

# FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO ECO-AMIGÁVEL

EMILENE RITA PIMENTEL DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO DE 2012**

# FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO ECO-AMIGÁVEL

EMILENE RITA PIMENTEL DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Comissão examinadora:

---

Dsc. Raúl Ernesto Lopes Palacio – UENF/CCT–LAMAV

---

Dsc. Djalma Souza – IESES

---

Dsc. Teresa Eligio Castillo – UENF/CCT–LAMAV

---

PhD. Rubén J. Sánchez Rodriguez (Orientador) – UENF/CCT–LAMAV

*A Deus, porque sem seu amor infinito eu não existiria, a Nossa Senhora que protegeu e cuidou de mim até aqui. Aos meus pais, que me ensinaram a enfrentar as dificuldades com perseverança e amor.*

## **Agradecimentos**

Primeiramente, a Deus que possibilitou que eu tivesse vida, saúde, esforço de vontade e determinação para que eu pudesse conquistar mais uma importante etapa de minha vida.

Aos meus pais, Braz César e Maria de Fátima, muito obrigada por sempre me incentivarem a estudar e por me ensinarem a ter coragem, perseverança, ética e, acima de tudo, respeitar ao próximo. Amo vocês.

Aos meus amados irmãos Elizete, Elisângela e Edmilson pelo incentivo e por acreditarem em mim. Meus anjos Emanuely e Gabriel, a tia ama vocês.

Aos meus cunhados que tenho como irmãos Denilson e Alessandra, obrigado pelo incentivo.

Ao Dailer, meu amado (companheiro, amigo, “meu pequeno”) obrigado pelo seu positivismo... Desculpe-me pelas ausências e estresses... Você também foi muito importante por mais essa conquista.

À minha família que direta ou indiretamente contribuiu para a realização deste trabalho.

Aos amigos que fiz na Pós-Graduação, Elaine Cristina, Camila Amaral, Elaine Santos, Paula de Paulla, Zulmira, Cyntia, Lucivan, Sandra Lorena, Darlan, Adriana, Kátia, Myrian, Quésia me desculpem os que aqui não foram citados por esquecimento muitíssimo obrigado pela amizade e apoio sempre prestado em todos os momentos...

Aos amigos do LAMAV.

Ao Prof. Dr. Rubén J. Sanchez Rodriguez pela confiança, dedicação e orientação.

Agradeço todos os funcionários da Seção de Pós-graduação, principalmente, a Teresa Eligio, Shirlene Chagas, Djalma e Ivanilda pela presteza e simpatia.

Finalmente, agradeço imensamente a FAPERJ – Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro pela bolsa concedida durante esses anos de pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	x
<b>RESUMO</b> .....	xii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
<b>CAPÍTULO 1– INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 – JUSTIFICATIVAS .....	3
1.2 – OBJETIVO .....	4
1.2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
2.1 – Nanotecnologias e Nanocompósito .....	5
2.1.1 – Nanotecnologia .....	5
2.1.2 – Nanocompósitos.....	6
2.2 – Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) – PHBV: Considerações Gerais ..7	
2.3 – Nano Montmorilonita.....	10
2.3.1 – Estrutura e Propriedades .....	11
2.4 – Nanocompósito Polímero/ argila .....	14
<b>CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3.1 – Materiais .....	26
3.2 – Aditivação do P3(HB-co-8%HV) com nano montmorilonita .....	26
3.3 – Métodos .....	26
3.3.1 – Difração de Raios-X .....	26
3.3.2– Análise termogravimétrica .....	28
3.3.3 – Capacidade e difusividade Térmica .....	28
3.3.4 – Calorimetria Diferencial exploratória (DSC).....	29
3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	29
3.3.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	30
3.3.7 – Microscopia de Força Atômica (MFA) .....	30
3.3.8 – Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	30
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	32
4.1 – Análise morfológica.....	32
4.1.1 – Poli-3(hidroxi-butirato-co-8%-hidroxi-valerato) .....	32
4.1.2 – Montmorilonita $[(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2]Na_{0,33}$ .....	34
4.2 – Caracterização dos Filmes Nano Aditivados .....	36
4.2.1 – Estabilidade Térmica dos Filmes de P3(HB-co-8%HV) e P3(HB-co-8%HV) /NM .....	36
4.2.2 – Análise Morfológica dos Filmes Nano aditivados.....	39

4.2.3 – Difusividade Térmica dos Filmes P3(HB-co-8%HV)/NM.....	50
4.2.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura.....	51
4.2.5 – Análise Dinâmico-mecânica dos Filmes nano Aditivados.....	53
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>59</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Grupo funcional éster.....	8
<b>Figura 2</b> – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHA.....	8
<b>Figura 3</b> – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHB.....	9
<b>Figura 4</b> – Estrutura da Montmorilonita.....	11
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática da MMT-Na <sup>+</sup> com sal quaternário de amônio e produção de nanocompósito polímero/argila.....	13
<b>Figura 6</b> – Padrões DRX: (a) MMT, (b) PHB, (c) PHB/MMT 2,5%, (d) PHB/MMT 5,0%, (e) PHB/MMT 10,0.....	15
<b>Figura 7</b> – Microscopia eletrônica de transmissão (A) PHB/30B-M, 10 min, (B) PHB/ Na-M, 10 min, (C) PHB/30B-M, 30 min, (D) PHB/Na-M, 30 min.....	17
<b>Figura 8</b> – Graus de esfoliação e espessura W das nano plaquetas dispersa.....	20
<b>Figura 9</b> – Modelo de permeabilidade proposto por Nielson.....	20
<b>Figura 10</b> – Curvas de degradação Térmica de PHB (a) e nanocompósitos PHB com 1% em peso (b), 3% em peso (c), 5% em peso (d) e 10% em peso C <sub>18</sub> MMT (e) após o aquecimento a 5 °C / min.....	21
<b>Figura 11</b> – Ilustração correspondente a diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em polímero com WAXS e os resultados MET.....	22
<b>Figura 12</b> – Comparação do módulo de elasticidade de nylon6 reforçado com fibra de vidro x nano argila organofílica.....	24
<b>Figura 13</b> – Esquema do microfone de eletreto.....	28
<b>Figura 14</b> – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-8%HV).....	32
<b>Figura 15</b> – Difratoograma do P3(HB-co-8%HV) com ajuste Gaussiano para o cálculo de cristalinidade.....	33
<b>Figura 16</b> - (a) imagem topográfica do P3(HB-co-8%HV), (b) imagem 3D da superfície do filme de P3(HB-co-8%HV).....	33
<b>Figura 17</b> - Difratoograma da nano argila montmorilonita sódica (NM) (Botelho; K. T. 2006).....	34
<b>Figura 18</b> – Difratoograma da nano argila montmorilonita modificada (NM).....	35
<b>Figura 19</b> – Ilustração do espaçamento lamelar da argila organofílica em relação a argila natural.....	35

