



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLI(3-HIDROXI
BUTIRATO) E ARGILA: EFEITO DA MODIFICAÇÃO E TEOR DE CARGA**

Tatiara Gomes de Almeida

CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO/2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLI(3-
HIDROXIBUTIRATO) E ARGILA: EFEITO DA MODIFICAÇÃO E TEOR DE
CARGA**

Tatiara Gomes de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial para a obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Laura Hecker de Carvalho
Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande
Fevereiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A447p

Almeida, Tatiara Gomes de.

Preparação e propriedades de compósitos de poli(3-hidroxibutirato) e argila : efeito da modificação e teor de carga / Tatiara Gomes de Almeida. – Campina Grande, 2015.

70 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo".

Referências.

1. Argila Bentonítica. 2. PHB. 3. Biodegradável. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Canedo, Eduardo Luis. III. Título.

CDU 666.322(043)

A Deus, por permitir alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Irenilde, pelo apoio.

Aos meus irmãos, Tatiane e Thalles, pela companhia nesta caminhada.

Ao meu namorado, Higo, pelo incentivo e compreensão em todos os momentos.

Aos meus amigos, que me incentivaram nesta trajetória.

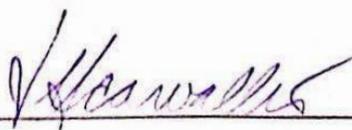
VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2013).

PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLI(3-HIDROXI
BUTIRATO) E ARGILA: EFEITO DA MODIFICAÇÃO E TEOR DE CARGA

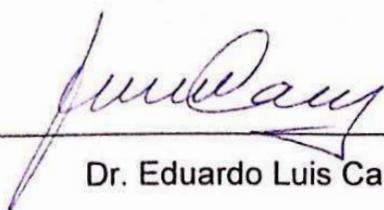
Tatiara Gomes de Almeida

Dissertação Aprovada em 12/02/2015 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



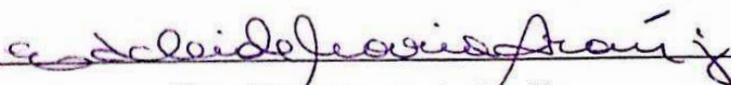
Dra. Laura Hecker de Carvalho

Orientadora
UAEMa/UFCG



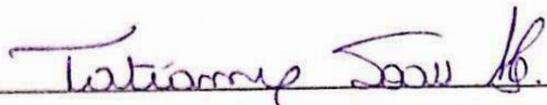
Dr. Eduardo Luis Canedo

Orientador
ITEP



Dra. Edcleide Maria Araújo

Examinadora Interna
UAEMa/UFCG



Dra. Tatianny Soares Alves

Examinadora Externa
UFPI

RESUMO

O efeito da incorporação, purificação e organofilização de uma carga mineral nanoparticulada (argila bentonítica), nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de sistemas PHB poli(3-hidroxi-butirato)/bentonita com concentrações de argila variando de 1 a 3% em massa foi avaliado. As argilas bentoníticas nas suas formas natural, purificada por ultrassom e organofílica com sal Cetremide, foram caracterizadas por FTIR e DRX antes de serem incorporadas ao PHB. As composições obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que a purificação e organofilização da argila foram eficientes. A incorporação da argila organofílica ao PHB provocou um aumento no módulo de elasticidade e armazenamento. As resistências à tração e ao impacto diminuíram com a adição das nanocargas. As propriedades mecânicas dos compósitos foram significativamente afetadas pela exposição prolongada a temperaturas elevadas. Os resultados obtidos sugerem que a incorporação da argila organofílica ao PHB acelera o processo de degradação térmica da matriz.

Palavras-chave: PHB, argila bentonítica, biodegradável

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE)/ CLAY COMPOUNDS: EFFECT OF MODIFICATION AND LOAD

ABSTRACT

The influence of addition, purification and organophilization of a nanoparticulate mineral filler (bentonite clay) on the mechanical, thermal and morphological properties of PHB (polyhydroxybutyrate)/bentonite with concentrations ranging from 1 to 3% w/w was investigated. Pristine, purified (sonication) and organophilic (Cetremide) bentonite clays, were characterized by FTIR and XRD before being incorporated into the PHB. The compositions were characterized with X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical properties. Results showed that the purification and organophilization clay were effective. The incorporation of the organoclay to PHB caused an increase in tensile and storage modulus, while tensile and impact strength decreased with clay addition. Mechanical properties were significantly affected by prolonged exposure to elevated temperatures. Results suggest that the incorporation of the organoclay to PHB accelerates the thermal degradation of the polymer.

Keywords: PHB, bentonite clay, biodegradable

PUBLICAÇÕES

Anna R. M. Costa; Tatiara G. Almeida; Suedina M.L. Silva; Laura H. Carvalho; Eduardo L. Canedo. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. *Polymer Testing* **42**, 115-121 (2015).

Tatiara Gomes de Almeida; João Emídio da Silva Neto; Laura Hecker de Carvalho; Eduardo Luís Canedo. Avaliação da Estabilidade Térmica dos Polímeros PHB e PBAT. In: XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP)/XII Ibero American Congress on Polymers (CIP), Porto de Galinhas, 2014.

Tatiara G. Almeida; Lindembergue P. Costa Jr; José A. M. Agnelli; Renate M. R. Wellen; Eduardo L. Canedo; Laura H. Carvalho. PHB/Bentonite Composites. Part I: Preparation and Thermal Properties. In: Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting ~ PPS-29, Nuremberg, 2013.

Tatiara G. Almeida; Lindembergue P. Costa Jr; José A. M. Agnelli; Renate M. R. Wellen; Eduardo L. Canedo; Laura H. Carvalho. PHB/Bentonite Composites. Part II: Effect of Thermal Aging and Processing Conditions. In: Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting ~ PPS-29, Nuremberg, 2013.

SUMÁRIO

Dedicatória	iii
Vitae do Candidato	iv
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Publicações	ix
Sumário	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Símbolos e Abreviações	xv
1. Introdução	1
2. Objetivos	5
2.1. Objetivo Geral	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3. Revisão Bibliográfica	6
3.1. Polímeros Biodegradáveis	6
3.2. Poli(3-hidroxi-butirato) [PHB]	7
3.3. Estabilidade Térmica do Poli(3-hidroxi-butirato) [PHB]	9
3.4. Cristalinidade	10
3.5. Compósitos	11
3.6. Argilas	12
3.7. Troca Iônica	16
3.8. Intercalação e Delaminação	17
4. Materiais e Métodos	20
4.1. Materiais	20
4.1.1. Matriz Polimérica	20
4.1.2. Carga	20
4.1.3. Sal Quaternário de Amônio	21
4.2. Métodos	21
4.2.1. Purificação da argila	21
4.2.2. Organofilização da argila	21

4.2.3. Preparação dos compósitos	22
4.2.3.1. Preparação dos concentrados em misturador interno	22
4.2.3.2. Preparação dos compósitos em extrusora	22
4.2.3.3. Preparação dos corpos de prova em injetora.....	23
4.2.4. Envelhecimento térmico	24
4.2.5. Difração de raios X (DRX)	24
4.2.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	25
4.2.7. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	25
4.2.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	27
4.2.9. Propriedades mecânicas em tração	28
4.2.10. Propriedades mecânicas em impacto.....	28
4.2.11. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
5. Resultados e Discussão	30
5.1. Difração de raios X (DRX)	30
5.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	33
5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	34
5.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	42
5.5. Propriedades mecânicas em tração	46
5.6. Propriedades mecânicas em impacto	51
5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
6. Conclusões.....	57
Sugestões para trabalhos futuros.....	58
Referências	59
Apêndice	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis	6
Figura 2 – Cadeia linear do poli(3-hidroxiбутирато) [PHB] (a) e do poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiвалерато) [PHBV]	8
Figura 3 – Ciclo de vida do PHB	9
Figura 4 – Estrutura de duas lamelas de montmorilonita	12
Figura 5 – Microestrutura da montmorilonita	14
Figura 6 – Processo de intercalação em argilominerais, com a possibilidade de obtenção tanto de um material intercalado quanto delaminado	18
Figura 7 – Perfil de temperatura do barril (°C).....	23
Figura 8 – Difração de raios X das argilas	30
Figura 9 – Difração de raios X dos compósitos contendo 1% das argilas natural, purificada e organofílica	31
Figura 10 – Espectros no infravermelho das argilas natural, purificada e organofílica.....	33
Figura 11 – Curvas DSC para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila...	34
Figura 12 – Curvas DSC para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila na primeira fusão (a) e segunda fusão (b)	35
Figura 13 – Curvas DSC na cristalização a partir do fundido durante o resfriamento para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila.....	36
Figura 14 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido as amostras: temperatura pico (a), intervalo de temperatura (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).....	41
Figura 15 – Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos sem envelhecimento térmico	43
Figura 16 – Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos com 24 horas de envelhecimento térmico	43
Figura 17 – Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos com 72 horas de envelhecimento térmico	44
Figura 18 – Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos com 120 horas de envelhecimento térmico	44

Figura 19 – Módulo de elasticidade do PHB puro e dos compósitos	48
Figura 20 – Resistência à tração do PHB puro e dos compósitos.....	48
Figura 21 – Alongamento na ruptura do PHB puro e dos compósitos.....	49
Figura 22 – Tenacidade do PHB puro e dos compósitos	49
Figura 23 – Resistência ao impacto do PHB puro e dos compósitos	51
Figura 24 – Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do nanocompósito PHB/1% AP sem envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)	53
Figura 25 – Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do nanocompósito PHB/1% AP com 120 horas de envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)	54
Figura 26 – Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do nanocompósito PHB/1% AO sem envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)	55
Figura 27 – Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do nanocompósito PHB/1% AO com 120 horas de envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)	56
Figura A1 – Curvas DSC para o PHB puro	67
Figura A2 – Curvas DSC para o compósito PHB/1% AN	68
Figura A3 – Curvas DSC para o compósito PHB/1% AP	69
Figura A4 – Curvas DSC para o compósito PHB/1% AO	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do PHB	20
Tabela 2 – Temperaturas de injeção	23
Tabela 3 – Distância interplanar basal $d_{(001)}$ das amostras de argila.....	30
Tabela 4 – Distância interplanar basal $d_{(001)}$ dos compósitos produzidos	32
Tabela 5a – Parâmetros da primeira fusão: PHB e compósitos PHB/1% argila ...	39
Tabela 5b – Parâmetros da cristalização a partir do fundido: PHB e compósitos PHB/1% argila	39
Tabela 5c – Parâmetros da segunda fusão: PHB e compósitos PHB/1% argila..	40
Tabela 6 – Comparação dos compósitos com AN/AP e AO	42
Tabela 7a – Propriedades mecânicas do PHB a diferentes tempos de envelhecimento	46
Tabela 7b – Propriedades mecânicas dos compósitos de PHB e argila argila bentonítica natural (AN) a diferentes tempos de envelhecimento	46
Tabela 7c – Propriedades mecânicas dos compósitos de PHB e argila argila bentonítica purificada (AP) a diferentes tempos de envelhecimento.....	47
Tabela 7d – Propriedades mecânicas dos compósitos de PHB e argila argila bentonítica organofílica (AO) a diferentes tempos de envelhecimento	47
Tabela A1 – Parâmetros para a avaliação dos eventos de mudança de fase com o programa INTEGRAL	47

SÍMBOLOS E ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AN	Argila natural
AP	Argila purificada
AO	Argila organofílica
ASTM	American Society for Testing and Materials
c	Taxa de cristalização ou fusão
c_{\max}	Taxa máxima de fusão ou cristalização
CTC	Capacidade de troca de cátions
$d_{(001)}$	Distância interplanar basal
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
e	Espessura
E_0	Energia trocada durante o evento de mudança de fase
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de armazenamento
E_{cp}	Energia absorvida pelo corpo de prova
E_{ar}	Energia absorvida pelo ar
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
J	Fluxo de calor durante um evento de mudança de fase
J_0	Fluxo de calor na linha de base
L/D	Razão entre comprimento e diâmetro da rosca
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
meq	Miliequivalente
MFI	Índice de fluidez (ASTM D1238)
PHA	Polihidroxicanoato
PHB	Poli(3-hidroxicaproatato)
PHBV	Poli(3-hidroxicaproatato-co-3-hidroxicaproatato)
RI	Resistência ao impacto
rpm	Rotações por minuto

t	Tempo
t_1	Tempo de início do evento de mudança de fase
t_2	Tempo de finalização do evento de mudança de fase
T	Temperatura; Tenacidade
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Ponto (temperatura) de fusão
T_{pc}	Temperatura pico de cristalização
T_{pm}	Temperatura pico de fusão
$T_{1/2}$	Temperatura para 50% de transformação
x	Fração fundida ou cristalizada
X_c	Cristalinidade
δ	Ângulo de defasagem
ΔH_c	Calor latente de cristalização
ΔH_m	Calor latente de fusão
ΔH_m°	Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino
ε_{\max}	Deformação na ruptura
ϕ	Taxa de aquecimento/resfriamento
λ	Comprimento de onda
σ_{\max}	Resistência à tração
τ	Tempo desde o início do evento de mudança de fase
$\tau_{1/2}$	Tempo para 50% de transformação

1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros em substituição aos materiais tradicionais foi estimulada pela baixa densidade, baixo custo, relativa inércia e resistência que os polímeros apresentam. A grande utilização dos polímeros promoveu a sua produção em grande escala e, devido ao seu baixo custo de produção, não houve primariamente uma preocupação em reutilizar ou reaproveitar estes materiais. O descarte inadequado dos polímeros começou a gerar o problema do seu acúmulo indiscriminado na natureza, gerando grandes impactos ambientais, uma vez que os polímeros provenientes de fontes não renováveis demoram bastante tempo para se degradar. Por esse motivo, estudos relacionados ao uso de polímeros biodegradáveis, como alternativa para a substituição dos polímeros convencionais, têm sido intensificados. O fato de ser biodegradável ajuda a minimizar o problema de acúmulo de lixo e a consequente poluição do meio ambiente. O uso de um polímero natural biodegradável obtido a partir de recursos renováveis, em substituição a um polímero sintético convencional, ajuda a resolver o problema da sustentabilidade e poupa recursos naturais não renováveis como o petróleo, o que é importante (MOHANTY *et al.*, 2002). Os polímeros biodegradáveis, quando em ambiente biologicamente ativo, degradam-se rapidamente, contribuindo com a proteção ao meio ambiente.

O poli(3-hidroxibutirato) [PHB] é um polímero termoplástico biodegradável produzido por microorganismos, a partir da cana de açúcar, e é considerado um típico poliéster em aplicações práticas (AOYAGI *et al.*, 2002; ABDELWAHAB *et al.*, 2012). Pode ser sintetizado quimicamente, porém a melhor alternativa econômica de síntese é através da produção biotecnológica, empregando os insumos da cana-de-açúcar. O processo consiste numa etapa fermentativa e outra que consiste em extrair e purificar o polímero acumulado no interior das células dos microorganismos. Por ser sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura altamente regular, tornando-o altamente cristalino e quebradiço.

Três fatores principais têm limitado a utilização do PHB em grande escala: seu elevado custo de produção, suas propriedades físicas e mecânicas, tornando o material rígido e frágil por apresentar esferulitos grandes, e devido

ao processo de envelhecimento e sua degradação térmica em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão. No Brasil, o PHB está sendo produzido com o nome comercial de Biocycle, a partir da sacarose proveniente da cana-de-açúcar, pela PHB Industrial S.A.

Outra área que também tem se destacado é o desenvolvimento de compósitos poliméricos, que são uma classe de materiais híbridos compostos por substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas dispersas em matrizes poliméricas, em baixos níveis de carregamento (WANG *et al.*, 2001). Por meio da incorporação de nanocargas é possível o melhoramento das propriedades de barreira, estabilidade térmica e dimensional, retardância à chama e propriedades mecânicas através da adição de pequenas quantidades dessas cargas, tipicamente em níveis de carregamento inferiores a 5% em peso (ARAÚJO *et al.*, 2004).

A montmorilonita tem recebido uma grande atenção nas últimas décadas, como material reforçante para polímeros, devido, entre outros fatores, à possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato na matriz polimérica (BRITO *et al.*, 2008).

Geralmente, para permitir uma melhor interação da argila com polímeros orgânicos, os cátions presentes na superfície da montmorilonita são trocados por moléculas orgânicas anfóteras (surfactantes) que possuem um cátion capaz de ser trocado por outro cátion presente na argila de modo a produzir uma argila organofílica. Estes íons permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade pela matriz polimérica além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila (CHO E PAUL, 2001).

As argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos e como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo a base de óleo. Mais recentemente, as argilas organofílicas vêm sendo usadas como cargas na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas (LEITE *et al.*, 2005).

O grande objetivo do desenvolvimento de compósitos é de poder fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas em sua composição, e

que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais como: ligações químicas primárias e arranjo atômico. Compósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial. Para otimizar a interação entre os componentes do compósito, o que significaria utilizar as potencialidades intrínsecas de cada material, a ampliação do número de superfícies e interfaces se faz necessária. Essa observação levou ao surgimento do conceito de nanocompósitos.

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois também utilizam cargas para obter propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. As propriedades mecânicas de um nanocompósito são afetadas pelo grau de esfoliação, que depende de ambos, condições de processamento e tratamento químico da argila. Para uma boa intercalação no estado fundido, uma forte interação entre as argilas e as macromoléculas é requerida. Uma vez esfoliadas, as camadas da argila dispersas na matriz polimérica apresentam altas dureza e resistência. Esfoliação e dispersão homogênea de silicatos em camadas podem ser obtidas diretamente quando o polímero contém grupos funcionais, isto porque as camadas da argila têm grupos hidroxilas polares que são compatíveis com os grupos funcionais polares do polímero (SOLÍS *et al.*, 2004).

Vários métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos, como intercalação por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Dentre eles, o método de intercalação por fusão tem sido mais empregado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes orgânicos, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo (KAEMPFER *et al.*, 2002).

Em geral, os polímeros apresentam uma baixa estabilidade térmica. O início do processo de degradação térmica é detectado pela redução na massa molecular, provocada pela cisão das ligações da cadeia principal do polímero ou perda de grupos laterais, gerando a formação de radicais livres causando instabilidade na macromolécula. A redução da massa molecular do polímero, provocada pela degradação térmica, por menor que sejam seus efeitos, acarretará na alteração do desempenho mecânico do polímero (SCOTT, 1995).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é modificar argila benonítica paraibana, valorizando matéria prima local economicamente importante para a nossa região, e incorporar essa argila nas suas formas natural, purificada e organofílica a uma matriz polimérica biodegradável (PHB), menos agressiva ao meio ambiente, e determinar as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos sistemas polímero/argila em função do tempo de envelhecimento térmico.

2.2. Objetivos Específicos

- Purificação da argila natural;
- Organofilização da argila purificada;
- Caracterização das argilas purificada e organofílica por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR);
- Preparação dos compósitos PHB/argila no estado fundido;
- Envelhecimento dos compósitos obtidos;
- Caracterização da matriz pura e dos compósitos por difração de raios X (DRX);
- Realização de ensaios mecânicos de tração e de impacto na matriz pura e nos compósitos;
- Realização de ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA) na matriz pura e nos compósitos;
- Realização de ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos compósitos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros biodegradáveis

Ultimamente, devido à crescente preocupação com o meio ambiente, vem se tentando desenvolver alternativas capazes de reduzir o impacto gerado pelo descarte inadequado de materiais plásticos, sobretudo embalagens, nos lixões, aterros sanitários e oceanos. O problema do grande volume de plásticos, presente nos lixões, e a poluição causada por esses resíduos não renováveis, têm promovido a realização de estudos visando a utilização de polímeros biodegradáveis em substituição aos sintéticos derivados do petróleo. A maior parcela das embalagens plásticas produzidas atualmente é obtida a partir de recursos não renováveis e de baixa biodegradabilidade, cujo descarte inadequado pode resultar em riscos ao meio ambiente. Uma alternativa viável para minimizar essa problemática é a substituição total ou parcial dos polímeros sintéticos, derivados do petróleo e que apresentam elevada resistência à degradação, por polímeros biodegradáveis (COUTINHO *et al.*, 2004; SORRENTINO *et al.*, 2007; SINGH *et al.*, 2008; BORDES *et al.*, 2009; DE FARIA E MARTINS-FRANCHETTI, 2010; KUMAR *et al.*, 2010; GONZÁLEZ *et al.*, 2011).

