais espessa e orientada, a qual conseqüentemente funde em temperaturas mais elevadas.

Os perfis de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) do PHBV e dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT com 1, 3 e 5% de nanopartículas estão apresentados na Figura 20. O perfil do PHBV puro exibiu um anel isotrópico bem definido, com sua intensidade diminuindo à medida que se desloca do centro para o exterior, o que indicou a presença de lamelas randomicamente distribuídas. A presença de nanopartículas gerou uma orientação preferencial dos domínios cristalinos, o que espalhou o feixe de raios-X de maneira anisotrópica.



**Figura 20. Perfis de espalhamento de SAXS do PHBV puro e dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT.**

O padrão de espalhamento unidimensional de SAXS para os nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT, obtidos a partir da aplicação da correção de Lorentz na curva  $I(q) \cdot q^2$  vs.  $q$ , estão apresentados na Figura 21. Para os nanocompósitos PHBV/OMMT, dois diferentes tipos de estruturas cristalinas estão presentes: a estrutura lamelar do polímero, formada pela repetição da fração cristalina e amorfa (relacionada à  $L_{pol}$ ), e a estrutura lamelar da argila OMMT, formada pelas camadas cristalinas de silicato e a fração amorfa correspondente ao modificador orgânico e/ou cadeias de polímero que foram intercaladas na estrutura lamelar da OMMT (relacionada à  $L_{arg}$ )<sup>108</sup>.



**Figura 21. Perfil de espalhamento de SAXS dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT.**

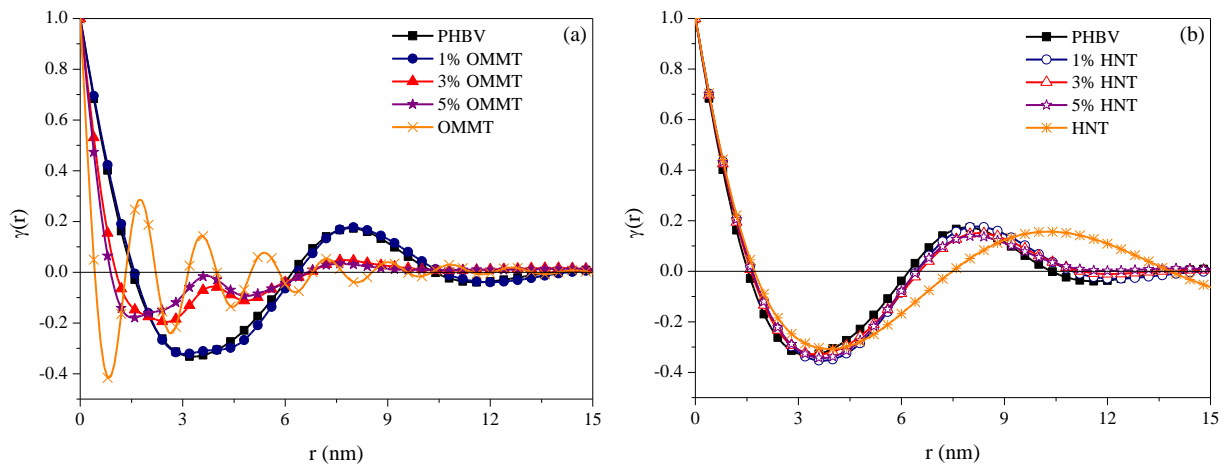
A Figura 21a mostra que o polímero puro e os nanocompósitos possuem um arranjo cristalino em baixos ângulos, evidenciado por dois picos de interferência localizados em  $q = 0,8$  e  $q = 1,5$  nm<sup>-1</sup>. Além disso, conforme observado por Xu e colaboradores<sup>147</sup>, a presença de uma estrutura lamelar bem ordenada é indicada pelo aparecimento de picos em  $q = 2q^*$  (onde  $q^*$  é o vetor de espalhamento do pico de primeira ordem).

A argila OMMT mostra uma reflexão forte em  $q = 3,32$  nm<sup>-1</sup>, a qual corresponde ao espaçamento basal  $L_{arg}$  de 1,81 nm, determinado pela Equação 2. Este pico correspondente à argila pura pode ser monitorado para avaliar a extensão da esfoliação no nanocompósito<sup>110</sup>. Nos nanocompósitos PHBV/OMMT com 3 e 5%, este foi consideravelmente atenuado e levemente deslocado para menores valores de  $q$ . Os maiores valores de  $L_{arg}$  nos nanocompósitos PHBV/OMMT comparados à OMMT pura indicaram a expansão das camadas de argila pelas cadeias poliméricas, como consequência da intercalação da argila

pelas cadeias do polímero, em concordância com os difratogramas de WAXD. O alargamento destes picos também confirma a presença de lamelas esfoliadas, dispersas na matriz polimérica <sup>110</sup>.

Para os nanocompósitos PHBV/HNT (Figura 21b), apenas os picos correspondentes à estrutura lamelar do polímero estão presentes, e apresentam um pequeno deslocamento para menores valores de  $q$  (detalhe da Figura 21b), indicando um aumento nos valores de  $L_{pol}$ . Nesta faixa angular, não são detectados sinais para os nanotubos de HNT, uma vez que estes não apresentam um arranjo periódico nesta faixa de detecção.

De modo a investigar a influência das nanopartículas na estrutura lamelar do polímero, bem como avaliar sua dispersão na matriz, a função correlação unidimensional foi calculada aplicando-se as Equações 3 e 4 e está apresentada na Figura 22.



**Figura 22. Função correlação unidimensional dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT.**

A oscilação observada nos nanocompósitos PHBV/OMMT seguiu o comportamento apresentado pela OMMT. Isto pode ser atribuído ao aparecimento de novas interfaces devido à adição de argila, bem como a maior contribuição das camadas inorgânicas de silicato de alumínio ou magnésio da argila no espalhamento. Neste caso, a estimativa de parâmetros estruturais, tais como espessura cristalina e amorfa, é dominada pela argila <sup>112</sup> e, algumas vezes, pode diferir do sistema real <sup>117</sup>. Contrariamente a estes resultados, os nanocompósitos PHBV/HNT seguiram o comportamento do polímero.

O desvio na curva da função correlação próximo à origem é normalmente atribuído à espessura da camada de transição entre as regiões cristalina e amorfa da estrutura lamelar polimérica<sup>134</sup>. Neste estudo, o desvio da função correlação  $\gamma(r)$  à medida que  $q$  se aproxima de zero foi mínimo, independentemente da amostra analisada. Este resultado indica que a espessura da interface dos sistemas é pequena e muito menor que  $L_a$  ou  $L_c$ .

Os valores do período longo lamelar ( $L$ ), espessura lamelar cristalina ( $L_c$ ) e amorfa ( $L_a$ ) do polímero, polidispersão dos valores de  $L$ , cristalinidade linear ( $\Phi_L$ ) e fator de ruptura da argila ( $\beta$ ), obtidos pela função correlação unidimensional, estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4. Parâmetros morfológicos estimados pela lei de Bragg e função correlação.**

Sistema	Teor argila (%)	Lei de Bragg		Função correlação					$\Phi_L$	$\beta$
		$L_{pol}$ (nm)	$L_{arg}$ (nm)	$L_{min}$ (nm)	$L_{max}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	$\gamma_{min}/\gamma_{max}$		
PHBV	-	8,08	-	6,6	7,9	6,1	1,8	1,92	0,75	-
PHBV/OMMT	1	8,23	1,89	6,2	7,9	6,1	1,8	1,82	0,76	0,99
	3	7,81	1,95	5,0	7,8	6,8	1,0	4,08	0,84	0,91
	5	7,81	1,84	3,2	7,6	6,7	0,9	5,37	0,85	0,89
PHBV/HNT	1	8,25	-	7,4	8,2	6,4	1,8	2,00	0,74	
	3	8,25	-	7,2	8,3	6,6	1,7	2,18	0,75	
	5	8,25	-	7,4	8,1	6,3	1,8	2,47	0,74	
OMMT	-	-	1,81	1,6	1,7	1,1	0,6	1,46	0,71	-

$L_{pol}$  ou  $L_{arg}$  – período longo do polímero ou argila, determinado pela lei de Bragg

$L_{min}$  ou  $L_{max}$  – período longo do polímero, determinado pelo mínimo ou máximo da função correlação

$L_c$  ou  $L_a$  – espessura cristalina ou amorfa do polímero, determinada a partir da função correlação

$\gamma_{min}/\gamma_{max}$  – polidispersão dos valores de período longo do polímero

$\Phi_L$  – cristalinidade linear

$\beta$  - fator de ruptura

Os valores de período longo ( $L$ ) para o polímero puro e argila OMMT, estimados pela função correlação, encontram-se próximos aos estimados pela lei de Bragg. A variação nestes valores indica uma maior distribuição de espessura do período longo<sup>148</sup>. No caso dos nanocompósitos PHBV/OMMT, uma larga distribuição de tamanhos foi confirmada pelos valores de polidispersão ( $\gamma_{min}/\gamma_{max}$ ), os quais foram superiores para os sistemas contendo 3 e 5 % de OMMT. Em teores mais elevados, as camadas de silicato podem atuar como barreira,

assim dificultando o crescimento dos cristais pela criação de um caminho mais tortuoso e, desta forma, formando estruturas menos uniformes <sup>117</sup>.

A espessura cristalina calculada para a argila  $L_c = 1,1$  nm ficou próxima à espessura média da folha de MMT <sup>38</sup>. Além disso, os dados de cristalinidade linear para a argila pura, que neste caso correspondem à fração lamelar ordenada (0,71), foram consistentes com o teor de modificador orgânico (~ 27%) <sup>78</sup>, considerando este como a fração amorfa da argila.

As espessuras cristalina ( $L_c$ ) e amorfa ( $L_a$ ) foram determinadas utilizando os valores de  $L_{max}$  obtidos pela função correlação unidimensional, uma vez que é possível obter informações mais precisas considerando flutuações do feixe incidente <sup>122</sup>. Os valores do período longo dos nanocompósitos PHBV/OMMT diminuíram com a adição de argila. Porém, os valores de  $L_c$  foram superiores ao do polímero puro, independente do teor de argila. Os dados de cristalinidade linear obtidos pela função correlação são consistentes com os calculados por DSC. Os nanocompósitos PHBV/OMMT foram mais cristalinos que o polímero puro, embora com uma maior distribuição de tamanhos e com a formação de cristais menos perfeitos. Para os nanocompósitos PHBV/HNT, os valores de  $L_{pol}$  foram superiores ao do PHBV, indicando uma estrutura lamelar mais espessa. Em relação aos valores de  $L_c$  e  $L_a$ , estes foram levemente superiores aos do PHBV, com baixos valores de polidispersão e cristalinidade linear próxima a do polímero puro.

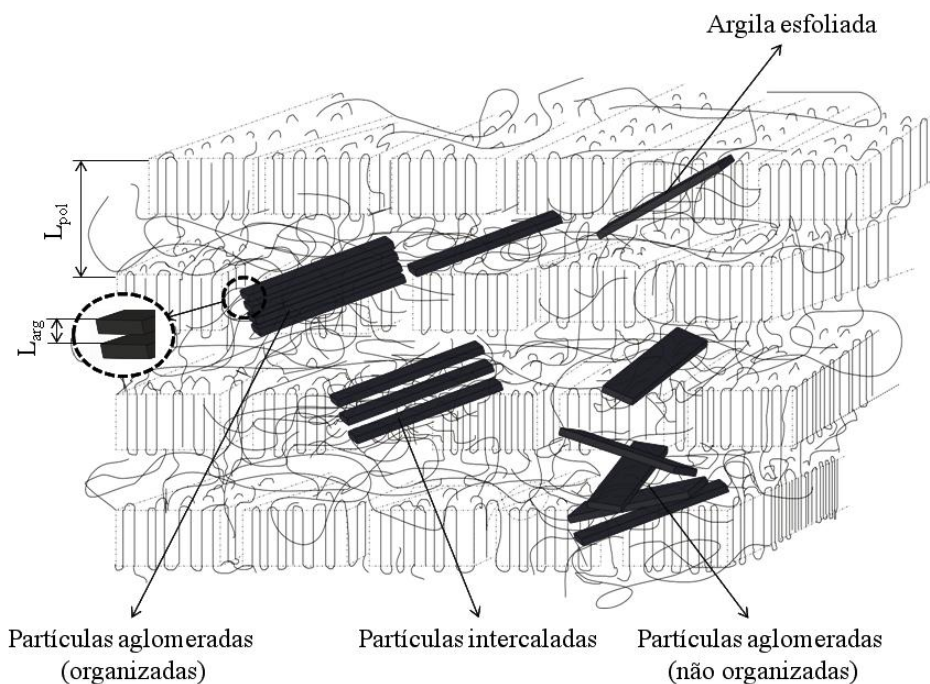
Estes resultados, juntamente com os de DSC e WAXD, indicaram que a adição de OMMT levou à formação de estruturas cristalinas com diferentes tamanhos e/ou orientação e, por outro lado, a incorporação de HNT promoveu a formação de uma estrutura orientada e mais uniforme.

A avaliação do grau de dispersão da OMMT na matriz polimérica ( $\beta$ ) também foi realizada utilizando SAXS, aplicando-se uma combinação da função correlação dos nanocompósitos ( $\gamma_{comp}$ ), do polímero ( $\gamma_{pol}$ ) e da argila ( $\gamma_{arg}$ ), conforme proposto por Rasheed e colaboradores <sup>112</sup>. Para o nanocompósito PHBV/OMMT (1%), foi encontrado um valor de  $\beta = 0,99$ , o qual difere das observações de WAXD e TEM apresentadas anteriormente. É possível que, para baixos teores de argila, o efeito da diluição contribua para a redução no sinal de espalhamento da argila. Neste caso, a amplitude de oscilação da curva do nanocompósito na função correlação unidimensional seguiu fortemente a do polímero puro e, conseqüentemente,  $\gamma_{comp}$  foi similar a  $\gamma_{pol}$ .

Além disso, o conjunto de resultados de TEM e WAXD, juntamente com SAXS, permitiram identificar a ocorrência de um quarto nível de organização das nanopartículas na

matriz polimérica: estruturas aglomeradas, porém desorganizadas. A análise de TEM indicou a presença de alguns aglomerados, enquanto que os resultados de WAXD e os cálculos de SAXS indicaram um elevado nível de esfoliação. Este quarto nível de organização proposto compreende a existência de aglomerados, no qual as camadas de argila encontram-se dispostas de maneira desorganizada, ou seja, sofreram uma perturbação no seu empilhamento ordenado como consequência do processamento. Neste caso, os elevados valores de  $\beta$  observados para os nanocompósitos com 3 e 5% OMMT ( $\beta = 0,91$  e  $\beta = 0,89$ , respectivamente), representam também estas estruturas aglomeradas que haviam sido observadas anteriormente na análise de TEM.

Portanto, neste trabalho,  $\beta$  foi interpretado como uma quantificação da ruptura do ordenamento das camadas de argila em longo alcance e não especificamente a estruturas completamente esfoliadas, conforme proposto por Rasheed e colaboradores <sup>112</sup>. A Figura 23 apresenta uma representação esquemática do estado de dispersão da argila nos nanocompósitos PHBV/OMMT. Quatro níveis de dispersão são mostrados: partículas de argila esfoliadas, partículas intercaladas, e dois estágios de aglomeração: um formado por partículas de argila organizadas e o outro formado por tactóides não organizados. Conforme discutido anteriormente, o nível de dispersão da argila é dependente do teor de argila na matriz polimérica.

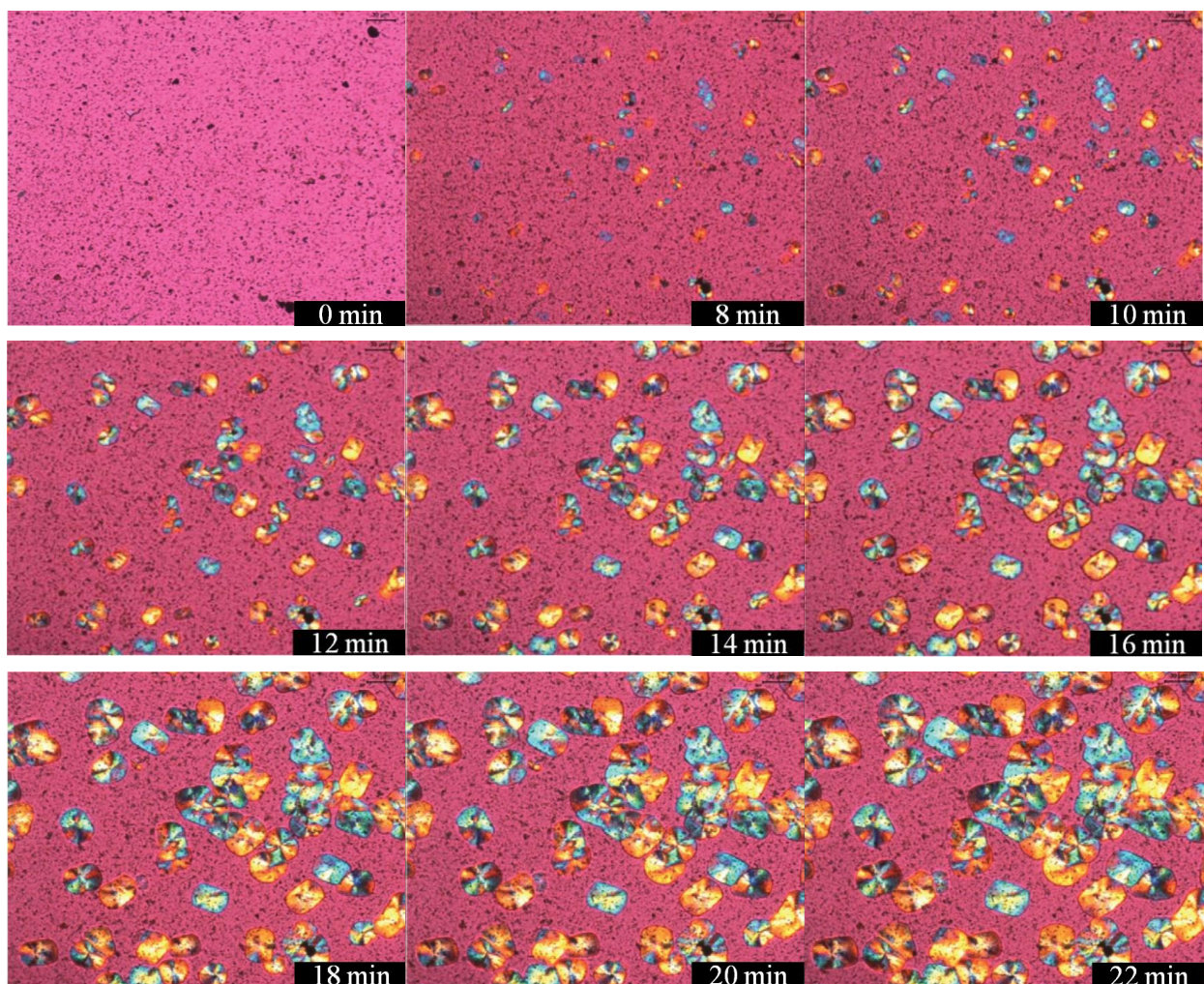


**Figura 23. Representação esquemática do estado de dispersão da OMMT nos nanocompósitos PHBV/OMMT.  $L_{pol}$  ou  $L_{arg}$  – período longo lamelar do polímero ou da argila obtidos pela lei de Bragg.**



### 5.2.3 Cinética de cristalização

A cinética de cristalização foi analisada através de microscopia óptica, de modo a verificar a influência das diferentes nanopartículas na formação e crescimento dos esferulitos de PHBV. As morfologias obtidas após cristalização isotérmica do PHBV e nanocompósitos a 138 °C, a partir do estado fundido, estão mostradas nas Figuras 24 a 26. Na ausência de nanopartículas (Figura 24), a formação e crescimento dos esferulitos se dão de forma homogênea em toda a matriz polimérica, exibindo uma morfologia regular.