<b>Figura 20</b> – Curvas TGA e DTG em função da temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM na região 1.....	37
<b>Figura 21</b> – Curvas TGA e DTG em função da temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	37
<b>Figura 22</b> – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV)-1%NM, com 300 e 1000 vezes de aumento.....	39
<b>Figura 23</b> – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV)-2%NM com 300 e 1000 vezes de aumento.....	40
<b>Figura 24</b> – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV)-3%NM com 300 e 1000 vezes de aumento.....	40
<b>Figura 25</b> – Difratomogramas do filme de P3(HB-co-8%HV), da nano argila e dos filmes dos nanocompósitos de P(HB-co-8%HV) com 1%NM, 2%NM e 3%NM.....	41
<b>Figura 26</b> – Difratomogramas da Mistura Física dos nanocompósitos com 3 e 10% m/m de NM.....	42
<b>Figura 27</b> – Micrografia eletrônica de transmissão dos filmes (a) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (b) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-3%NM, com aumento de 7000X. ....	44
<b>Figura 28</b> – Imagens de superfície obtidas por MFA em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-co-8%HV), (b) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	46
<b>Figura 29</b> – Imagens tridimensionais de superfície obtidas por MFA em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-co-8%HV), (b) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	48
<b>Figura 30</b> – Imagens tridimensionais de superfície de contraste de fase obtidas por MFA em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-co-8%HV), (b) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	49
<b>Figura 31</b> – Gráfico Log-Log da amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência.....	50
<b>Figura 32</b> – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivar e nano aditivados.....	52



<b>Figura 33</b> – Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivar e nano aditivados.....	53
<b>Figura 34</b> – Módulo de armazenamento versus temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	54
<b>Figura 35</b> – Curvas da tangente de delta versus temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	55
<b>Figura 36</b> – Curvas do módulo de perda versus temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Propriedades mecânicas do PE puro e dos sistemas com 5% em peso de argila.....	16
<b>Tabela 2</b> – Propriedades mecânicas do PE puro e dos sistemas com 3% em peso de argila.....	16
<b>Tabela 3</b> – Propriedades mecânicas das amostras de PHB e dos nanocompósitos.....	18
<b>Tabela 4</b> – Propriedades Mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica / borracha e negro de fumo/borracha (Silva <i>et. al.</i> , 2006).....	25
<b>Tabela 5</b> – Temperatura de pico dos filmes em diferentes regiões (1 e 2) do P3(HB-co-8%HV) aditivado e sem aditivação.....	38
<b>Tabela 6</b> – Relação das áreas dos sinais e porcentagem de cristalinidade dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivar e nano aditivados.....	43
<b>Tabela 7</b> – Medida da rugosidade por MFA dos filmes aditivados e sem aditivar com MMT.....	47
<b>Tabela 8</b> – Valores $T_g$ e módulo de armazenamento dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivar e aditivados.....	55

## RESUMO

O poli (3-hidroxi-butirato-co-8-hidroxi-valerato) – P3(HB-8%HV) é um poliéster biodegradável, produzido por diversos microorganismos que vem sendo estudado como uma opção para a produção de artigos descartáveis em substituição a polímeros derivados de petróleo, contribuindo, assim, para a preservação do meio ambiente. No entanto, esse termoplástico apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso no desenvolvimento de aplicações industriais: relativa dificuldade de processamento, baixo alongamento na ruptura, alto grau de cristalinidade e custo elevado de produção em relação a polímeros convencionais. Uma alternativa para melhorar as propriedades do P3(HB-co-8%HV) é a incorporação de pequenas quantidades de argilomineral ao polímero, produzindo nanocompósitos polímero/argila.

No presente estudo, a argila *montmorilonita* organofílica foi utilizada na preparação de filmes de nanocompósitos de matriz P3(HB-co-8%HV). O objetivo deste trabalho foi diminuir a cristalinidade do copolímero P3(HB-co-8%HV) a partir da adição da nano argila *montmorilonita* organofílica (NM). Os nanocompósitos formulados com 1, 2 e 3% m/m foram caracterizados utilizando a análise dinâmico-mecânica. Os resultados indicam que o nanocompósito P3(HB-co-8%HV)-1%NM apresenta um maior módulo de armazenamento 5070 MPa. A partir da análise de microscopia eletrônica de transmissão permitiu justificar o comportamento mecânico encontrado. Percebeu-se, através da técnica de difração de raios x (DRX) que a incorporação de teores de 1% a 3% (m/m) de NM propiciou a redução do grau de cristalinidade de 58,3% do copolímero puro para 53,7 para o nanocompósito com 2% de nano argila. A partir do estudo termogravimétrico realizado observou-se que a distribuição da nano carga na matriz polimérica é heterogênea tendo os filmes nano aditivados com 1, 2 e 3% de cargas teóricas a porcentagem de carga real de 0,9; 1,1 e 2,7%. Dessa maneira, o comportamento diferenciado apresentado para os nanocompósitos foi interpretado a partir das diferenças encontradas na distribuição das nano partículas na matriz polimérica através das análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e força atômica (AFM).

## ABSTRACT

Poly (3-hydroxybutyrate-co-8%hydroxyvalerate) - P3 (HB-co- 8%HV) is a biodegradable polyester produced by various microorganisms has been studied as an option for production of disposable articles substituting polymers derived from oil, thus contributing to the preservation of the environment. However, this thermoplastic has some disadvantages that limit its use in the development of industrial applications: relative difficulty of processing, low elongation at break, high degree of crystallinity and high cost of production compared to conventional polymers. One alternative for improving the properties of P3 (HB-co-8% HV) is the incorporation of small amounts of clay mineral to polymer to produce nanocomposite polymer / clay.

In this paper, the clay organophilic montmorillonite was used in the preparation of films of nanocomposite matrix P3 (HB-co- 8%HV). The objective of this study was to reduce the crystallinity of the copolymer P3 (HB-co- 8%HV) from the addition of nano clay organophilic montmorillonite (NM). The nanocomposites made with 1, 2 and 3% w / w were characterized using dynamic mechanical analysis. The results indicate that the nanocomposite P3 (HB-co-8%HV) -1% NM has a higher storage modulus 5070 MPa. The analysis of transmission electron microscopy allowed justify the mechanical behavior found. From the technique of x-ray diffraction (XRD) analysis was that incorporation of NM levels from 1% to 3% (w / w) caused the reduction of the degree of crystallinity of the copolymer was 58.3 pure to 53, 7 %for the nanocomposite with 2% nano-clay. From the thermogravimetric studies conducted showed that the distribution of nano loading in the polymer matrix is heterogeneous with nano additives in the films 1, 2 and 3% theoretical loads the percentage of actual load of 0.9, 1.1 and 2 7%.

The different behavior shown for the nanocomposites was interpreted from the differences in the distribution of nanoparticles in the polymer matrix through the analysis of transmission electron microscopy (TEM) and atomic force (AFM).

## CAPÍTULO 1– INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos ganharam importância na sociedade moderna, por substituírem materiais metálicos, de vidro, madeira e papel em diversas aplicações. Entretanto, estes materiais têm gerado uma grande atenção devido a sua lenta degradação e seu crescente descarte no meio ambiente (Squiro, *et al*, 2004).