Diferentes abordagens têm sido adotadas para desenvolver e conhecer as propriedades dos polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos, que têm sido alvo de pesquisas atuais. A utilização desses polímeros diminui os impactos ambientais gerados pelo uso de plásticos, já que estes são biodegradáveis e capazes de se decompor em tempos relativamente curtos, quando depositados em ambiente biologicamente ativo, se comparados com o tempo de degradação dos polímeros convencionais (MOHANTY *et al.*, 2002).

Segundo Chiellini, citado por Casarin (2013), os polímeros baseados em polímeros sintéticos convencionais como matéria prima, são inertes ao ataque imediato de microorganismos, aumentando seu ciclo de vida útil. Essa característica, porém, acarreta sérios problemas ambientais uma vez que, após o descarte, degradam muito lentamente, aumentando a quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente.

Biodegradabilidade é definida como a capacidade de um material ser decomposto por ação de microorganismos. É um processo no qual todos os fragmentos de materiais são consumidos por microorganismos como fonte de alimento e de energia. Os materiais ditos biodegradáveis são orgânicos, capazes de sofrer degradação biológica, decompondo-se em curto espaço de tempo e em ambiente biologicamente ativo. Os polímeros biodegradáveis se degradam pela ação de bactérias, fungos e algas, microorganismos capazes de romper as ligações químicas da cadeia principal do polímero, consumindo-o como alimento e reduzindo seu ciclo de vida (MOHANTY *et al.*, 2002; ANDRADE, 2014).

O período de tempo exigido para biodegradação depende do ambiente do sistema de descarte, que pode ser aterro, composto aeróbico, digestão anaeróbica ou ambiente marinho. Há muitos tipos de polímeros biodegradáveis que se degradam em uma variedade de ambientes, incluindo aterros, luz solar, ambiente marinho ou composto.

A Figura 1 apresenta um esquema do ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis no meio ambiente.

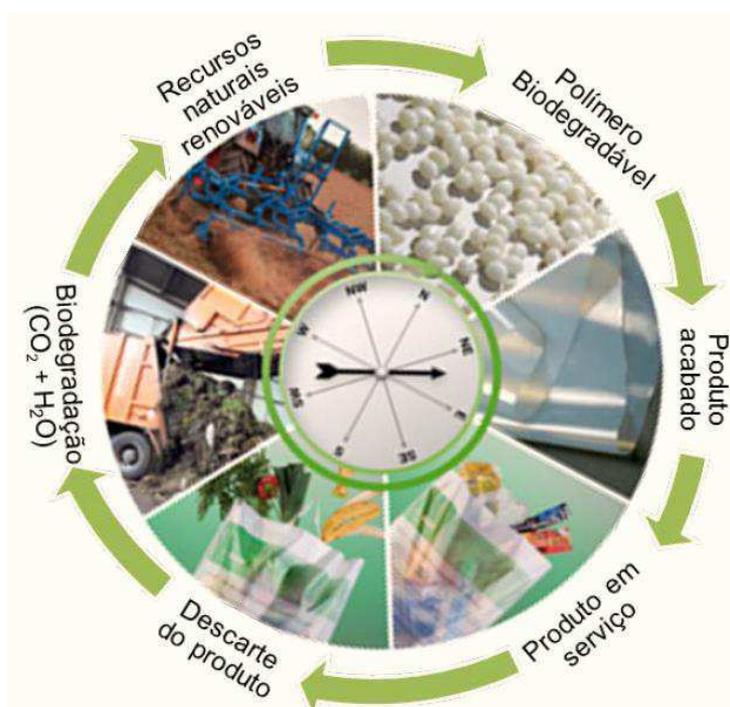


Figura 1. Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis

Polihidroxicanoatos sintetizados a partir de recursos naturais por meio de processos biotecnológicos de baixo impacto estão entre os polímeros biodegradáveis amplamente investigados como materiais alternativos (ALMEIDA *et al.*, 2013). Eles constituem uma família de poliésteres alifáticos produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de, por exemplo, cana de açúcar. Estes polímeros, em condições apropriadas de cultivo bacteriano, são acumulados na forma de grânulos intracelulares, que podem ser separados e removidos após a destruição da célula para obtenção de grânulos de PHA, gerando uma resina com propriedades semelhantes às dos polímeros de origem petroquímica. A principal vantagem desses polímeros é a capacidade de biodegradação em curto espaço de tempo após o descarte, pela ação de microorganismos existentes no ambiente de descarte (CIPRIANO, 2012; ANDRADE, 2014).

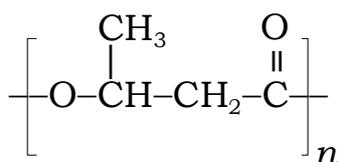
3.2. Poli(3-hidroxi-butirato) [PHB]

O poli(3-hidroxi-butirato) [PHB] é um polímero natural biodegradável, produzido a partir da sacarose da cana-de-açúcar. No Brasil, o PHB está sendo produzido com o nome comercial de Biocycle pela PHB Industrial S.A. (Serrana, SP). Da classe dos polihidroxicanoatos, é um termoplástico duro e quebradiço, devido à sua estrutura altamente regular. Escoa facilmente durante o processamento, não é solúvel em água e é pouco permeável ao O₂, H₂O e CO₂. O PHB é totalmente isotático e capaz de atingir um grau de cristalinidade maior que 85%. Para diminuir a cristalinidade, o PHB comercial é usualmente copolimerizado com pequenas quantidades de 3-hidroxi-valerato, resultando em um material com 40-60% de cristalinidade. O copolímero aleatório resultante poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) [PHBV] é conhecido simplesmente como “PHB”, se a quantidade de comonômero é baixa, por exemplo, menos de 5% em massa).

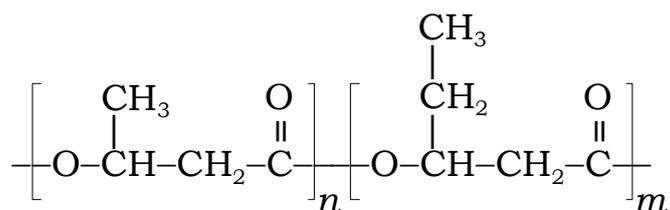
O PHB é um polímero termoplástico altamente biodegradável e biocompatível, da classe dos polihidroxicanoatos (PHA's) que podem ser produzidos por bactérias em biorreatores a partir de carboidratos (FURUKWA *et al.* 2005). Suas características físicas e mecânicas permitem seu uso na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosméticos e

produtos farmacêuticos, na fabricação de sacos e vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas, vasos para mudas e produtos injetáveis em geral. Por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo, também pode ser empregado na fabricação de suturas, próteses ósseas e cápsulas para liberação controlada de medicamentos na corrente sanguínea (BOHMERT *et al.*, 2002).

A Figura 2 mostra a estrutura química da unidade estrutural do PHB e do PHBV.



(a)



(b)

Figura 2. Cadeia linear do poli(3-hidroxi-butirato) [PHB] (a) e do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) [PHBV]

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de 0 a 5°C e a temperatura de fusão (T_m), de 170 a 175°C, dependendo da quantidade do comonômero. A maior desvantagem do PHB é sua baixa estabilidade térmica. O PHB degrada por cisão de cadeia ainda quando completamente seco, em temperaturas apenas acima do início do processo de fusão (~160°C). A degradação, com queda da massa molar, é significativa durante o processamento, mesmo em condições de moderada intensidade (CIPRIANO, 2012).

O PHB apresenta boa estabilidade à radiação ultravioleta e barreira à radiação, e à permeabilidade a gases. Quando depositado em ambiente

microbiologicamente ativo se decompõe com facilidade, transformando-se apenas em gás carbônico e água, sem liberação de resíduos tóxicos, contribuindo para a redução de impactos ambientais (MORAES, 2005). A Figura 3 apresenta um esquema do ciclo de vida do PHB.

Estudos recentes têm tido por foco o PHB, poliéster com propriedades semelhantes a muitos polímeros de matérias-primas sintéticas, que podem ser transformados através de métodos industriais convencionais. O PHB é biocompatível, totalmente compostável, e rapidamente se degrada em condições normais de aterro (CIPRIANO, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2013; ANDRADE, 2014).



Figura 3. Ciclo de vida do PHB. Fonte: Adaptado de (Biocycle, 2014)

3.3. Estabilidade térmica do poli(3-hidroxiбутirato) [PHB]

O PHB apresenta boa estabilidade térmica em temperaturas abaixo de 160°C. Acima de 170°C a degradação térmica ocorre rapidamente, através do processo de cisão de cadeia, que ocorre de forma aleatória e causa diminuição de massa molar (CASARIN *et al.*, 2013).

Os produtos formados na degradação térmica do PHB dependem da temperatura e do tempo de degradação, além da massa molar original do

polímero. Sua degradação em temperaturas entre 170-200°C produz principalmente oligômeros. Já a degradação deste polímero em temperaturas entre 250-300°C têm como produtos majoritários o ácido trans-1-butenóico (ácido crotônico) e dímeros do PHB. Além disso, são formados em menores quantidades o ácido cis-1-butenóico (ácido isocrotônico) e oligômeros de baixa massa molar (tetrâmeros e trímeros). Os oligômeros obtidos da degradação térmica do PHB são formados pela quebra aleatória das ligações C-O na cadeia polimérica, segundo o mecanismo de eliminação cis. A cisão da cadeia polimérica produz dois tipos de oligômeros. No primeiro os grupos terminais são hidroxila e carboxila e o segundo compreende oligômeros, que apresentam como grupos terminais um grupo vinílico e outro carboxílico (TADA, 2009).

A diminuição da viscosidade e da tensão de cisalhamento do PHB fundido é resultado da diminuição da sua massa molar média e a consequente redução das dimensões de sua cadeia polimérica. Esses estudos sobre o comportamento de escoamento do PHB fundido em condições de degradação térmica levam à conclusão que o tempo de residência deste polímero no estado fundido é uma variável importante no controle do escoamento desse poliéster em equipamentos de extrusão ou de injeção.

3.4. Cristalinidade

No ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), quando aparecem picos duplos de fusão ou cristalização, deve-se avaliar o calor latente incluindo os dois picos na área considerada. A possibilidade de interpretação dos picos duplos não é apenas que cada pico represente um componente em particular, ou seja, uma indicação da existência obrigatória de componentes ou populações diferentes na amostra original, mas também um ou mais picos podem ser resultado direto de mudanças estruturais que ocorreram no material analisado durante o ensaio do DSC (HOSIER *et al*, 2004).

Quando um polímero fundido é resfriado rapidamente, é possível que não haja tempo suficiente para que ocorra a cristalização. Nestas condições, há formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra, porém o crescimento dos cristais é desprezível, particularmente se o resfriamento

ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea, onde cessa a mobilidade macromolecular. Durante o aquecimento posterior da amostra assim resfriada, os núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada, dando origem a um processo de recristalização rápida (cristalização a frio), que ocorre em temperatura inferior à de fusão do polímero (CANEVAROLO JR, 2003).

A carga incorporada à matriz pode mudar a estrutura cristalina e as propriedades dos compósitos. O principal efeito observado das cargas na estrutura cristalina dos polímeros é o efeito nucleante. De forma geral, menores tamanhos de partículas tendem a ter uma maior capacidade de nucleação. Portanto, quanto menor a granulometria da carga, maior será a temperatura de cristalização do material, visto que a área superficial da partícula é inversamente proporcional a sua granulometria (DALPIAZ, 2006).

3.5. Compósitos

Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais diferentes materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais.

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades.

De acordo com esse princípio da ação combinada, esses materiais apresentam propriedades únicas que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. As propriedades dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes isolados. Muitos materiais compósitos são formados por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada freqüentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito (CALLISTER E RETHWISCH, 2007).

Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais não pelo simples fato das partículas terem dimensões nanométricas, mas pelo fato das suas propriedades serem determinadas por essas dimensões, ou seja,

apresentam capacidade de reforço na matriz polimérica superior a alguns agentes de reforços tradicionais (partículas e fibras) para baixas concentrações de material inorgânico. Outra característica desse tipo de sistema é que apresentam uma interface difusa entre fase orgânica e inorgânica quando há uma boa dispersão entre componentes (FERMINO, 2011; MORELLI, 2009).

3.6. Argilas

As argilas pertencem à classe de minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo (SANTOS, 1989, 1992). Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, com a presença de outros elementos. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas ou camadas ou, ainda, lamelas. Na realidade, essas lamelas são formadas por tetraedros de SiO_4 compartilhados em duas dimensões e ordenados em um arranjo hexagonal, camadas condensadas nas quais íons como Al^{+3} ocupam sítios octaédricos (DANA E HURLBULT, 1984). As folhas das argilas são contínuas nos eixos cristalográficos a e b e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, se bem que em alguns tipos, de forma mais ordenada como mostrado na Figura 4.

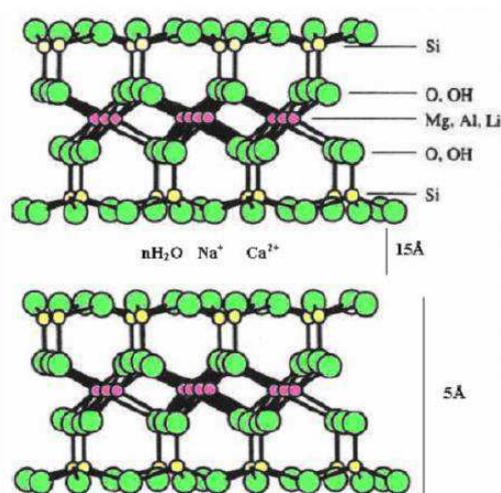


Figura 4. Estrutura de duas lamelas de montmorilonita

Um argilomineral natural possui distância interplanar basal $d_{(001)}$ (SANTOS, 1989) e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar é da ordem de 9 a 15 Å. As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de van der Waals. De maneira geral essas interações entre as lamelas são fracas e o ponto importante para o estudo de argilominerais é que as forças de van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si. Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas e vice-versa. Assim, os sítios cujos átomos que estão ligados por forças de van der Waals num cristal tendem a se orientar em folhas paralelas, de modo a se obter o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, levando ao máximo a força atrativa e a energia de ligação para formar o cristal. Além disso, os cátions estão organizados de forma a manter as lamelas empilhadas. Dentre os minerais de argila, destaca-se o grupo da montmorilonita, no qual se encontram as argilas do tipo bentonítica. Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em arranjo T–O–T 2:1, indicando que se repetem duas camadas tetraédricas (T) de silício alternadas com uma octaédrica (O) de metais (que podem ser Fe, Mg, entre outros, porém mais comumente Al) como mostrado na Figura 4.

A camada tetraédrica de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions livres, como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , os quais são responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são suscetíveis à troca.

Com relação à microestrutura, cada partícula lamelar da argila bentonítica pode ser vista como uma estrutura de 100 a 200 nm de comprimento por 1 nm de largura sendo, por isso considerada um material nanoparticulado. Na natureza, esta estrutura está agregada em uma partícula primária formada por 5 a 10 lamelas que se mantêm juntas por íons interlamelares, que possuem 8 a 10 nm de largura. Estas partículas primárias formam grandes agregados estratificados visíveis de 0,1 a 10 μm (LIRA, 2004) (Figura 5).

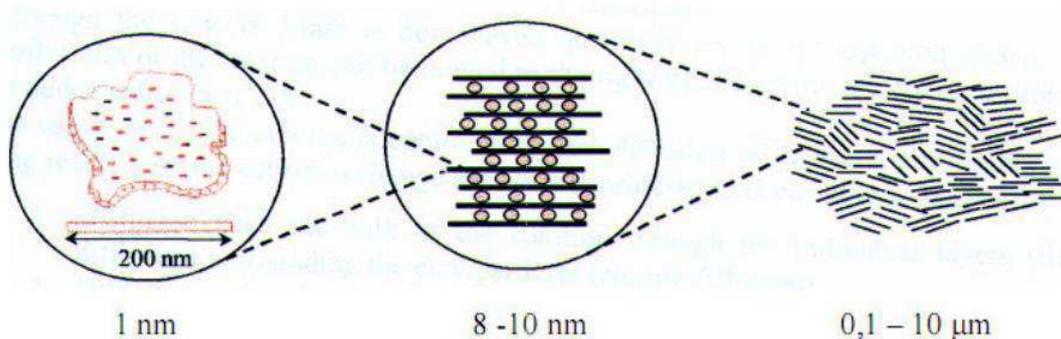


Figura 5. Microestrutura da montmorilonita

Os planos aniônicos originados pelas hidroxilas presentes na superfície são estabilizados eletricamente pela presença de cátions livres, o que ajuda a manter as folhas lamelares unidas. Na verdade, a natureza dos cátions presentes pode determinar o comportamento da argila, como por exemplo; se na estrutura estiverem presentes cátions Na^+ a argila pode se expandir e absorver água, enquanto que, se o cátion for Ca^{+2} , a quantidade de água que penetra entre as lamelas é limitada de modo que essas não se expandem e continuam unidas umas às outras por interações eletrostáticas. Por sua vez, o cátion Ca^{+2} , ou até mesmo outro cátion bivalente como o Mg^{+2} , proporciona ao meio mais carga positiva e pode funcionar como um floculador, capaz de unir as partículas (e não contribuir para sua separação), ao diminuir a repulsão entre as mesmas.

Esta diferença é observada quando as argilas sódicas ou cálcicas estão em meio aquoso, após agitação e subsequente repouso: as sódicas mostram um sistema homogêneo, enquanto que as cálcicas se apresentam em flocos, com o aparecimento de uma camada de água límpida sobre a camada de argila. A estrutura de uma argila pode ser então modificada de modo adequado, a depender do uso desejado (SANTOS, 1989).

As argilas, principalmente as bentoníticas do tipo montmorilonita, quando em água, podem se apresentar como sistemas coloidais bifásicos, em que existe uma fase dispersa no interior de outra dispersante. Os sistemas coloidais, ou colóides, são constituídos de partículas com diâmetro entre 1 nm a 1 μm . Tais sistemas podem ser chamados de sóis, géis, entre outros, a depender da situação em que se encontram as partículas no sistema.

Propriedades importantes das argilas tais como plasticidade, resistência mecânica e tixotropia (propriedade de um material de variar a viscosidade com a taxa de cisalhamento e com o ambiente), entre outras, podem ser modificadas quando em presença de água. Devido às suas pequenas dimensões e à existência de carga elétrica em suas partículas, as argilas entram facilmente em suspensão quando em contato com a água, formando uma dispersão coloidal (SANTOS, 1989).

A argila é um dos materiais que melhoram as propriedades dos nanocompósitos, porém se apenas dispersá-la em uma matriz polimérica sua atuação será de uma carga convencional, mesmo se suas partículas tiverem dimensões nanométricas. Por isso é interessante esfoliá-la durante o processamento em extrusora dupla rosca e utilizar pequenas concentrações em massa de argila para promover propriedades de reforço ou de retardamento de chama. No caso das argilas organofílicas adicionadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas das argilas desempenham deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila (FERMINO, 2011; MORELLI, 2009).

As argilas da família das bentonitas, à qual pertence a montmorilonita, foram encontradas pela primeira vez em uma região de Fort Benton, localizada nos Estados Unidos, o que deu origem ao nome desse tipo especial de argila (SANTOS, 1989). Hoje, esse argilomineral pode ser encontrado em grande abundância no Canadá e nos estados de Dakota do sul e Montana, nos EUA.

No Brasil, segundo dados divulgados pela Resolução 2201 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a Paraíba é hoje o maior berço das argilas bentoníticas. Atualmente, toda produção da Paraíba encontra-se no município de Boa Vista, enquanto o beneficiamento é feito nos municípios de Boa Vista, Campina Grande, Pocinhos e Soledade.

A argila bentonítica que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou à denominação dos tipos conhecidos localmente como chocolate, bofe, chocobofe e verde lodo. Normalmente, ocorre interestratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caulinita).

No Brasil, as principais aplicações da argila bentonítica são como aglomerante em areias de fundição, com 45% do consumo total, na pelotização

de minério de ferro com 30% do consumo e os outros 25% do consumo estão distribuídos entre a perfuração de poços de petróleo e para captação de água, terra higiênica para gatos, indústria química e farmacêutica, e como clarificante. A argila bentonítica tem sido ainda empregada em catálise, na remoção de poluentes de água, e em cosméticos (SANTOS, 1989, 1992).