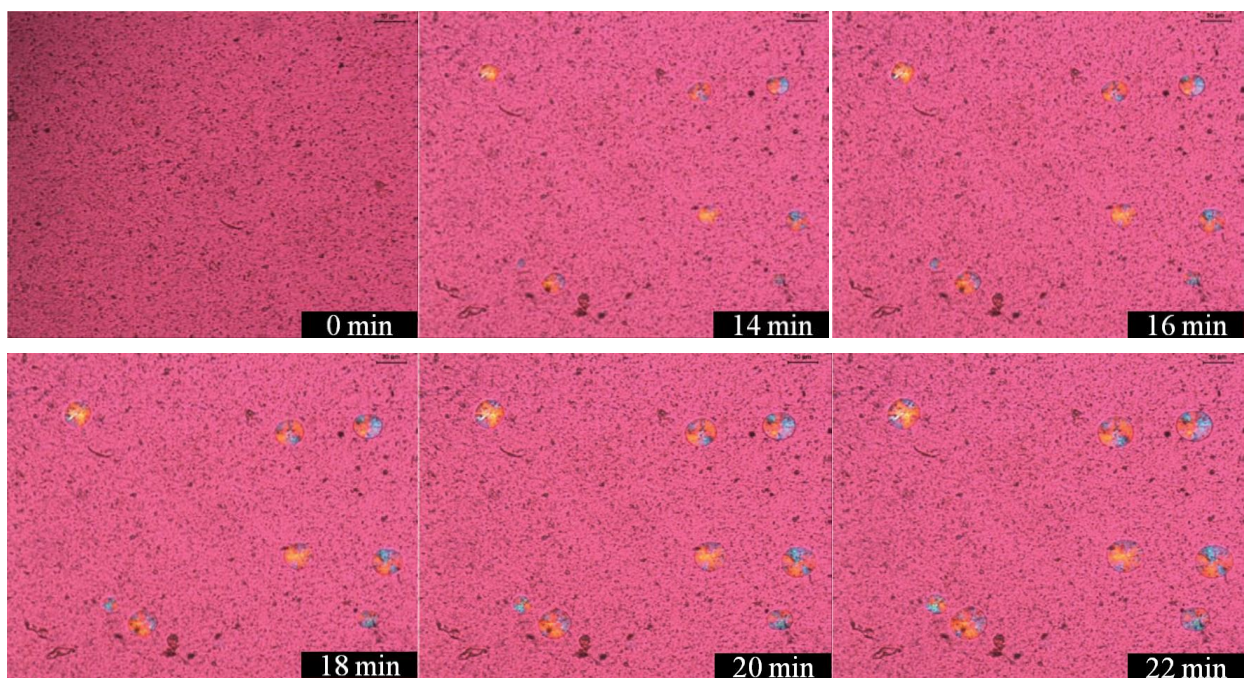
**Figura 24. Cristalização isotérmica do PHBV puro analisada por microscopia óptica.**

A adição de nanopartículas e sua interação com a matriz polimérica podem alterar potencialmente a cinética de cristalização e a morfologia final do polímero <sup>149</sup>. Para o nanocompósito PHBV/OMMT (5%) (Figura 25), o surgimento dos esferulitos ocorre em

maiores tempos, confirmando que a OMMT não atuou como agente nucleante, resultando na formação de menos esferulitos, porém maiores quando comparados ao polímero puro, uma vez que estes podem crescer mais, antes de colidirem entre si <sup>94</sup>.

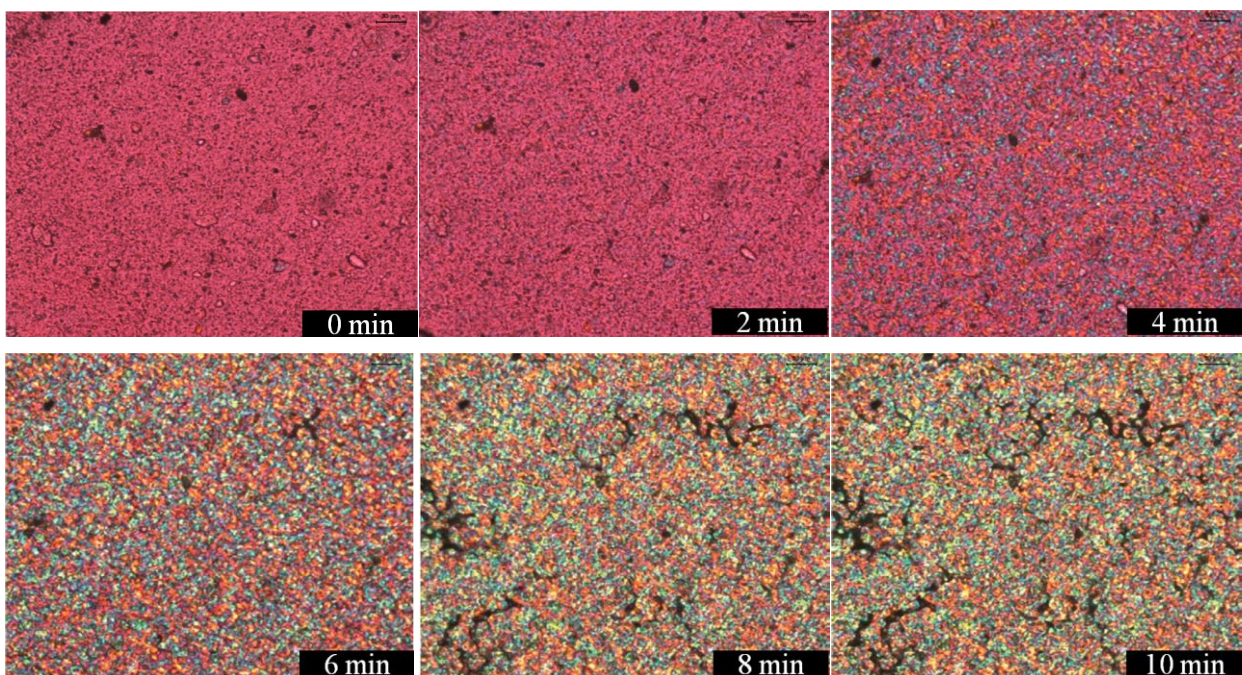
Por outro lado, é provável que o crescimento dos esferulitos seja retardado pelas lamelas esfoliadas de argila, que devido à forte interação com a matriz polimérica diminuem a mobilidade das cadeias poliméricas para a sua formação. Desta forma, seu crescimento se dá gradualmente, de forma mais lenta. O surgimento de novos esferulitos ao longo da análise, distribuídos de forma irregular na matriz, confirma a presença de estruturas grandes coexistindo com estruturas menores, resultando numa maior distribuição de tamanhos, corroborando as análises de DSC e SAXS.

Uma baixa densidade de nucleação, juntamente com um crescimento mais lento como consequência da presença de lamelas esfoliadas de argila na matriz polimérica, foi observada por Ray e colaboradores <sup>150</sup>, que estudaram a influência do grau de dispersão de nanopartículas de montmorilonita em uma matriz de PBSA. Resultados similares foram obtidos por Svoboda e colaboradores <sup>151</sup>.



**Figura 25. Cristalização isotérmica do nanocompósitos PHBV/5% OMMT analisada por microscopia óptica.**

No nanocompósito PHBV/HNT (5%) (Figura 26), a formação foi extremamente rápida, e uma redução no tamanho dos esferulitos é claramente observada. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento no número de sítios de nucleação, homogeneamente distribuídos na matriz polimérica, nos quais um grande número de núcleos gerado pela nanopartícula cresce em um espaço limitado, levando à formação de pequenos esferulitos. Comportamento semelhante foi observado em diferentes sistemas polímero/nanopartícula: PHBV/Ca-P<sup>53</sup>, PP/HNT<sup>94</sup>, PLA/CNT<sup>149</sup> e poli(butileno succinato) (PBS)/CNT<sup>152</sup>.

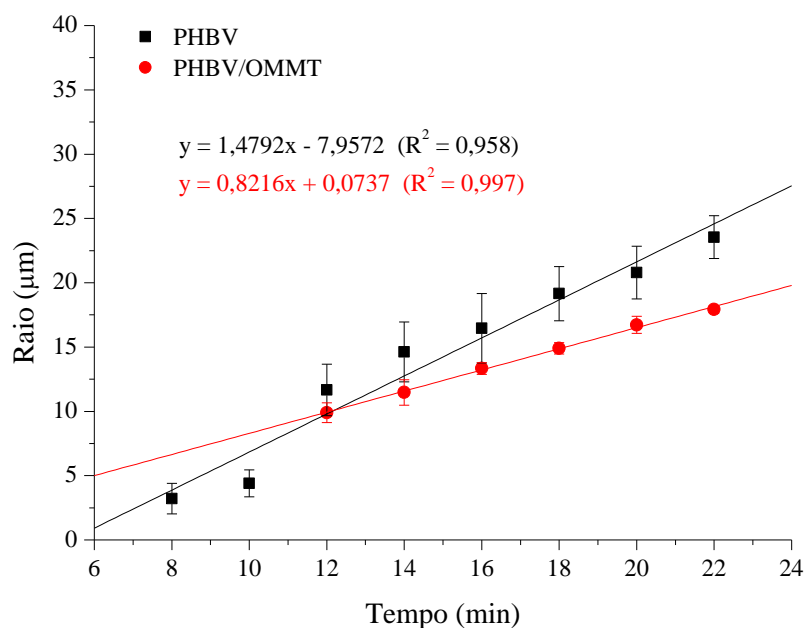


**Figura 26. Cristalização isotérmica do nanocompósitos PHBV/5% HNT analisada por microscopia óptica.**

Para o nanocompósito PHBV/HNT (5%), não foi possível realizar medidas para o cálculo da taxa de crescimento. O grande número de núcleos formados não permitiu a identificação de esferulitos na forma individual para acompanhamento do seu crescimento. As partículas de HNT não modificadas atuaram como centros de nucleação heterogênea<sup>149</sup>, não sendo observado um período de indução de cristalização como ocorreu para os sistemas PHBV e PHBV/OMMT.

A Figura 27 apresenta as curvas de crescimento dos esferulitos em função do tempo durante o processo de cristalização isotérmica para o polímero puro e o nanocompósito PHBV/OMMT (5%).

Para ambos os sistemas, é possível observar um aumento linear no tamanho dos esferulitos antes da colisão entre eles. De acordo com os valores do coeficiente angular das curvas ( $a = 1,48$  e  $a = 0,82$ , para o PHBV e PHBV/OMMT, respectivamente), bem como observado nas micrografias, existe uma redução significativa na taxa de crescimento dos esferulitos no nanocompósito PHBV/OMMT (5%).



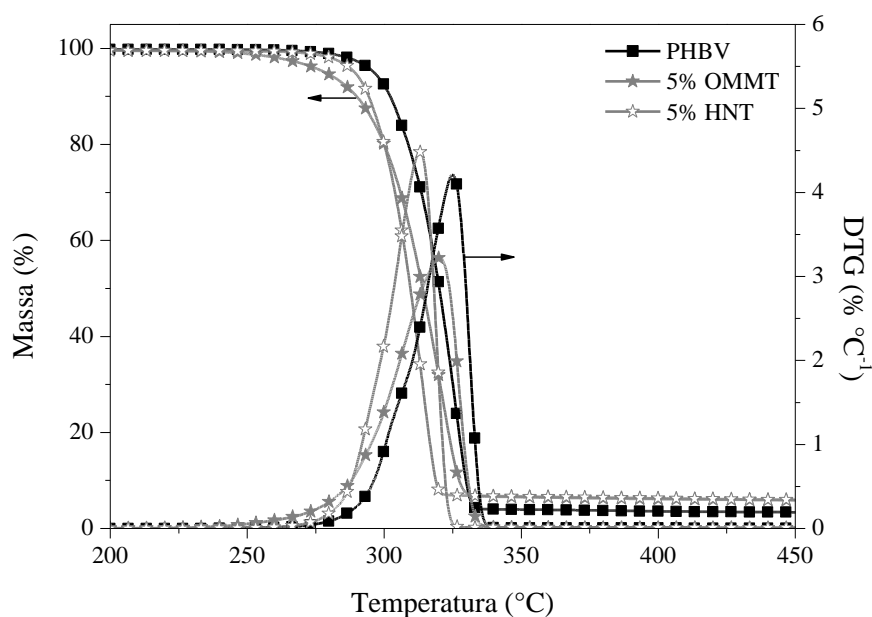
**Figura 27. Avaliação da cinética de cristalização realizada a partir das medidas de raio dos esferulitos. As linhas sólidas correspondem ao ajuste linear.**

#### 5.2.4 Estabilidade térmica

A degradação do PHBV ocorre de acordo com uma reação de cisão aleatória de cadeia (eliminação cis – Figura 3) em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão (reação não radicalar) <sup>5</sup>. Alguns estudos demonstraram que os sais de amônio quaternário usados na modificação da MMT diminuem a estabilidade térmica do PHBV, resultando na degradação do polímero durante o processamento e levando a um baixo desempenho dos nanocompósitos <sup>46,65,66</sup>. Estes fatos requerem uma estreita janela de processamento para o

polímero. Assim, as análises termogravimétricas foram realizadas para determinar a influência do tipo e teor de argila no comportamento térmico dos nanocompósitos de PHBV.

A Figura 28 apresenta uma curva típica de TGA e DTG para os nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT com 5% de nanopartículas. Para ambos os sistemas, as curvas de TGA indicaram que a degradação térmica dos nanocompósitos de PHBV ocorre com apenas uma perda de massa entre 290 °C e 340 °C, o que indicou que a degradação térmica consistiu de uma etapa, de acordo com o mecanismo de reação de cisão de cadeia aleatória.



**Figura 28. Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT com 5% de nanopartículas.**

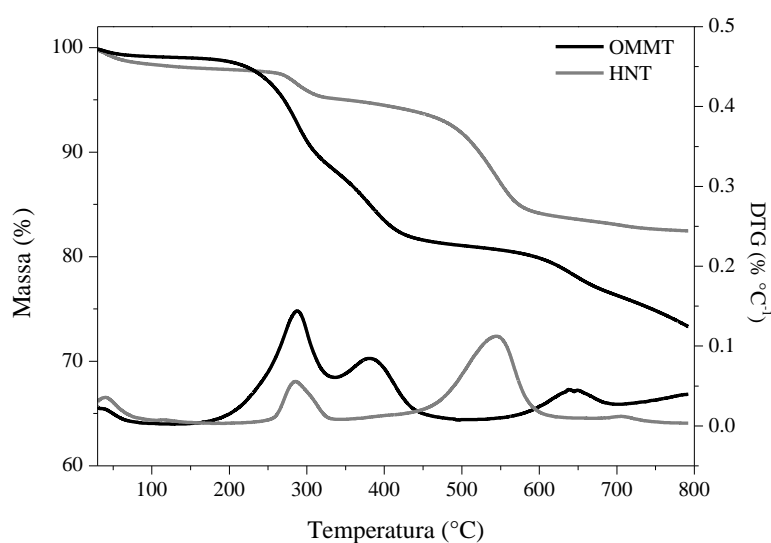
Todos os nanocompósitos apresentaram comportamento similar, e os resultados estão relatados na Tabela 5. As temperaturas características  $T_{5\%}$  e  $T_p$  correspondem, respectivamente, à temperatura de decomposição inicial (5% de degradação) e à temperatura na qual a taxa de degradação é máxima (obtida a partir do máximo do pico da DTG). O teor inorgânico real, medido como o resíduo resultante a 600 °C, também é apresentado.

**Tabela 5. Resultados de TGA dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT.**

Sistema	Teor de argila (%)	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	Resíduo <sup>a</sup> (%)
PHBV	-	296	325	1,1
PHBV/OMMT	1	287	319	2,3
	3	297	332	3,9
	5	279	320	5,6
PHBV/HNT	1	281	310	2,0
	3	300	324	3,5
	5	289	313	5,3

<sup>a</sup> determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

Como um comportamento geral, os nanocompósitos de PHBV apresentaram uma considerável redução (de até 17 °C) nas temperaturas características de decomposição, indicando que a degradação térmica ocorreu em temperaturas mais baixas com a adição das argilas. Conforme observado na Figura 29, os íons alquilamônio presentes na OMMT degradam nesta mesma faixa de temperatura, e isso pode afetar a estabilidade térmica do PHBV<sup>47,78</sup>. Esta tendência também pode ser atribuída à ação catalítica das argilas devido à presença de ácidos de Lewis nas bordas da MMT, criados após a degradação do modificador orgânico<sup>67</sup>.

**Figura 29. Curvas de TGA e DTG das nanopartículas OMMT e HNT.**

Assim, todos os nanocompósitos PHBV/OMMT iniciaram sua decomposição em temperaturas mais baixas, como pode ser observado pelos valores de  $T_{5\%}$ . Por outro lado, a HNT não modificada pode conter alguma água fisicamente adsorvida, que também é liberada nesta faixa de temperatura e pode contribuir para a degradação da matriz polimérica <sup>46</sup>, justificando os valores mais baixos de  $T_{5\%}$  e  $T_p$  para os nanocompósitos com 1% e 5% de HNT.

Analisando-se o teor de argila, algumas diferenças foram observadas. Para 3%, ambos os sistemas mostraram-se mais estáveis termicamente. No caso do nanocompósito PHBV/OMMT, a faixa de temperaturas de decomposição foi alargada, o que sugere que a degradação foi mais lenta. A melhor dispersão desta argila na matriz de PHBV pode criar um efeito de barreira para os produtos da degradação térmica do polímero. Portanto, esta barreira pode contrabalançar os efeitos da degradação da matriz e melhorar a estabilidade térmica desde composto. Resultados similares foram observados por Bordes e colaboradores <sup>48</sup> e Fukushima e colaboradores <sup>153</sup>.

Porém, nos nanocompósitos PHBV/HNT, um aumento na tortuosidade para as moléculas de gás é menos plausível devido à estrutura tubular da HNT. Assim, a limitada difusão dos produtos de degradação térmica pode estar mais relacionada às extensivas interações moleculares entre o polímero e a nanopartícula. Resultados similares foram encontrados por Chen e colaboradores <sup>139</sup>, Chivrac e colaboradores <sup>154</sup> e García e colaboradores <sup>155</sup>, que estudaram os efeitos dos nanotubos de sepiolita em diferentes matrizes poliméricas. García e colaboradores <sup>155</sup> também atribuíram este aumento na estabilidade térmica ao acúmulo de material inorgânico na superfície do polímero durante a sua degradação.

O teor de resíduo em 600 °C foi também determinado e está apresentado na Tabela 5. Descontando o resíduo deixado pelo PHBV puro e o teor de modificador orgânico na OMMT de cerca de 27% <sup>78</sup>, o teor de resíduo inorgânico dos nanocompósitos encontra-se próximo ao valor teórico de argila incorporada no polímero. Considerando que na análise de TGA são colocados fragmentos de uma pequena fração de amostra, a proximidade entre o valor teórico e o valor real de material inorgânico presente nos nanocompósitos evidencia a distribuição homogênea das argilas na matriz polimérica.

### 5.2.5 Propriedades mecânicas

A Tabela 6 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT. O módulo de Young, relacionado à rigidez do PHBV, mostrou um aumento significativo de 103% e 63% com 5% de OMMT e HNT, respectivamente. Este bom nível de reforço pode ter duas explicações: primeiro, a boa dispersão das argilas na matriz de PHBV<sup>47</sup>, como demonstrado pelas micrografias de TEM na Figura 15 e Figura 16; e segundo, as fortes interações entre a matriz polar de PHBV e as nanopartículas. Conforme Pavlidou e Papaspyrides<sup>40</sup>, o aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos poliméricos depende da dispersão das partículas de argila na matriz polimérica e na razão de intercalação/esfoliação, que depende do grau de interação polímero-partícula, bem como da massa molar e das condições de processamento.