Nos últimos anos, algumas áreas de pesquisa, na busca de soluções mais efetivas para o problema ambiental, têm voltado sua atenção para tornar viável a substituição de polímeros não biodegradáveis, por polímeros biodegradáveis que podem ser sintetizados em laboratórios e naturalmente. Dentre os diversos tipos de polímeros biodegradáveis existentes, uma classe que tem ganhado grande atenção, são os polihidroxialcanoatos (PHAs) sintetizados a partir de fontes renováveis.

Atualmente, mais de 250 microorganismos diferentes são capazes de sintetizar os PHAs e cerca de 125 monômeros diferentes já foram identificados como constituintes dos PHAs produzidos pelos diferentes microorganismos. Dentre estes o poli (3hidroxibutirato-co-8-hidroxivalerato) (P3(HB-8%HV)) ocupa um lugar relevante, visto que, apresenta cadeia curta, contendo monômeros com 4 átomos de carbonos na unidade estrutural. Dessa maneira, este termoplástico é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio.

O P3(HB-8%HV) é um material semicristalino com elevada fração cristalina (Rosa *et. al.*, 2002). Quando comparado com outros polímeros apresenta vantagem de se decompor em menor tempo que os plásticos convencionais depois de descartado, sem causar danos ao meio ambiente.

O PHBV apresenta algumas limitações a sua utilização em larga escala devido principalmente a sua instabilidade térmica no estado fundido e custo elevado de produção, em comparação aos polímeros sintéticos convencionais (Rosa, *et. al.*, 2002), para que essas propriedades possam ser modificadas tem se feito estudos com adição de cargas minerais e fibras com intuito de melhorar propriedades como resistência à tração, rigidez e temperaturas de transições térmicas e, em alguns casos, também reduzir custos destes materiais. Tais misturas são conhecidas como compósitos (Paiva *et. al.*, 2006).

Estudos realizados demonstram que os nanocompósitos poliméricos são formados pela combinação e mistura íntima de um termoplástico ou borracha com um material disperso, podendo essa fase dispersa ser um mineral como sílica, argila,

zeólito, etc, em forma de partículas que possua pelo menos uma das suas dimensões na ordem de grandeza em nanômetros.

Vale lembrar que assim como os chamados compósitos poliméricos, os nanocompósitos utilizam cargas para reforçar as propriedades dos polímeros. Porém, as propriedades obtidas para os nanocompósitos são únicas, pois estes utilizam baixos teores de (1 - 10 % em peso).

Desse modo o uso de pequenas quantidades de cargas inorgânicas, como a argila montmorilonita (MMT), que apresenta estrutura em multicamadas e elevada razão de aspecto ( $\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ ), tem demonstrado melhorias significativa nas propriedades do polímero base, tornando-o um material com melhor propriedade mecânica, térmica, inflamabilidade e química, menor permeabilidade a gás e maior estabilidade dimensional, quando a dispersão a nível nanométrico é alcançada entre os componentes.

Para que isto ocorra, é necessário que a argila esteja uniformemente dispersa no polímero e que haja interação interfacial entre a matriz polimérica e a argila. Portanto, tratamentos superficiais das argilas com sais orgânicos são indispensáveis para que esta se torne organofílica, isto é, compatível com polímeros orgânicos (Paz *et. al.*, 2008).

As estruturas que podem ser formadas através da mistura polímero/argila são: compósito convencional e nanocompósitos intercalado, esfoliado ordenado e esfoliado desordenado (Paz *et. al.*, 2008).

Sabe-se que muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para o melhoramento das propriedades do nanocompósito polímero/argila, entre elas podem se destacar: o peso molecular da matriz polimérica, o tipo de sal orgânico na modificação química da argila, o teor de argila, condições operacionais dos equipamentos de processamento, entre outros.

O objetivo do presente trabalho consiste na proposta que visa abordar o estudo da modificação do P3(HB-co-8%HV) para a produção de materiais para embalagem. Será focalizado o efeito da nano aditivação nas propriedades mecânicas, a taxa de cristalização, a porcentagem de cristalinidade e as propriedades de barreira entre outras.

## 1.1 – JUSTIFICATIVAS

- O uso de materiais que permitam a preservação do meio ambiente tem incentivado os pesquisadores a realizarem estudos sobre o aproveitamento dos recursos renováveis e a produção de materiais ecológicos.
- Produtos de descartabilidade rápida, como as embalagens, por exemplo, têm causado grande impacto ambiental, contribuindo para aumentar de forma significativa a proporção do lixo plástico. Portanto, busca-se hoje o desenvolvimento de plásticos com durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte.
- O desenvolvimento de novos materiais visa todo o ciclo de vida, considerando os impactos causados desde a matéria-prima empregada até o destino do produto/material descartado.
- O P3(HB-8%HV) apresenta-se como um poliéster de grande interesse tecnológico, pois é um polímero biodegradável e atóxico, sendo degradado por microorganismos no meio ambiente.

## **1.2 – OBJETIVO**

O objetivo do presente trabalho está em modificar o P3(HB-co-8%HV) por meio da nanoaditivação, formulando um filme com menor cristalinidade bem como, maior flexibilidade e maior efeito barreira no transporte de gases para a produção de materiais que serviriam como embalagem.

### **1.2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Formulação e caracterização de filmes densos de P3(HB-co-8%HV), contendo diferentes porcentagens de nano montmorilonita organofílica.
- Estudo do impacto da carga sobre as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas dos filmes de P3(HB-co-8%HV) formulados com as diferentes porcentagens de nano montmorilonita.



## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – Nanotecnologias e Nanocompósito**

#### **2.1.1 – Nanotecnologia**

Os termos nanociência e nanotecnologia se referem, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menores que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros. Nano (do grego: “anão”) é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo do metro (Alves, 2004).

A nanotecnologia é essencialmente transdisciplinar, envolvendo químicos, físicos, biólogos, engenheiros e farmacêuticos, entre outros profissionais.

Nanociência é o estudo dos fenômenos e da manipulação de materiais nas escalas atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente, daquelas em uma escala maior, enquanto nanotecnologias são o design, a caracterização, a produção e a aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas, controlando forma e tamanho na escala nanométrica. Embora sejam coisas distintas, muitas vezes, como forma de simplificação, utiliza-se somente o termo nanotecnologia para se referir ao conjunto das Nanociências e Nanotecnologias (Fernandes *et. al.*, 2008).

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de objetos e artefatos na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações (Alves, 2004).

O campo da nanotecnologia é uma das áreas de investigação e de desenvolvimento mais popular em praticamente, todas as disciplinas técnicas. Isso, obviamente, inclui polímero, ciência e tecnologia neste campo de investigação, abrangendo um amplo leque de temas como microeletrônica, biomateriais, medicamentos com nano partículas, partículas miniemulsão, filmes poliméricos com camadas automontadas, nano fibras elétronpun, impressão litografia, blendas poliméricas e nanocompósitos.