3.7. Troca iônica

A troca iônica pode ser definida como uma reação química reversível onde um íon de uma solução é trocado por uma carga similar do íon ligado a uma partícula sólida. Se em um sólido iônico os diferentes átomos estão ligados por forças eletrostáticas que proporcionam a eletroneutralidade, na superfície de um cristal os átomos estão sujeitos apenas às ações daqueles átomos situados no interior da estrutura, o que pode levar a algumas deformações e defeitos, fazendo com que deixe de existir neutralidade elétrica. Como resultado, surge um campo de força no cristal. Na montmorilonita isto ocorre com mais intensidade devido ao tamanho típico de suas partículas que, quando colocadas em contato com um líquido, se comportam como colóides, podendo atrair moléculas ou íons do meio. Assim quando uma argila é colocada em um meio ou solução que contenha sais dissolvidos, ocorre o processo de troca iônica, e a composição final tanto da argila quanto da solução vai depender do tipo de íon e de sua concentração na solução (SANTOS, 1992). Esses íons, que são os cátions presentes entre as lamelas da montmorilonita, podem ser trocados por outros cátions em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica influencia as propriedades físico-químicas das argilas e pode modificar suas propriedades plásticas aumentando assim a gama de suas aplicações tecnológicas. Caso ocorram substituições iônicas nas argilas que possam causar um desequilíbrio elétrico entre suas partículas, isso pode ser contrabalanceado pela retenção de outros cátions dispersos no meio.

3.8. Intercalação e delaminação

Os principais obstáculos na obtenção de nanocompósitos poliméricos estão associados a dificuldades de dispersão de pequenas quantidades de uma carga mineral na matriz polimérica e à contaminação das argilas. Para que o polímero possa intercalar entre as galerias da argila, é necessário que esta expanda quando em contato com o polímero ou que seja incorporada a ele na forma expandida. O aumento da distância basal de silicatos em camadas pode ser obtido através de uma reação de organofilização onde sais quaternários de amônio substituem cátions trocáveis (Na^+) da argila. Somente a fração esmectítica (montmorilonita) da argila é capaz de ser organicamente modificada. Portanto, considerando que os contaminantes normalmente encontrados nestas argilas (quartzo, sílica, matéria orgânica) não são capazes de expandir e/ou de reagir com sais quaternários de amônio, para que as chances de sucesso na obtenção de um nanocompósito polimérico aumentem, é necessário que a argila esteja o mais pura possível.

O termo intercalação refere-se literalmente ao ato de inserção de espécies hóspedes dentro de uma matriz (hospedeira) cristalina, que contém um sistema interconectado de sítios reticulares vazios (O'HARE E BRUCE, 1997).

O interesse pela intercalação de moléculas entre as lamelas de um hospedeiro que possua a capacidade de receber um material diferente em sua estrutura tem aumentado consideravelmente por diversas razões (OGAWA E KURODA, 1995; DINES, 1974), dentre as quais pode-se destacar a possibilidade de alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas do material composto, seja para a matriz que recebe o intercalante (OGAWA E KURODA, 1995; BLUMENFELD, 1994), seja do próprio intercalante. Outra razão da importância desse tipo de estudo se deve à grande aplicabilidade desses materiais, como catalisadores (CLEARFIELD E THAKUR, 1986) e condutores iônicos (RUIZ-HITZKY, 1993).

Existem vários métodos de modificação da estrutura da argila bentonítica: adsorção na superfície, troca iônica com moléculas inorgânicas e orgânicas dentre outras (BERGAYA E LAGALY, 2001). A capacidade das argilas em trocar os cátions existentes entre as lamelas é uma propriedade

única. É sabido que qualquer cátion intercalado dentro do espaço interlamelar da argila bentonítica pode ser trocado. Normalmente os cátions intercambiáveis são Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ e NH_4^+ .

O processo de intercalação de substâncias baseia-se nesta capacidade de intercambiação de íons. A Figura 6 mostra os casos de intercalação e delaminação nas lamelas da argila bentonítica.

No primeiro caso, a intercalação entre as lamelas ocorre sem que haja uma desorganização na estrutura lamelar, já a delaminação da argila bentonítica é um processo onde as lamelas estão completamente separadas, normalmente por um polímero de grande peso molecular produzido “in situ” ou não, formando os chamados nanocompósitos. O chamado processo de adsorção na argila bentonítica ocorre superficialmente nas lamelas, não havendo modificação do espaço interlamelar, o que, pronunciadamente, ocorre nos outros processos (MC GINITY E HARRIS, 1980).

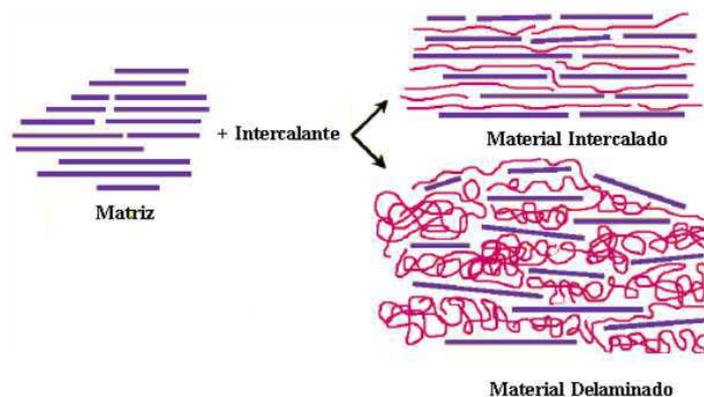


Figura 6. Processo de intercalação em argilominerais, com a possibilidade de obtenção tanto de um material intercalado quanto delaminado

A argila bentonítica, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita, é a argila mais comumente usada na obtenção de nanocompósitos polímero/argila, sendo necessária a sua modificação orgânica com sais quaternários de amônio para melhorar a sua interação com a matriz polimérica. Isto porque além de ser naturalmente abundante e de baixo custo, sob condições apropriadas, este argilomineral pode ser expandido e mesmo intercalado/delaminado por moléculas orgânicas. Outro fator de destaque é que a maior reserva latino-americana e responsável por 96% da produção brasileira

de argila bentonítica encontra-se na região Nordeste, especialmente no estado da Paraíba. Assim, propor novas utilizações para este argilomineral permite a valorização de recursos naturais economicamente importantes para a nossa região.

A preferência no uso de argila bentonítica na preparação de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada CTC e especialmente à alta capacidade de expansão em presença de solventes tornando as reações de intercalação rápidas, podendo atingir trocas de até 100% (SANTOS, 1989).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Matriz polimérica

A matriz polimérica utilizada foi o copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) [PHBV] com um teor de 4,14% de 3-hidroxi-valerato, de nome comercial Biocycle. Este material, aqui denominado simplesmente PHB, é fornecido pela PHB Industrial S/A, de Serrana, São Paulo, na forma de pó. Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do PHB

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

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

4.1.2. Carga

A carga empregada foi a argila bentonítica Brasgel PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), de Boa Vista, Paraíba, com densidade de 2,6 g/cm³, e uma capacidade de troca de cátions (CTC) de aproximadamente 92 meq/100g, valor determinado pelo método de adsorção de azul de metileno, descrito por CHEN (1974) citado por ZANINI (2006).

Neste trabalho chamamos de argila natural a argila bentonítica beneficiada pela BUN.

4.1.3. Sal quaternário de amônio

O sal quaternário de amônio utilizado neste trabalho foi o brometo de hexadecil trimetil amônio ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), de nome comercial Cetremide, fabricado pela Vetec, de Recife, Pernambuco. Possui 16 carbonos, massa molar de 364,45 g/mol e é sólido na temperatura ambiente.

4.2. Métodos

4.2.1. Purificação da argila

Para o processo de purificação foi preparada uma dispersão a 2% em peso da argila natural, passante em peneira ABNT nº 200 ($<74 \mu m$), em água, agitada por 15 minutos a 2000 rpm, e sonicada em banho de ultrassom por 30 minutos. Após a sonicação, o material foi centrifugado durante 15 minutos a 3000 rpm, e o sobrenadante recuperado foi seco em estufa a $60^\circ C$ por 48 horas. Os aglomerados obtidos foram desagregados em moinho e com auxílio de um almofariz, e o peneiramento feito em peneira ABNT nº 200 ($<74 \mu m$).

O processo de purificação da argila foi realizado no Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos (NanoPol) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

4.2.2. Organofilização da argila

A argila bentonítica purificada foi organofilizada com o sal Cetremide. Uma dispersão a 1% em peso de argila em água destilada foi mantida sob agitação a uma velocidade de 3000 rpm e aquecimento entre 75 e $80^\circ C$ durante 5 minutos. Em seguida, o sal Cetremide foi diluído em água destilada aquecida a $80^\circ C$ e adicionado à dispersão. O sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos. Após este período, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas na temperatura ambiente e, em seguida, a dispersão foi filtrada e lavada com água destilada para retirar o excesso de sal e seca em estufa a

60°C durante 48 horas. Os aglomerados obtidos foram desagregados com auxílio de um almofariz e passados em peneira ABNT nº 200 (<74 µm).

O processo de organofilização da argila foi realizado no Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos (NanoPol) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

4.2.3. Preparação dos compósitos

4.2.3.1. Preparação dos concentrados em misturador interno

As argilas bentoníticas natural (AN), purificada (AP) e organofílica (AO) foram secas em estufa à vácuo a 60°C durante 2 horas. Foram preparados concentrados contendo 70% de polímero e 30% de argila, em massa, em misturador interno Rheomix 3000, com câmara apresentando volume de 310 cm³, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler, operando a 150°C com rotores contrarrotacionais do tipo roller, a 60 rpm durante 7 minutos e fator de preenchimento de 70%.

O processo de mistura foi realizado no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

4.2.3.2. Preparação dos compósitos em extrusora

Os concentrados obtidos foram triturados, secos a 60°C por 4 horas e diluídos na matriz de PHB para produzir sistemas com teor de 1% e 3% em massa de argila, em extrusora de dupla rosca corrotacional IMACON DCR 30:40 (30 mm de diâmetro e razão L/D correspondente a 40) com configuração padrão adequada para blendas e compósitos.

Os testes foram conduzidos a uma velocidade de rotação da rosca de 150 rpm e taxa de alimentação de 35 kg/h. O perfil de temperatura do barril (°C) é indicado na Figura 7. A temperatura do cabeçote foi mantida a 175°C.

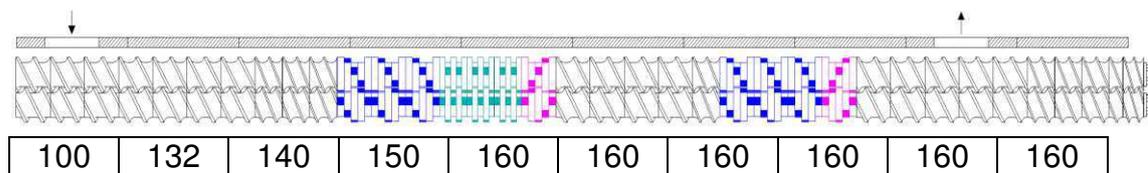


Figura 7. Perfil de temperatura do barril (°C)

O processo de extrusão foi realizado no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

4.2.3.3. Preparação dos corpos de prova em injetora

Os sistemas PHB/AN, PHB/AP e PHB/AO extrusados foram granulados, secos a 60°C por 4 horas e moldados em injetora ROMI Prática 130 T para obtenção de corpos de prova de tração e de impacto. A temperatura do molde adotada foi de 35°C e tempo de resfriamento de 30 segundos. As temperaturas tomadas estão descritas na Tabela 2.

O processo de injeção foi realizado no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Tabela 2. Temperaturas de injeção

Amostra	Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)
PHB	155	168	171	185
PHB/AN	1%	156	168	180
	3%	155	165	185
PHB/AP	1%	153	165	185
	3%	152	163	185
PHB/AO	1%	155	165	185
	3%	150	163	185

4.2.4. Envelhecimento térmico

O envelhecimento térmico foi conduzido em estufa de circulação forçada de ar em corpos de prova de tração e de impacto de PHB puro como recebido e dos sistemas PHB/argila investigados, por um período de 24, 72 e 120 horas. A temperatura de exposição térmica foi de 115°C, temperatura inferior à do início da fusão do PHB, para avaliar a biodegradabilidade do polímero.

O processo de envelhecimento térmico foi realizado no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

4.2.5. Difração de raios X (DRX)

As argilas natural, purificada e organofílica e os compósitos PHB/argila obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para avaliar a distância interplanar basal (d_{001}) das argilas e dos compósitos obtidos. As análises foram conduzidas em equipamento XRD-6000 Shimadzu utilizando como fonte incidente a radiação K_{α} do cobre, com comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular 2θ de 2° a 12°, a uma velocidade de varredura de 2°/min.

A distância interplanar basal foi avaliada através da aplicação da Lei de Bragg.

$$d_{(001)} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó, peneiradas em peneira ABNT nº 200 (<74 μm), e os compósitos na forma de recortes de placas prensadas a partir dos corpos de prova de tração.

As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) – UFCG/PB.

4.2.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As argilas natural, purificada e organofílica foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho em espectrômetro Spectrum 400 (FT-IR/FT-NIR) Spectrometer da Parkin Elmer, com varredura na região entre 4000 e 650 cm^{-1} , com 10 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras das argilas foram analisadas na forma de pó, peneiradas em peneira ABNT nº 200 (<74 μm).

As análises por FTIR foram realizadas no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) – UFCG/PB.

4.2.7. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Testes de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidos em equipamento TA Instruments DSC Q20. A análise foi realizada com amostras de aproximadamente 5 mg obtidas dos corpos de prova de tração com programa térmico em três estágios: aquecimento de 25°C a 200°C, resfriamento até 25°C e reaquecimento até 200°C. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min e as determinações foram realizadas em atmosfera inerte, com um fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min.

Os ensaios DSC foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) – UFCG/PB.

O software do instrumento fornece a temperatura da amostra e o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança como funções do tempo, registrados em intervalos de 1 s.

Os eventos de mudança de fase foram identificados como picos endotérmicos (fusão) ou exotérmicos (cristalização) em torno da linha de base em um gráfico do fluxo de energia versus tempo.

A partir de um gráfico ampliado de fluxo de energia (J) versus tempo (t) foram traçadas as tangentes à curva $J = J(t)$ antes e depois do evento. Determinou-se visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se distancia das tangentes.

Para um evento de cristalização, a cristalinidade relativa ou fração do polímero cristalizada – em relação ao total cristalizado durante o evento – (x) é

avaliada como função do tempo (t) através da área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (2)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (3)$$

O parâmetro E_0 – a área entre o pico J e a linha de base J_0 – é a energia total liberada durante o evento exotérmico de cristalização. O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (ΔH_c) é avaliado como:

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{w_P m_S} \quad (4)$$

onde m_S é a massa de amostra e w_P é a fração mássica de polímero cristalizável (PHB no caso presente). A mudança de cristalinidade durante o evento (ΔX_c) é estimada como:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \quad (5)$$

onde $\Delta H_m^0 = 146$ J/g é o calor de fusão do PHB 100% cristalino (Barham *et al*, 1984).

Para testes não isotérmicos a taxa de resfriamento $\phi = |dT/dt|$ constante, a temperatura (T) é uma função linear do tempo (t):

$$T = T_0 - \phi(t - t_0) \quad (6)$$

onde $T_0 = T(t_0)$, um ponto de localização arbitrária. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente em um fator de escala. Define-se o tempo desde o início do evento como:

$$\tau = t - t_1 \quad (7)$$

Um tratamento semelhante foi implementado para os eventos de fusão.

O fluxo de energia normalizado é avaliado dividindo a altura do pico $|J - J_0|$ pela área total do mesmo. O fluxo normalizado resulta ser igual à taxa pontual de mudança de fase c ; a partir da Eq.(2):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (8)$$

Os gráficos da fração fundida (ou cristalizada) versus o tempo ou a temperatura (sigmóide) e da taxa de fusão (ou cristalização) versus o tempo ou a temperatura descrevem ponto a ponto as características do evento de mudança de fase. A partir dos mesmos foram avaliados os parâmetros de fusão ou cristalização. Todos os parâmetros – exceto os tempos inicial e final do evento, que são estimados visualmente – foram avaliados numericamente com o programa INTEGRAL¹. A utilização de um programa computacional customizado não forneceu resultados mais coerentes do que um procedimento puramente manual, mas assegura a *consistência* dos valores obtidos para diferentes testes.

4.2.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os corpos de prova injetados foram analisados por DMA, ao ar, em um equipamento 01dB-Metravib DMA25, utilizando o suporte de ensaio de tração. As amostras medindo aproximadamente 62,5x12,75x3,25 mm foram submetidas à deformação senoidal de 10 μm de amplitude, à frequência de 1 Hz, da temperatura ambiente a 130°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

A análise dinâmico-mecânica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

¹ Programa INTEGRAL versão 3, © 2010 by Eduardo Luis Canedo.

4.2.9. Propriedades mecânicas em tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado segundo a norma ASTM D 638, em máquina universal de ensaios mecânicos Lloyd Instruments LR 10KN, operando a uma velocidade de carregamento de 5 mm/min, em corpos de prova do tipo I. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente. Os resultados médios de 10 corpos de prova foram reportados, antes e depois do envelhecimento térmico.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

4.2.10. Propriedades mecânicas em impacto

O ensaio de impacto foi realizado segundo a norma ASTM D 256, em equipamento Ceast, modelo Resil 5.5 J, com pêndulo de 2,75 J em configuração Izod. Os corpos de prova foram entalhados com profundidade do entalhe de aproximadamente 2,5 mm em entalhador Ceast, e tiveram sua espessura medida com o auxílio de um paquímetro.

A resistência ao impacto foi reportada como a energia absorvida por unidade de espessura da amostra (J/m).

$$RI = \frac{E_{cp} - E_{ar}}{e} \quad (9)$$

Os resultados médios de 10 corpos de prova foram reportados, antes e depois do envelhecimento térmico.

Os ensaios de impacto foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

4.2.11. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos foi investigada através das imagens das superfícies fraturadas pelo ensaio mecânico de tração. As superfícies das amostras foram recobertas com carbono e visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo INSPECT S50, com voltagem de 15 kV, utilizando os detectores elétrons secundários para investigar a topografia dos materiais antes e depois do envelhecimento térmico.

As análises da morfologia foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 8 apresenta os espectros de difração de raios X das argilas natural, purificada e organofílica, passantes em peneira ABNT nº 200 (<74 μm).

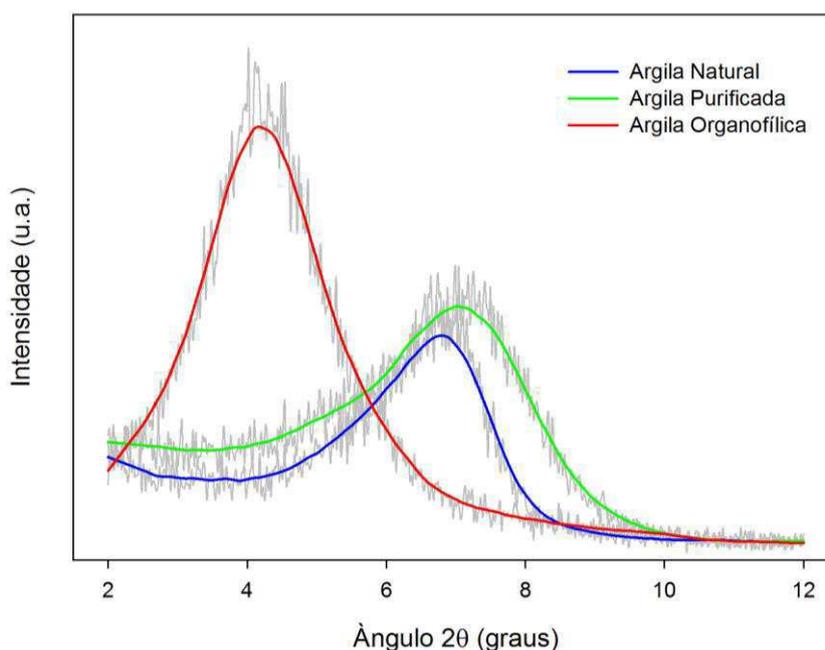


Figura 8. Difração de raios X das argilas

No difratograma é possível observar picos característicos da argila bentonítica, com máximos em $2\theta = 6,9, 7,2$ e $4,1$ para as argilas natural, purificada e organofílica, respectivamente. Observa-se ainda o deslocamento desses picos com a modificação da argila. Para a argila purificada, o pico característico de montmorilonita é um pouco mais largo do que o observado na argila natural.