**Tabela 6. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT.**

<b>Sistema</b>	<b>Teor de argila (%)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>Resistência ao impacto (J m<sup>-1</sup>)</b>
PHBV	-	3,5 ± 0,3	3,0 ± 0,7	37,5 ± 1,0	20 ± 0
PHBV/OMMT	1	5,1 ± 0,6	2,4 ± 0,3	40,6 ± 0,6	11 ± 5
	3	4,6 ± 0,3	0,7 ± 0,1	30,7 ± 2,5	11 ± 1
	5	7,1 ± 1,9	0,6 ± 0,1	30,4 ± 0,4	10 ± 1
PHBV/HNT	1	4,0 ± 0,2	3,7 ± 0,3	39,3 ± 0,7	19 ± 3
	3	3,6 ± 0,1	3,1 ± 0,6	39,4 ± 1,4	20 ± 1
	5	5,7 ± 0,9	4,1 ± 0,8	38,7 ± 0,4	19 ± 3

Para os nanocompósitos PHBV/OMMT, este aumento no módulo de Young foi contraposto pela perda nas propriedades de alongamento, tensão e resistência ao impacto, independente do teor de OMMT. Sendo o PHBV um polímero semi-cristalino, suas propriedades físicas e mecânicas são governadas pela sua morfologia supermolecular, a qual, por sua vez, é controlada pela sua estrutura cristalina<sup>88,94</sup>. No presente estudo, a morfologia resultante nos nanocompósitos refletiu o comportamento apresentado nos ensaios mecânicos. A formação de esferulitos maiores no nanocompósito PHBV/OMMT levou a um aumento na



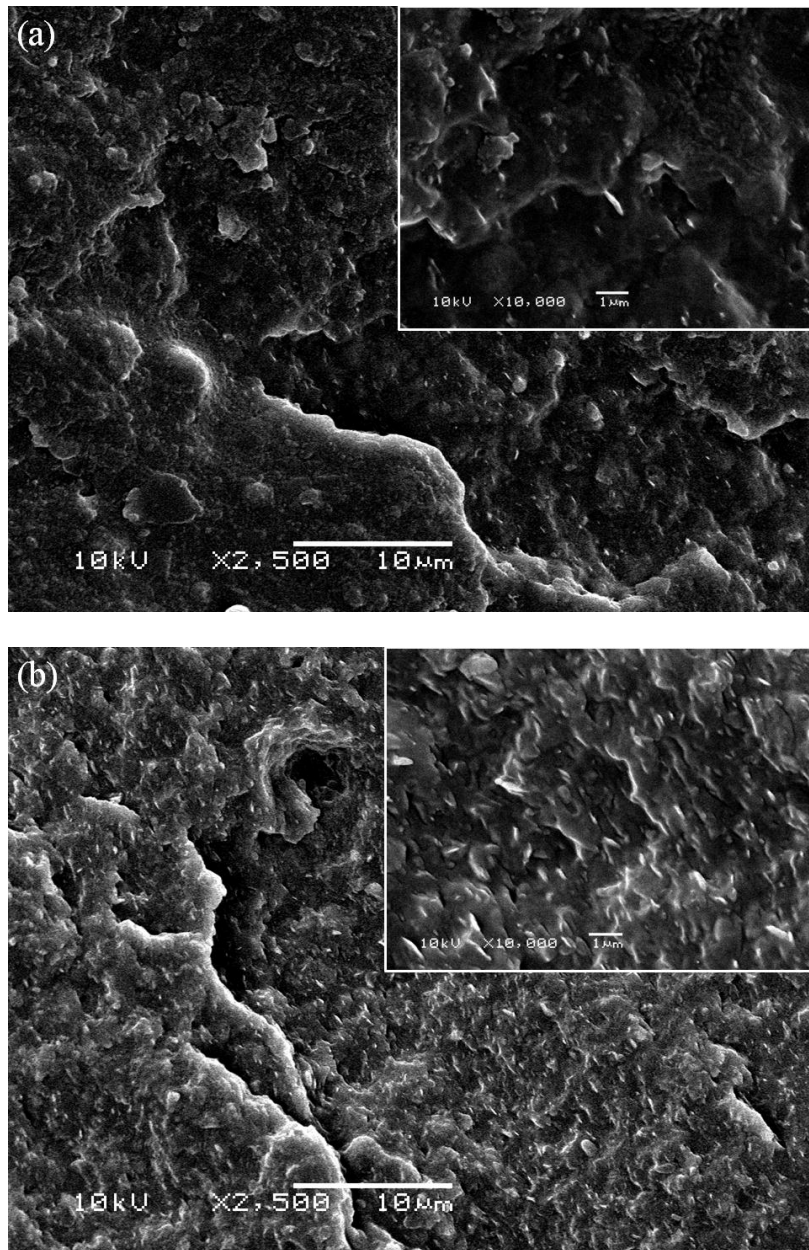
fragilidade do material, enquanto que a formação de numerosos esferulitos, de tamanho pequeno, proporcionou uma maior ductilidade e uma melhoria geral nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos PHBV/HNT.

Além da estrutura cristalina, a degradação do modificador orgânico pode alterar as propriedades físicas e mecânicas da matriz polimérica <sup>78</sup>. Como pode ocorrer alguma degradação do polímero durante o processamento, este efeito provavelmente contrabalançou o aumento de propriedade devido à adição de OMMT. Por outro lado, a adição de HNT induziu a um maior alongamento na ruptura e tensão máxima, enquanto manteve os valores de resistência ao impacto e um elevado módulo, levando a um melhor balanço de propriedades. Resultados similares foram encontrados por Prashantha e colaboradores <sup>88</sup> em nanocompósitos PP/HNT.

O potencial da HNT como uma nova nanopartícula de reforço foi observado por Hedicke-Höchstötter e colaboradores <sup>102</sup> em matriz polimérica de poliamida 6, que encontraram um aumento simultâneo de tensão e tenacidade utilizando HNT não modificada. Os autores atribuíram estes resultados à maior rigidez intrínseca dos nanotubos em relação à MMT e devido à presença de interações com a matriz polimérica. Um aumento significativo nos valores de módulo de Young e resistência à tensão após a adição de caulinita e nanotubos de caulinita foi encontrado por Matusik e colaboradores <sup>156</sup> em nanocompósitos de PLA. O aumento foi mais visível com a adição de caulinita nanotubular e foi atribuído à presença de moléculas orgânicas ligadas à superfície do nanotubo.

As Figuras 30 e 31 apresentam as micrografias de SEM da superfície das amostras fraturadas no ensaio de resistência ao impacto Izod (seção transversal), à temperatura ambiente.

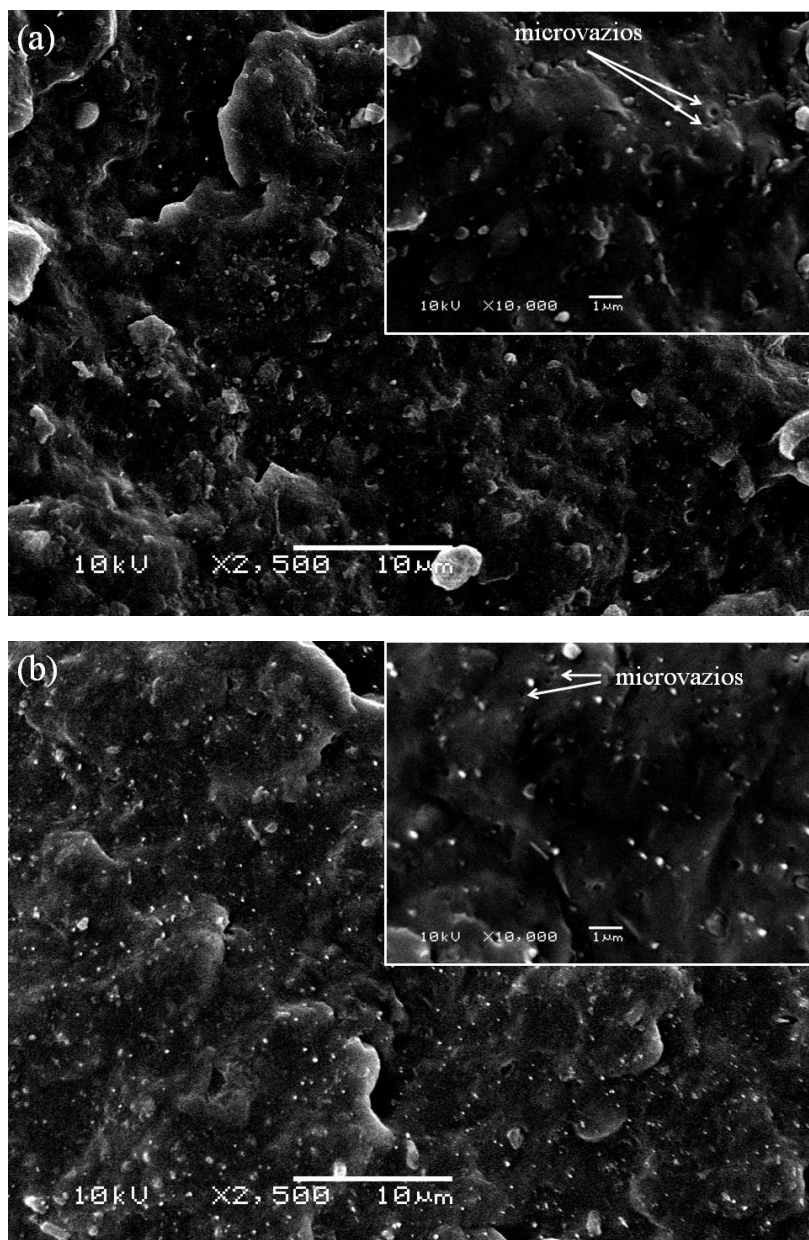
Para os nanocompósitos PHBV/OMMT (Figura 30), pode ser observada uma forte adesão da argila na matriz polimérica. A boa dispersão das nanopartículas de OMMT e a forte interação entre a argila organomodificada e a matriz polimérica claramente contribuem para o efeito de reforço, como refletido pelo aumento no módulo de Young. Porém, esta forte interação não permite o descolamento das partículas e a formação de microvazios, resultando em uma redução nos valores de resistência ao impacto.



**Figura 30. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de OMMT.**

De acordo com Santos e colaboradores<sup>85</sup>, a esfoliação da argila otimiza o número de elementos de reforço disponíveis, assim aumentando a rigidez da matriz enquanto diminui sua tenacidade à fratura. A resistência ao impacto é influenciada pelo tipo de partícula, morfologia, e a variação na adesão superficial entre a argila e a matriz. Uma melhor eficiência na tenacidade pode ser obtida por mecanismos tais como deformação da matriz (cavitação, fissuramento, deformação plástica), formação de microvazios, e descolamento de partículas

69,70



**Figura 31.** Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) 1% e (b) 5% de HNT.

A formação de microvazios pode ser vista nos nanocompósitos PHBV/HNT (Figura 31). Embora uma boa distribuição das nanopartículas tenha sido atingida apenas para teores mais elevados de argila, o descolamento das partículas e a formação de microvazios para todas as composições contribuiu para o aumento na energia de absorção, assim mantendo os valores de resistência ao impacto, mesmo com um aumento significativo no módulo de Young.

## 5.3 VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

Neste item, serão avaliadas as características de processamento dos nanocompósitos preparados utilizando-se duas configurações de rosca (baixo e alto cisalhamento), para 3% e 5% em massa de nanopartículas. Para 3% em massa de nanopartículas, também será abordado o efeito do cisalhamento na morfologia, propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. A escolha do teor deve-se ao fato deste ter apresentado melhor estabilidade térmica e potencialidade para melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PHBV, conforme observado no item 5.2.

### 5.3.1 Características do processamento

A Tabela 7 apresenta os valores de fluxo de material durante o processamento, torque e pressão do material fundido na matriz, para uma taxa de alimentação constante utilizando-se uma rotação de 250 rpm no dosador e 80 rpm na extrusora. Além disso, são apresentados resultados de energia mecânica específica (SME) e viscosidade ( $\eta$ ), estimados a partir dos dados obtidos diretamente na extrusora, além da massa molar para o polímero puro (não processado), e do PHBV processado em condições de baixo (LS) e alto (HS) cisalhamento, determinados a partir de medidas de viscosidade intrínseca.

O tempo de residência do polímero fundido em extrusora de dupla rosca é uma função complexa que envolve a velocidade de rotação, taxa de alimentação, temperatura e configuração da rosca<sup>137</sup>. A escolha dos elementos da rosca, tais como blocos de malaxagem ou elementos de mistura, possui influência significativa no tempo de residência do polímero durante o processamento<sup>157</sup>. Os blocos de malaxagem, além de aumentarem o fluxo extensional, também aumentam o tempo de residência, uma vez que criam uma barreira adicional para o fluxo do polímero no interior da extrusora<sup>42</sup>. Os resultados de fluxo apresentados na Tabela 7 podem dar uma indicação do tempo de residência do material no interior da extrusora, uma vez que a taxa de alimentação foi mantida constante. Neste caso, o maior número de elementos de mistura na configuração HS e a presença de elementos de passo esquerdo, os quais atuam na retenção do material e no maior enchimento do canhão da extrusora, resultou em tempos de residência mais longos para todos os sistemas.

**Tabela 7. Características do processamento em função das condições utilizadas.**

Sistema	Condição	Teor argila (%)	Fluxo (g h <sup>-1</sup> )	Torque (Nm)	SME <sup>a</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	P <sup>b</sup> (bar)	η <sup>c</sup> (Pa s)	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )
PHBV	*	-	-	-	-	-	-	340968 ± 7246
	LS	-	397,5	25	301,9	20	185,2	242409 ± 1469
	HS	-	308,0	41	639,0	11	131,5	194436 ± 7288
PHBV/	LS	3	352,0	22	300,0	8	83,7	-
OMMT	HS	3	304,5	43	677,8	4	48,4	-
	LS	5	336,0	23	328,6	5	54,8	-
	HS	5	295,5	43	698,5	3	37,4	-
PHBV/	LS	3	292,5	20	328,2	20	251,7	-
HNT	HS	3	312,0	50	769,2	18	212,4	-
	LS	5	286,0	21	325,4	22	283,2	-
	HS	5	306,0	50	784,3	19	228,6	-

<sup>a</sup> Energia mecânica específica

<sup>b</sup> Pressão na matriz

<sup>c</sup> Viscosidade

\* não processado

A relação entre o fluxo de material no interior da extrusora, a velocidade de rotação e o torque possui grande influência no grau de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica<sup>158,159</sup>. A relação entre estas variáveis pode ser expressa em termos da energia mecânica específica (SME)<sup>137</sup>. Normalmente, a SME aumenta com o aumento na viscosidade, aumento na velocidade de rotação e diminuição da taxa de alimentação. Neste trabalho, para as mesmas condições de cisalhamento e mesma taxa de alimentação, foi observado um aumento da SME com a adição de nanopartículas e com o aumento no seu teor. É possível que este aumento de energia seja devido ao aumento na viscosidade do material, conforme discutido anteriormente. Comparando-se os dados de SME para os dois perfis estudados, tem-se um aumento significativo da configuração de rosca LS para HS. Este aumento foi ainda mais pronunciado nos nanocompósitos, como consequência do aumento no torque e no tempo de residência do material.

A pressão que o material exerce na matriz no momento de sua saída da extrusora pode dar um indicativo da viscosidade do polímero ao fim do processamento, considerando-se

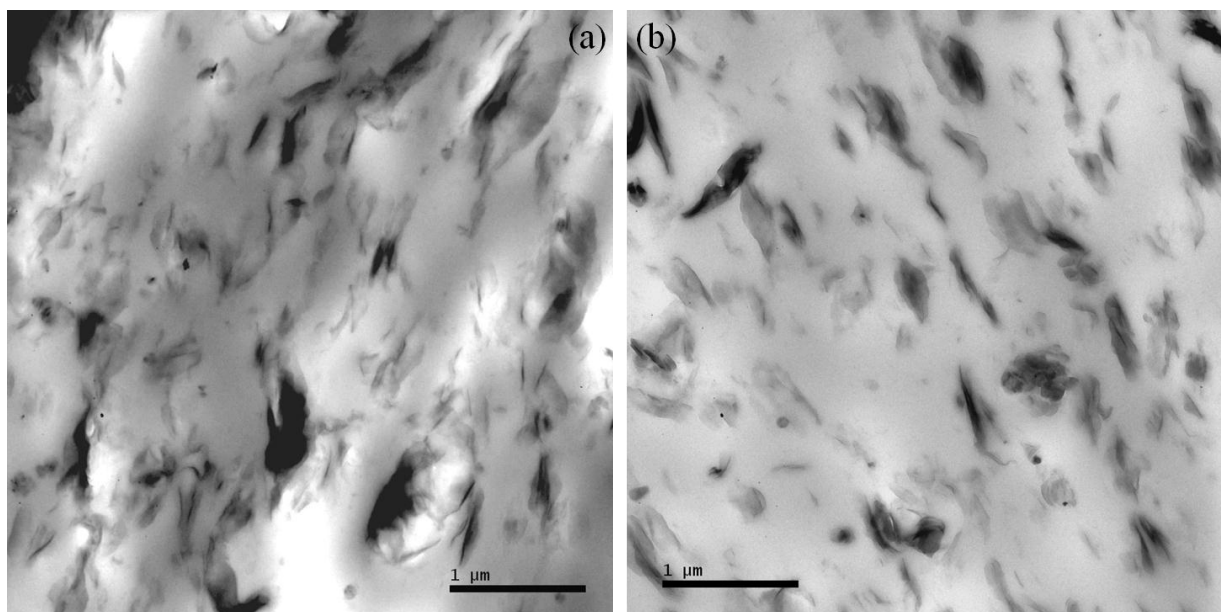
um fluxo capilar no interior da matriz <sup>138</sup>. Em todos os casos, há uma diminuição na viscosidade com o aumento do cisalhamento. Para o polímero puro, as medidas de massa molar evidenciam a ocorrência da degradação do polímero durante o processamento no estado fundido. Foi verificada uma redução de 29% quando este foi processado em condições de baixo cisalhamento. Em condições de alto cisalhamento, essa redução foi ainda maior (43%), o que corrobora a redução na viscosidade do material na matriz. Reduções significativas na massa molar durante o processamento no estado fundido foram observadas por outros autores para matrizes de PHB ou PHBV processadas em extrusoras de dupla rosca <sup>46,160</sup>.

Comparando-se os valores de viscosidade para o mesmo perfil de rosca, observa-se uma redução significativa para os nanocompósitos PHBV/OMMT comparados ao polímero puro. Neste caso, é provável que esteja ocorrendo a degradação térmica do modificador da argila e os subprodutos da sua degradação estejam catalisando a degradação do PHBV <sup>65,66</sup>. Isso pode ser comprovado pela diminuição da viscosidade com o aumento no teor de OMMT. Por outro lado, os nanocompósitos PHBV/HNT apresentaram valores mais elevados de viscosidade da mistura e uma maior estabilidade nos valores de pressão, inclusive quando utilizada a rosca HS.

Cabedo e colaboradores <sup>46</sup> observaram uma redução de 80,1% na massa molar do PHBV quando processado em uma extrusora de dupla rosca na presença de 5% de MMT modificada – Cloisite 20A. Por outro lado, quando processado com 5% de caulinita, não foi observada variação na massa molar do PHBV. A degradação do PHBV na presença da argila MMT-Cloisite 20A foi atribuída à presença do modificador da argila. No caso dos nanocompósitos com caulinita, a massa molar não foi alterada pelo fato desta argila não apresentar perdas de água até 450 °C. Devido à semelhança química entre a HNT e a caulinita, o mesmo pode ser justificado no presente trabalho.

### **5.3.2 Morfologia**

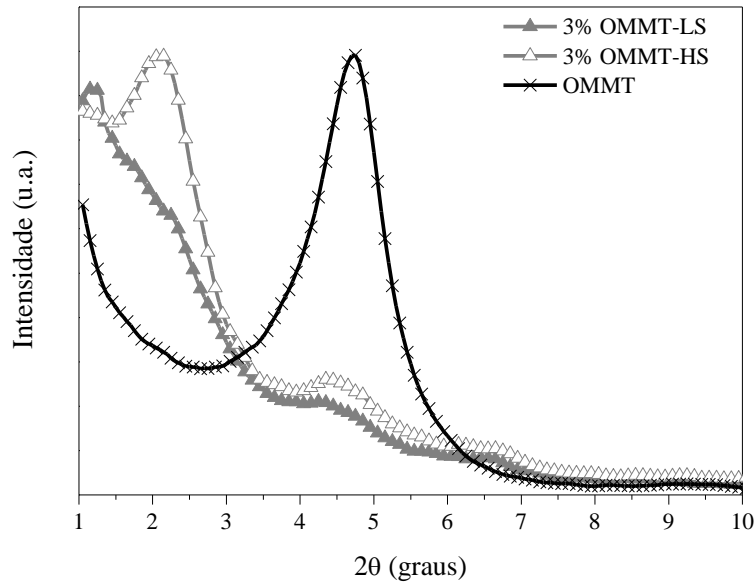
A Figura 32 apresenta as micrografias de TEM dos nanocompósitos PHBV/OMMT com 3% de nanopartículas, obtidos em condições de baixo e alto cisalhamento.



**Figura 32. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com 3% OMMT processados em condições de (a) baixo – LS e (b) alto cisalhamento – HS.**

Os nanocompósitos PHBV/OMMT apresentam morfologias semelhantes, com a presença de lamelas individuais misturadas a pequenos e grandes aglomerados. Um dos métodos utilizados para descrever o grau de dispersão foi a contagem das nanopartículas por área nas micrografias de TEM (ampliação de 30000 vezes). Um maior número de nanopartículas por área indica um nanocompósito melhor disperso<sup>42</sup>. Para os nanocompósitos PHBV/OMMT, os valores foram bastante próximos: 293 partículas para baixo e 305 para alto cisalhamento. Neste caso, análises de WAXD e SAXS foram realizadas de modo a permitir uma diferenciação entre as morfologias obtidas em cada sistema.

A Figura 33 apresenta o difratograma dos nanocompósitos e da OMMT na faixa de baixos ângulos  $2\theta = 1-10^\circ$ . A redução na intensidade e o alargamento do pico  $d_{001}$  para o nanocompósito preparado em baixo cisalhamento indica a formação de uma estrutura desordenada, com a presença predominante de partículas esfoliadas. No caso do nanocompósito processado em alto cisalhamento, um deslocamento do pico de difração para menores ângulos indica a intercalação das camadas de OMMT pelas cadeias de polímero e, conseqüentemente, um aumento no espaçamento basal para 4,20 nm, comparado a 1,88 nm da argila OMMT.