Em essência, as dimensões em nano escala é a zona de transição entre o nível macro e o nível molecular.

O recente interesse em nanocompósitos baseados na matriz polimérica surgiu inicialmente, através de observações interessantes, envolvendo argila esfoliada e estudos mais recentes com nano tubos de carbono, nano fibras de carbono, grafite esfoliado (grafeno), metais nano cristalinos e uma série de adicionais em nano escala, cargas inorgânicas ou modificação de fibras.

Um aspecto importante envolve a comparação das propriedades em nanoescala relativas às dimensões em maior escala. A vantagem sinérgica de dimensões em nanoescala (“efeito nano”) em relação a modificação em maior escala é uma consideração importante. Compreender as alterações de propriedades com a partícula (ou fibra) em menor dimensões em escala nanométrica é importante para otimizar o nanocompósito resultante (Paul e Robeson, 2008).

### **2.1.2 – Nanocompósitos**

Os estudos e desenvolvimento de novos materiais com adição de cargas minerais, metais e fibras a resinas termoplásticas ou termofixas tem sido feito com intuito de melhorar propriedades como resistência à tração, rigidez e temperaturas de transições térmicas e, em alguns casos, também reduzir custos destes materiais. Tais misturas são conhecidas como compósitos (Paiva *et. al.*, 2006).

Os nanocompósitos poliméricos formam uma nova classe de compósitos que são formados pela combinação e mistura íntima de um termoplástico ou borracha com um material disperso, podendo esta fase dispersa ser um mineral, como sílica, argila, zeólito, entre outros em forma de partículas que possua pelo menos umas das suas dimensões na ordem de grandeza em nanômetros.

A interação dessas partículas nanométricas com as moléculas do polímero ocorre em escala molecular, além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação aos materiais de dimensões convencionais, tais fatores determinam uma melhoria significativa em compósitos tradicionais (Paiva *et. al.*, 2006).

A relação entre as dimensões da partícula (comprimento versus largura) é denominada relação de aspecto, sendo que quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a resina base. Outros fatores importantes são a concentração e a

homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica (Bonzanini *et. al.*, 2006).

Nanocompósitos termoplásticos apresentam vantagens significativas em relação à matriz pura, a exemplo do aumento significativo da rigidez, da resistência à tração e da temperatura de transição térmica, sem aumentar muito a densidade do material, mantendo o brilho e a transparência. Outras propriedades já comprovadas de nanocompósitos são a barreira a gases, a condutividade elétrica e ação como retardante de chama (Morales *et. al.*, 2010).

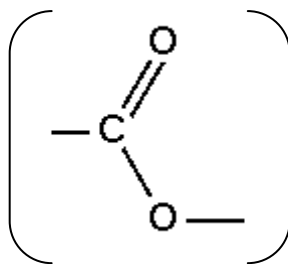
Atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos estão na área automobilística e embalagem. No primeiro caso, o enfoque é na melhoria de propriedades mecânicas, sem comprometimento de custo, permitindo a redução de peso do produto. Na área de embalagens o principal motivo é a melhoria da propriedade da barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas. Outra aplicação que merece destaque é a utilização de nanocompósitos para a redução de carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis (Garcia, 2003).

Em relação aos compósitos tradicionais os nanocompósitos necessitam menor concentração da carga de 2 a 10% enquanto os compósitos tradicionais de 20 a 35% para um mesmo efeito sobre as propriedades, o que explica a redução significativa de peso (Paiva *et. al.*, 2006).

Essa característica é importante por exemplo para aplicações militares e aeroespaciais. Da mesma forma, é possível uma melhor barreira para uma mesma espessura ou uma redução de peso da embalagem mantendo ou melhorando a proteção do produto acondicionado, sem comprometimento da transparência (Morelli *et. al.*, 2010).

## **2.2 – Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) – PHBV: Considerações Gerais**

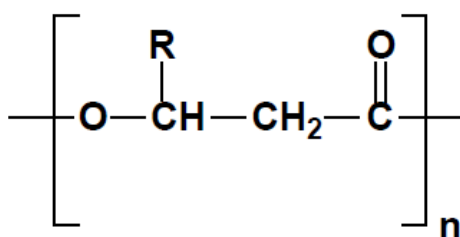
A maior parte dos polímeros biodegradáveis pertence à classe dos poliésteres (Rosa *et. al.*, 2002), uma classe de compostos orgânicos que possuem como característica comum à ligação éster, apresentada na Figura 1 (Canaverolo, 2003).



**Figura 1** – Grupo Funcional éster (Canaverolo, 2003)

De forma geral os polímeros são formados por moléculas simples que possuem pontos reativos. Monômeros, que em condições favoráveis são capazes de se ligarem a outras moléculas simples de mesma natureza dando origem aos homopolímeros, ou a moléculas diferentes dando origem aos copolímeros (Canaverolo, 2003). Em geral os monômeros ésteres possuem pontos reativos e são capazes de formar polímeros.

Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos e promissores atualmente são o Polihidroxibutirato (PHB) e o Polihidroxibutirato-co- hidroxivalerato (PHB-co-HV), da família dos Polihidroxialcanoatos (PHA). Os PHAs são polímeros naturais sintetizados por uma grande variedade de microorganismos, sendo sua estrutura química composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Os PHAs são classificados de acordo com o número de carbonos que compõe o grupo funcional R. Sua fórmula química é apresentada na Figura 2 (Bordes *et. al.*, 2009).

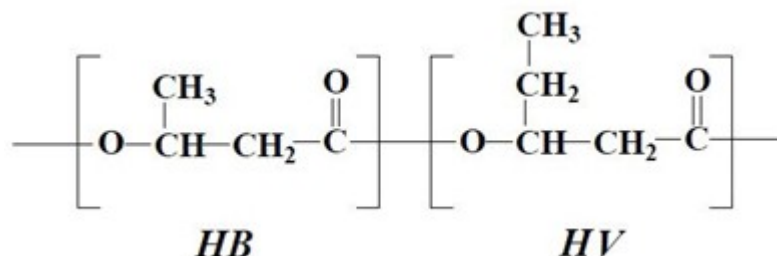


**Figura 2** – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHA.

Os PHAs podem ter cadeias curtas, médias, ou longas apresentando ou não uma ligação dupla entre carbonos (C=C) no radical R como, por exemplo, no Polihidroxiundecenoato (PHU) ou Poli (-3-hidroxi-5-fenilvalerato) (PHPV). O PHBV é

um copolímero da classe dos polihidroxicanoatos composto por unidades monoméricas de 3-hidroxicaproatato (HB) e 3-hidroxiacetoato (HV), com uma composição de HV variando em peso (SINGH, 2008.).

A estrutura química do poliéster linear P(HB-co-HV) é apresentada na Figura 3.



**Figura 3** – Fórmula estrutural da unidade repetida no PHBV.

O P(HB-co-HV) é um copolímero do PHB formado pela incorporação de unidades monoméricas de 3-hidroxiacetoato (HV), biodegradável, que se comporta como um termoplástico convencional (Avella *et al.*, 2000).