As distâncias interplanares calculadas estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Distância interplanar basal $d_{(001)}$ das amostras de argila

Amostra	2θ	$d_{(001)}$ (Å)
Argila natural	6,9	12,81
Argila purificada	7,2	12,27
Argila organofílica	4,1	21,50

Observa-se que as argilas natural e purificada possuem $d_{(001)}$ equivalentes, e típicas da argila bentonítica. Para a argila tratada com sal quaternário, houve um significativo deslocamento do pico característico da montmorilonita para um ângulo 2θ mais baixo, indicando aumento da distância interlamelar com relação ao das argilas natural e purificada, o que indica que houve intercalação dos cátions quaternários de amônio entre as lamelas da argila.

Na Figura 9 estão apresentados os espectros de difração de raios X dos compósitos contendo 1% das argilas natural, purificada e organofílica.

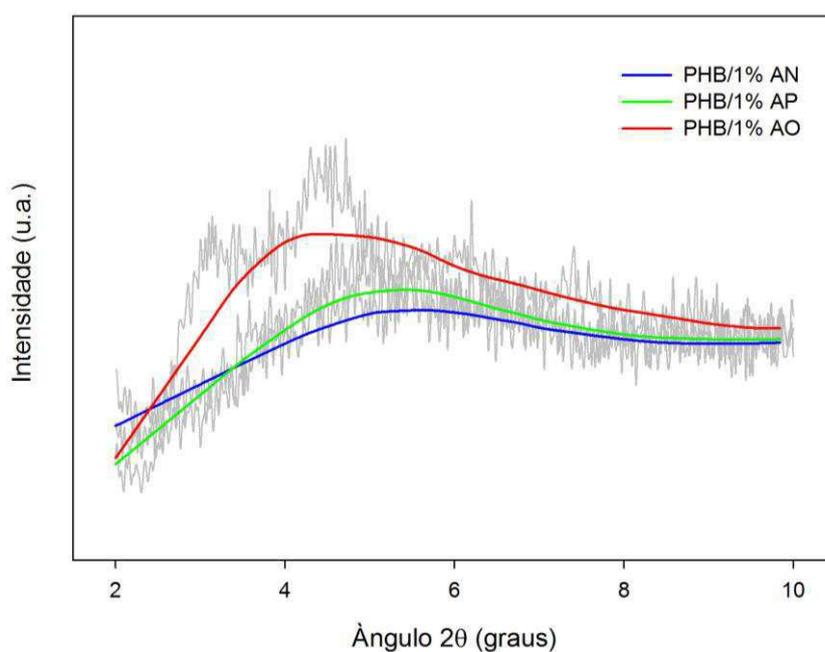


Figura 9. Difração de raios X dos compósitos contendo 1% das argilas natural, purificada e organofílica

No difratograma é possível observar picos com máximos em $2\theta = 5,6, 5,4$ e $4,5$ para os filmes de PHB contendo 1% de argila natural, purificada e organofílica, respectivamente.

A partir dos dados obtidos foi possível calcular a distância interplanar basal para esses sistemas, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Distância interplanar basal $d_{(001)}$ dos compósitos produzidos

Amostra	2θ	$d_{(001)}$ (Å)
PHB/1% AN	5,6	15,50
PHB/1% AP	5,4	15,00
PHB/1% AO	4,5	19,50

Observa-se um discreto deslocamento do pico de difração para ângulos menores do compósito contendo argila purificada, se comparado com o sistema contendo argila natural. Para o compósito contendo argila organofílica esse deslocamento foi mais significativo.

Os resultados indicam que a distância interplanar dos compósitos com argilas natural e purificada aumentou levemente em relação às das argilas, um aumento de 12,81 Å e 12,27 Å para as argilas puras, e 15,50 Å e 15,00 Å para as mesmas argilas quando incorporadas ao PHB. Isto indica que houve penetração das cadeias poliméricas no interior das lamelas da argila. Por outro lado, o sistema contendo argila organofílica, apresentou leve redução na distância interplanar, sendo de 21,5 Å para a argila organofílica contra 19,5 Å para a mesma argila incorporada à matriz, indicando um colapso da estrutura da argila. Os motivos para esta aparente redução na distância interplanar basal da argila organofílica quando incorporada ao PHB pode estar associada à formação de aglomerados e a um possível colapso da estrutura causado por degradação do sal de amônio entre as galerias da argila, e à formação de um microcompósito. É provável que tenha ocorrido escape do cátion orgânico das camadas da argila durante o processamento ou quebra de ligações entre a superfície dos silicatos da argila e do sal quaternário de amônio devido ao efeito de degradação térmica durante o processamento, o que provoca diminuição do espaçamento basal entre as camadas da argila. Comportamento análogo foi observado por LEE E GOETTLER (2006) e ALVES (2010), para sistemas polipropileno/argila.

5.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Na Figura 10 estão apresentados os espectros na região do infravermelho das argilas natural, purificada e organofílica.

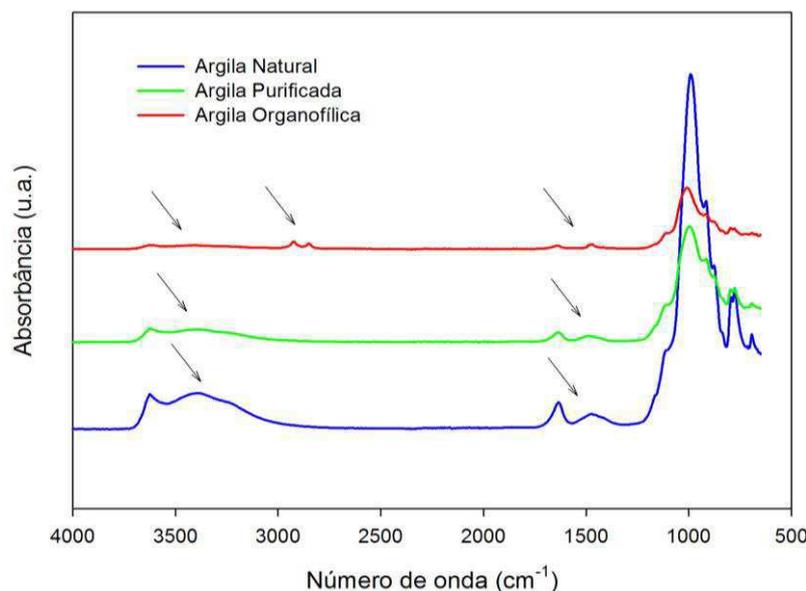


Figura 10. Espectros no infravermelho das argilas natural, purificada e organofílica

Apesar do sinal do espectro da argila organofílica ser bastante fraco, verifica-se que após o tratamento com o sal quaternário de amônio surgem novas bandas características na faixa de 2920 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} que correspondem às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do cátion orgânico, o que demonstra a presença do sal quaternário na argila.

Os picos na região $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a vibrações OH das hidroxilas presentes na argila e à água adsorvida e/ou intercalada. Verifica-se que, com a purificação e, principalmente com a organofilização, houve redução significativa desses picos, o que é associado à redução da hidrofiliabilidade da argila com a modificação química. Os picos nas regiões de 1450 , $1100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ são típicos de argila bentonítica e associados à ligações Si-OSi, Si-OH, Al-O-Si.

5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 11 apresenta as curvas de DSC obtidas para o PHB puro e para os compósitos contendo 1% de argila natural, purificada e organofílica.

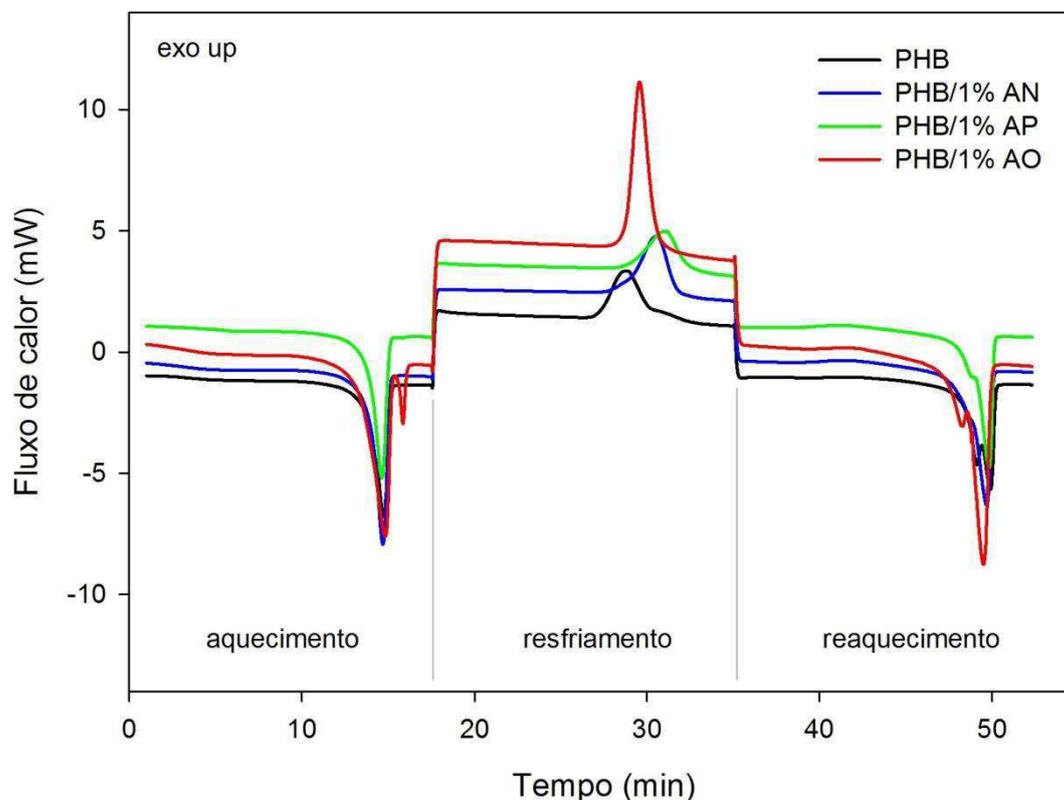


Figura 11. Curvas DSC para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila

Três eventos de mudança de fase são claramente identificados: a primeira fusão durante o aquecimento, a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e a segunda fusão durante o reaquecimento. Observa-se a presença de picos complexos (picos duplos assimétricos) na segunda fusão da amostra de PHB puro, e na primeira e segunda fusão da amostra com argila organofílica. Alguns picos de cristalização ou fusão apresentam discretos ombros.

A Figura 12 apresenta as curvas DSC durante os dois eventos de fusão. Nos casos em que picos duplos são observados, na primeira fusão o pico maior precede ao pico menor (isto é, o pico maior atinge o máximo em menor temperatura que o pico menor). Na segunda fusão este padrão é invertido: fusão o pico menor precede à do pico maior (isto é, o pico menor atinge o

máximo em temperatura menor que o pico maior). Esta característica peculiar é típica do PHB e tem sido observada previamente (CIPRIANO, 2012).

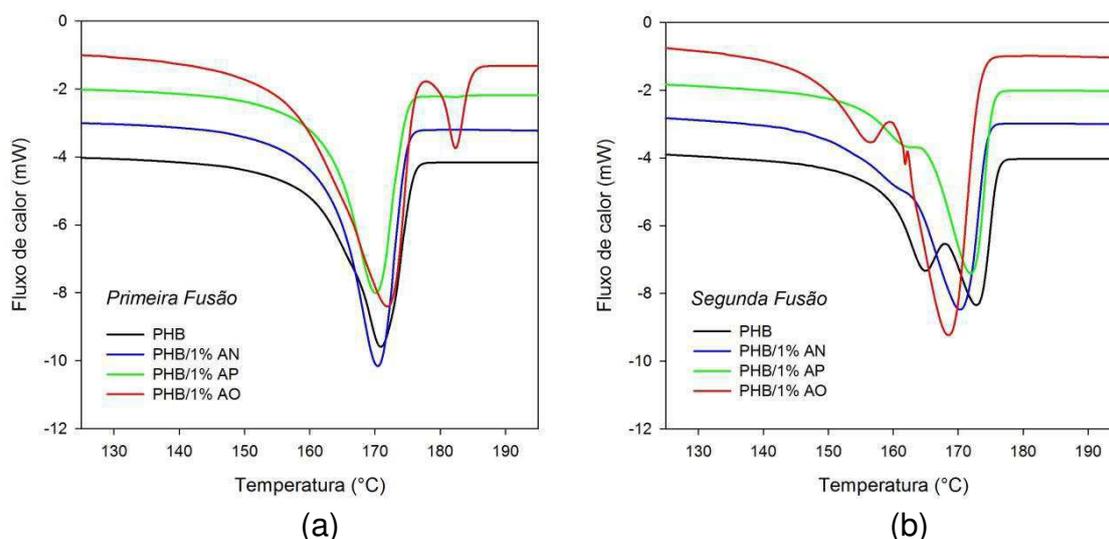


Figura 12. Curvas DSC para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila na primeira fusão (a) e segunda fusão (b)

Picos de fusão complexos geralmente indicam a presença de cristalitos com diferentes tamanhos, estabilidades ou graus de perfeição variados, que fundem em diferentes temperaturas. Se a mobilidade macromolecular permitir, durante o armazenamento à temperatura ambiente, a estrutura cristalina se reordena lentamente, por meio de processos *locais* de fusão e de recristalização, aumentando a fração de cristais maiores e mais estáveis dentro da fase cristalina (MENCZEL E PRIME, 2009).

O PHB tem uma temperatura de transição vítrea inferior à temperatura ambiente, e sua fase amorfa se encontra no estado borrachoso de mobilidade (relativamente) elevada, o que permite o reordenamento da fase cristalina (DOI, 1990, HOCKING E MARCHESSAULT, 1995). Estudos recentes reportados por WELLEN *et al.* (2015) sugerem que os cristais de PHB sofrem uma significativa reorganização na temperatura ambiente. Estas características talvez possam explicar as diferenças entre o comportamento observado durante a primeira fusão (amostras armazenadas à temperatura ambiente durante períodos prolongados) e a segunda fusão (amostra recém cristalizada).

A Figura 13 apresenta as curvas DSC para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila, durante o evento de cristalização a partir do fundido.

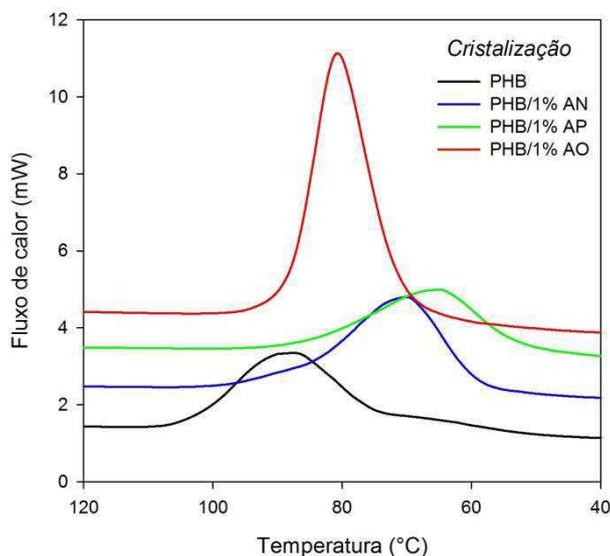


Figura 13. Curvas DSC na cristalização a partir do fundido durante o resfriamento para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila

O PHB puro cristaliza com dificuldade, em temperaturas em torno de 90°C (super-resfriamento maior que 85°C) na forma de um pico largo em taxas de cristalização relativamente baixas. Nos compósitos com argila natural e purificada, o polímero cristaliza com maior dificuldade, requerendo super-resfriamentos acima dos 100°C. O efeito das argilas pode ser qualificado de “anti-nucleante”, diminuindo a temperatura de cristalização com a incorporação da carga.

A situação é completamente diferente no compósito com argila organofílica: observa-se neste caso um pico agudo e simétrico com uma temperatura de cristalização não muito diferente da do PHB puro. Acredita-se que esta notável diferença no comportamento possa ser atribuída à melhor dispersão da carga na matriz polimérica.

A estimativa quantitativa destes efeitos, tanto para fusão quanto para a cristalização, requer a avaliação dos parâmetros característicos dos eventos de mudança de fase, nas linhas descritas na Seção 4.2.7.

A Tabela 5 apresenta alguns parâmetros dos eventos de fusão durante o aquecimento (primeira fusão) e no reaquecimento (segunda fusão) e da cristalização a partir do fundido, avaliados com o software INTEGRAL. A tabela inclui tanto parâmetros termodinâmicos (temperaturas e calores latentes), quanto parâmetros cinéticos (taxas de mudança de fase).

Valores representativos das temperaturas inicial e final de cada evento, $T_{1\%}$ e $T_{99\%}$, são estimados para frações de 1% e 99% de polímero fundido ou cristalizado, segundo o caso. As temperaturas extremas avaliadas desta forma são mais confiáveis que os valores estimados visualmente para o início e fim do evento, definidos nas normas (EHRENTEIN *et al.*, 2004) e praticamente independentes da inevitável incerteza experimental destes últimos. Em nossa experiência, $T_{1\%}$ e $T_{99\%}$, são também mais confiáveis que as temperaturas inicial e final, extrapoladas a partir da tangente nos pontos de inflexão inicial e final, recomendados nas normas e implementados no software da maioria dos instrumentos (WAGNER, 2010). Os intervalos de temperatura de fusão e cristalização são estimados simplesmente como:

$$\Delta T = |T_{99\%} - T_{1\%}| \quad (10)$$

Outro parâmetro incluído na Tabela 5 é a temperatura média de fusão ou cristalização, $T_{1/2} \equiv T_{50\%}$: a temperatura em que a metade (50%) do polímero fusível (ou cristalizável) funde (ou cristaliza). A temperatura $T_{1/2}$ é uma medida alternativa do ponto central do evento, mais conveniente, em nossa opinião, às temperaturas pico de fusão e cristalização, T_{pm} e T_{pc} , especialmente no caso de picos complexos, como os observados nos eventos de fusão do PHB neste trabalho. As temperaturas pico, também incluídas na Tabela 5, correspondem a pontos onde a taxa de fusão ou cristalização atinge um máximo relativo. Para os eventos de fusão, a Tabela 5 reporta o *ponto de fusão* T_m , recomendado na literatura especializada (MENCZEL E PRIME, 2009), definido neste trabalho como a temperatura em que 99,9% do polímero funde.

O calor latente de cristalização e fusão por unidade de massa, ΔH_m e ΔH_c , corresponde à variação de entalpia específica durante o evento, foi avaliado de acordo com as Eq.(4) da Seção 4.2.7. A cristalinidade (mais precisamente, a variação de cristalinidade) ΔX_c observável durante os eventos é avaliada a

partir dos calores latentes, e foi avaliada de acordo com a Eq.(5), utilizando o valor $\Delta H_m = 146$ J/g como calor latente de fusão do PHB 100% cristalino (BARHAM *et al.*, 1984).

A incerteza nas estimativas de cristalinidade é bastante elevada. Um estudo recente da reprodutibilidade nas medições de cristalinidade de PHB (WELLEN *et al.*, 2013) sugere que a incerteza nos valores de cristalinidade na Tabela 5 é $\pm 5\%$ na melhor das hipóteses. A estimativa das temperaturas é mais precisa; de acordo com o mesmo estudo, da ordem de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Dois valores da taxa média de mudança de fase (fusão ou cristalização) são incluídos na Tabela 5: a taxa média $c_{1-99\%}$ entre 1% e 99% e a taxa média $c_{20-80\%}$ entre 20% e 80% de polímero fundido ou cristalizado. A primeira corresponde à transformação de 98% do polímero fusível (ou cristalizável) e é uma medida da taxa *global*, representativa do evento como um todo; a segunda corresponde à transformação de 60% do polímero fusível (ou cristalizável) e é uma medida da taxa *central*, representativa da maioria da mudança de fase. A taxa máxima de cristalização ou fusão, c_{max} , também incluída na Tabela 5 corresponde à temperatura pico de fusão ou cristalização. Finalmente, o parâmetro $\tau_{1/2}$ corresponde ao tempo, medido desde o início do evento, necessário para fundir ou cristalizar 50% do polímero fusível (ou cristalizável). O parâmetro é frequentemente citado na literatura, especialmente no caso da cristalização (*half crystallization time*).