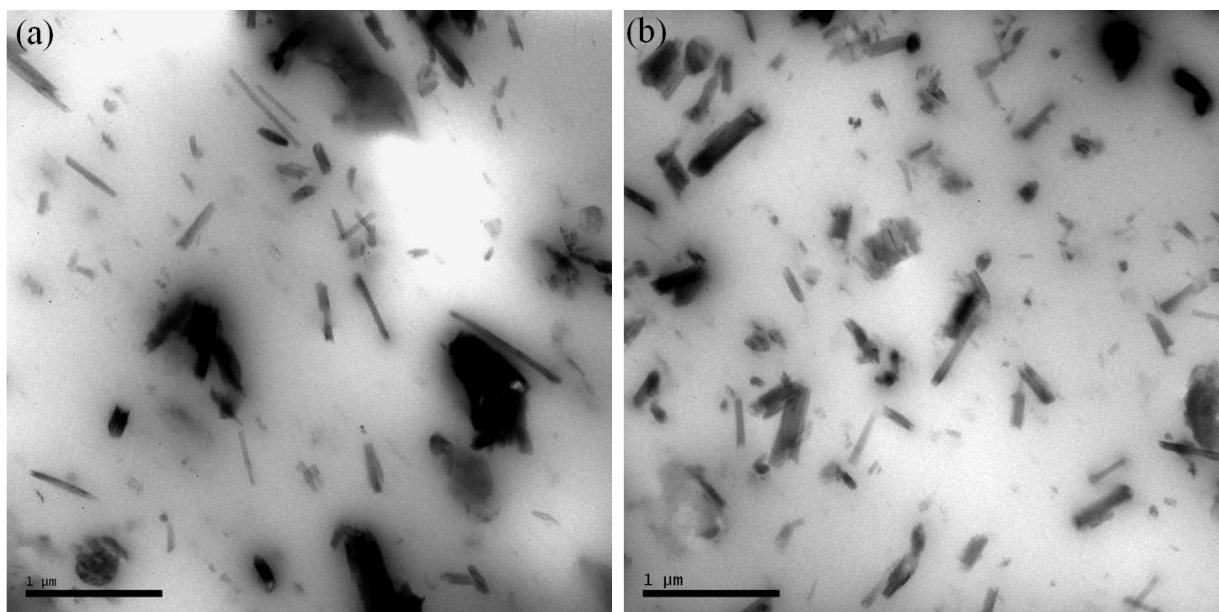
**Figura 33. Padrão de WAXD dos nanocompósitos PHBV/OMMT processados em diferentes condições de cisalhamento, na faixa de baixos ângulos  $2\theta = 1-10^\circ$ .**

Os valores do fator de ruptura obtidos a partir das curvas da função correlação unidimensional da análise de SAXS ( $\beta = 0,91$  e  $0,93$ , para baixo e alto cisalhamento, respectivamente), são um indicativo de que o processamento dos nanocompósitos PHBV/OMMT em alto cisalhamento levou a uma maior separação entre as lamelas de argila e uma redução na quantidade e tamanho de tactóides.

O conjunto de resultados sugere que grande parte das estruturas aglomeradas presentes teve sua organização em camadas alterada pela maior taxa de cisalhamento aplicada ao material. Por outro lado, os nanocompósitos preparados em condições de baixo cisalhamento apresentaram uma morfologia predominantemente esfoliada, coexistindo com aglomerados de argila que não sofreram alteração em sua estrutura.

A Figura 34 apresenta as micrografias de TEM dos nanocompósitos PHBV/HNT com 3% de nanopartículas, obtidos em condições de baixo e alto cisalhamento.

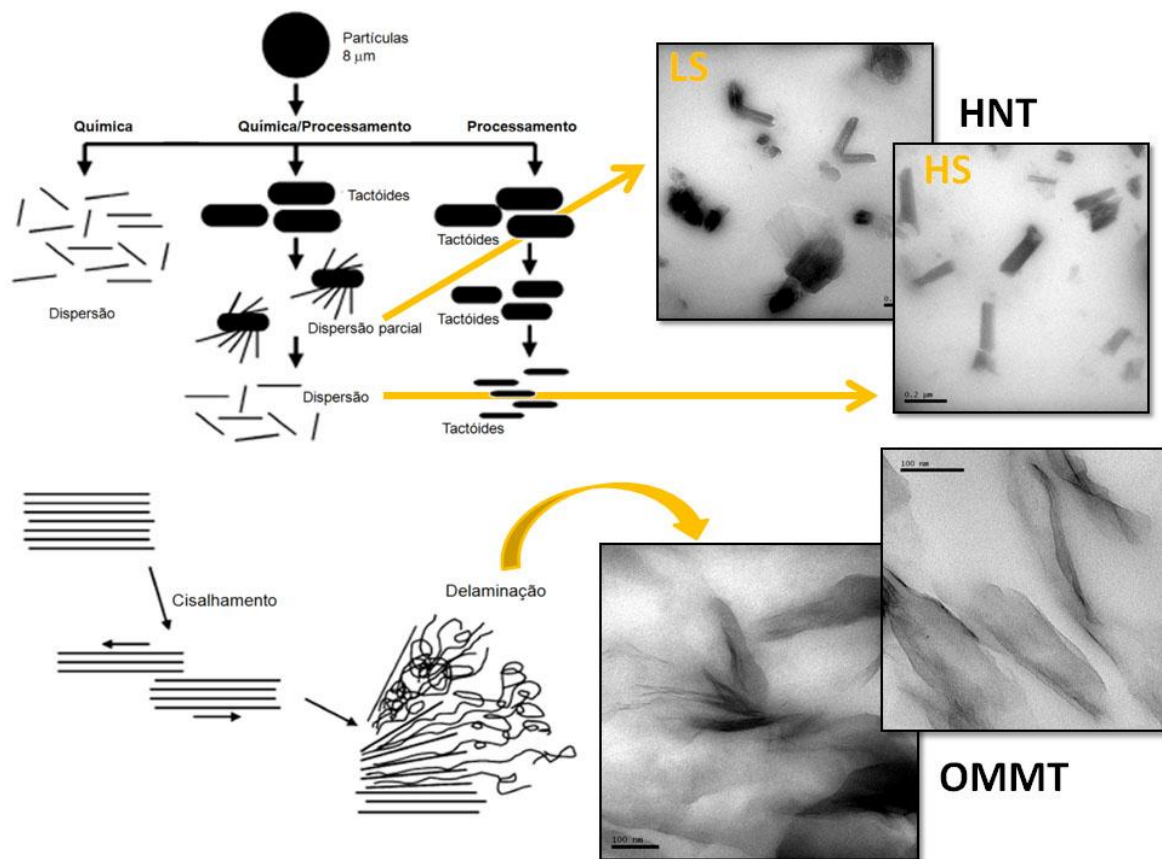




**Figura 34. Micrografias de TEM para os nanocompósitos de PHBV com 3% HNT processados em condições de (a) baixo – LS e (b) alto cisalhamento – HS.**

Para os nanocompósitos PHBV/HNT, é visível a diferença entre as morfologias. O nanocompósito processado em condições de baixo cisalhamento exibiu aglomerados maiores e mais numerosos, com um menor número de partículas dispersas individualmente na matriz. Os valores da contagem de nanopartículas indicaram que o aumento da intensidade de cisalhamento melhorou a dispersão da HNT na matriz de PHBV, evidenciado pelo maior número de nanopartículas por área (137 e 164), para baixo e alto cisalhamento, respectivamente.

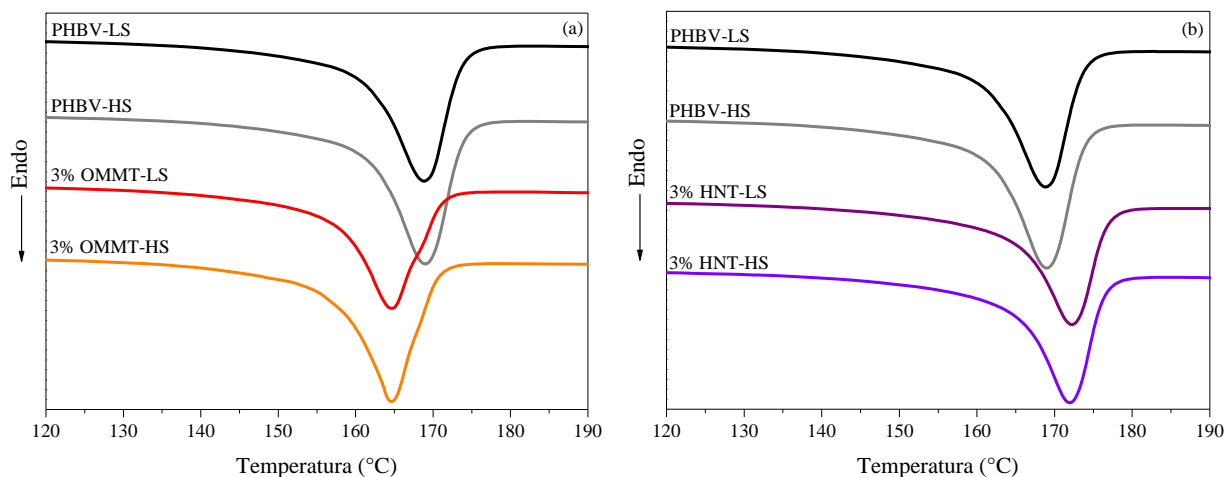
Os resultados apresentados reproduzem o modelo proposto por Dennis e colaboradores (Figura 35)<sup>42</sup>. Para sistemas que exibem boa compatibilidade entre o polímero e a nanopartícula (ou modificador orgânico utilizado), como é o caso dos nanocompósitos PHBV/OMMT, a obtenção de estruturas esfoliadas é pouco dependente das condições de processamento utilizadas. Nos sistemas com compatibilidade parcial (nanocompósitos PHBV/HNT), a otimização das condições de processamento é determinante na melhoria da qualidade da dispersão. Maiores taxas de cisalhamento permitem a diminuição do tamanho dos aglomerados, enquanto que maiores tempos de residência permitem a difusão das cadeias de polímero entre as nanopartículas<sup>41,42</sup>.



**Figura 35. Mecanismo de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica de acordo com a compatibilidade química entre as duas fases. Adaptado de Dennis e colaboradores 42.**

### 5.3.3 Características de cristalização

A Figura 36 apresenta os resultados de DSC para os nanocompósitos de PHBV com OMMT e HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento. As curvas de DSC, bem como os respectivos valores mostrados na Tabela 8, indicam que não houve variação nas características de cristalização do polímero e dos nanocompósitos com o aumento na intensidade de cisalhamento.



**Figura 36. Curvas de DSC para os nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento.**

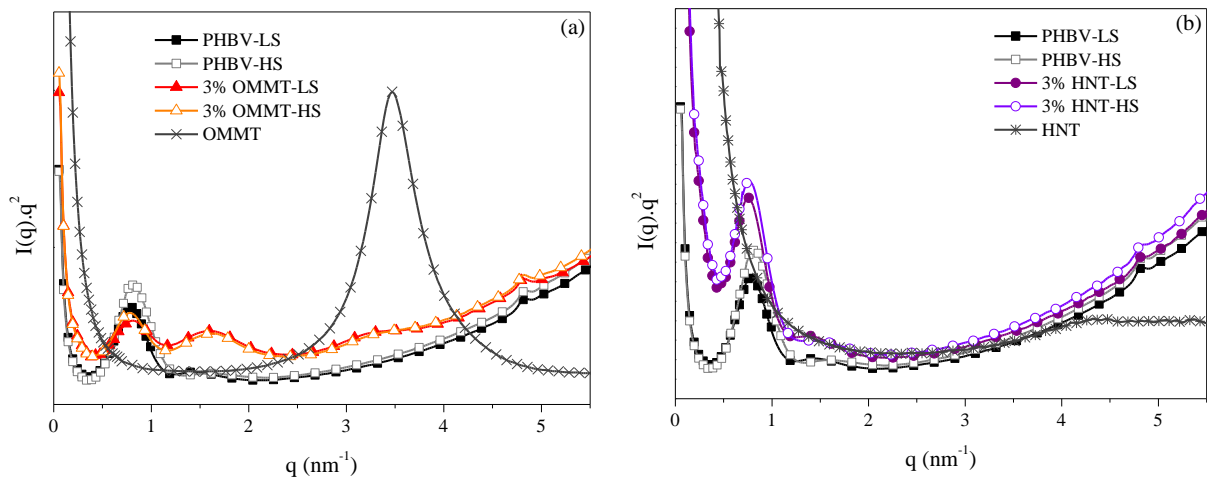
Conforme discutido anteriormente, a adição de OMMT levou a formação de cristais menos perfeitos que fundem em temperaturas mais baixas, enquanto que a adição de HNT promoveu a formação de uma estrutura mais uniforme e orientada, resultando em um aumento na  $T_m$ . Em ambos os casos, o aumento na intensidade de cisalhamento resultou no aumento da cristalinidade do PHBV.

**Tabela 8. Resultados de DSC dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento.**

Sistema	Condição	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)
PHBV	LS	122	169	61
	HS	122	169	66
3% OMMT	LS	120	165	62
	HS	122	165	67
3% HNT	LS	124	172	65
	HS	123	172	66

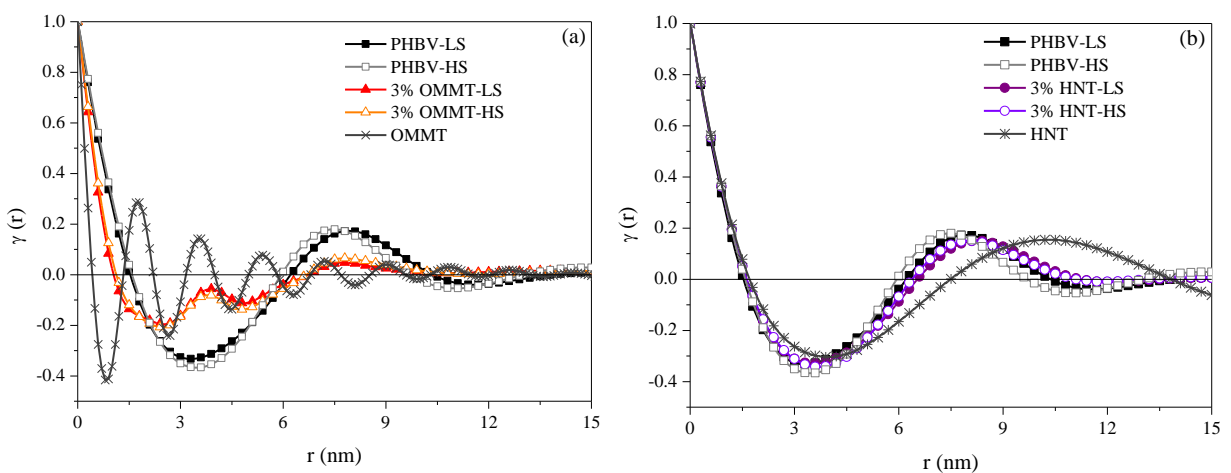
A Figura 37 apresenta os padrões de espalhamento de SAXS para os nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT, processados em condições de baixo e alto cisalhamento. Os resultados de SAXS indicam comportamento semelhante, em que as condições de

processamento não influenciaram a formação da estrutura cristalina do polímero de maneira significativa.



**Figura 37. Perfil de espalhamento de SAXS dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento.**

De modo a confirmar este comportamento, bem como avaliar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, foi realizado o cálculo da função correlação unidimensional para os nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT, obtidos em diferentes condições de cisalhamento (Figura 38).



**Figura 38. Função correlação unidimensional dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento.**

Os valores de período longo lamelar ( $L$ ), espessura cristalina ( $L_c$ ), espessura amorfa ( $L_a$ ), polidispersão dos valores de  $L$  ( $\gamma_{min}/\gamma_{max}$ ), cristalinidade linear ( $\Phi_L$ ) e fator de ruptura ( $\beta$ ) estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9. Parâmetros morfológicos estimados pela lei de Bragg e função correlação.**

Sistema	Condição	Lei de Bragg		Função correlação					$\Phi_L$	$\beta$
		$L_{pol}$ (nm)	$L_{arg}$ (nm)	$L_{min}$ (nm)	$L_{max}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	$\gamma_{min}/\gamma_{max}$		
PHBV	LS	8,08	-	6,6	7,9	6,1	1,8	1,92	0,75	-
	HS	7,72	-	7,0	7,5	5,7	1,8	2,05	0,73	-
3% OMMT	LS	7,81	1,95	5,0	7,8	6,8	1,0	4,08	0,84	0,91
	HS	8,02	1,89	5,0	7,8	6,7	1,1	3,20	0,83	0,93
3% HNT	LS	8,25	-	7,2	8,3	6,6	1,7	2,18	0,75	-
	HS	8,27	-	7,4	8,0	6,3	1,7	2,29	0,74	-

$L_{pol}$  ou  $L_{arg}$  – período longo do polímero ou argila, determinado pela lei de Bragg

$L_{min}$  ou  $L_{max}$  – período longo do polímero, determinado pelo mínimo ou máximo da função correlação

$L_c$  ou  $L_a$  – espessura cristalina ou amorfa do polímero, determinada a partir da função correlação

$\gamma_{min}/\gamma_{max}$  – polidispersão dos valores de período longo do polímero

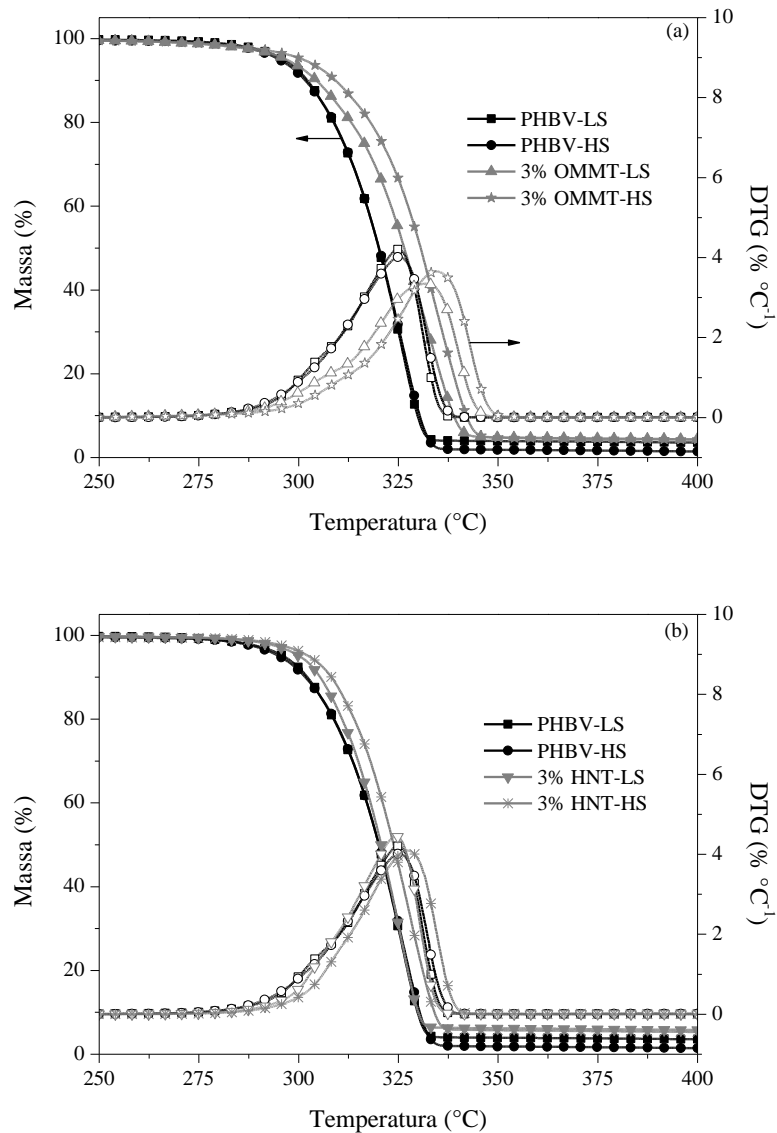
$\Phi_L$  – cristalinidade linear

$\beta$  - fator de ruptura

De uma maneira geral, as condições de cisalhamento não influenciaram a formação da estrutura lamelar do polímero de forma significativa. Os valores de  $L$ ,  $L_c$  e  $L_a$  foram próximos em ambos os sistemas (baixo e alto cisalhamento). Os valores da polidispersão do tamanho de  $L$  ( $\gamma_{min}/\gamma_{max}$ ) foram inferiores nos nanocompósitos PHBV/OMMT preparados em condições de alto cisalhamento. Este resultado pode estar relacionado à morfologia do nanocompósito, com as lamelas homogeneamente dispersas na matriz polimérica, conforme discutido anteriormente.

### 5.3.4 Estabilidade térmica

A Figura 39 e a Tabela 10 apresentam os resultados de TGA para os nanocompósitos de PHBV com OMMT e HNT processados em diferentes condições de cisalhamento.



**Figura 39. Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos (a) PHBV/OMMT e (b) PHBV/HNT, processados em diferentes condições de cisalhamento.**

Observa-se que todos os nanocompósitos apresentaram um aumento na temperatura inicial de degradação ( $T_{5\%}$ ) com o aumento na intensidade de cisalhamento. Nos nanocompósitos PHBV/OMMT, também houve um aumento mais significativo na temperatura  $T_p$  (10 °C em relação ao polímero puro processado nas mesmas condições), o que pode estar relacionado à melhor dispersão da OMMT na matriz de PHBV. Para os nanocompósitos PHBV/HNT, o comportamento foi semelhante ao do polímero puro. Em ambos os sistemas, o teor de resíduo em 600 °C ficou próximo ao valor teórico de argila incorporado (3%), indicando boa homogeneidade dos sistemas.