O P(HB-co-HV) é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio. Possui estrutura estereoregular, configuração espacial que os átomos da unidade repetida adquirem e que possibilita um arranjo espacial regular, exibindo um material com cristalinidade à temperatura ambiente, entre 30 e 40%, o que dificulta seu processamento e o torna extremamente quebradiço, limitando seu uso como plástico comercial (Braunegg *et al.*, 1998).

No processo de cristalização, o PHBV forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre, primeiramente, na fase amorfa e, subsequentemente, na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como sua morfologia. O tamanho dos esferulitos influencia, diretamente, nas propriedades mecânicas bem como na taxa de degradação do polímero. Quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço será o material. O número de esferulitos, tamanho e estrutura do tipo fina vão depender da temperatura de cristalização. Grandes estruturas são formadas em temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), enquanto uma quantidade de pequenos esferulitos é formada em temperaturas mais baixas.

Conforme os estudos de El-Hadi (2001) As principais razões que tornam o PHBV quebradiço são:

- A cristalização secundária que ocorre durante o armazenamento à temperatura ambiente forma novas lamelas na fase amorfa.
- Ele possui baixa densidade de nucleação, formando grandes esferulitos que provocam rachaduras inter-esferulíticas, deteriorando as propriedades mecânicas.
- O PHBV possui temperatura de transição vítrea baixa, e próxima à temperatura ambiente.

Podem-se melhorar as propriedades mecânicas do PHB através da adição de pequenas quantidades de argilominerais ao polímero, produzindo compósitos e nanocompósitos polímero/argila, plastificantes, lubrificantes e agentes de nucleação, ou misturando o PHBV com outros polímeros. Adicionando agentes de nucleação ao PHBV, o número de pequenos esferulitos cresce, diminuindo a cristalização secundária, o que torna o PHBV menos quebradiço. Com a adição de certos plastificantes, aumenta-se o movimento molecular e conseqüentemente diminui-se a temperatura de transição vítrea. A adição de pequena quantidade de argila à matriz polimérica melhora as propriedades mecânicas e térmicas do material quando comparadas ao polímero puro (SINGH *et al*, 2008; PAN *et al*, 2007).

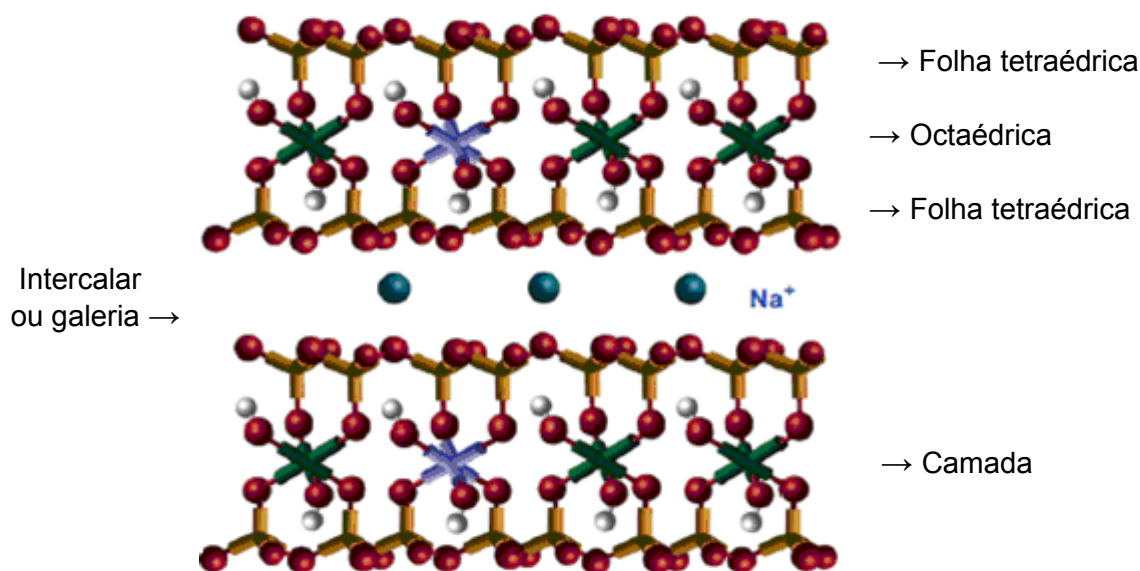
Além de o PHBV ser muito quebradiço, ele tem um custo muito alto de produção quando comparado aos polímeros convencionais. Adicionar um reforço (carga) ao PHBV, apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de materiais com propriedades mecânicas satisfatórias para o comércio, a um custo não muito alto. Desse modo, é possível formar misturas poliméricas capazes de substituir polímeros não degradáveis, diminuindo o impacto ambiental causado por esses materiais, porém, preservando as propriedades necessárias para certa utilização industrial.

### **2.3 – Nano Montmorilonita**

Cumpre-nos assinalar o que Garcia (2003) defende em suas pesquisas: A montmorilonita é uma argila originada da erosão de cinza vulcânica que apresenta estrutura em camadas. É um silicato de alumínio e magnésio com camadas de espessura da ordem de 1nm. Na sua forma original, apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas. Logo, a primeira etapa da síntese do nanocompósito é a purificação da argila.

### 2.3.1 – Estrutura e Propriedades

A argila montmorilonita é conhecida como composto de plaquetas, por possuir uma estrutura com camada octaédrica interna entre duas camadas tetraédricas de silicato (Paul e Robeson, 2008), as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comum a ambas, conforme ilustrado na figura 4.



**Figura 4** – Estrutura da montmorilonita (Paul e Robeson, 2008)

No seu estado natural, essa argila existe como muitas pilhas de camadas. As suas camadas adjacentes estão unidas por interações fracas do tipo Van der Waals, formando uma estrutura em multicamadas, as quais são muito finas. A espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra, o que resulta em uma elevada razão de aspecto.