Detalhes do cálculo no Apêndice.

Tabela 5a. Parâmetros da primeira fusão: PHB e compósitos PHB/1% argila

Parâmetro		PHB	PHB/1%AN	PHB/1%AP	PHB/1%AO
$T_{1\%}$	(°C)	138,9	143,7	141,2	138,1
$T_{99\%}$	(°C)	175,4	174,5	174,5	183,7
ΔT_m	(°C)	36,5	30,8	33,3	45,6
$T_{1/2}$	(°C)	168,4	168,2	168,0	168,6
T_{mp}	(°C)	170,9	170,4	170,1	171,9 - 182,3
T_m	(°C)	176,9	175,8	175,9	185,6
ΔH_m	(J/g)	64,4	73,4	62,5	109,9
X_c	(%)	44,1	50,3	42,8	75,3
$C_{1-99\%}$	(min ⁻¹)	0,269	0,318	0,295	0,215
$C_{20-80\%}$	(min ⁻¹)	0,612	0,612	0,692	0,504
C_{max}	(min ⁻¹)	0,958	1,086	1,066	0,706 - 0,241
$\tau_{1/2}$	(min)	4,0	3,3	3,8	4,1

Os números em *itálico* correspondem a picos secundários,

Tabela 5b. Parâmetros da cristalização a partir do fundido: PHB e compósitos PHB/1% argila

Parâmetro		PHB	PHB/1%AN	PHB/1%AP	PHB/1%AO
$T_{1\%}$	(°C)	104,5	97,6	92,9	92,8
$T_{99\%}$	(°C)	54,3	53,2	40,7	61,1
ΔT_c	(°C)	50,2	44,4	52,2	31,7
$T_{1/2}$	(°C)	86,9	72,8	67,3	80,3
T_{pc}	(°C)	87,4	69,8	64,8	80,7
ΔH_c	(J/g)	51,2	55,8	43,8	85,0
ΔX_c	(%)	35,0	38,2	30,0	58,3
$C_{1-99\%}$	(min ⁻¹)	0,195	0,221	0,188	0,310
$C_{20-80\%}$	(min ⁻¹)	0,363	0,424	0,377	0,742
C_{max}	(min ⁻¹)	0,446	0,510	0,441	0,881
$\tau_{1/2}$	(min)	2,2	3,2	3,4	1,8

Tabela 5c. Parâmetros da segunda fusão: PHB e compósitos PHB/1% argila

Parâmetro		PHB	PHB/1%AN	PHB/1%AP	PHB/1%AO
$T_{1\%}$	(°C)	131,9	140,2	141,4	140,9
$T_{99\%}$	(°C)	175,5	173,9	174,9	173,0
ΔT_m	(°C)	43,6	33,7	33,5	32,1
$T_{1/2}$	(°C)	166,5	166,7	168,5	165,3
T_{mp}	(°C)	<i>165,0 - 172,8</i>	175,3	171,9	<i>156,5 - 168,5</i>
T_m	(°C)	176,8	175,3	176,1	175,0
ΔH_m	(J/g)	66,4	73,8	62,4	103,9
X_c	(%)	45,5	50,6	42,8	71,2
$C_{1-99\%}$	(min ⁻¹)	0,225	0,291	0,293	0,305
$C_{20-80\%}$	(min ⁻¹)	0,483	0,505	0,540	0,473
C_{max}	(min ⁻¹)	<i>0,571 - 0,739</i>	0,853	0,992	<i>0,270 - 0,860</i>
$\tau_{1/2}$	(min)	4,4	3,3	3,4	3,0

Os números em *itálico* correspondem a picos secundários,

Independente dos padrões de distribuição dos picos duplos, a temperatura média de fusão $T_{1/2}$ (o parâmetro apropriado na avaliação de picos complexos) não é afetada pela presença de 1% de argila, qualquer que seja o tipo da mesma. Os seguintes valores médios podem ser calculados para PHB e compósitos PHB/argila:

- Primeira fusão: $\bar{T}_{1/2} = 168,3 \pm 0,3^\circ\text{C}$
- Segunda fusão: $\bar{T}_{1/2} = 166,8 \pm 1,3^\circ\text{C}$

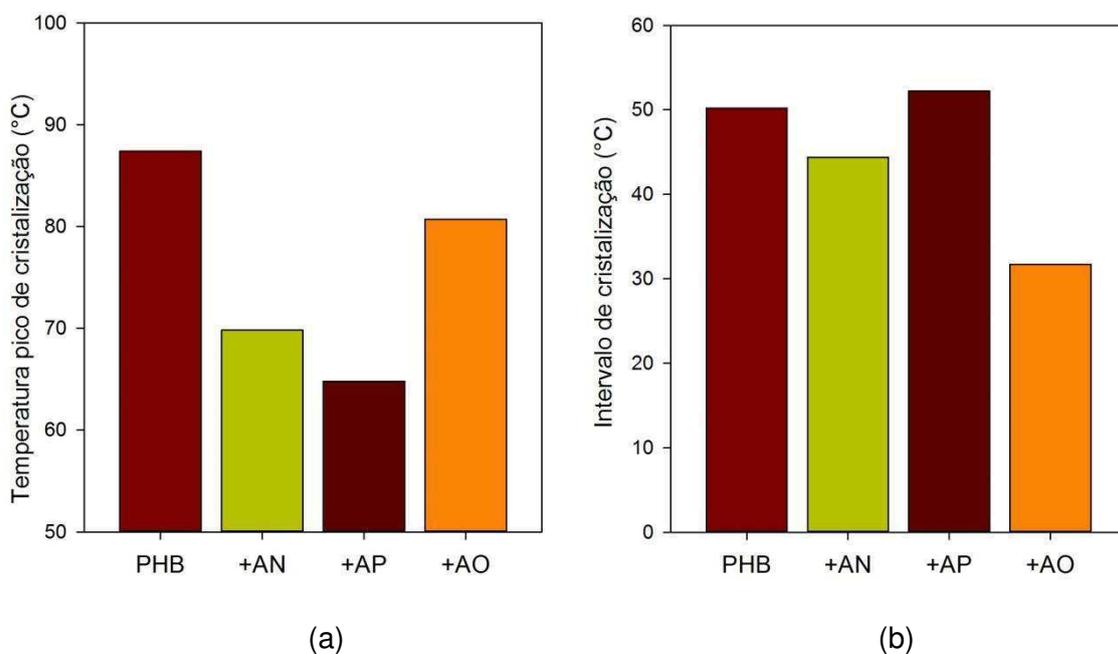
O principal parâmetro de fusão que foi afetado pelo tipo de argila é a cristalinidade, que varia entre 43% (PHB) para 47% (PHB/1% AN e PHB/1% AP) e para 72-75% (PHB/1% AO). Os valores da cristalinidade são os mesmos, dentro da margem de erro esperada, para a primeira e segunda fusão.

Observa-se um aumento de 50 a 60% entre a cristalinidade das amostras com argila não organofilizada (natural e purificada) e a argila organofílica. A diferença pode ser atribuída à maior dispersão e maior interação carga-matriz devida à presença do agente organofilizante na argila modificada.

Na Figura 14 e Tabela 6 são comparados quatro parâmetros característicos do evento de cristalização para todas as amostras testadas:

- Temperatura de cristalização = posição do pico
- Intervalo de cristalização = largura do pico
- Cristalinidade = área do pico
- Taxa máxima de cristalização = altura do pico

Comparando as características do pico de cristalização do PHB no compósito com argila organofílica (PHB/1% AO) com os picos de cristalização nos compósitos com argila natural (PHB/1% AN) e purificada (PHB/1% AP), verifica-se que o primeiro é mais agudo (maior c_{max} , menor ΔT_m) e virtualmente simétrico ($T_c \approx T_{1/2}$). A cristalinidade obtida é significativamente mais elevada. Como no caso da fusão, estas diferenças podem ser atribuídas à maior afinidade da carga com a matriz.



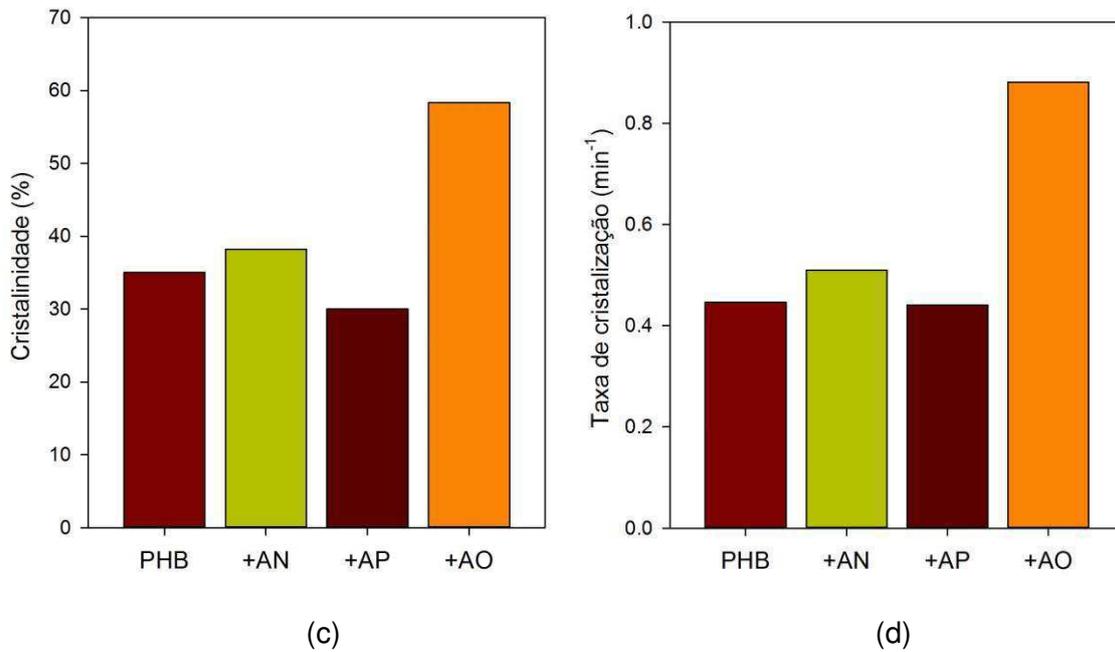


Figura 14. Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PHB puro e seus compósitos com 1% de argila: temperatura pico (a), intervalo de temperatura (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Tabela 6. Comparação dos compósitos com AN/AP e AO

Parâmetro		Média (PHB/1% AN, PHB/1% AP)	PHB/1% AO	Diferença	
T_C	(°C)	67,3	80,7	13,4	
ΔT_C	(°C)	48,3	31,7	-16,6	
ΔX_C	(%)	34,1	58,3	24,2	(71%)
c_{max}	(min ⁻¹)	0,48	0,88	0,41	(85%)

5.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os resultados da análise dinâmico-mecânica (DMA) da matriz pura e dos compósitos, sem e com envelhecimento térmico, no que se refere ao módulo de armazenamento (E') e coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) são apresentados nas Figuras 15 a 18.

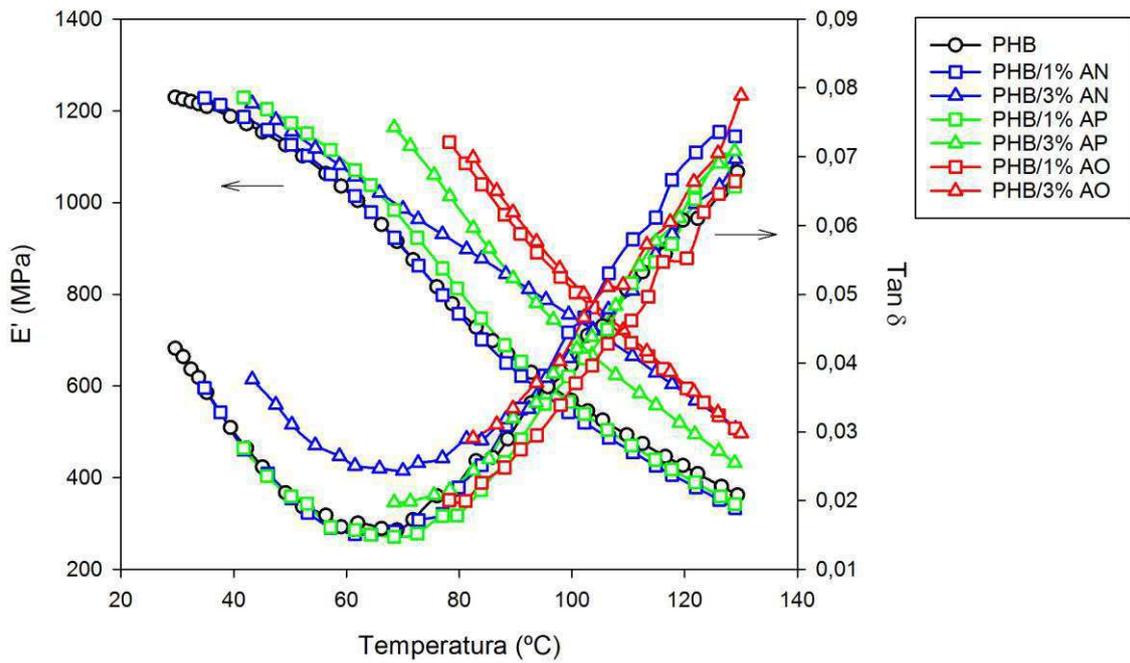


Figura 15. Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos sem envelhecimento térmico

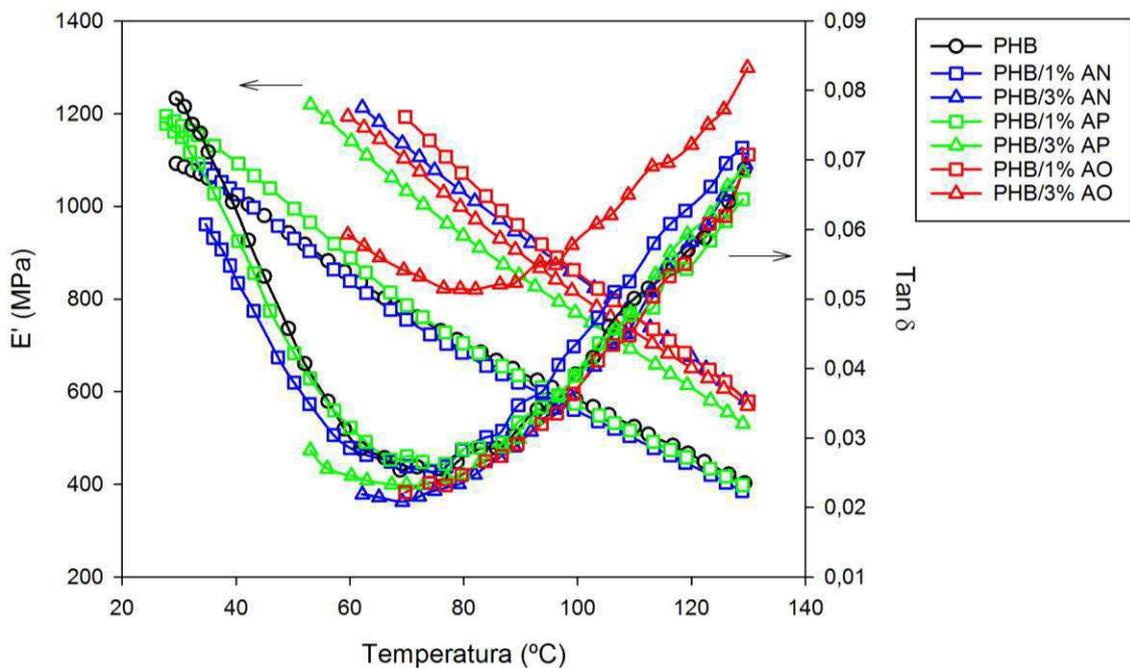


Figura 16. Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos com 24 horas de envelhecimento térmico

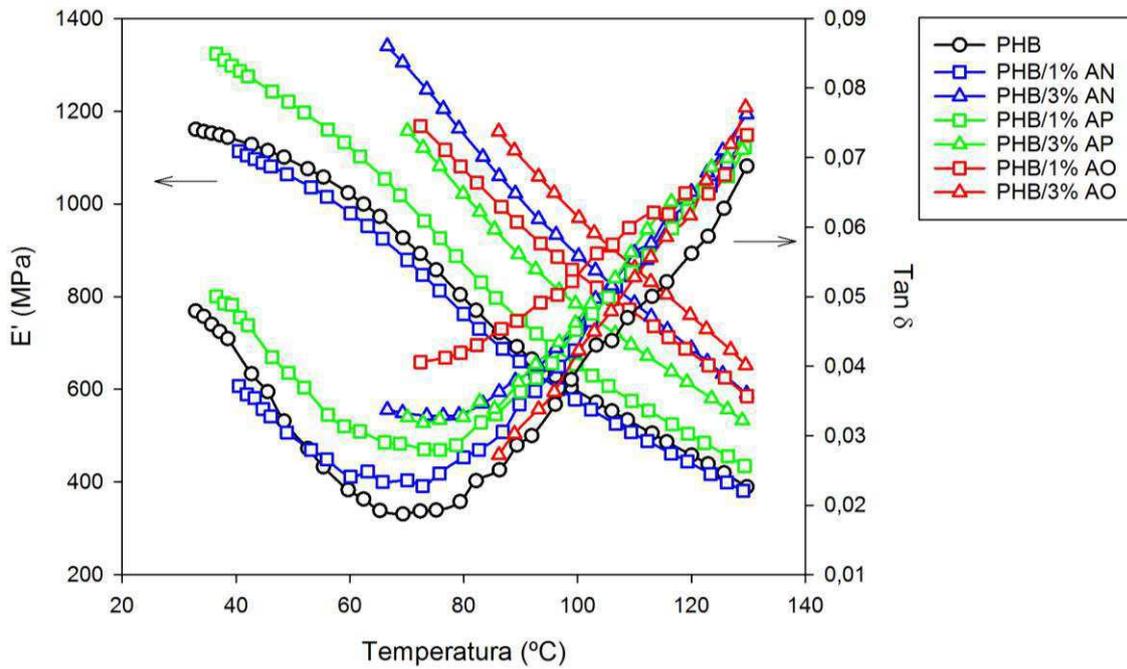


Figura 17. Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos com 72 horas de envelhecimento térmico

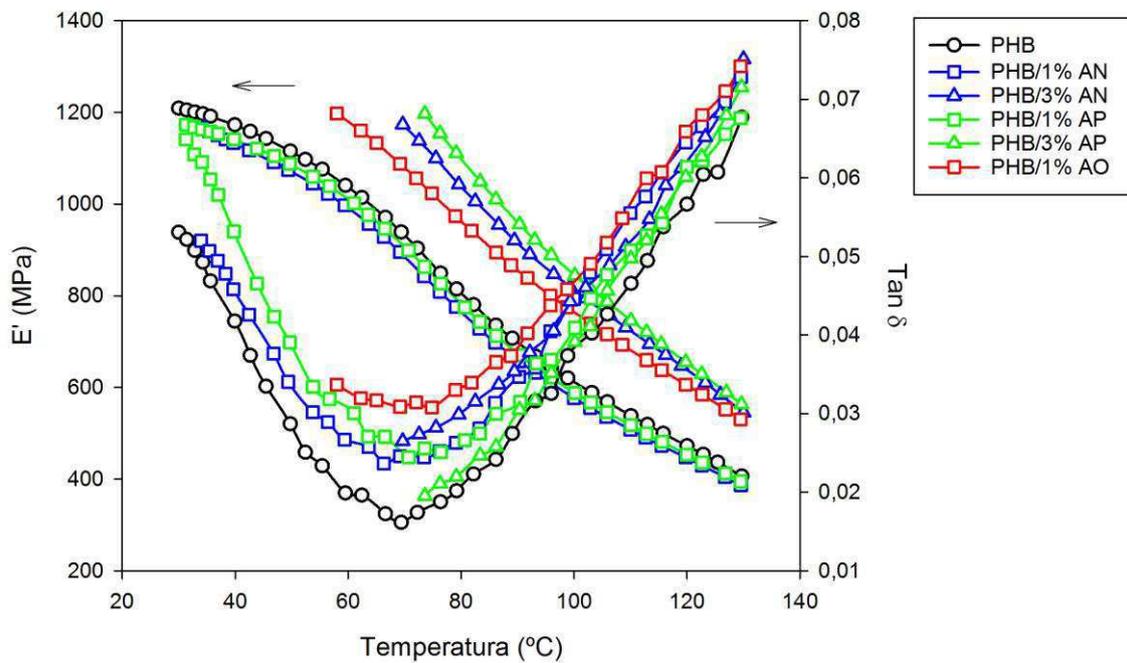


Figura 18. Módulo de armazenamento e coeficiente de amortecimento do PHB puro e seus compósitos com 120 horas de envelhecimento térmico

Observa-se que para os sistemas PHB/1% AN e PHB/1% AP, o módulo de armazenamento (E') é praticamente o mesmo em toda a faixa de temperatura adotada. Para todos os sistemas contendo 3% de argila, o módulo de armazenamento aumentou com relação à matriz pura. A tendência é de aumento do módulo de armazenamento quanto maior o teor da carga, com e sem envelhecimento térmico.