**Tabela 10. Resultados de TGA dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento.**

Sistema	Condição	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	Resíduo <sup>a</sup> (%)
PHBV	LS	296	325	1,1
	HS	295	325	0,7
3% OMMT	LS	297	332	3,9
	HS	301	335	3,5
3% HNT	LS	300	324	3,5
	HS	303	327	4,4

<sup>a</sup> determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

### 5.3.5 Permeabilidade ao oxigênio

A propriedade de barreira a gases possui importância em diversas aplicações industriais, como na fabricação de membranas para separação de gases, revestimentos, dispositivos para liberação controlada de fármacos, embalagens de alimentos e bebidas, entre outras<sup>160,161</sup>.

A permeação de gases em polímeros pode ser descrita através do mecanismo de solução-difusão que ocorre quando uma diferença de pressão é estabelecida. Este processo envolve o coeficiente de solubilidade do material (fator termodinâmico) e o coeficiente de difusão, relacionado à velocidade de difusão do gás através do polímero (fator cinético)<sup>161</sup>. Desta forma, a permeabilidade de determinado polímero vai depender de diversos fatores, como tipo de gás, características da matriz polimérica (grau de cristalinidade, morfologia cristalina, massa molar) e interação entre estes. A solubilidade aos gases diminui com o aumento na fração cristalina do polímero<sup>160</sup>.

O potencial para melhoria das propriedades de barreira de nanocompósitos está relacionado ao grau de dispersão, razão de aspecto e orientação das nanopartículas<sup>14,126,160,162</sup>. A presença de nanopartículas inorgânicas impermeáveis reduz o volume livre disponível para passagem das moléculas de gás, fazendo com que o caminho médio a ser percorrido para atravessar a matriz polimérica seja aumentado (maior tortuosidade), levando a processos de difusão mais lentos e, portanto, reduzindo a permeabilidade<sup>126</sup>. Além disso, a interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas pode afetar a cristalinidade, orientação molecular e

empacotamento das moléculas próximas à superfície das nanopartículas, e estas alterações também influenciam as propriedades de barreira do material <sup>162,163</sup>.

Os resultados de permeabilidade ao oxigênio para os nanocompósitos de PHBV com OMMT e HNT processados na condição de alto cisalhamento estão apresentados na Tabela 11.

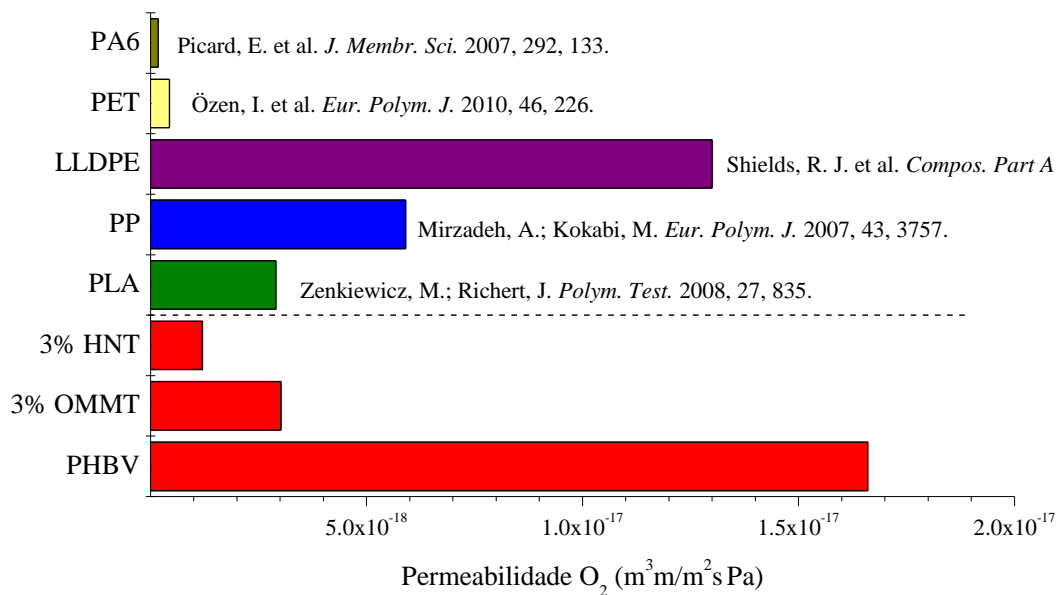
**Tabela 11. Permeabilidade ao oxigênio dos nanocompósitos de PHBV processados em condições de alto cisalhamento.**

Amostra	Espessura (mm)	P'O <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> m m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> )
PHBV-HS	0,086	1,66×10 <sup>-17</sup>
3% OMMT-HS	0,101	3,02×10 <sup>-18</sup> (-82%)
3% HNT-HS	0,086	1,20×10 <sup>-18</sup> (-93%)

Ambos os nanocompósitos apresentaram uma redução significativa na permeabilidade ao oxigênio, comparados ao polímero puro. Considerando-se que os valores de cristalinidade encontram-se próximos para o polímero puro e os nanocompósitos (Tabela 8), esta melhoria na propriedade de barreira pode ser atribuída ao aumento da tortuosidade do sistema devido à adição das nanopartículas, dificultando a difusão do gás pela matriz polimérica. Esse efeito de barreira é proveniente da elevada razão de aspecto das nanopartículas como consequência da boa dispersão obtida na condição de processamento utilizada, conforme observado nas Figuras 32 e 34.

Os resultados obtidos para os nanocompósitos de PHBV foram comparados com os valores de permeabilidade encontrados na literatura para outras matrizes poliméricas (Figura 40). Observa-se que a formação dos nanocompósitos proporcionou a obtenção de valores de permeabilidade ao oxigênio inferiores aos observados para matrizes poliméricas comumente utilizadas no setor de embalagens como, por exemplo, PP, polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e PLA, o que indica o potencial destes nanocompósitos para esta aplicação.





**Figura 40. Comparativo dos valores de permeabilidade ao oxigênio obtidos para o PHBV (puro e nanocompósitos) com outras matrizes poliméricas<sup>164-168</sup>.**

### 5.3.6 Propriedades mecânicas

A Tabela 12 apresenta as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento.

**Tabela 12. Resultados mecânicos dos nanocompósitos de PHBV processados em diferentes condições de cisalhamento.**

Sistema	Condição	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)	Resistência ao impacto ( $J m^{-1}$ )
PHBV	LS	$3,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,7$	$37,5 \pm 1,0$	$20 \pm 0$
	HS	$4,6 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$37,8 \pm 0,4$	$20 \pm 1$
3% OMMT	LS	$4,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$	$30,7 \pm 2,5$	$11 \pm 1$
	HS	$5,1 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,2$	$33,2 \pm 2,5$	$11 \pm 1$
3% HNT	LS	$3,6 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,6$	$39,4 \pm 1,4$	$20 \pm 1$
	HS	$5,1 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,4$	$38,6 \pm 0,5$	$21 \pm 1$

Comparando-se as propriedades mecânicas do PHBV puro para as duas condições de processamento, observa-se que o aumento no cisalhamento levou a um aumento significativo no módulo do material, bem como uma redução de quase 50% no seu alongamento. Esta perda de propriedade pode estar relacionada à diminuição na massa molar de 43% observada quando o material foi processado em condições de alto cisalhamento.

Nos nanocompósitos processados em condições de alto cisalhamento, o módulo de Young aumentou em 11%, independente do tipo de nanopartícula. Para o nanocompósito PHBV/OMMT, este aumento não foi tão significativo quanto o que ocorreu em condições de baixo cisalhamento. Para as demais propriedades, não houve variação significativa. É provável que o menor aumento das propriedades observado quando os nanocompósitos foram processados em alto cisalhamento esteja relacionado a uma redução ainda maior na massa molar do PHBV durante o processamento na presença de OMMT, conforme discutido anteriormente.

No nanocompósito PHBV/HNT, além deste aumento no módulo, o qual não foi observado anteriormente para baixo cisalhamento, a propriedade de resistência ao impacto foi mantida, enquanto ocorreu um aumento no alongamento na ruptura, indicando que a melhor dispersão da HNT na matriz polimérica promoveu uma melhoria no desempenho mecânico do material.

#### **5.4 NANOCOMPÓSITOS COM NANOPARTÍCULAS MODIFICADAS COM SILANOS**

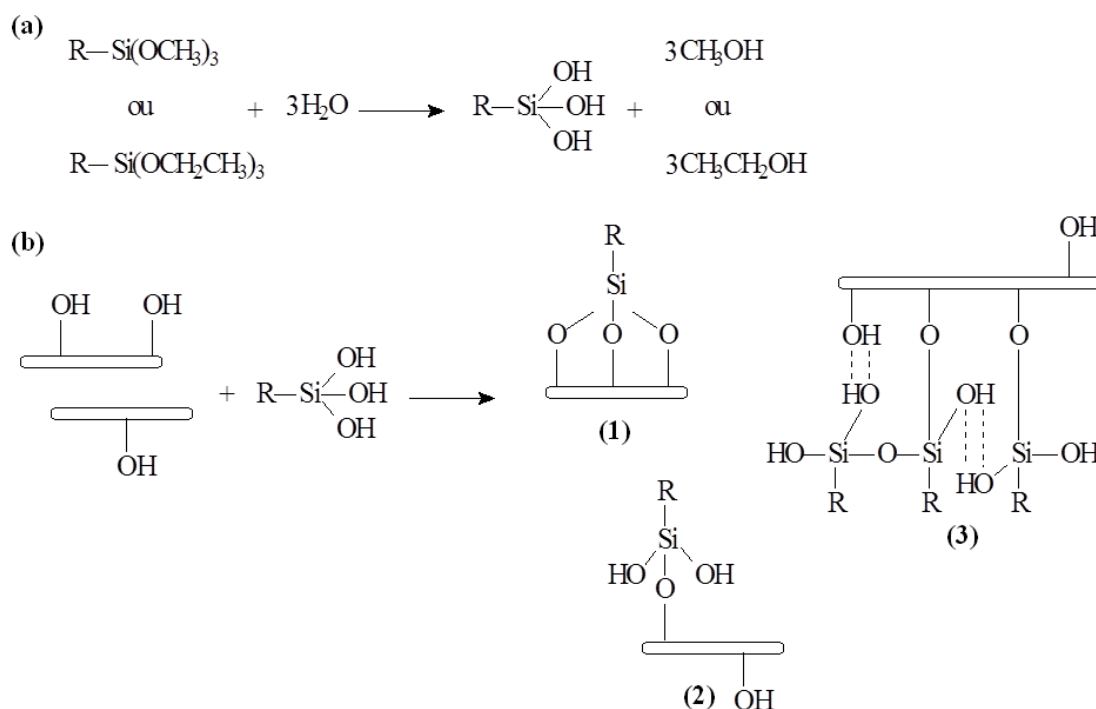
Neste item serão apresentados os resultados referentes à modificação das nanopartículas de HNT com organosilanos com diferentes grupos funcionais, uma vez que esta nanopartícula apresentou maior potencial para melhoria das propriedades do PHBV quando comparada à OMMT. Todos os nanocompósitos foram processados utilizando-se 3% em massa de nanopartículas, no perfil de rosca de alto cisalhamento, uma vez que as propriedades finais dos nanocompósitos foram superiores nesta configuração. Os resultados para estes sistemas foram avaliados pela dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e pela relação com as propriedades térmicas e mecânicas obtidas.

### 5.4.1 Modificação das nanopartículas de HNT

A HNT possui duas diferentes superfícies: a superfície externa, predominantemente coberta por grupos siloxano (Si-O-Si) e alguns grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH), os quais são expostos nas bordas dos tubos, e grupos aluminol localizados na superfície interna<sup>76,90,91</sup>. Assim, o espaço do lúmen dentro dos tubos de HNT, bem como suas bordas, podem ser sítios específicos para interagir com os agentes modificadores. Além disso, a presença de defeitos na superfície da HNT tais como quebras ou defeitos cristalográficos, indica mais grupos hidroxila na superfície disponíveis para modificação<sup>76</sup>.

Organosilanos podem ser descritos como (R-Si-(OR')<sub>3</sub>), onde R é um grupo funcional orgânico ligado ao átomo de silício, que pode ser variado de acordo com a matriz orgânica a ser utilizada, e R' é um grupo facilmente hidrolisável para formar um trisilanol e reagir com os grupos hidroxila da nanopartícula através de ligações covalentes<sup>98</sup>. A cadeia orgânica do silano (R) pode aderir à matriz polimérica através de forças atrativas. Como resultado, estes silanos atuam como agentes de acoplamento/compatibilizante, formando uma ponte na interface da nanopartícula/matriz polimérica. No presente trabalho, a HNT foi modificada utilizando dois organosilanos com diferentes grupos amina – 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) e 3-metilaminopropiltrimetoxisilano (MAPTMS) – os quais são capazes de formar ligações de hidrogênio com o grupo carbonila da matriz de PHBV. Além disso, a HNT foi modificada com 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GOPTMS), de caráter polar devido à presença do grupo funcional éter em sua estrutura e com octiltriétoxisilano (TEOS), com grupo funcional formado por uma cadeia de oito carbonos, de caráter apolar, os quais podem interagir com a matriz polimérica através de interações secundárias do tipo dipolo-dipolo.

Na reação de modificação, primeiramente ocorre a hidrólise do silano, com a transformação dos grupos Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ou Si-OCH<sub>3</sub> em Si-OH (Figura 41a). Estes grupos Si-OH reagem com os grupos OH da superfície, bordas ou defeitos da HNT, formando ligações covalentes. Desta forma, o grupo funcional R do organosilano acoplado à argila pode ficar disponível para interagir com a matriz polimérica (Figura 41b1). Os demais grupos Si-OH disponíveis podem permanecer livres para formar ligações de hidrogênio com a carbonila da matriz (Figura 41b2), ou sofrer reações de condensação com outros grupos do próprio organosilano, formando uma estrutura oligomerizada (Figura 41b3).



**Figura 41.** Esquema idealizado das reações de (a) hidrólise e (b) condensação do organosilano no nanotubo de HNT.

#### 5.4.2 Caracterização das nanopartículas modificadas

A Tabela 13 apresenta os resultados da análise elementar de CHN das amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.

Os resultados comprovam a modificação das argilas através do método utilizado. No caso da utilização de aminosilanos, esta incorporação foi evidenciada pela presença de nitrogênio nas amostras. A quantidade incorporada variou de 4 a 7%, dependendo do modificador. O aumento no teor de silano não influenciou a quantidade incorporada na HNT, indicando uma saturação na superfície da HNT. Em função disso, os demais resultados foram avaliados apenas para as argilas preparadas na proporção 1:0,2 (argila:modificador).

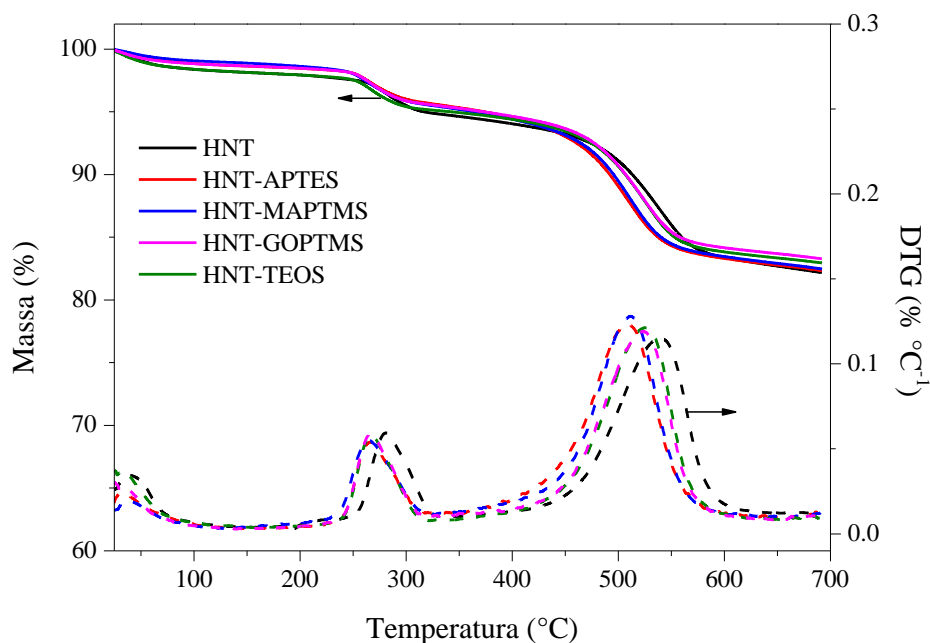
No caso dos organosilanos GOPTMS e TEOS, a incorporação pode ser comprovada pelo aumento no teor de C e H nas amostras de HNT modificada, em comparação com a HNT não modificada. No entanto, não foi possível a quantificação através deste método, uma vez que a quantidade de C e H presente nas amostras pode ser influenciada pela presença de impurezas na superfície.

**Tabela 13. Resultados da análise elementar da HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.**

Amostras <sup>1</sup>	% em massa			Silano
	C	H	N	
HNT	0,39	1,58	-0,03	-
HNT-APTES	2,41	1,29	0,72	7,0
HNT-APTES*	2,83	1,50	0,73	7,1
HNT-MAPTMS	2,31	1,28	0,37	4,0
HNT-GOPTMS	0,93	1,52	0,00	-
HNT-TEOS	0,83	1,67	-0,03	-

<sup>1</sup> As amostras foram preparadas na proporção argila:modificador 1:0,2 (m:v), com exceção do sistema HNT:APTES\* (proporção 1:0,5).

A Figura 42 apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras de HNT, antes e após a modificação com organosilanos.



**Figura 42. Curvas de TGA e DTG das amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.**

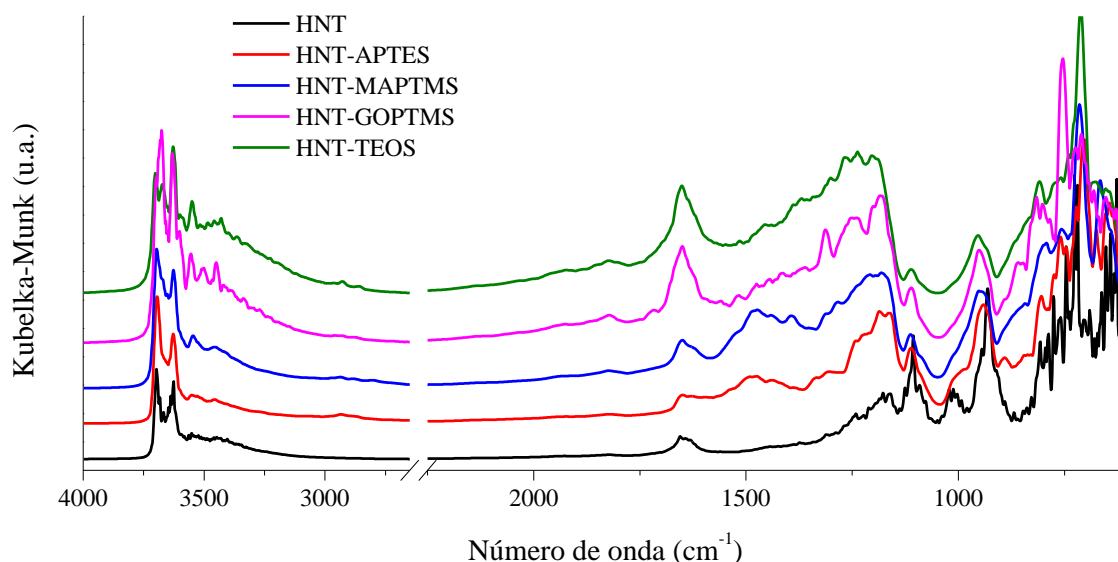
É possível observar três perdas de massa na amostra de HNT não modificada. As duas primeiras perdas de massa na faixa de 50-350 °C podem ser relacionadas à perda de água adsorvida na superfície e no interior dos tubos. A terceira perda de massa na faixa entre 350-650 °C corresponde à perda de OH estrutural dos grupos Al-OH e Si-OH da HNT.

A primeira perda de massa (entre 25-150 °C), correspondente à água fisicamente adsorvida na superfície da HNT, foi claramente inferior nas amostras modificadas, indicando um aumento na sua organofilicidade. As curvas de perda de massa das amostras de HNT modificadas apresentaram-se sobrepostas. O segundo e terceiro evento ocorreram em temperaturas mais baixas para todas estas, e podem estar relacionados com reações de degradação do organosilano sobrepostas às perdas de OH na mesma faixa de temperatura. A perda de massa na faixa de 200-350 °C pode ser atribuída à perda de organosilanos ligados por interações secundárias. Estas ligações de hidrogênio são termicamente menos estáveis e, portanto, estes organosilanos decompõem-se em temperaturas mais baixas. A terceira perda de massa na faixa de 350-650 °C pode ser associada a diversos estágios de decomposição, incluindo a decomposição do organosilano graftizado nos grupos Al-OH e Si-OH das bordas e da superfície da HNT, bem como do organosilano oligomerizado ou ainda ligado aos grupos Al-OH no interior dos tubos <sup>76</sup>. Não foram observadas perdas de massa na região entre 145-165 °C, o que indica que não houve decomposição de organosilano que poderia estar simplesmente adsorvido na superfície da HNT <sup>169</sup>. Estas observações confirmam a graftização dos organosilanos na HNT.