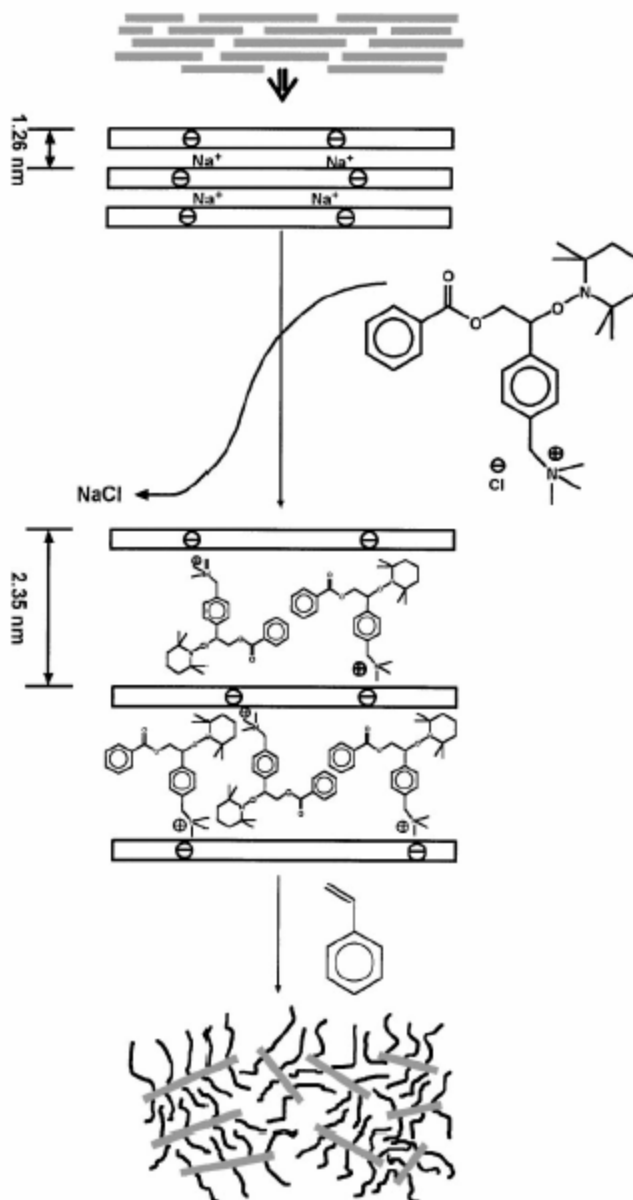
A argila *montmorilonita* (MMT) possui elevada área superficial, podendo variar de 200 m<sup>2</sup>/g a 800 m<sup>2</sup>/g, o que facilita a troca iônica com o meio disperso. Este tipo de silicato lamelar tem como característica, possuir uma carga superficial moderada (80 – 150 meq/100g) conhecida como CTC – Capacidade de troca catiônica – sendo expressa em unidade de miliequivalentes por 100g (meq/100g).

Uma das justificativas pelo interesse pela MMT para aplicação na área de nanocompósitos poliméricos deve-se a sua capacidade de inchamento das lamelas ao ponto de serem, completamente, separadas. Em adição, pode-se citar a sua capacidade de permitir a troca do tipo do cátion, sendo possível transformar a argila, originalmente hidrofílica, em organofílica, de forma a apresentar maior

compatibilidade com cada tipo de polímero e processo para obtenção de nanocompósitos. Isso se consegue, por exemplo, com a troca dos cátions hidratáveis presentes nas galerias, por aminoácidos e surfactantes catiônicos tais como, os sais de alquiamônio e alquilfosfônio. A intercalação desses tipos de cátions altera a natureza da superfície da lamela de hidrofílica para hidrofóbica além de promover aumento substancial do espaçamento basal (DUBOIS, 2000). Adicionalmente, estes cátions fornecem grupos funcionais que podem interagir com as cadeias poliméricas o que garante melhor compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica (CHOI, 2003).

Na figura 5 está esquematizada a modificação da argila montmorilonita com a intercalação do sal quaternário de amônio nas lamelas da argila, ocorrendo à formação de um sal solúvel em água, o qual é retirado com a lavagem e a filtração da argila, e posteriormente a polimerização com total incorporação do polímero nas lamelas da argila (Botelho, 2006).





**Figura 5** – Representação esquemática da MMT-Na<sup>+</sup> com sal quaternário de amônio e produção de nanocompósito polímero/argila. (Botelho, 2006)

As camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento de onda da luz visível. Logo, se, adequadamente orientadas, as partículas não desviam ou refletem a luz, sendo então transparente, característica desejável em aplicações na área de embalagens.

As partículas da montmorilonita são resistentes a solventes, às temperaturas de polimerização e de extrusão ao atrito da extrusão, vantagens essas importantes para os processos de transformação ou de reciclagem (Paiva *et. al.*, 2008).

## 2.4 – Nanocompósito Polímero/ argila

Devido a grande necessidade de materiais com propriedades superiores e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados como os nanocompósitos poliméricos.

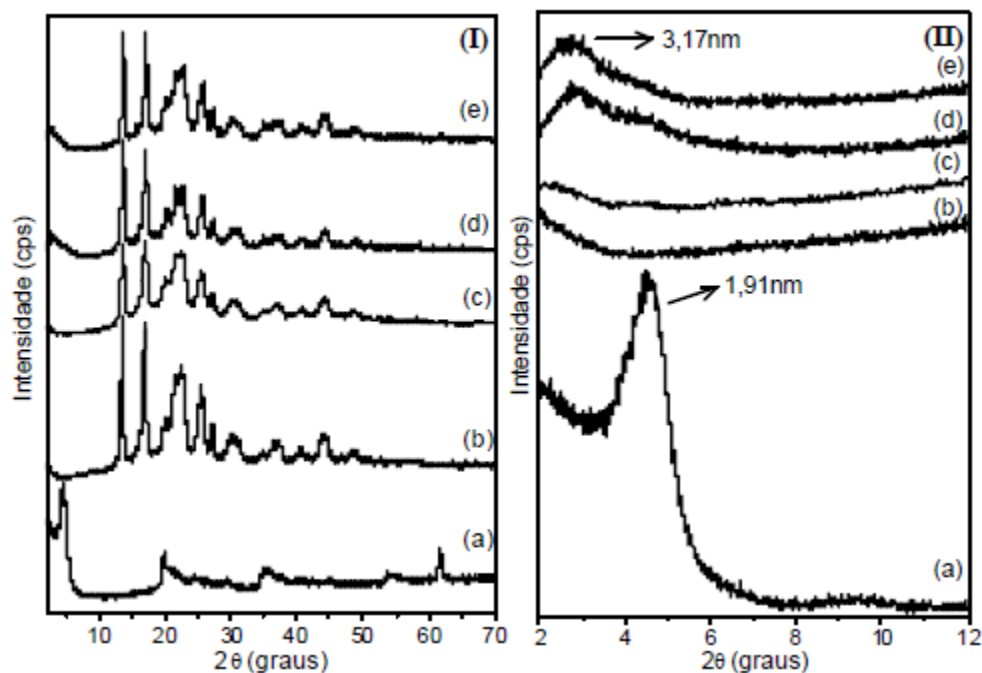
Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas, tais como argila e outros minerais, que são, finamente, dispersos dentro de uma matriz polimérica.

Desde os anos 80 do século passado, grande atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos; especialmente os desenvolvidos com argilas em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. A adição de níveis mínimos (<10%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos (Morales *et. al.*, 2010).

No entanto, para facilitar a interação da argila (material inorgânico) com o polímero é necessário à modificação orgânica da argila de modo a torná-la compatível com a matriz polimérica. Geralmente, isso pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário.

A modificação orgânica da argila torna a superfície da argila organofílica, mais interativa com o polímero, favorecendo a dispersão das camadas da argila na matriz polimérica e melhorando as propriedades mecânicas do nanocompósito devido às restrições das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila.