Os resultados indicam que, como esperado, o valor do módulo de armazenamento com relação à matriz aumentou com a incorporação da argila organofílica, e ainda com o maior teor de carga, o que caracteriza em um aumento da rigidez dos compósitos formados e a ação reforçante da carga. Verifica-se, com relação ao efeito do envelhecimento térmico, um discreto aumento no valor do módulo de armazenamento (E') com o aumento do tempo de exposição térmica. Em temperaturas a partir de 80°C, os maiores valores de módulo com o envelhecimento, são obtidos para os sistemas PHB/AO, sendo 49%, 47% e 49% superior à matriz polimérica pura, para os sistemas sem envelhecimento, com 24, 72 e 120 horas de envelhecimento, respectivamente. Atribui-se esse aumento à melhor interação polímero-argila proporcionada pela organofilização, o que foi corroborado pelos resultados de DRX apresentados. Para o sistema PHB/3% AO não foi possível medir as propriedades dinâmico-mecânicas uma vez que a amostra rompeu durante a fixação nas garras do equipamento, devido à sua alta fragilidade.

Com o aumento da temperatura, o (E') tendeu a ficar próximo ao do PHB para todos os sistemas, fenômeno esse associado à perda de rigidez em função da temperatura. Resultados semelhantes foram obtidos por ZHANG *et al.* (2004) e FERREIRA *et al.* (2006) para nanocompósitos de PHB/argila organofílica.

Pode-se verificar a influência da incorporação da carga nos sistemas em função da temperatura. Os valores de $\tan \delta$ em temperaturas superiores à ambiente (40-120°C) foi levemente afetada pela incorporação da carga, tendendo a apresentar-se superior à da matriz. A temperatura de transição vítrea T_g do PHB está próxima de 0°C. Logo, na faixa de temperatura adotada para o ensaio não foi possível observar picos na curva $\tan \delta$, o que permite inferir que não ocorrem transições térmicas nesta faixa de temperatura nem para a matriz pura e nem para os compósitos estudados.

5.5. Propriedades mecânicas em tração

A Tabela 7 apresenta as propriedades mecânicas em tração: módulo elástico E , resistência à tração σ_{\max} , alongamento na ruptura ε_{\max} , e a tenacidade T , determinadas de acordo com os procedimentos descritos na Seção 4.2.9. A tabela inclui os resultados para o PHB puro e para compósitos com 1% e 3% dos três tipos de argila utilizados (AN, AP e AO). Valores médios e desvios padrão de 10 determinações são reportados para amostras testadas com 0, 24, 72 e 120 horas de envelhecimento térmico a 115°C.

Tabela 7a. Propriedades mecânicas do PHB puro a diferentes tempos de envelhecimento

t (h)	E (GPa)	σ_{\max} (MPa)	ε_{\max} (%)	T (J)
0	1,89 ± 0,14	32,64 ± 0,09	5,49 ± 0,31	5,67 ± 0,10
24	1,80 ± 0,10	30,62 ± 0,47	18,37 ± 1,10	22,27 ± 1,37
72	1,96 ± 0,06	31,72 ± 0,20	14,28 ± 2,54	17,40 ± 3,44
120	1,85 ± 0,08	30,58 ± 0,36	13,15 ± 0,63	15,89 ± 0,97

Tabela 7b. Propriedades mecânicas dos compósitos de PHB e argila bentonítica natural (AN) a diferentes tempos de envelhecimento

Amostra	t (h)	E (GPa)	σ_{\max} (MPa)	ε_{\max} (%)	T (J)
PHB/1% AN	0	1,88 ± 0,06	29,87 ± 0,59	4,16 ± 0,32	3,44 ± 0,27
PHB/1% AN	24	1,83 ± 0,07	29,73 ± 0,19	12,18 ± 2,31	13,84 ± 3,05
PHB/1% AN	72	1,96 ± 0,07	30,48 ± 0,51	9,09 ± 1,81	10,08 ± 2,56
PHB/1% AN	120	1,99 ± 0,07	31,37 ± 0,30	8,02 ± 1,41	8,81 ± 1,92
PHB/3% AN	0	2,09 ± 0,13	30,02 ± 0,29	2,52 ± 0,26	1,96 ± 0,11
PHB/3% AN	24	2,43 ± 0,11	29,50 ± 0,88	3,09 ± 0,27	2,37 ± 0,35
PHB/3% AN	72	2,79 ± 0,07	23,25 ± 0,40	1,67 ± 0,05	0,67 ± 0,04
PHB/3% AN	120	2,94 ± 0,05	15,74 ± 0,93	1,24 ± 0,04	0,28 ± 0,03

Tabela 7c. Propriedades mecânicas dos compósitos de PHB e argila bentonítica purificada (AP) a diferentes tempos de envelhecimento

Amostra	t (h)	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	T (J)
PHB/1% AP	0	1,92 ± 0,15	30,37 ± 0,14	3,48 ± 0,14	3,21 ± 0,13
PHB/1% AP	24	2,19 ± 0,06	32,80 ± 0,24	7,18 ± 0,34	8,02 ± 0,57
PHB/1% AP	72	2,33 ± 0,08	32,72 ± 0,22	5,31 ± 0,17	5,48 ± 0,22
PHB/1% AP	120	2,39 ± 0,06	27,64 ± 0,73	3,03 ± 0,13	2,14 ± 0,18
PHB/3% AP	0	2,10 ± 0,13	29,59 ± 0,37	2,76 ± 0,10	2,47 ± 0,10
PHB/3% AP	24	2,28 ± 0,08	31,09 ± 0,67	5,38 ± 0,27	5,33 ± 0,29
PHB/3% AP	72	2,78 ± 0,06	25,01 ± 1,56	2,03 ± 0,26	1,06 ± 0,31
PHB/3% AP	120	2,63 ± 0,05	19,56 ± 2,22	1,58 ± 0,19	0,55 ± 0,17

Tabela 7d. Propriedades mecânicas dos compósitos de PHB e argila bentonítica organofílica (AO) a diferentes tempos de envelhecimento

Amostra	t (h)	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	T (J)
PHB/1% AO	0	2,33 ± 0,09	28,72 ± 0,60	2,17 ± 0,33	1,48 ± 0,09
PHB/1% AO	24	2,67 ± 0,10	20,17 ± 2,98	1,47 ± 0,20	0,49 ± 0,19
PHB/1% AO	72	2,82 ± 0,15	13,87 ± 2,49	1,21 ± 0,15	0,24 ± 0,08
PHB/1% AO	120	3,16 ± 0,48	6,44 ± 1,47	0,86 ± 0,08	0,07 ± 0,02
PHB/3% AO	0	2,31 ± 0,15	26,09 ± 3,20	2,94 ± 0,05	1,54 ± 0,21
PHB/3% AO	24	2,77 ± 0,16	9,56 ± 1,36	0,96 ± 0,04	0,11 ± 0,02
PHB/3% AO	72	2,97 ± 0,33	4,21 ± 1,39	0,79 ± 0,05	0,05 ± 0,01

O comportamento do módulo elástico, resistência à tração, alongamento e tenacidade, para a matriz e para os sistemas PHB/argila obtidos, mediante a modificação da argila, teor da carga e envelhecimento térmico estão ilustrados nas Figuras 19 a 22.

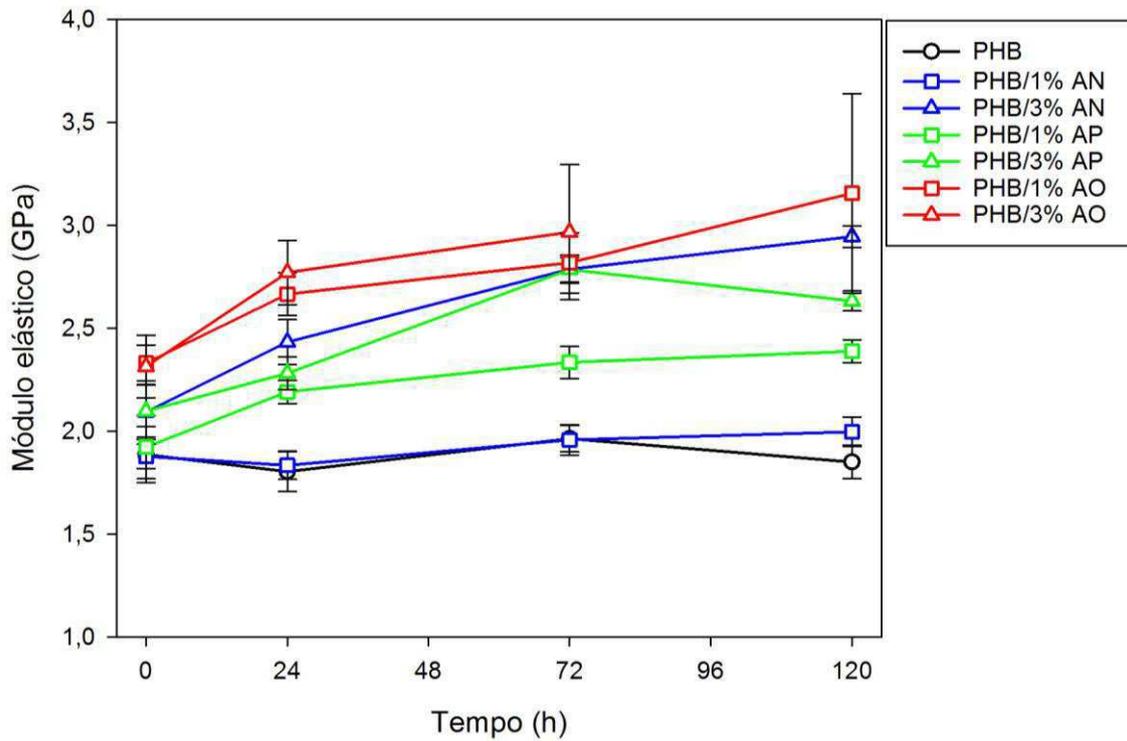


Figura 19. Módulo de elasticidade do PHB puro e dos compósitos

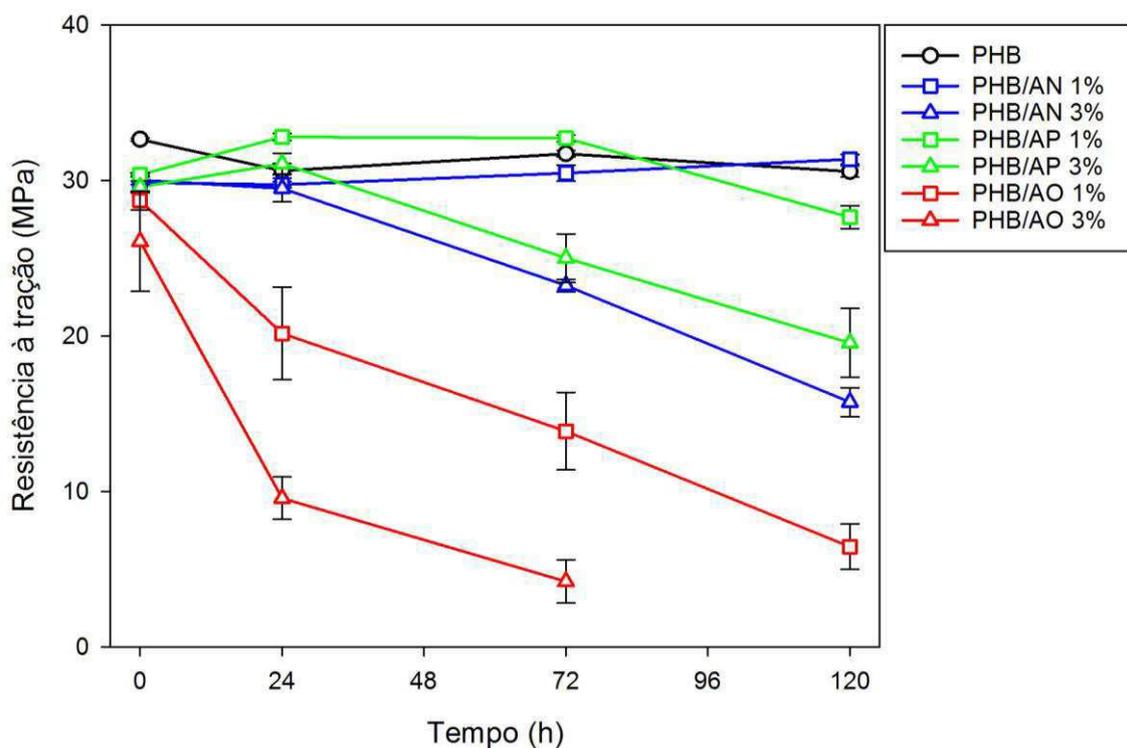


Figura 20. Resistência à tração do PHB puro e dos compósitos

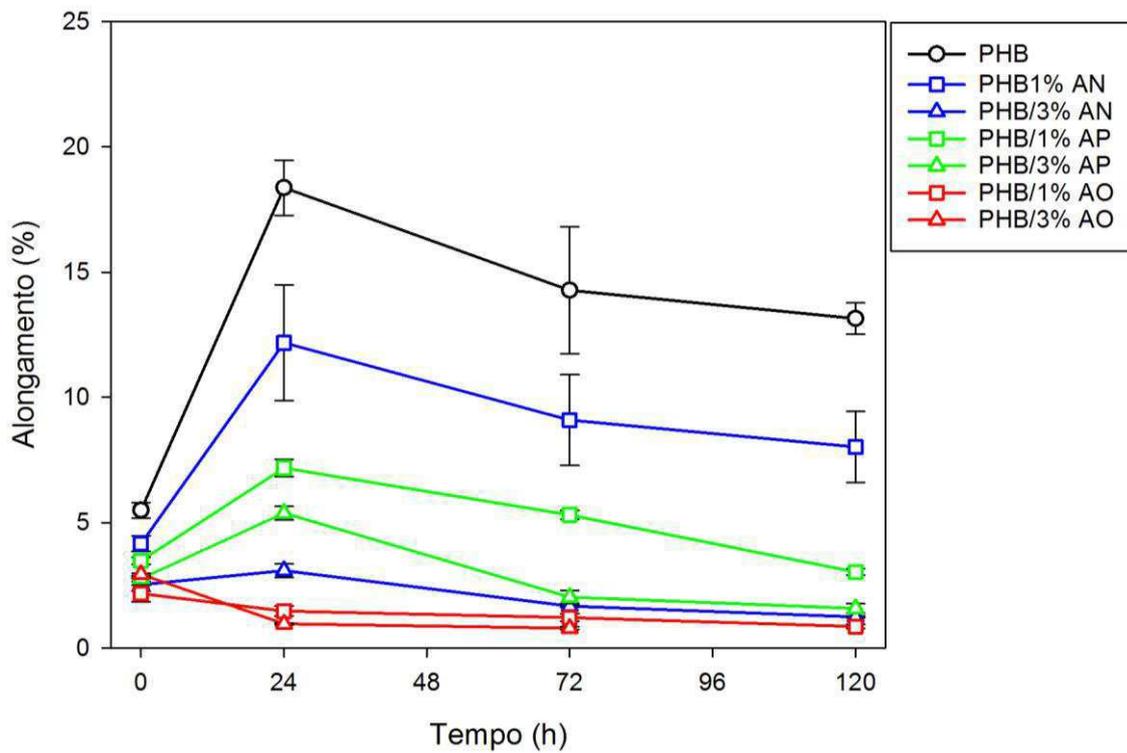


Figura 21. Alongamento na ruptura do PHB puro e dos compósitos

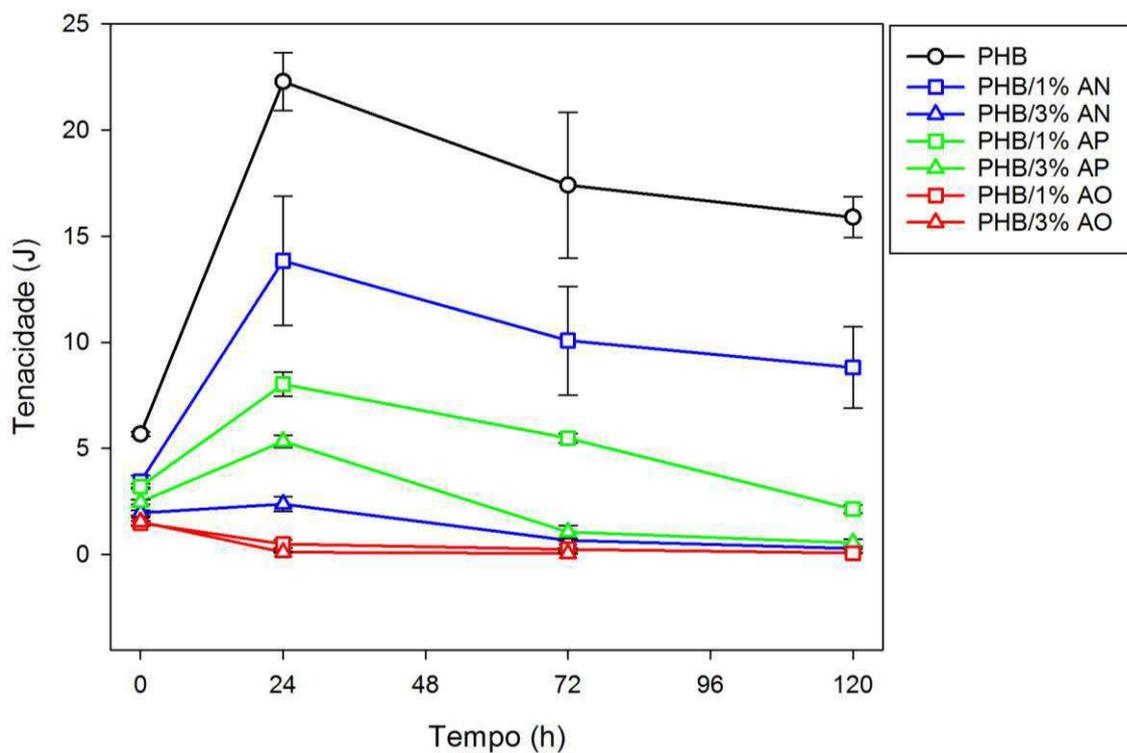


Figura 22. Tenacidade do PHB puro e dos compósitos

Observa-se que o módulo elástico dos compósitos é maior do que o do PHB puro. A resistência à tração, alongamento na ruptura e tenacidade foram menores nos compósitos do que no PHB puro. O aumento no teor de argila de 1% para 3% potencializa o efeito da carga sobre as propriedades mecânicas. O efeito foi semelhante para os compósitos preparados com argila natural e purificada, porém é mais evidente no caso dos compósitos preparados com argila organofílica.

O envelhecimento afetou principalmente a resistência à tração. Nos compósitos com argila natural e purificada observou-se uma queda significativa desta propriedade com o tempo de envelhecimento para sistemas com 3% de carga: de 30 MPa iniciais para 15 a 20 MPa em 120 h. No caso dos compósitos com argila organofílica o efeito foi catastrófico para todos os níveis de carga. A resistência à tração caiu de 30 MPa para 6 MPa depois de 120 h de envelhecimento em sistemas com 1% de carga, e o alongamento máximo caiu de 2,2% para 0,9% sob as mesmas condições.

Estes resultados sugerem que a introdução da carga enrijeceu e enfraqueceu o PHB, como esperado, e que estes efeitos foram significativamente incrementados com o envelhecimento térmico nas condições testadas. O efeito da argila organofílica foi sempre maior do que nas argilas que não sofreram modificação orgânica. No envelhecimento, o efeito da argila organofílica assume proporções catastróficas. Por exemplo, não foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos sistemas contendo 3% de argila organofílica após 120 horas de envelhecimento, visto que estes se tornaram muito frágeis, rompendo-se durante sua fixação nas garras do equipamento. Os resultados obtidos sugerem que a incorporação de argila organofílica acelera o processo de degradação térmica do PHB. É possível que o cátion orgânico degrade parcialmente em temperaturas de processamento relativamente baixas e seus produtos de degradação ataquem a matriz polimérica, reduzindo sua massa molar.