O difratograma da HNT (não apresentado aqui) não apresentou diferenças entre as amostras modificadas e não modificada. O pico em 12,1°, correspondente ao espaçamento basal  $d_{001} = 0,73$  nm, bem como os demais picos estruturais, permaneceram inalterados após a modificação, confirmando que a estrutura nanotubular da HNT não sofreu alterações com o processo de modificação utilizado <sup>72</sup>.

A Figura 43 apresenta o espectro de FTIR das amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos. Todas as amostras de HNT modificadas exibiram novos picos característicos, respectivos a estrutura de cada organosilano. No caso da HNT-APTES e HNT-MAPTMS, as bandas em 3500 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à vibração simétrica e assimétrica das amins, apareceram fracas nesta região <sup>170</sup>. Além disso, encontraram-se sobrepostas aos picos de OH na região entre 3690 e 3456  $\text{cm}^{-1}$ , provenientes da estrutura da HNT, bem como da água presente em sua superfície. A banda em 1578  $\text{cm}^{-1}$  na amostra HNT-APTES, bem como a banda em 1536  $\text{cm}^{-1}$  na amostra HNT-MAPTMS, podem estar

relacionadas à deformação  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$ , respectivamente, da estrutura do APTES e MAPTMS. Outro indicativo da ocorrência de graftização é o aparecimento de novas bandas de absorção na região de  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à deformação do  $\text{CH}_2$  proveniente da estrutura dos silanos. Estas bandas apresentam-se mais intensas na HNT modificada com TEOS, por este agente apresentar uma cadeia com oito átomos de carbono.



**Figura 43. Espectros de DRIFT/FTIR das amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.**

Na amostra HNT-GOPTMS, a banda em  $1714\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento do grupo C-O-C da cadeia linear, e a banda em  $1313\text{ cm}^{-1}$  é relacionada ao estiramento do C-O-C do grupo éter presente no anel epoxídico da estrutura do GOPTMS. O aparecimento da banda na faixa de  $800\text{ cm}^{-1}$ , característica da vibração do anel epoxídico, confirma a funcionalização

171.

Em todos os casos, também é observado um alargamento dos picos em  $1112$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionado à ocorrência de ligações  $\text{RSi-O-Si}$  e  $\text{RSi-O-Al}$ . De acordo com Pasbakhsh et al.<sup>90</sup> e Liu et al.<sup>95</sup>, estas ligações podem ser provenientes da interação entre os grupos  $\text{RSi-OCH}_3$ ,  $\text{RSi-OCH}_2\text{CH}_3$  e  $\text{RSi-OH}$  do organosilano com os grupos  $\text{Si-O}$  da superfície da HNT ou grupos  $\text{Al-OH}$  e  $\text{Si-OH}$  das bordas da HNT. Além disso, a ausência do pico em  $911\text{ cm}^{-1}$  e o alargamento do pico em  $944\text{ cm}^{-1}$  nas amostras modificadas indica a reação dos OH internos e da superfície da HNT com os organosilanos, resultando na modificação da HNT.

As ligações químicas formadas na HNT modificada em regiões próximas à superfície foram analisadas por XPS. O espectro de baixa resolução (não mostrado aqui) indicou a presença dos elementos O, N, C, e Si nas amostras modificadas. Para melhor interpretação do espectro, foram realizadas análises em alta resolução para estes elementos, mostradas na Figura 44. Os resultados quantitativos das ligações estão apresentados na Tabela 14.

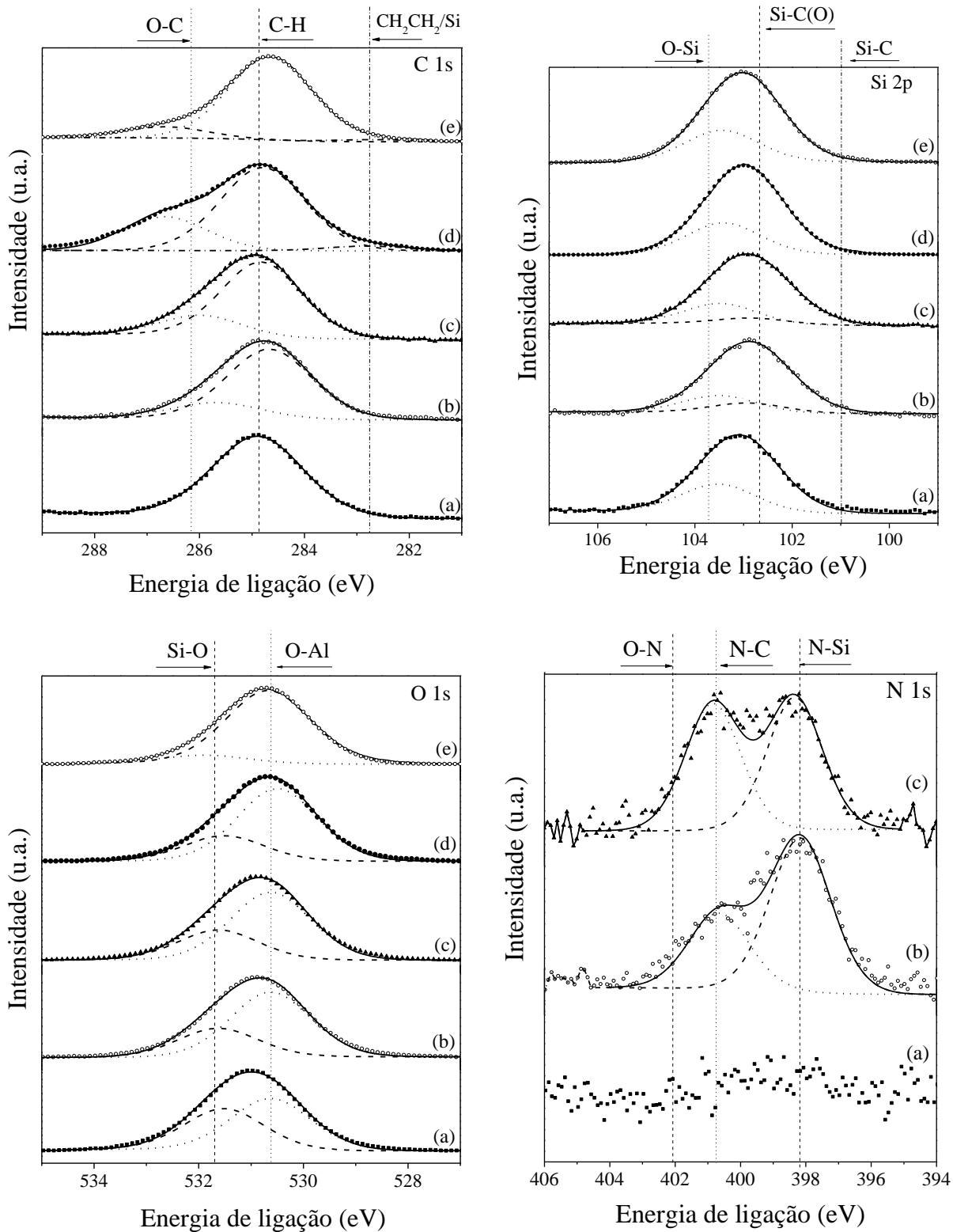
A comparação entre os espectros indica que o processo de funcionalização modificou a estrutura química da superfície das argilas de maneira significativa. No espectro do C 1s, a amostra de HNT não modificada apresentou apenas um sinal em 284,9 eV correspondente à energia típica de ligações C-H, atribuído à presença de impurezas. As amostras modificadas com TEOS e GOPTMS apresentaram ligações típicas de grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$  sobre o Si em 282,8 eV. Estas ligações podem ser relacionadas à estrutura do organosilano, como também ligações destes grupos do modificador com o Si presente na superfície da HNT. Todas as amostras modificadas apresentaram também um sinal de energia em 286,1 eV, correspondente à ligação C-O, o qual está relacionado às ligações presentes nos agentes modificadores.

O mesmo foi observado para o Si 2p. Na amostra HNT não modificada, apenas o pico correspondente a ligações Si-O (em 103,7 eV) da estrutura da HNT foi observado. Já nas amostras modificadas com aminosilanos, observa-se a presença de um pico em 102,7 eV correspondente às ligações Si-C na presença de O, as quais podem estar relacionadas à estrutura destes modificadores.

O aparecimento destas ligações entre Si-C e de outras ligações envolvendo o átomo de Si é corroborado pela redução da intensidade do pico correspondente às ligações O-Si, relativamente às ligações O-Al, no espectro do O 1s. Tais ligações, observadas em 531,7 e 530,6 eV, correspondem às ligações estruturais da HNT e estão presentes no lúmen, bordas e defeitos na superfície dos nanotubos.

Em relação ao espectro do N 1s, este elemento não foi detectado na amostra HNT não modificada, bem como nas amostras HNT-GOPTMS e HNT-TEOS, em concentrações acima de 1%. Nas demais, as energias de ligação de 400,7 e 398,2 eV indicam a ocorrência de ligações N-C e N-Si. A presença dessas ligações reforça a ideia da ocorrência de oligomerização dos aminosilanos durante o processo de modificação da HNT, conforme proposto por Yuan e colaboradores<sup>76</sup>, ou ainda a ligação dos grupos amina do organosilano com a superfície dos nanotubos de HNT.





**Figura 44.** Espectros de XPS de alta resolução para (a) HNT, (b) HNT-APTES, (c) HNT-MAPTMS, (d) HNT-GOPTMS e (e) HNT-TEOS.

Todas estas observações evidenciam a presença de frações de organossilanos nas amostras de argila modificadas, corroborando os resultados da análise elementar e FTIR.

**Tabela 14. Resultados de XPS para as amostras de HNT, antes e após a modificação com diferentes organossilanos.**

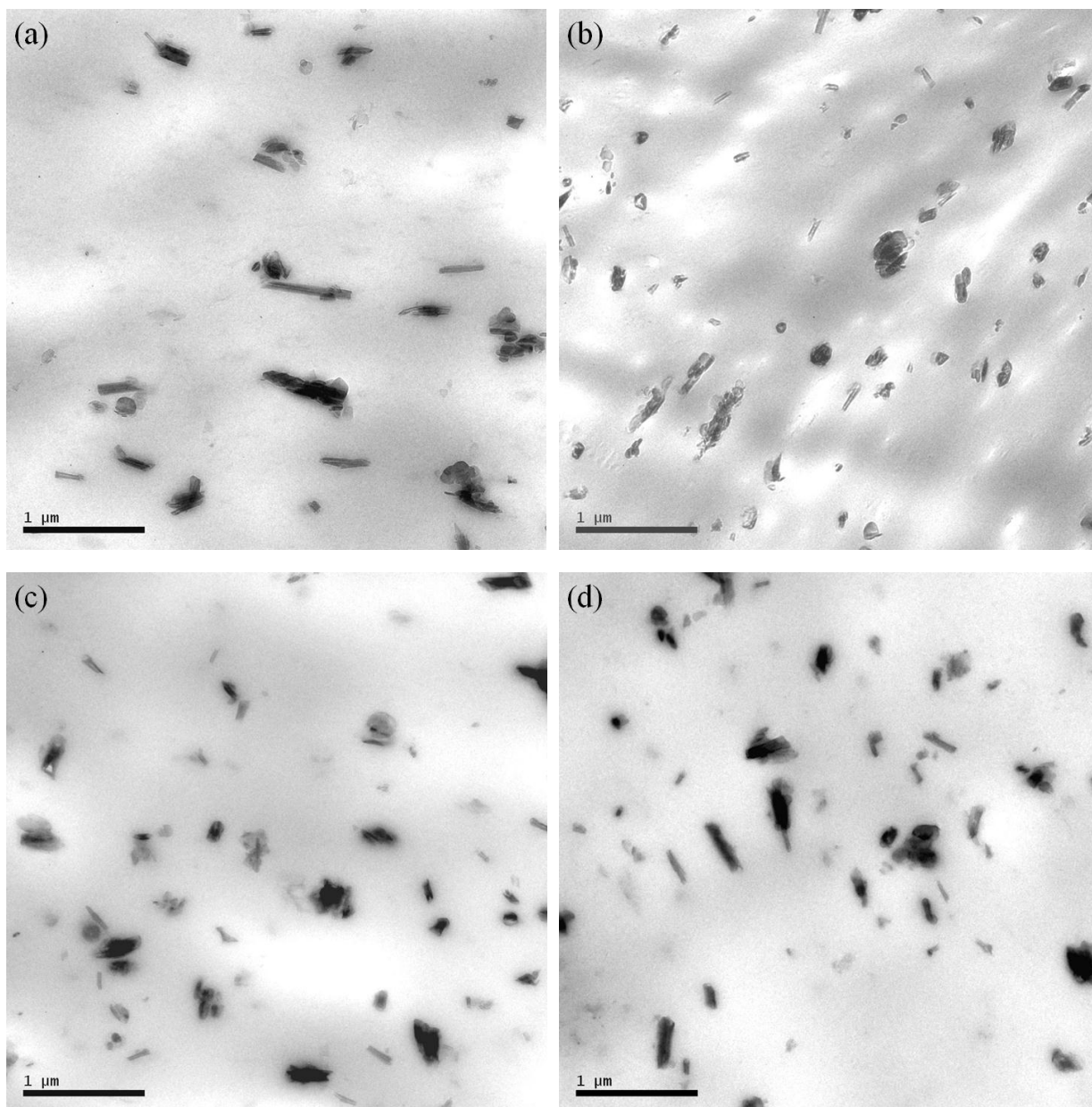
Elemento/ Amostra	C 1s (%)			Si 2p (%)		O 1s (%)		N 1s (%)	
	C-O	C-H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> /Si	Si-O	Si-C(O)	O-Si	O-Al	N-C	N-Si
<b>HNT</b>	-	100	-	100	-	45	55	-	-
<b>HNT-APTES</b>	19	81	-	63	37	30	70	33	67
<b>HNT-MAPTMS</b>	21	79	-	75	25	30	70	49	51
<b>HNT-GOPTMS</b>	27	66,3	0,9	100	-	25,9	74,1	-	-
<b>HNT-TEOS</b>	11,6	86,3	2,1	100	-	9,6	90,4	-	-

### 5.4.3 Caracterização dos nanocompósitos

#### 5.4.3.1 Morfologia

A Figura 45 apresenta as imagens de TEM dos nanocompósitos PHBV com HNT modificada com diferentes organossilanos. As imagens de TEM evidenciam a formação de nanocompósitos (Tabela 15), com a presença de nanotubos individuais de HNT distribuídos na matriz, independentemente do tipo de tratamento. No entanto, é possível observar a presença de estruturas aglomeradas, com tamanhos médios de  $0,34 \pm 0,08 \mu\text{m}$ , dependendo do nanocompósito.

A contagem das nanopartículas por área de imagem de TEM, para o mesmo aumento (30000 vezes), revelou uma dispersão mais pobre para o nanocompósito PHBV/HNT-APTES, com 57 partículas, aumentando para 65 e 69 partículas para os nanocompósitos PHBV/HNT-GOPTMS e PHBV/HNT-TEOS, respectivamente. O sistema que apresentou um maior número de partículas e, conseqüentemente, uma melhor dispersão, foi o PHBV/HNT-MAPTMS, com 98 partículas.



**Figura 45. Micrografias de TEM dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT-APTES, (b) HNT-MAPTMS, (c) HNT-GOPTMS e (d) HNT-TEOS.**

Comparando-se estas imagens com os nanocompósitos PHBV/HNT (Figura 34b), a dispersão foi mais efetiva nas amostras contendo HNT não modificada, onde as nanopartículas apareceram em maior número (164 partículas) e distribuídas, predominantemente, de forma desordenada e individual na matriz.

**Tabela 15. Tamanho médio e número de partículas por área de imagem dos nanocompósitos PHBV preparados com HNT modificadas com diferentes organosilanos.**

Sistema	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )		Número de partículas
	Comprimento	Espessura	
3% HNT	$0,32 \pm 0,14$	$0,11 \pm 0,08$	164
3% HNT-APTES	$0,27 \pm 0,16$	$0,11 \pm 0,05$	57
3% HNT-MAPTMS	$0,19 \pm 0,11$	$0,08 \pm 0,05$	98
3% HNT-GOPTMS	$0,19 \pm 0,09$	$0,10 \pm 0,07$	65
3% HNT-TEOS	$0,20 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,06$	69

Estas imagens dão indícios da ocorrência de oligomerização dos organosilanos durante o processo de modificação, levando a formação de estruturas aglomeradas as quais não se desagregaram durante o processamento. A formação de aglomerados reduz a área superficial da argila no nanocompósito, podendo comprometer as propriedades finais do material.

#### 5.4.3.2 Características de cristalização

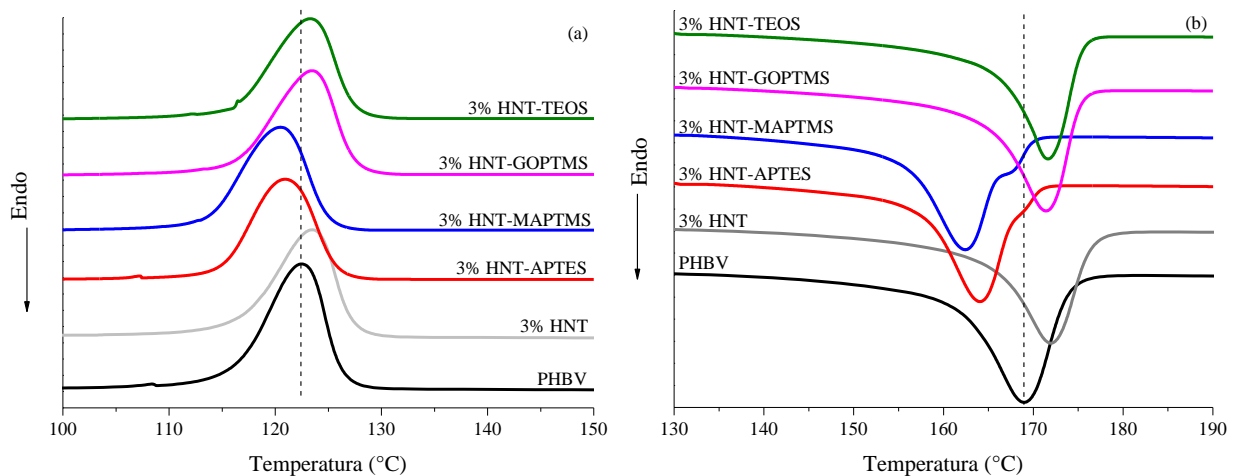
A Tabela 16 apresenta os resultados de DSC dos nanocompósitos de PHBV com HNT, antes e após a modificação com diferentes organosilanos.

**Tabela 16. Resultados de DSC dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos.**

Sistema	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$X_c$ (%)
PHBV	122	169	66
3% HNT	123	172	66
3% HNT-APTES	121	164	61
3% HNT-MAPTMS	120	162	59
3% HNT-GOPTMS	123	171	60
3% HNT-TEOS	123	172	61

A HNT não apresentou efeito nucleante para a cristalização do PHBV, uma vez que não houve aumento nos valores de  $T_c$  nos nanocompósitos (Figura 46a). Em relação à fusão, os nanocompósitos apresentaram comportamentos distintos, como pode ser observado na Figura 46b.

Os nanocompósitos PHBV com HNT modificada com aminosilanos apresentaram menores valores de  $T_m$ , com a presença de picos duplos de fusão. No caso do nanocompósito PHBV/HNT-MAPTMS, observou-se uma maior separação entre os picos. Tal comportamento, juntamente com a redução nos valores de  $T_c$  e  $X_c$ , indica uma redução na atividade nucleante e a formação de cristais menores e/ou menos perfeitos. Pode-se afirmar que a degradação do polímero durante o processamento em função da presença do modificador orgânico tem influência na formação dos cristais<sup>160</sup>. Provavelmente, a presença de cadeias de menor massa molar levou à formação de cristais menos perfeitos e com maior distribuição de tamanhos. Assim, os cristais fundem em temperaturas diferentes, levando ao aparecimento de picos duplos na curva de DSC.