Tronto e seus colaboradores (2002) realizaram um estudo da incorporação da argila montmorilonita organofílica (MMT) na matriz de Polihidroxibutirato (PHB). A argila organofílica foi misturada ao biopolímero nas proporções 2,5%, 5,0%, 10% (m/m) e, em seguida, a mistura foi extrudada até o ponto de fusão (Método de Intercalação do Polímero Fundido). Estes foram analisados por difração de raios x. Os nanocompósitos foram denominados PHB/MMT. Os difratogramas de raios X (DRX) são apresentados na Figura 6.



**Figura 6** – Padrões DRX: (a) MMT, (b) PHB, (c) PHB/MMT 2,5%, (d) PHB/MMT 5,0%, (e) PHB/MMT 10,0% (Tronto *et. al.*, 2002).

Observa-se (Figura 6) que o pico basal  $d(001)$  da MMT corresponde a um espaçamento interlamelar de 1,91 nm. No material extrudado com 2,5% de argila, o pico basal  $d(001)$  desaparece completamente. Para os materiais com 5,0% e 10% de MMT, é possível observar um aumento no espaçamento basal ( $d(001) = 3,17$  nm). Esse resultado sugere que, com 2,5% de MMT, o processo de extrusão promove a esfoliação da argila, enquanto que, quando são adicionados 5,0% e 10% de MMT, ocorre a intercalação do PHB na região interlamelar. Não há modificação nos picos de difração referentes ao polímero, indicando que não houve variação na cristalinidade do PHB após a formação dos nanocompósitos. Este resultado explica a alta dureza dos materiais extrudados.

Dessa forma, há melhoria nas propriedades dos nanocompósitos em relação à matriz polimérica tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila (Barbosa *et. al.*, 2007).

O componente fásico de reforço aumenta as propriedades mecânicas, como por exemplo, o módulo de elasticidade da matriz. Nas Tabelas 1 e 2 (Araújo *et al.*,

2006) são observados maior módulo de elasticidade com a introdução de reforço na matriz.

**Tabela 1** – Propriedades mecânicas do PE puro e dos sistemas com 5% em peso de argila.

<b>Material</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>
PE Puro	741,7 ± 15,1	22,5 ± 0,5	11,1 ± 0,7
PE+AST	846,1 ± 44,6	21,6 ± 0,4	9,7 ± 0,5
PE+ACT/Dod	860,3 ± 54,8	19,5 ± 0,9	9,1 ± 1,0
PE+ACT/Praep	981,4 ± 71,6	20,8 ± 0,6	8,8 ± 0,8
PE+ACT/Gen	990,8 ± 68,8	21,0 ± 1,3	8,9 ± 0,8
PE+ACT/Brom	1103,3 ± 46,2	20,4 ± 0,2	8,2 ± 0,4

**Tabela 2** – Propriedades mecânicas do PE puro e dos sistemas com 3% em peso de argila.

<b>Material</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>
PE Puro	741,7 ± 15,1	22,5 ± 0,5	11,1 ± 0,7
PE+AST	1297,4 ± 127,4	22,8 ± 1,6	6,7 ± 1,4
PE+ACT/Dod	1153,1 ± 123,5	24,5 ± 0,8	7,8 ± 0,5
PE+ACT/Praep	1123,8 ± 112,8	22,2 ± 4,7	6,8 ± 2,1
PE+ACT/Gen	1179,5 ± 116,1	24,5 ± 1,0	7,8 ± 0,8
PE+ACT/Brom	1131,7 ± 75,2	23,5 ± 1,0	8,9 ± 1,2

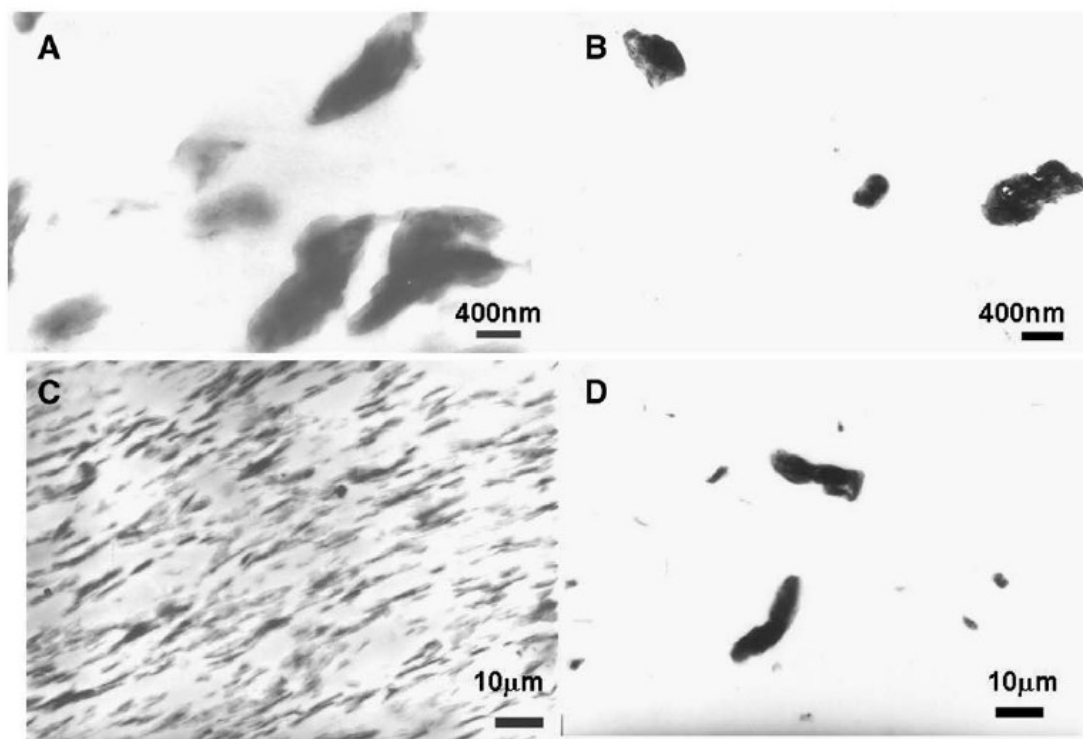
As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados dos ensaios mecânicos de tração para o polietileno puro e suas misturas com 5 e 3 % em peso de argila bentonítica sem tratamento (AST) e tratada com os sais dodigen (ACT/Dod), ganemin (ACT/Gen), praepagen (ACT/Praep) e brometo (ACT/Brom).

Observa-se que o teor de carga exerce efeito considerável nas propriedades mecânicas dos materiais estudados. Entretanto, os tipos de tratamento utilizados com os diferentes sais parecem não influenciar as propriedades mecânicas. Em todos os sistemas investigados, observam-se melhores propriedades para baixos

teores de carga (3 % em peso). Tanto os valores de resistência à tração quanto o módulo de elasticidade decresceram quando o teor de carga é aumentado.