5.6. Propriedades mecânicas em impacto

Na Figura 23 são apresentados os resultados de resistência ao impacto, obtidos para o PHB puro e para os compósitos PHB/argila.

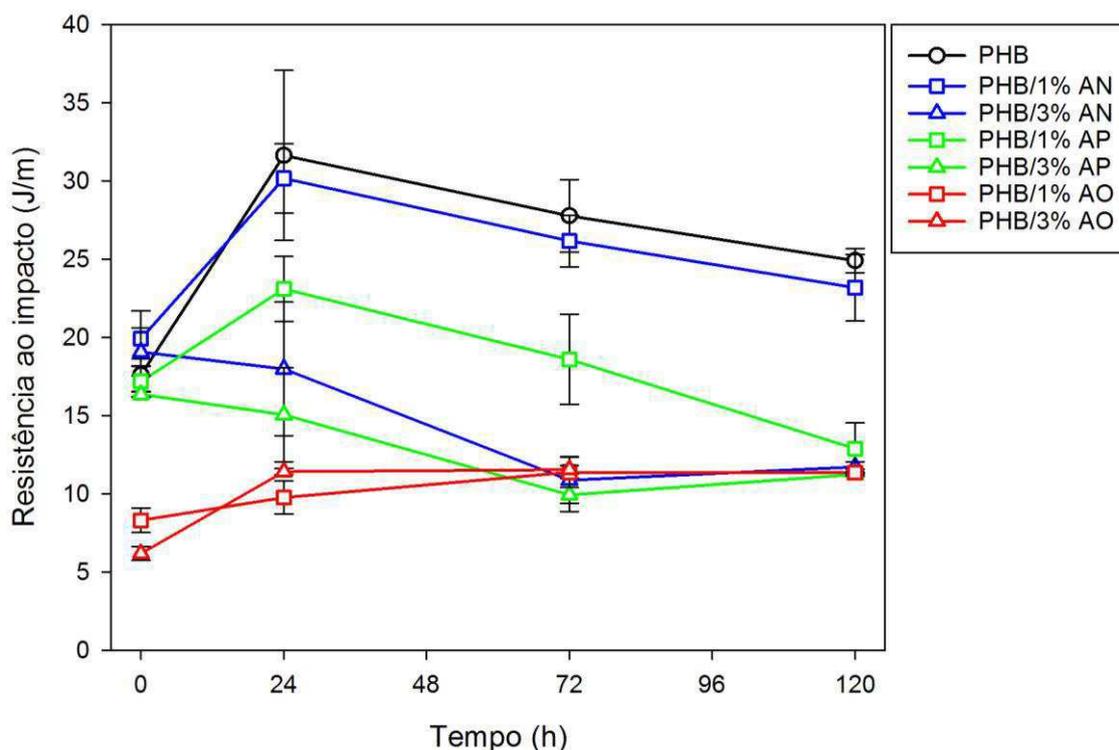


Figura 23. Resistência ao impacto do PHB puro e dos compósitos

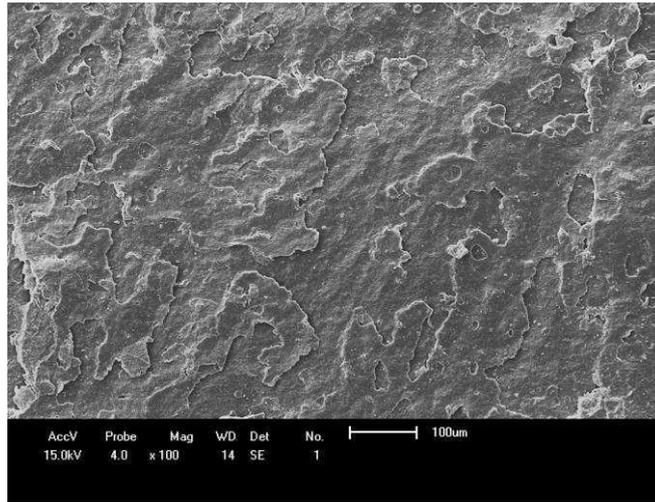
A incorporação de carga nanoparticulada nas suas formas natural ou purificada não promoveu alterações significativas na resistência ao impacto dos sistemas investigados antes do envelhecimento térmico. Por outro lado, sistemas PHB/AO, mesmo quando não envelhecidos, apresentaram resistência ao impacto bastante inferior em relação à matriz pura, chegando a aproximadamente 50% de redução.

O efeito do envelhecimento afetou moderadamente a resistência ao impacto dos sistemas. Comparando os resultados depois de 120 h de envelhecimento térmico a 115°C com os resultados originais, observaram-se aumentos (PHB, PHB/1% AN, PHB/1% e 3% AO) e quedas (PHB/3% AN, PHB 1% e 3% AP). Na literatura não foram encontrados relatos para corroborar com este comportamento.

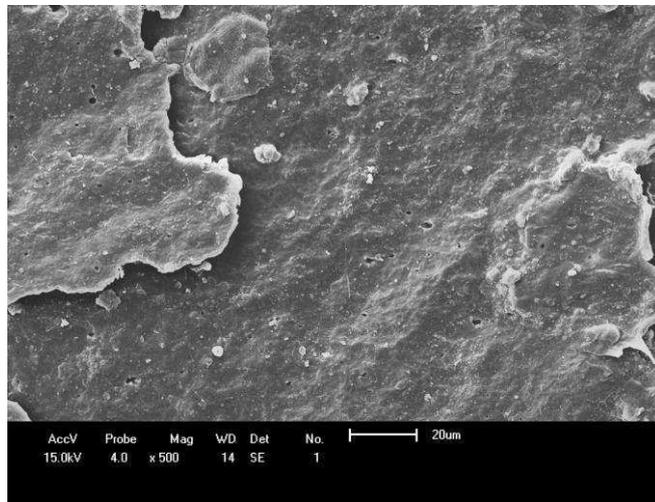
5.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 24 a 27 apresentam as micrografias das superfícies fraturadas dos corpos de prova de tração dos compósitos PHB/1% AP e PHB/1% AO sem envelhecimento térmico e com envelhecimento térmico durante 120 horas.

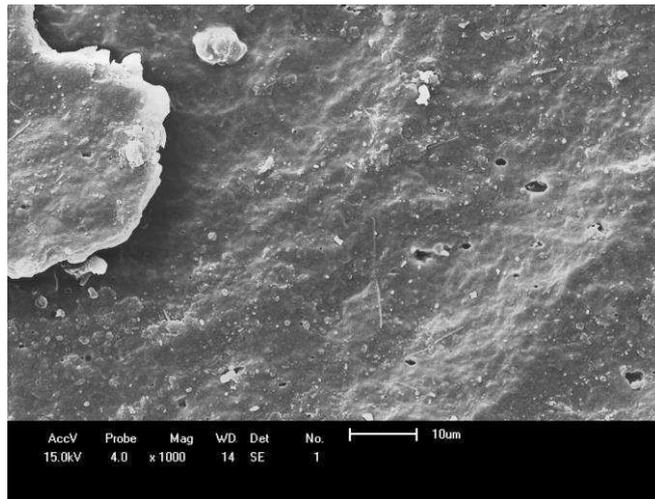
Os sistemas são constituídos de partículas de argila distribuídas na matriz polimérica. É possível perceber o efeito do envelhecimento térmico e da degradação térmica, pela diferença no aspecto das amostras. Verifica-se nos sistemas contendo argila purificada uma superfície de fratura frágil e a presença de alguns aglomerados de argila e porosidades. Com o envelhecimento essa superfície torna-se alveolada e porosa como se material tivesse sido removido. Nos sistemas contendo argila organofílica verifica-se uma melhor dispersão da carga, uma fratura de aparência mais dúctil e quando envelhecida aparenta tornar-se mais frágil.



(a)

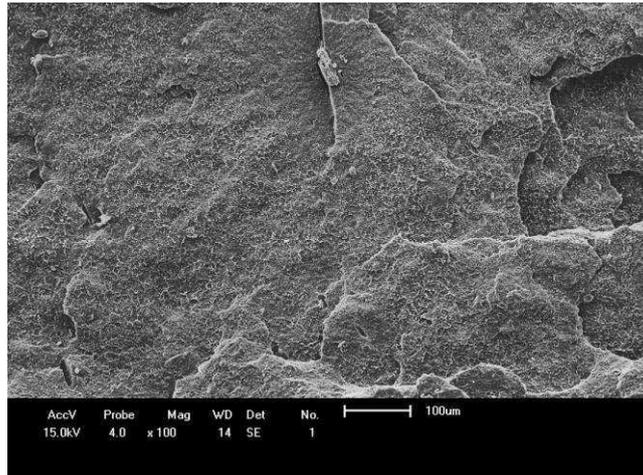


(b)

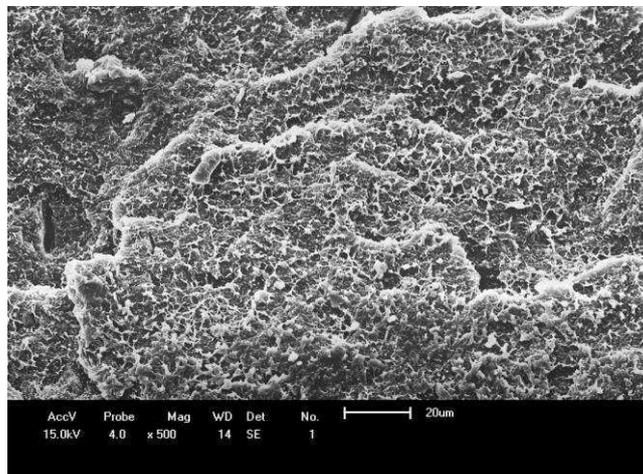


(c)

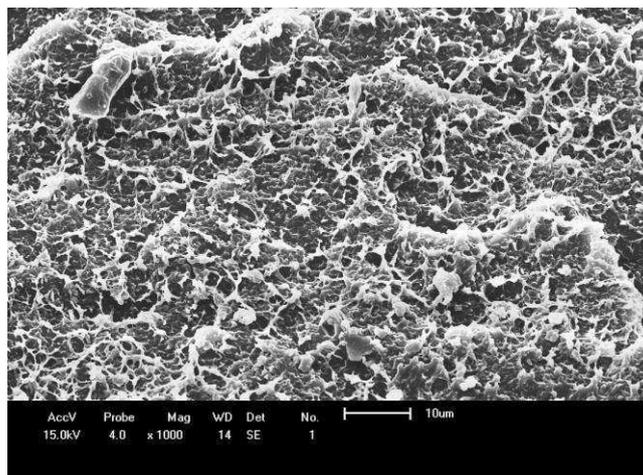
Figura 24. Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do compósito PHB/1% AP sem envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)



(a)

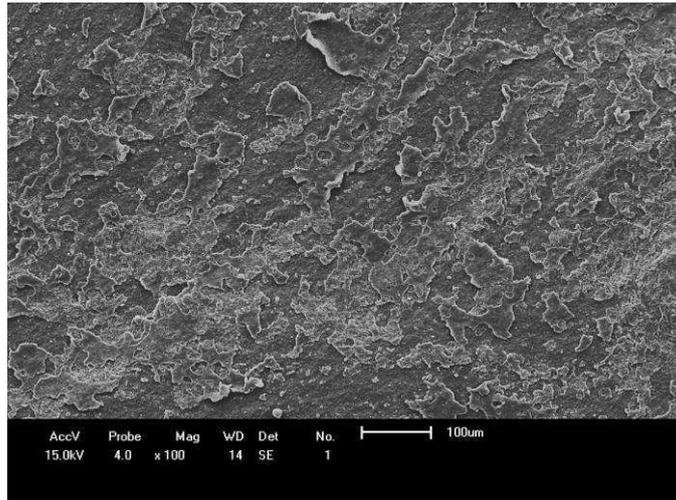


(b)

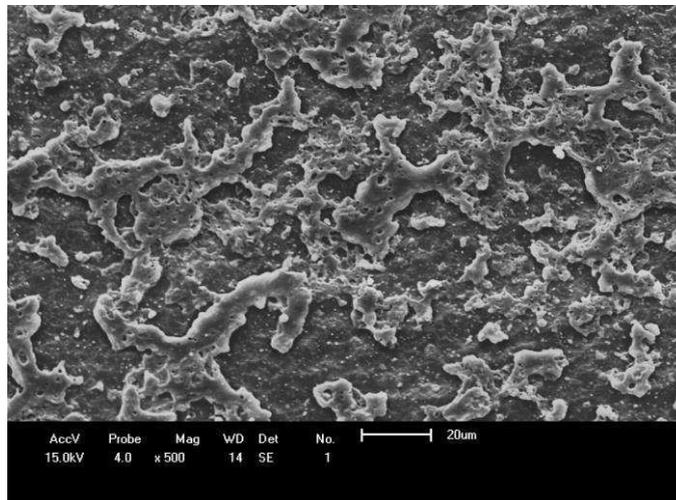


(c)

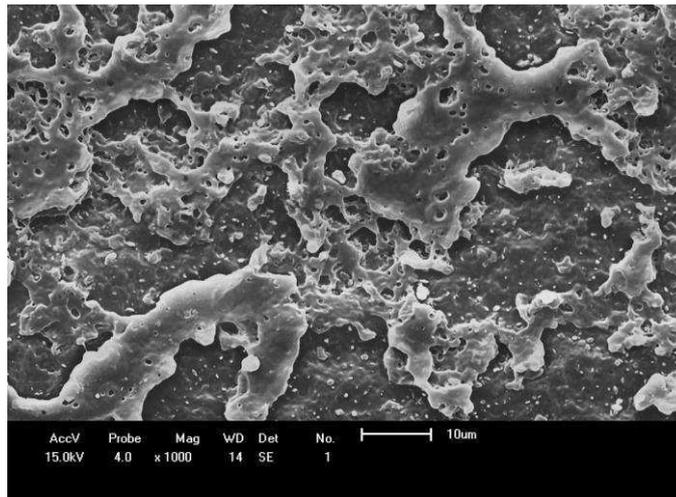
Figura 25. Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do compósito PHB/1% AP com 120 horas de envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)



(a)

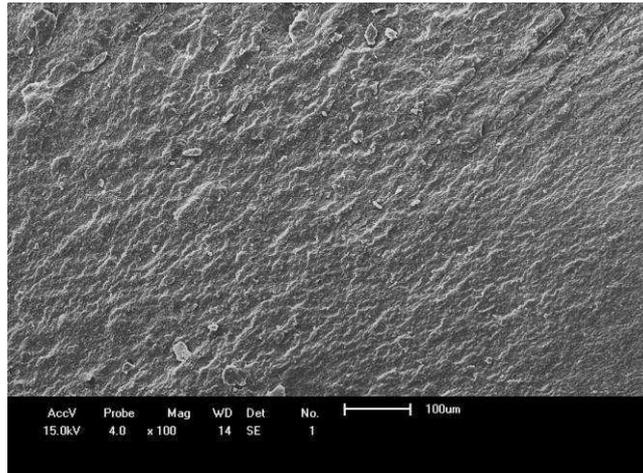


(b)

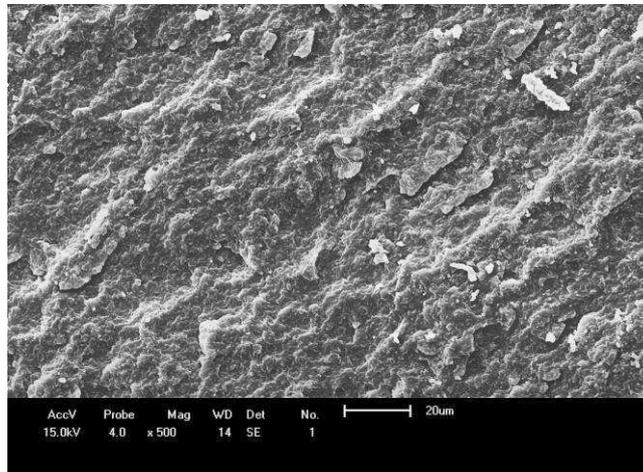


(c)

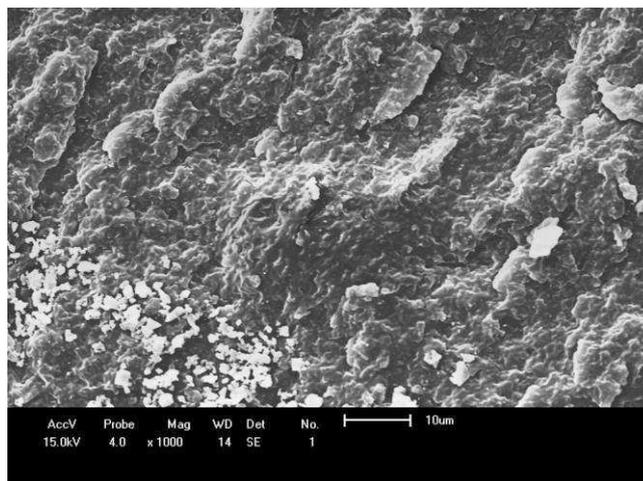
Figura 26. Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do compósito PHB/1% AO sem envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)



(a)



(b)



(c)

Figura 27. Micrografias da superfície fraturada do corpo de prova do compósito PHB/1% AO com 120 horas de envelhecimento térmico com aumentos de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c)

6. CONCLUSÕES

Os resultados de DRX e FTIR mostraram que a purificação e a organofilização da argila foram eficazes.

A incorporação da argila organofílica ao PHB provocou um aumento no módulo de elasticidade, diminuindo a deformação elástica e aumentando a rigidez do material. Contudo, os valores de resistência à tração diminuíram com a adição das nanocargas e esta redução foi mais significativa para os compósitos com argila organofílica.

A resistência ao impacto diminuiu mais significativamente para os compósitos PHB/argila organofílica na concentração de 3%. Para todos os sistemas, a resistência ao impacto diminuiu em tempos mais longos de exposição térmica.

O módulo elástico dos sistemas tendeu a aumentar com o tempo de envelhecimento enquanto a resistência à tração tendeu a diminuir. Estas alterações foram mais significativas para os sistemas contendo 3% de argila organofílica.

O módulo de armazenamento dos sistemas aumentou levemente com relação à matriz pura, tendendo a aumentar com a incorporação da argila modificada com o sal quaternário de amônio, o que está associado à melhor interação polímero-argila, proporcionada pela organofilização. O envelhecimento térmico não promoveu mudanças significativas no módulo de armazenamento.

Os resultados obtidos parecem indicar que a incorporação da argila organofílica acelera a degradação da matriz, reduzindo as propriedades dos micro/nanocompósitos obtidos.

As análises morfológicas confirmam o comportamento obtido por difração de raios X, fato que foi associado com o aumento nos valores de módulo elástico. Também é possível perceber o efeito do envelhecimento térmico pela diferença no aspecto das amostras.

A incorporação da argila nas suas formas natural, purificada e organofílica acarreta alteração nos eventos de mudança de fase dos compósitos com relação ao PHB puro.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar compatibilizante entre a matriz e as argilas;
- Utilizar estabilizante para o PHB;
- Testar diferentes condições de processamento na preparação dos concentrados e na extrusão dos compósitos;
- Utilizar diferentes taxas de aquecimento/resfriamento nos testes de DSC;
- Caracterizar a estabilidade térmica por TGA;
- Realizar testes de DMA a temperaturas sub-ambiente.

REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, M. A.; FLYNN, A.; CHIOU, B.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Plasticized PLA–PHB Blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1822-1828, 2012.

ABIPLAST, **Perfil da indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**, publicação da ABIPLAST, 2010.

ALMEIDA, T. G.; COSTA JR, L. P.; AGNELLI, J. A. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. **PHB/bentonite composites. Part II: Effect of thermal aging and processing conditions**. Proceedings of the 29th Annual Meeting of the Polymer processing Society (PPS-29), Nuremberg, 2013.

ALVES, T. S. **Nanocompósitos PP/Bentonita: Efeito das Condições de Processamento e Viscosidade da Matriz**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

ANDRADE, A. L. S. **Estudo da Estabilidade Térmica em Processamento de PHB Aditivado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal Degradation of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate], Poly[ϵ -caprolactone], and Poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 1, p. 53-59, 2002.