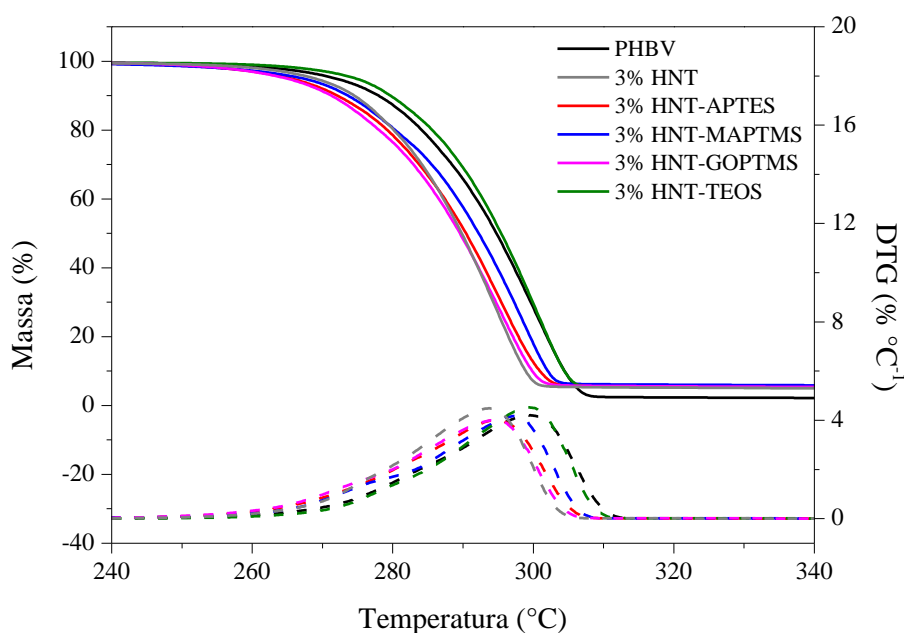


**Figura 46. Curvas de (a) cristalização e (b) fusão dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos.**

Nos demais nanocompósitos com HNT modificada (3% HNT-GOPTMS e 3% HNT-TEOS), o comportamento observado foi um aumento na  $T_m$ , semelhante ao ocorrido para o sistema 3% HNT não modificada.

### 5.4.3.3 Estabilidade térmica

A Figura 47 apresenta as curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos PHBV com HNT, antes e após a modificação com diferentes organossilanos.



**Figura 47. Curvas de TGA e DTG dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com diferentes organossilanos.**

Todos os nanocompósitos apresentaram comportamento semelhante ao do polímero puro, indicando que não houve alteração no mecanismo de degradação do PHBV. Os valores das temperaturas características  $T_{5\%}$  e  $T_p$ , bem como do teor inorgânico real estão apresentados na Tabela 17.

A adição tanto de HNT-APTÉS, HNT-MAPTMS e HNT-GOPTMS reduziu a temperatura inicial de degradação ( $T_{5\%}$ ) em até 7 °C, e a temperatura de degradação máxima ( $T_p$ ) em 5 °C, enquanto que para os sistemas utilizando HNT-TEOS ou HNT não modificada, as temperaturas foram similares ao polímero puro.

Tais resultados indicam que a melhoria na estabilidade térmica do polímero com a adição de nanopartículas não foi significativa. É possível que o organossilano oligomerizado junto à superfície da HNT tenha dificultado a dispersão dos nanotubos (Figura 45), diminuindo assim sua interação com a matriz polimérica, resultando numa menor estabilidade térmica<sup>172</sup>.

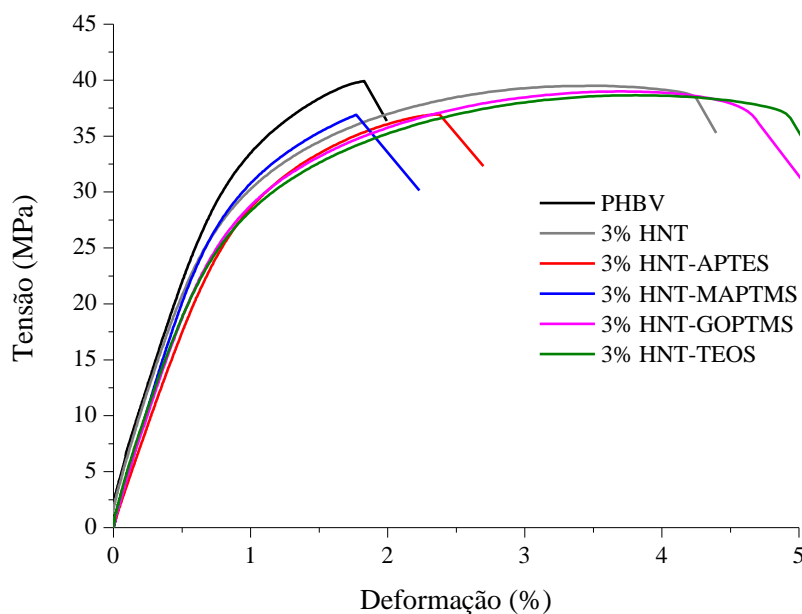
**Tabela 17. Resultados de TGA dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organossilanos.**

Sistema	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	Resíduo <sup>a</sup> (%)
PHBV	272	300	1,2
3% HNT	269	294	3,6
3% HNT-APTES	265	295	4,0
3% HNT-MAPTMS	267	297	4,7
3% HNT-GOPTMS	265	294	4,2
3% HNT-TEOS	275	299	3,8

<sup>a</sup> determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

#### 5.4.3.4 Propriedades mecânicas

A Figura 48 apresenta as curvas de tensão vs. deformação para os nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organossilanos.



**Figura 48. Curvas de tensão vs. deformação dos nanocompósitos de PHBV/HNT, com nanopartículas modificadas com organossilanos.**

As curvas apresentadas evidenciam o comportamento frágil do PHBV puro e dos nanocompósitos de PHBV com HNT modificada com aminosilanos (HNT-APTES e HNT-MAPTMS). Por outro lado, os nanocompósitos obtidos com HNT modificada com GOPTMS e TEOS, bem como com HNT não modificada, apresentaram uma maior ductilidade, com um aumento de até 194% na propriedade de alongamento na ruptura, se comparados ao polímero puro.

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto dos nanocompósitos de PHBV/HNT, antes e após a modificação com organosilanos, estão apresentados na Tabela 18.

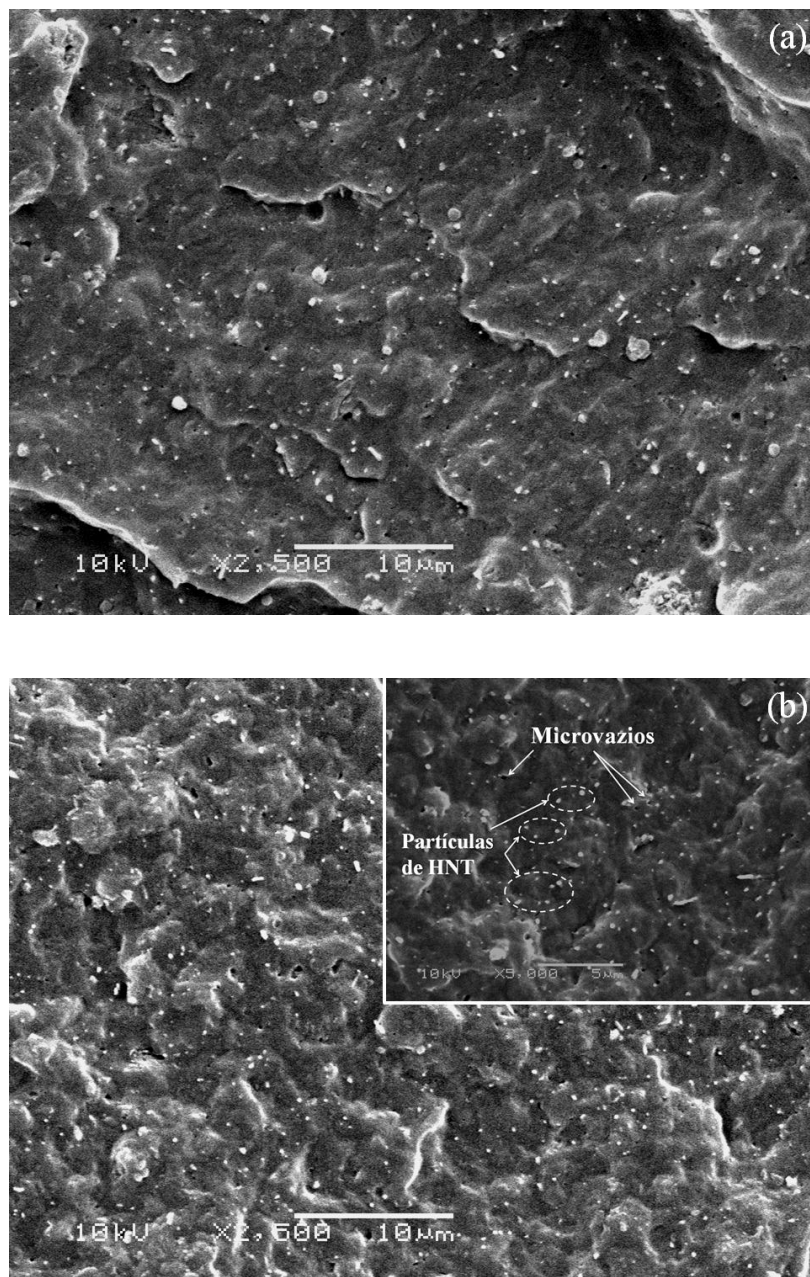
**Tabela 18. Resultados mecânicos dos nanocompósitos PHBV/HNT com nanopartículas modificadas com organosilanos.**

Sistema	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)	Tenacidade (N.m)	Resistência ao impacto ( $J m^{-1}$ )
PHBV	$4,6 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$37,8 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$	$20 \pm 1$
3% HNT	$5,1 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,4$	$38,6 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,3$	$21 \pm 1$
3% HNT-APTES	$3,5 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,7$	$35,0 \pm 2,0$	$1,3 \pm 0,4$	$11 \pm 2$
3% HNT-MAPTMS	$4,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$37,4 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,2$	$9 \pm 1$
3% HNT-GOPTMS	$4,0 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,5$	$37,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$	$22 \pm 1$
3% HNT-TEOS	$4,3 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,7$	$37,2 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,3$	$21 \pm 1$

O uso da HNT modificada organicamente apresentou diferentes resultados mecânicos, dependendo do grupo funcional do organosilano responsável pela interação com o polímero. A diferença entre os sistemas pode estar relacionada ao grau de adesão interfacial das nanopartículas modificadas com a matriz polimérica<sup>173</sup>. No caso da HNT-APTES e HNT-MAPTMS, as fortes interações através da formação de ligações de hidrogênio com a matriz podem restringir a mobilidade das cadeias poliméricas, causando uma diminuição na ductilidade dos materiais. Apesar desta forte interação, estes nanocompósitos apresentaram uma redução nos valores de módulo de Young. Uma vez que o aumento do módulo nos nanocompósitos depende de uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica<sup>40</sup>, esta redução observada pode estar relacionada à presença de grande número de aglomerados nestes sistemas, conforme observado por TEM na Figura 45.

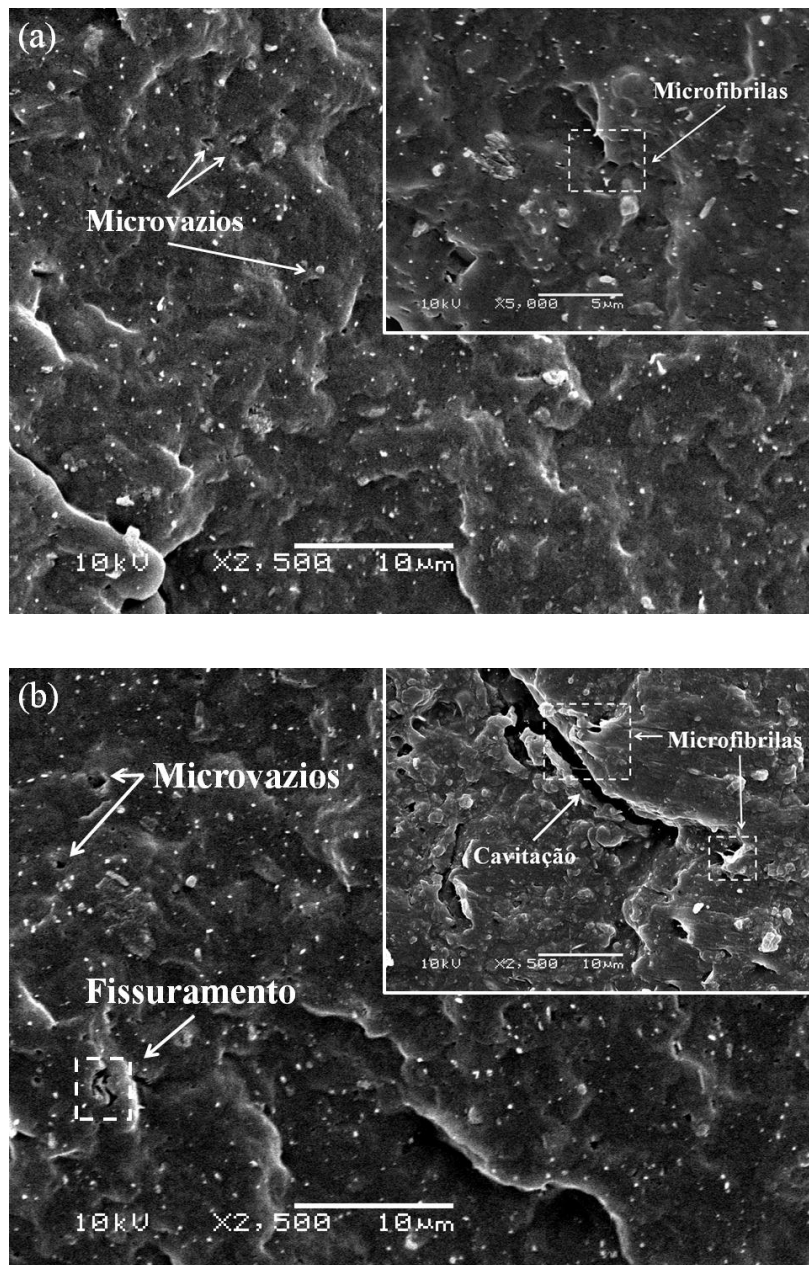


Em relação à resistência ao impacto, foi observada uma redução dos valores nos sistemas PHBV/HNT-APTES e PHBV/HNT-MAPTMS. Conforme pode ser observado nas micrografias de SEM da seção transversal das amostras fraturadas no ensaio de resistência ao impacto Izod (Figura 49 (a e b)), a forte interação das nanopartículas com o polímero não permitiu o descolamento destas e a formação de microvazios. Além disso, esta perda de propriedade pode estar relacionada à degradação do PHBV na presença dos aminosilanos durante o processamento.



**Figura 49. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT-APTES e (b) HNT-MAPTMS.**

A melhoria na propriedade de resistência ao impacto dos nanocompósitos com HNT-GOPTMS e HNT-TEOS pode estar relacionada a diversos mecanismos atuando na dissipação de energia. Na Figura 50 (a e b), é possível observar a formação de microvazios devido ao descolamento das partículas que estão fracamente ligadas à matriz polimérica no momento da fratura, bem como a formação de microfibrilas, além da cavitação e cisalhamento da matriz polimérica, característicos da deformação plástica da matriz polimérica.



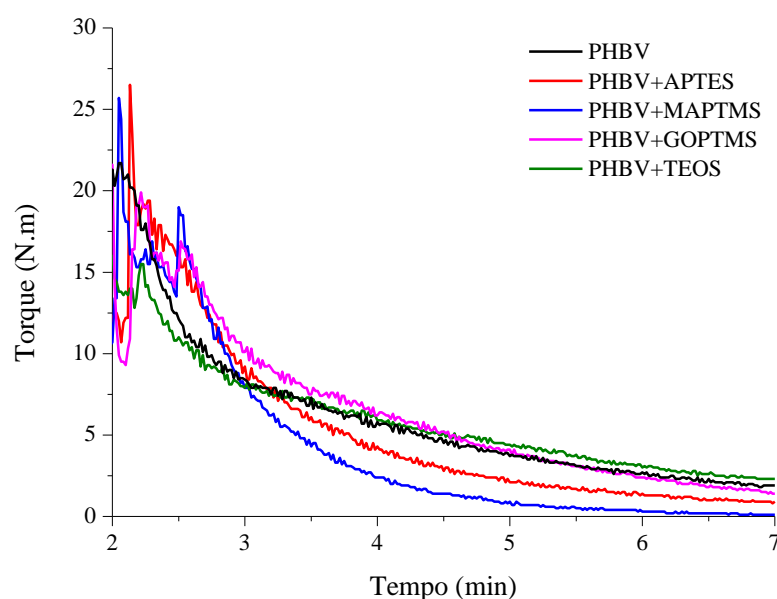
**Figura 50. Micrografias de SEM da superfície de fratura de impacto dos nanocompósitos de PHBV com (a) HNT-GOPTMS e (b) HNT-TEOS.**

O aumento no alongamento na ruptura observado para os nanocompósitos utilizando HNT modificada com GOPTMS e TEOS pode ser justificado por interações mais fracas do polímero com a argila. Esta menor interação pode também justificar os resultados de resistência ao impacto. É possível que estes organossilanos tenham atuado como plastificantes, aumentando o volume livre e facilitando o deslizamento das cadeias de polímero umas sobre as outras. Os valores de tensão, juntamente com a maior ductilidade destes nanocompósitos, resultaram em uma maior tenacidade destes materiais quando comparados ao polímero puro.

Embora alguns estudos indiquem melhoras significativas nas propriedades de nanocompósitos utilizando nanopartículas modificadas com organossilanos <sup>139</sup>, no presente trabalho isto não foi observado, principalmente para os sistemas utilizando aminosilanos na modificação da HNT. Nestes casos, é possível que a interação da HNT modificada com a matriz polimérica tenha sido controlada por uma reação entre os grupos amina e a carbonila do polímero, alterando sua estrutura química e, conseqüentemente, suas propriedades finais.

#### 5.4.3.5 Degradação termo-mecânica

De modo a avaliar a degradação dos nanocompósitos durante o processamento, a degradação termo-mecânica do polímero foi analisada e, por analogia, a degradação dos nanocompósitos. As curvas de torque vs. tempo para o polímero puro e processado com os organossilanos estão apresentadas na Figura 51.



**Figura 51. Variação do torque a 170 °C e 100 rpm para os diferentes sistemas.**

Nota-se uma significativa diferença entre a curva do PHBV puro e do PHBV com aminosilanos. O valor do torque estabilizado é de 2,0 N.m para o polímero puro e inferior a 1,0 N.m quando misturado com aminosilanos, o que indica que na presença de aminosilanos o material fundido é muito menos viscoso, como consequência direta da degradação do polímero <sup>65,66</sup>. No caso dos organosilanos GOPTMS e TEOS, que possuem interações químicas mais fracas com a matriz polimérica, não foi observada alteração na viscosidade do material em comparação ao polímero puro, o que indica pouca ou nenhuma variação na massa molar do polímero na presença destes modificadores.

Para comprovar a ocorrência de degradação térmica durante o processamento do PHBV na presença dos aminosilanos, foi realizada a determinação da massa molar destas amostras por viscosidade intrínseca. Os resultados estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19. Valores de torque final, viscosidade intrínseca e massa molar do polímero puro e misturado com diferentes organosilanos.**

Amostra	Torque final (N m)	[ $\eta$ ] (mL g <sup>-1</sup> )	M (g mol <sup>-1</sup> )
PHBV	2,0	145,1 ± 1,8	175114 ± 2779
PHBV+APTES	0,9	85,4 ± 2,1	88696 ± 2816
PHBV+MAPTMS	0,1	69,3 ± 2,4	67919 ± 3073
PHBV+GOPTMS	1,4	141,1 ± 5,3	168900 ± 8216
PHBV+TEOS	2,3	142,0 ± 6,5	170424 ± 10070

O sistema PHBV+APTES apresentou uma redução de 50% na massa molar, enquanto que no sistema PHBV+MAPTMS esta redução foi de 60% em relação ao polímero puro processado nas mesmas condições. Estes resultados confirmam a ocorrência de degradação do polímero na presença dos aminosilanos. A amina secundária presente na estrutura do MAPTMS, embora mais impedida, possui maior reatividade que a amina primária da estrutura do APTES. Assim, é possível que ocorra um maior número de reações deste tipo envolvendo o MAPTMS do que o APTES. As propriedades térmicas e mecânicas corroboram esta observação, apontando para uma maior degradação da matriz polimérica na presença de nanopartículas HNT-MAPTMS.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos nanocompósitos de PHBV utilizando duas nanopartículas com diferentes características físico-químicas (MMT e HNT) através de processamento no estado fundido. O tipo e a quantidade de argila e a presença de modificadores orgânicos influenciaram a formação dos cristais e suas características como perfeição, espessura, tamanho e orientação. A cristalização do PHBV foi dificultada na presença de OMMT, principalmente devido à forte interação das nanopartículas e a matriz polimérica, reduzindo a mobilidade das cadeias. Por outro lado, a HNT apresentou efeito nucleante e promoveu a orientação das cadeias do polímero e a formação de cristais mais regulares, os quais apresentaram maior temperatura de fusão.

As diferentes estruturas cristalinas formadas a partir da adição das nanopartículas foram refletidas no comportamento mecânico do PHBV. A formação de pequenos e numerosos esferulitos proporcionou uma melhoria geral nas propriedades mecânicas nos nanocompósitos PHBV/HNT, enquanto que a formação de grandes esferulitos levou a um aumento na fragilidade do PHBV/OMMT. Além da estrutura cristalina, a degradação do sal de amônio quaternário presente na OMMT durante o processamento contribuiu para a perda de desempenho mecânicos dos nanocompósitos.

O aumento na intensidade de cisalhamento através da mudança na configuração das roscas no processamento dos nanocompósitos favoreceu a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. O efeito do cisalhamento foi mais evidenciado nos nanocompósitos com HNT, que possui uma compatibilidade parcial com a matriz de PHBV. Nos nanocompósitos PHBV/OMMT, a dispersão foi mais efetiva na melhoria da estabilidade térmica, promovida pelo efeito de barreira formado pelas lamelas esfoliadas de argila. Este efeito de barreira promoveu também uma redução de 82% e 93% na permeabilidade do PHBV ao oxigênio para os nanocompósitos PHBV/OMMT e PHBV/HNT, respectivamente.

Os nanocompósitos preparados com HNT modificada com organosilanos apresentaram diferentes resultados mecânicos, dependendo do tipo de interação do grupo funcional do organosilano com o polímero. Interações mais fracas, observadas para os sistemas HNT-GOPTMS e HNT-TEOS promoveram uma maior tenacidade nos materiais. Por outro lado, a degradação da matriz polimérica na presença de aminosilanos influenciou

negativamente o desempenho dos nanocompósitos preparados com HNT-APTES e HNT-MAPTMS.

Estes resultados indicaram que a HNT é uma nanopartícula com potencial para a melhoria das propriedades de nanocompósitos de PHBV devido à sua boa interação com a matriz polimérica, sem a necessidade de modificação orgânica. Os nanocompósitos PHBV/HNT apresentaram um melhor balanço de propriedades, com melhorias nas propriedades de alongamento na ruptura e resistência ao impacto, mantendo elevada rigidez. Além disso, a redução na permeabilidade ao oxigênio indicou o potencial deste material para aplicação no setor de embalagens descartáveis. O uso da HNT na sua forma natural diminuiu os custos de produção e a complexidade do sistema, além de evitar problemas com a degradação térmica do modificador durante o processamento do polímero em elevadas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

1. Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 125.
2. Falcone, D. M. B.; Agnelli, J. A. M.; Faria, L. I. L. *Polímeros* **2007**, 17, 5.
3. Lenz, R. W.; Marchessault, R. H. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1.
4. Maiti, P.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 3393.
5. Liu, Q.-S.; Zhu, M.-F.; Wu, W.-H.; Qin, Z.-Y. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 18.
6. Ray, S. S.; Bousmina, M. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, 50, 962.
7. Ha, C.-S.; Cho, W.-J. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 759.
8. El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Müller, G.; Henning, S. *Polym. Test.* **2002**, 21, 665.
9. Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer* **2008**, 49, 3187.
10. Ray, S. S.; Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539.
11. Bruzaud, S.; Bourmaud, A. *Polym. Test.* **2007**, 26, 652.
12. Wang, S.; Song, C.; Chen, G.; Guo, T.; Liu, J.; Zhang, B.; Takeuchi, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 87, 69.
13. Hany, R.; Hartmann, R.; Böhlen, C.; Brandenberger, S.; Kawada, J.; Löwe, C.; Zinn, M.; Witholt, B.; Marchessault, R. H. *Polymer* **2005**, 46, 5025.
14. Thellen, C.; Orroth, C.; Froio, D.; Ziegler, D.; Lucciarini, J.; Farrell, R.; D'souza, N. A.; Ratto, J. A. *Polymer* **2005**, 46, 11716.
15. Chanprateep, S. *J. Biosci. Bioeng.* **2010**, 110, 621.
16. Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1503.
17. Tokiwa, Y.; Ugwu, C. U. *J. Biotechnol.* **2007**, 132, 264.
18. Zinn, M.; Witholt, B.; Egli, T. *Adv. Drug. Delivery Rev.* **2001**, 53, 5.
19. Mergaert, J.; Webb, A.; Anderson, C.; Wouters, A.; Swings, J. *Appl. Environ. Microbiol.* **1993**, 59, 3233.
20. Juzwa, M.; Jedliński, Z. *Macromolecules* **2006**, 39, 4627.
21. Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87.
22. Sato, H.; Ando, Y.; Dybal, J.; Iwata, T.; Noda, I.; Ozaki, Y. *Macromolecules* **2008**, 41, 4305.
23. Iwata, T.; Fujita, M.; Aoyagi, Y.; Doi, Y.; Fujisawa, T. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1803.
24. Furuhashi, Y.; Imamura, Y.; Jikihara, Y.; Yamane, H. *Polymer* **2004**, 45, 5703.
25. Skrbic, Z.; Divjakovic, V. *Polymer* **1996**, 37, 505.

26. Reinsch, V. E.; Kelley, S. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 1785.
27. De Koning, G. J. M.; Lemstra, P. J. *Polymer* **1993**, 34,
28. Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 523.
29. Aoyagi, Y.; Yamashita, K.; Doi, Y. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 76, 53.
30. Abe, H. *Macromol. Biosci.* **2006**, 6, 469.
31. Li, S.-D.; He, J.-D.; Yu, P. H.; Cheung, M. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1530.
32. Nguyen, S.; Yu, G.; Marchessault, R. H. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 219.
33. Ariffin, H.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Hassan, M. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 1433.
34. Yamaguchi, M.; Arakawa, K. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 1479.
35. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rosa, M. D. *Trends Food Sci. Technol.* **2008**, 19, 634.
36. Sorrentino, A.; Gorrasi, G.; Vittoria, V. *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, 18, 84.
37. Rhim, J.-W.; Hong, S.-I.; Ha, C.-S. *Food Sci. Technol.* **2009**, 42, 612.
38. Alexandre, M.; Dubois, P. *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1.
39. Kumar, A. P.; Depan, D.; Tomer, N. S.; Singh, R. P. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 479.
40. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1119.
41. Homminga, D.; Goderis, B.; Hoffman, S.; Reynaers, H.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, 46, 9941.
42. Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R. *Polymer* **2001**, 42, 9513.
43. Thompson, A.; Bianchi, O.; Amorim, C. L. G.; Lemos, C.; Teixeira, S. R.; Samios, D.; Giacomelli, C.; Crespo, J. S.; Machado, G. *Polymer* **2011**, 52, 1037.
44. Chen, G. X.; Hao, G. J.; Guo, T. Y.; Song, M. D.; Zhang, B. H. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, 21, 1587.
45. Lim, S. T.; Hyun, Y. H.; Lee, C. H.; Choi, H. J. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 299.
46. Cabedo, L.; Plackett, D.; Giménez, E.; Lagarón, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 3669.
47. Botana, A.; Mollo, M.; Eisenberg, P.; Sanchez, R. M. T. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 47, 263.
48. Bordes, P.; Pollet, E.; Bourbigot, S.; Avérous, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 1473.
49. Choi, W. M.; Kim, T. W.; Park, O. O.; Chang, Y. K.; Lee, J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 525.
50. Javadi, A.; Srithep, Y.; Pilla, S.; Clemons, C. C.; Gong, S.; Turng, L.-S. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, 51, 1815.



51. Lai, M.; Li, J.; Yang, J.; Liu, J.; Tong, X.; Cheng, H. *Polym. Int.* **2004**, 53, 1479.
52. Shan, G.-F.; Gong, X.; Chen, W.-P.; Chen, L.; Zhu, M.-F. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, 289, 1005.
53. Duan, B.; Wang, M.; Zhou, W.-Y.; Cheung, W.-L. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, 51, 1580.
54. Wang, Y.; Wang, X.; Wei, K.; Zhao, N.; Zhang, S.; Chen, J. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1071.
55. Baek, J.-Y.; Xing, Z.-C.; Kwak, G.; Yoon, K.-B.; Park, S.-Y.; Park, L. S.; Kang, I.-K. *J. Nanomater.* **2012**, 2012, 1.
56. Chen, D. Z.; Tang, C. Y.; Chan, K. C.; Tsui, C. P.; Yu, P. H. F.; Leung, M. C. P.; Uskokovic, P. S. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 1617.
57. Yu, W.; Lan, C.-H.; Wang, S.-J.; Fang, P.-F.; Sun, Y.-M. *Polymer* **2010**, 51, 2403.
58. Hsu, S.-F.; Wu, T.-M.; Liao, C.-S. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2006**, 44, 3337.
59. Hsu, S.-F.; Wu, T.-M.; Liao, C.-S. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 995.
60. Ten, E.; Turtle, J.; Bahr, D.; Jiang, L.; Wolcott, M. *Polymer* **2010**, 51, 2652.
61. Jiang, L.; Morelius, E.; Zhang, J.; Wolcott, M.; Holbery, J. J. *Compos. Mater.* **2008**, 42, 2629.
62. Liu, W. J.; Yang, H. L.; Wang, Z.; Dong, L. S.; Liu, J. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 2145.
63. Chen, C.; Fei, B.; Peng, S.; Zhuang, Y.; Dong, L.; Feng, Z. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 1663.
64. Ublekov, F.; Baldrian, J.; Nedkov, E. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2009**, 47, 751.
65. Hablot, E.; Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 413.
66. Bordes, P.; Hablot, E.; Pollet, E.; Avérous, L. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 789.
67. Bellucci, F.; Camino, G.; Frache, A.; Sarra, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 425.
68. Kashiwagi, T.; Du, F.; Douglas, J. F.; Winey, K. I.; Harris Jr, R. H.; Shields, J. R. *Nature* **2005**, 4, 928.
69. Vaziri, H. S.; Abadyan, M.; Nouri, M.; Omaraei, I. A.; Sadredini, Z.; Ebrahimnia, M. *J. Mater. Sci.* **2011**, 46, 5628.
70. Deng, S.; Zhang, J.; Ye, L.; Wu, J. *Polymer* **2008**, 49, 5119.
71. Grim, R. E. *Clay Mineralogy*; McGraw-Hill Book Company: New York, 1968.
72. Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B. *Clay Miner.* **2005**, 40, 383.
73. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. *Appl. Clay Sci.* **2008**, 42, 8.
74. Carrado, K. A. *Appl. Clay Sci.* **2000**, 17, 1.
75. Kim, N. H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96, 29.

76. Yuan, P.; Southon, P. D.; Liu, Z.; Green, M. E. R.; Hook, J. M.; Antill, S. J.; Kepert, C. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15742.
77. Othmani-Assmann, H.; Benna-Zayani, M.; Geiger, S.; Fraisse, B.; Kbir-Ariguib, N.; Trabelsi-Ayadi, M.; Ghermani, N. E.; Grossiord, J. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10869.
78. Cervantes-Uc, J. M.; Cauich-Rodríguez, J. V.; Vásquez-Torres, H.; Garfias-Mesías, L. F.; Paul, D. R. *Thermochim. Acta* **2007**, 457, 92.
79. Avalos, F.; Ortiz, J. C.; Zitzumbo, R.; López-Manchado, M. A.; Verdejo, R.; Arroyo, M. *Appl. Clay Sci.* **2009**, 43, 27.
80. He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J.-F. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 288, 171.
81. Rousseaux, D. D. J.; Sclavons, M.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1194.
82. Toh, C. L.; Xi, L.; Lau, S. K.; Pramoda, K. P.; Chua, Y. C.; Lu, X. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 207.
83. Guégan, R. *Langmuir* **2010**, 26, 19175.
84. Chivrac, F.; Pollet, E.; Dole, P.; Avérous, L. *Carbohydr. Polym.* **2010**, 79, 941.
85. Santos, K. S.; Dal Castel, C.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1567.
86. Du, M.; Guo, B.; Jia, D. *Polym. Int.* **2010**, 59, 574.
87. Vergaro, V.; Abdullayev, E.; Lvov, Y. M.; Zeitoun, A.; Cingolani, R.; Rinaldi, R.; Leporatti, S. *Biomacromolecules* **2010**, 11, 820.
88. Prashantha, K.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. *Express Polym. Lett.* **2011**, 5, 295.
89. Veerabadran, N. G.; Price, R. R.; Lvov, Y. M. *Nano Brief Rep. Rev.* **2007**, 2, 115.
90. Pasbakhsh, P.; Ismail, H.; Fauzi, M. N. A.; Bakar, A. A. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 405.
91. Guo, B.; Lei, Y.; Chen, F.; Liu, X.; Du, M.; Jia, D. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 2715.
92. Murray, H. H. *Appl. Clay Sci.* **2000**, 17, 207.
93. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 7990.
94. Ning, N.-Y.; Yin, Q.-J.; Luo, F.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q. *Polymer* **2007**, 48, 7374.
95. Liu, M.; Guo, B.; Du, M.; Lei, Y.; Jia, D. *J. Polym. Res.* **2008**, 15, 205.
96. Du, M.; Guo, B.; Jia, D. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 1362.
97. Alkan, M.; Tekin, G.; Namli, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 84, 75.
98. Gironès, J.; Méndez, J. A.; Boufi, S.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 3706.
99. Liu, M.; Guo, B.; Du, M.; Cai, X.; Jia, D. *Nanotechnology* **2007**, 18, 1.
100. Ismail, H.; Pasbakhsh, P.; Fauzi, M. N. A.; Bakar, A. A. *Polym. Test.* **2008**, 27, 841.

101. Rooj, S.; Das, A.; Heinrich, G. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 1746.
102. Hedicke-Höchstötter, K.; Lim, G. T.; Altstädt, V. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 330.
103. Marney, D. C. O.; Russell, L. J.; Wu, D. Y.; Nguyen, T.; Cramm, D.; Rigopoulos, N.; Wright, N.; Greaves, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 1971.
104. Du, M.; Guo, B.; Wan, J.; Zou, Q.; Jia, D. *J. Polym. Res.* **2010**, 17, 109.
105. Liu, M.; Guo, B.; Lei, Y.; Du, M.; Jia, D. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 4961.
106. Du, M.; Guo, B.; Lei, Y.; Liu, M.; Jia, D. *Polymer* **2008**, 49, 4871.
107. Guo, B.; Chen, F.; Lei, Y.; Liu, X.; Wan, J.; Jia, D. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 7329.
108. Bandyopadhyay, J.; Ray, S. S. *Polymer* **2010**, 51, 1437.
109. Jung, A.; Peter, K.; Demco, D. E.; Jehnichen, D.; Moeller, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 389.
110. Preschilla, N.; Sivalingam, G.; Rasheed, A. S. A.; Tyagi, S.; Biswas, A.; Bellare, J. R. *Polymer* **2008**, 49, 4285.
111. Benetti, E. M.; Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Ferraro, A.; Consalvi, M.; Fantinel, F. *Polymer* **2005**, 46, 8275.
112. Rasheed, A. S. A.; Preschilla, N.; Sivalingam, G.; Tyagi, S.; Biswas, A.; Bellare, J. R. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 4948.
113. Bandyopadhyay, J.; Ray, S. S.; Bousmina, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 1632.
114. Canetti, M.; Bertini, F. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 3151.
115. Lee, J.-C.; Yasui, A.; Jeong, Y.; Sakurai, S.; Yamane, H. *Polymer* **2008**, 49, 2362.
116. Ryan, A. J.; Elwell, M. J.; Bras, W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1995**, 97, 216.
117. Homminga, D.; Goderis, B.; Dolbnya, I.; Reynaers, H.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, 46, 11359.
118. Rule, R. J.; Liggat, J. J. *Polymer* **1995**, 36, 3831.
119. Luo, S.; Grubb, D. T.; Netravali, A. N. *Polymer* **2002**, 43, 4159.
120. Pracella, M.; Chionna, D.; Anguillesi, I.; Kulinski, Z.; Piorowska, E. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 2218.
121. Slusarczyk, C. *J. Alloys Compd.* **2004**, 382, 68.
122. Machado, G.; Kinast, E. J.; Scholten, J. D.; Thompson, A.; Vargas, T. D.; Teixeira, S. R.; Samios, D. *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 700.
123. Bandyopadhyay, J.; Ray, S. S. *Polymer* **2010**, 51, 4860.
124. Bandyopadhyay, J.; Malwela, T.; Ray, S. S. *Polymer* **2012**, 53, 1747.
125. Medellin-Rodriguez, F. J.; Burger, C.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Vaia, R.; Phillips, S. *Polymer* **2001**, 42, 9015.

126. Nawani, P.; Burger, C.; Rong, L.; Chu, B.; Hsiao, B. S.; Tsou, A. H.; Weng, W. *Polymer* **2010**, 51, 5255.
127. Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G. *Polymer* **2005**, 46, 9533.
128. Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Ferrara, G.; Idiyatullina, G.; Fantinel, F. *Polymer* **2006**, 47, 4773.
129. Hernández, J. J.; García-Gutiérrez, M. C.; Nogales, A.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 2629.
130. Donato, R. K.; Matejka, L.; Schrekker, H. S.; Plestil, J.; Jigounov, A.; Brus, J.; Slouf, M. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 13801.
131. Cardoso, M. B.; Westfahl Jr., H. *Carbohydr. Polym.* **2010**, 81, 21.
132. Henkelman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 775.
133. Ryan, A. J. *Fibre Diffr. Rev.* **1994**, 3, 25.
134. Shieh, Y.-T.; Lin, Y.-G.; Chen, H.-L. *Polymer* **2002**, 43, 3691.
135. Levenberg, K. *Quarterly Appl. Math.* **1944**, 2, 164.
136. Marquardt, D. *J. Appl. Math.* **1963**, 11, 431.
137. Villmow, T.; Kretzschmar, B.; Pötschke, P. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, 70, 2045.
138. Schramm, G. *Reologia e reometria*; Artliber: São Paulo, 2006.
139. Chen, H.; Zheng, M.; Sun, H.; Jia, Q. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, 445-446, 725.
140. Bloembergen, S.; Holden, D. A.; Hamer, G. K.; Bluhm, T. L.; Marchessault, R. H. *Macromolecules* **1986**, 19, 2865.
141. Akita, S.; Einaga, Y.; Miyaki, Y.; Fujita, H. *Macromolecules* **1976**, 9, 774.
142. Gogolewski, S.; Jovanovic, M.; Perren, S. M.; Dillon, J. G.; Hughes, M. K. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 40, 313.
143. Santos, K. S.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S. *Compos. Part A* **2009**, 40, 1199.
144. Wong, S.-C.; Lee, H.; Qu, S.; Mall, S.; Chen, L. *Polymer* **2006**, 47, 7477.
145. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **1997**, 30, 8000.
146. Lee, S.-R.; Park, H.-M.; Lim, H.; Kang, T.; Li, X.; Cho, W.-J.; Ha, C.-S. *Polymer* **2002**, 43, 2495.
147. Xu, J.-T.; Yuan, J.-J.; Cheng, S.-Y. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 2091.
148. Canetti, M.; Urso, M.; Sadocco, P. *Polymer* **1999**, 40, 2587.
149. Barrau, S.; Vanmansart, C.; Moreau, M.; Addad, A.; Stoclet, G.; Lefebvre, J.-M.; Seguela, R. *Macromolecules* **2011**, 44, 6496.
150. Ray, S. S.; Bandyopadhyay, J.; Bousmina, M. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3133.

151. Svoboda, P.; Zeng, C.; Wang, H.; Lee, L. J.; Tomasko, D. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 1562.
152. Song, L.; Qiu, Z. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 632.
153. Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, 29, 1433.
154. Chivrac, F.; Pollet, E.; Schmutz, M.; Avérous, L. *Carbohydr. Polym.* **2010**, 80, 145.
155. García, N.; Hoyos, M.; Guzmán, J.; Tiemblo, P. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 39.
156. Matusik, J.; Stodolak, E.; Bahranowski, K. *Appl. Clay Sci.* **2011**, 51, 102.
157. Gupta, R. K.; Kennel, E.; Kim, K.-J. *Polymer Nanocomposites Handbook*; CRC Press: Boca Raton, 2010.
158. Borse, N. K.; Kamal, M. R. *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 1094.
159. Zhu, L.; Xanthos, M. *J. Appl. Polym. Sci.* 93, 1891.
160. Sanchez-Garcia, M. D.; Giménez, E.; Lagarón, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 2787.
161. Stern, S. A.; Fried, J. R. *Permeability of Polymers to Gases and Vapors*; Springer Science+Business Media: New York, 2007.
162. Sun, L.; Boo, W.-J.; Clearfield, A.; Sue, H.-J.; Pham, H. Q. *J. Membr. Sci.* **2008**, 318, 129.
163. Xu, B.; Zheng, Q.; Song, Y.; Shangguan, Y. *Polymer* **2006**, 47, 2904.
164. Picard, E.; Vermogen, A.; Gérard, J.-F.; Espuche, E. *J. Membr. Sci.* **2007**, 292, 133.
165. Özen, I.; Bozoklu, G.; Dalgıçdir, C.; Yücel, O.; Ünsal, E.; Çakmak, M.; Menciloğlu, Y. *Z. Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 226.
166. Shields, R. J.; Bhattacharyya, D.; Fakirov, S. *Compos. Part A* **2008**, 39, 940.
167. Mirzadeh, A.; Kokabi, M. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 3757.
168. Zenkiewicz, M.; Richert, J. *Polym. Test.* **2008**, 27, 835.
169. Duquesne, E.; Moins, S.; Alexandre, M.; Dubois, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2542.
170. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2005.
171. Ma, P. C.; Kim, J.-K.; Tang, B. Z. *Carbon* **2006**, 44, 3232.
172. Nikolaidis, A. K.; Achilias, D. S.; Karayannidis, G. P. *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 240.
173. Dai, J. C.; Huang, J. T. *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 51.