ARAÚJO, S. S.; PAIVA, G. P.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Nanocompósitos PP/Bentonita Empregando uma Bentonita Wyoming Tratada com Três Tipos Diferentes de Sais Quaternários de Amônio. **Revista Matéria**. v. 9, p. 426-436, 2004.

BARHAM, P. J.; KELLER, A., OTUN, E. L., HOLMES, P. A. Crystallization and Morphology of a Bacterial Thermoplastic: Poly-3-hydroxybutyrate, **Journal of Materials Science**. v. 1, p. 2781, 1984.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface Modification of Clay Minerals. **Applied Clay Science**. v. 19, p. 1-3. 2001.

BLUMENFELD, A. L.; GOLUB, A. S., PROTSENKO, G.; NOVIKOV, Y. N.; CASCIOLA, M.; COSTANTINO, U. NMR investigation on molecular mobility of pyrazole and pyridazineintercalated in layered α -zirconium phosphate. **Solid State Ionics**. v. 68, p. 105-110, 1994.

BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G.; WILLMITZER, L. Constitutive Expression of the Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants. **Plant Physiology**. v. 128, n. 4, p.1282-1290, 2002.

BRITO, G. F.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; BARBOSA, R.; ITO, E. N. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influências da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 170-177, 2008.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. Wiley, New York, 2007.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber, São Paulo, 2003.

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

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding, **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

CIPRIANO, P. B. **Preparação e Caracterização de Compósitos de PHB e Mesocarpo de Babaçu**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

CLEARFIELD, A.; THAKUR, D.S. Zirconium and titanium phosphates as catalysts: a review. **Applied. Catalysis**. v. 26, p. 1-26, 1986.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; DE SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. A Importância e as Desvantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável), **Holos**, Dezembro 2004.

DALPIAZ, G. **Estudo do Efeito de Cargas Mineraias em Compósitos Poliméricos Particulados em Matriz de Polipropileno**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

DOI, Y. **Microbial Polyesters**. Wiley, New York, 1990.

DANA, J.; HURLBULT, C. **Manual de Mineralogia**, v. 2, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, p. 58-60, 1984.

DINES, M. B. Intercalation in layered compounds. **Journal of Chemical Education**. v. 51, p. 221, 1974.

EHRENSTEIN, G.W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal Analysis of Plastics**. Hanser, Munich Cincinnati, 2004.

FERMINO, M. D. **Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósitos HMSPP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) com uma Betonita Brasileira**. Dissertação de Mestrado. 2011.

FERREIRA W.H.; KHALILI R. R.; FIGUEIRA JUNIOR, M. J. M., ANDRADE, C. T. Effect of Organoclay on Blends of Individually Plasticized Thermoplastic Starch and Polypropylene. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 38-45, 2006.

FURUKWA, T.; SATO, H.; MURAKAMI, R.; ZHANG, J.; DUAN, Y-X.; NODA, I.; OCHIAI, S.; OZAKI, Y. Structure, Dispersibility and Crystallinity of Poly(hydroxybutyrate)/Poly(L-lactic acid) Blend Studied by FT-IR Microspectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. **Macromolecules**, v.38, p. 6445-6454, 2005.

HOCKING, P. J.; MARCHESSAULT, R. H., Biopolyesters. In: G. J. L. Griffin (editor), **Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers**. Backie, London, p. 48-96, 1995.

HOSIER, I. L.; VAUGHAN, A. S.; MITCHELL, G. R.; SIRIPITAYANANON, J. Polymer Characterization, Chapter 1 in F. J. Davis (ed), **Polymer Chemistry – A Practical Approach**. Oxford University Press, 2004.

KAEMPFER, D.; THOMANN, R.; MULHANPT, R. Melt Compounding of Syndiotactic Polypropylene Nanocomposites Containing Organophilic Layered Silicates and In Situ Formed Core/Shell Nanoparticles. **Polymer**, v.43, n. 10, p.2909-2916, 2002.

LEE, K. Y.; GOETLLER, L. A. Structure-property Relationships in Polymer Blend Nanocomposite. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 314-323, 2006.

LEITE, I. F.; ARAUJO, P. E. R.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Influence of the Purification of the Bentonite for the Synthesis of Organofilic Clay**. In: Fifth international Latin-American conference on powder technology, Costa do Sauípe, p. 1-10, 2005.

LIRA, L. M. **Avaliação de Sistemas Nanoparticulados Baseados em Bentonita Sódica Purificada como Incrementadores de Dissolução em Comprimidos Preparados por Granulação Úmida e Compressão Direta.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

Mc GINITY, J. W.; HARRIS, M. R. Increasing Dissolution Rates of Poorly Soluble Drugs by Adsorption to Montmorillonite. **Drug Development and Industrial Pharmacy.** v. 6, p. 35-48. 1980.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal Analysis of Polymers.** Wiley, Hoboken, 2009.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal of Polymers and the Environment,** v. 10, n. 1-2, p. 19-26, 2002.

MORELLI, F. C. **Nanocompósito de PP/PP-g-MA/Argila Organofílica: Processamento, Propriedades Mecânicas, Termo-mecânicas e de Permeação de Gás.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

MORAES, M. F. V. D. **Produção e Caracterização da Blenda Polimérica Biodegradável Poli (hidroxibutirato)[PHB]/co-poliéster Alifático Aromático [Ecoflex®] para Aplicações em Embalagens.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, 2005.

OGAWA, M.; KURODA, K. Photofunctions of Intercalation Compounds **Chemical Review.** v. 95, p. 399-438, 1995.

O'HARE, D.; BRUCE, D. W. **Inorganic Materials.** John Wiley, New York, 1997.

RUIZ-HITZKY, E. Conducting Polymers Intercalated in Layered Solids. **Advanced Materials.** v. 5, p. 334-340, 1993.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. v.1, Edgard Blücher, São Paulo, 1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 2, Edgard Blücher, São Paulo, 1992.

SCOTT, G. Initiation Processes in Polymer Degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.48, n. 3, p. 315-324, 1995.

SINGH, S.; MOHANTY, A. K.; SUGIE T.; TAKAI, Y.; HAMADA H. Renewable Resource Based Biocomposites from Natural Fiber and Polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) Bioplastic. **Science Direct**, Janeiro 2008.

SOLÍS, A. S.; IBARRA, I. R.; ESTRADA, M. R.; CALDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and Rheological Studies on Polyethylene Terephthalate-Montmorillonite Nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v.44, n. 6, p.1094-1102, 2004.

TADA, E. S. **Blendas com Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Copolímeros Aleatórios: Comportamento de Fases e Cinética de Cristalização**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2009.

WAGNER, M. **Thermal Analysis in Practice**. Mettler Toledo, Schwerzenbach, 2010.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOY, Y. S.; CHONG, I. J. Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene/clays Nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9819-9826, 2001.

WELLEN, R. M. R; RABELLO, M. S.; CANEDO, E. L. **Melting and Crystallization of PHB/Carbon Black Compounds. Effect of Heating and Cooling Cycles on Phase Transition**. Submetido para publicação (2015).

ZANINI, A. E. **Purificação e Organofilização de Argilas Bentonitas para Uso em Nanocompósitos Poliméricos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

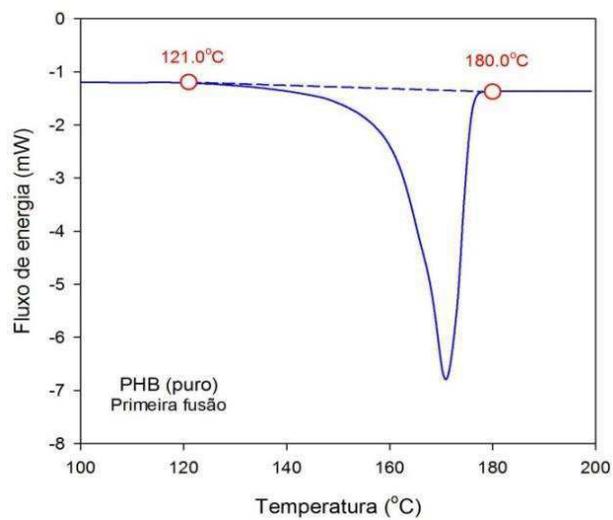
ZHANG, Y-Q.; LEE J-H.; RHEE, J. M; RHEE K. Y. Polypropylene–Clay Nanocomposites Prepared by in situ Grafting-Intercalating in Melt. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1383-1389, 2004.

APÊNDICE

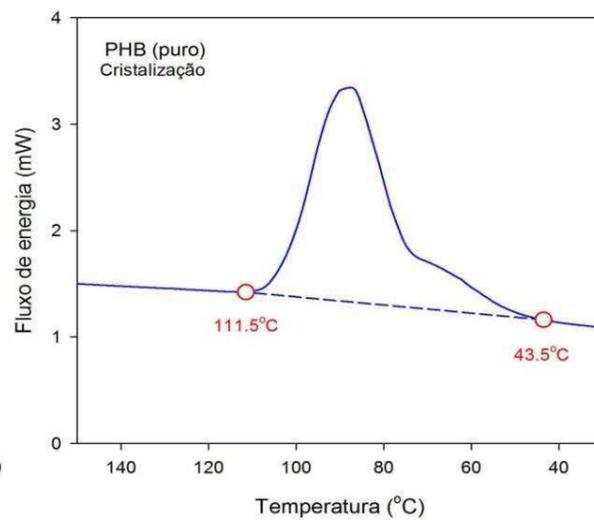
Tabela A1. Parâmetros para a avaliação dos eventos de mudança de fase com o programa INTEGRAL

Amostra	m_S (mg)	w_P	$T_1 - T_2$ (°C)		
			Primeira Fusão	Cristalização	Segunda Fusão
PHB	5,3	1,00	121,0 - 180,0	115,5 - 43,5	118,5 - 179,0
PHB/1% AN	5,3	0,99	130,0 - 178,0	109,5 - 41,0	130,5 - 178,5
PHB/1% AP	5,3	0,99	122,0 - 179,0	106,0 - 27,0	131,0 - 179,0
PHB/15 AO	5,6	0,99	116,5 - 189,5	101,0 - 45,0	118,5 - 179,5

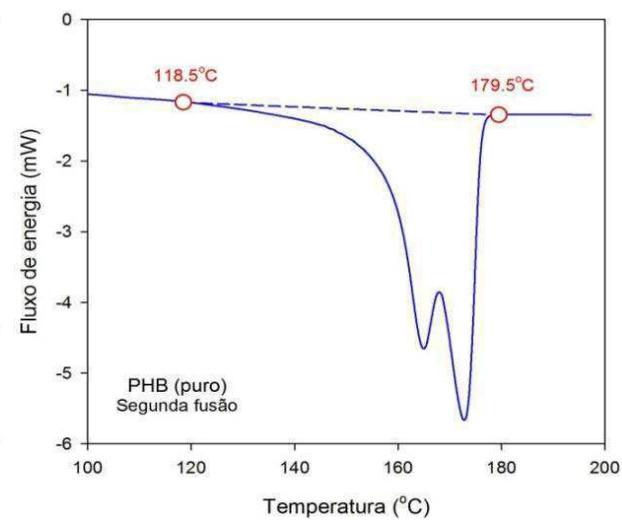
m_S = massa da amostra; w_P = fração de PHB na amostra; $T_1 - T_2$ = temperatura inicial e final do evento (determinadas visualmente)



(a)



(b)



(c)

Figura A1. Curvas DSC para o PHB puro

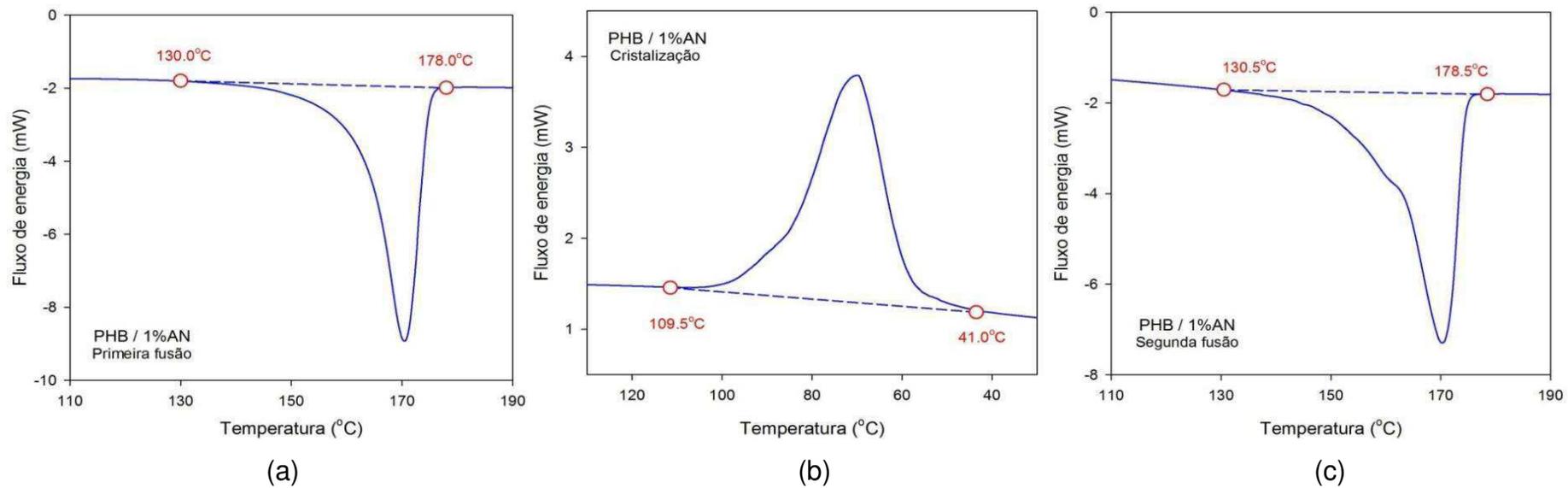
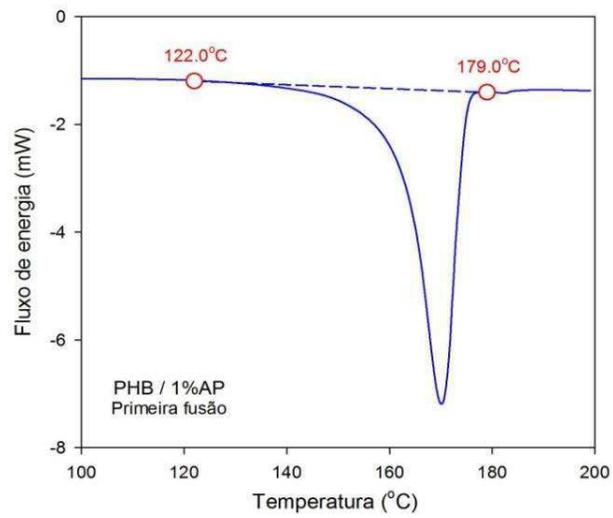
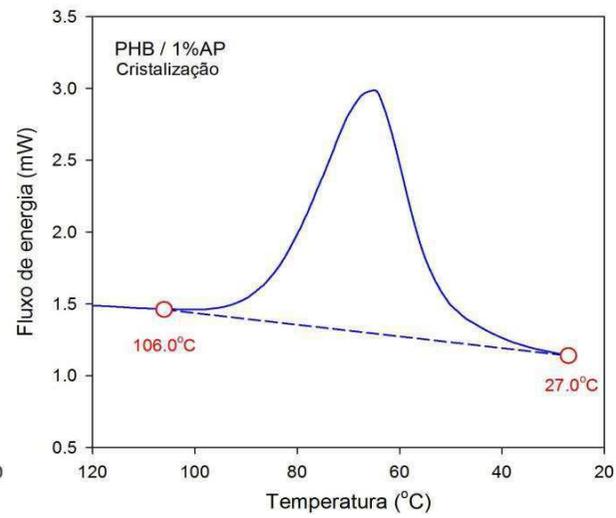


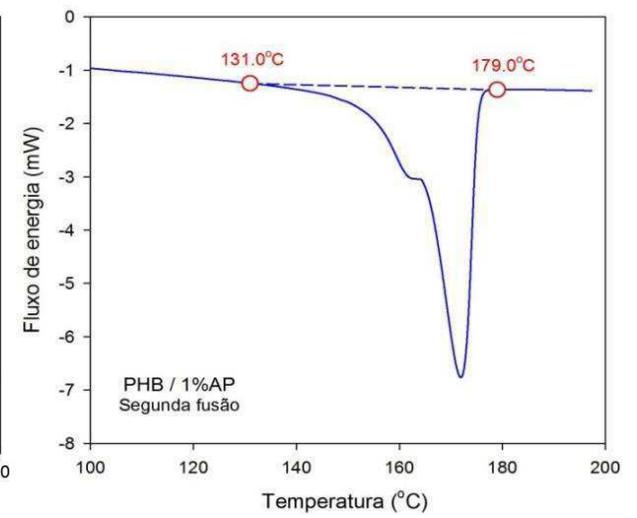
Figura A2. Curvas DSC para o compósito PHB/1% AN



(a)

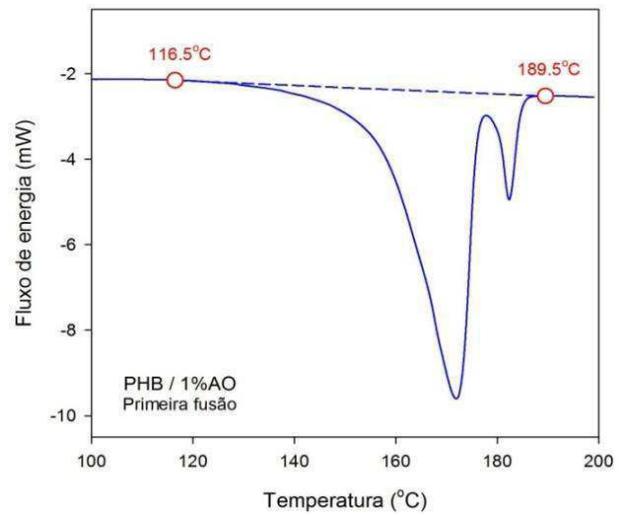


(b)

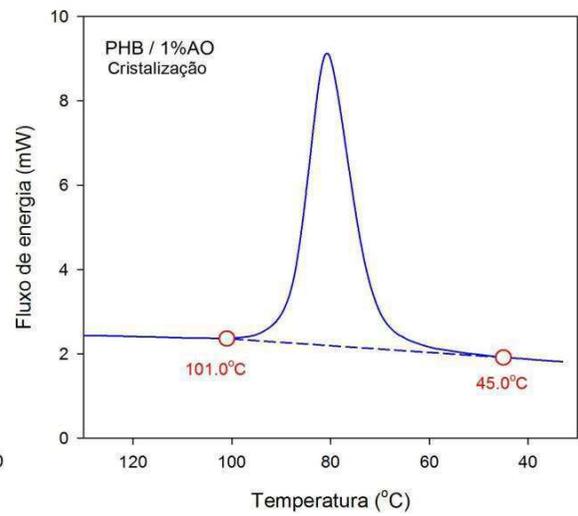


(c)

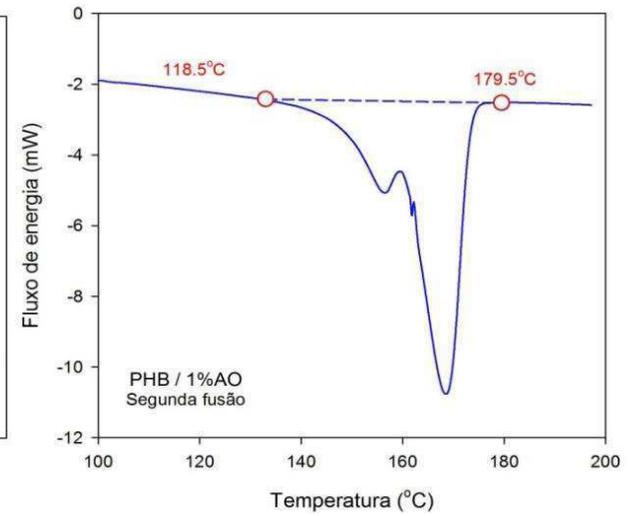
Figura A3. Curvas DSC para o compósito PHB/1% AP



(a)



(b)



(c)

Figura A4. Curvas DSC para o compósito PHB/1% AO