Neste novo conceito de modificação de polímeros, aspectos associados à quantidade de argila, utilização de compatibilizantes e condições de processamento são a chave para a boa esfoliação da argila. Essa esfoliação é necessária para o desempenho esperado e para viabilidade do material. Técnicas como difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) são utilizadas pra avaliar se a argila foi, devidamente, dispersa e se um bom grau de esfoliação foi conseguido (Morales *et. al.*, 2010).

Botana e seus colaboradores (2010) investigaram as propriedades mecânicas e morfológicas do nanocompósito polimérico, com matriz PHB e duas montmorilonitas comerciais, uma sódica e outra organicamente modificada. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por fusão em uma câmara de mistura interna a 165 °C com 5% m/m. Através da microscopia eletrônica de transmissão (figura 7) pode-se observar que o tempo de mistura do PHB com a argila montmorilonita sódica e organifílica influencia na morfologia do nanocompósito.



**Figura 7** – Microscopia eletrônica de transmissão (A) PHB/30B-M, 10 min, (B) PHB/Na-M, 10 min, (C) PHB/30B-M, 30 min, (D) PHB/Na-M, 30 min. (Botana *et. al.*, 2010)

Através das imagens da análise de microscopia eletrônica de transmissão que Botana e seus colaboradores realizaram, podemos observar que a mistura feita em 30 minutos (a,c) obteve melhor dispersão da argila que as misturas realizadas em 10 minutos (b,d), provando, assim, que o tempo de mistura da matriz polimérica com a carga de reforço influenciam na morfologia final do nanocompósito.

O tipo de carga na matriz polimérica pode influenciar o módulo de elasticidade de um nanocompósito. Botana e seus colaboradores (2010) comprovaram essa afirmativa através dos resultados apresentados na tabela 3 (Botana, et al, 2010), nos quais o PHB industrial e PHB são as matrizes puras, e PHBNa e PHB30B são os nanocompósitos. O nanocompósito PHB30B que contém a argila, organicamente, modificada possui módulo de elasticidade maior que o nanocomposito de argila sódica. O maior módulo de PHB30B representou a melhor esfoliação/ intercalação da argila na matriz polimérica (Figura 7).

**Tabela 3** – Propriedades mecânicas das amostras de PHB e dos nanocompósitos.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo (GPa)</b>	<b>Resistência a Tração (MPa)</b>
PHB Biocycle 1000 (PHB industrial)	2.5 – 3.0	30-40
PHB	3.06	29.6
PHBNa	3.20	24.9
PHB30B	3.44	27.0

As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade, de biodegradabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa (Barbosa *et. al.*, 2007).

Considerando-se as propriedades de barreira, entende-se que as camadas impermeáveis da argila forçam o permeante a percorrer um caminho tortuoso através do nanocompósito. Tem sido relatado na literatura que a permeabilidade de gases pode ser reduzida de 50 a 500 vezes mesmo para baixos teores de nano argilas. Os principais estudos foram feitos com oxigênio, gás carbônico e nitrogênio

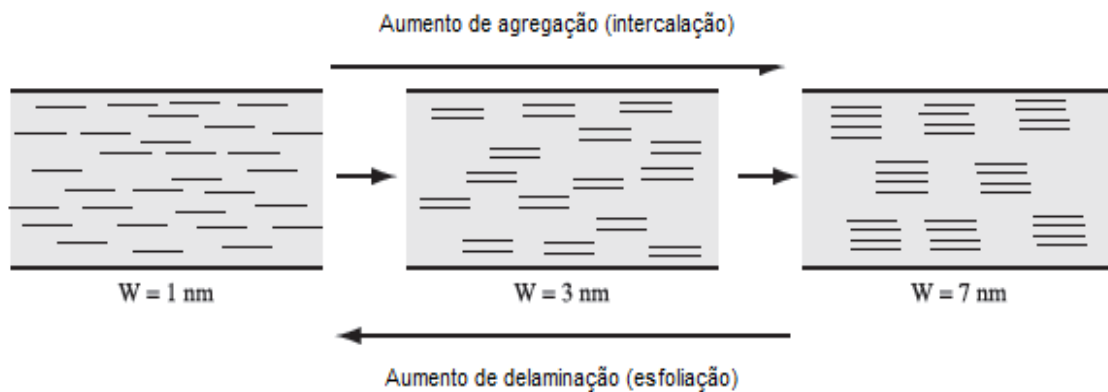
para aplicações em embalagens de alimentos e de bebidas carbonatadas (Paiva *et. al.*, 2006).

Em polímeros semicristalinos, o tamanho e a forma dos cristalitos, a estrutura cristalina e o grau de cristalinidade têm uma grande importância no processo de permeação. Assume-se basicamente que os cristalitos consistem na fase impermeável para a molécula gasosa e que a difusão ocorre somente na fase amorfa (Barbosa *et. al.*, 2007).

Nos nanocompósitos o mecanismo de transporte dos gases é muito similar a de um polímero semicristalino. O nanocompósito de argila é considerado ser constituído por uma fase permeável (matriz polimérica) na qual está contida uma fração de nano plaquetas impermeáveis dispersas. Existem três fatores principais que influenciam a permeabilidade de um nanocompósito: a fração volumétrica das nano plaquetas; a orientação relativa à direção da difusão e a razão de aspecto das plaquetas (Avella *et. al.*, 2000).

O mecanismo de transporte dentro da matriz polimérica segue a lei de Fick na qual a matriz mantém as mesmas propriedades do polímero puro. Nesse sentido é esperada uma redução na solubilidade no nanocompósito pela redução no volume da matriz polimérica assim como uma diminuição na difusão devido a um caminho muito mais tortuoso para as moléculas que estão neste processo de difusão. Como, tipicamente, a fração volumétrica da argila é baixa, o fator de redução de difusão pela tortuosidade assume papel principal, e isso está intimamente conectado com a forma das nano plaquetas e com seu grau de dispersão, ou seja, o grau de delaminação da argila.

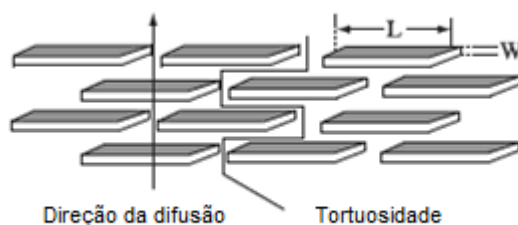
Os termos intercalação e esfoliação são, frequentemente, utilizados para descrever os estados morfológicos de delaminação das argilas. A Figura 8 mostra, esquematicamente, os diferentes graus de delaminação (ou esfoliação), respectivos aos valores da espessura das nano plaquetas  $W$ .



**Figura 8** – Graus de esfoliação e espessura  $W$  das nano plaquetas dispersas (Morales *et. al.*, 2010).

Um modelo simples para descrever a permeabilidade para um arranjo regular de placas dispersas em uma membrana foi descrito por Nielsen e está apresentado na Figura 9.

As nano plaquetas (Figura 9) são uniformemente dispersas e consideradas como sendo retangulares com largura,  $L$ , e espessura,  $W$  e a sua orientação é perpendicular ao sentido da difusão.



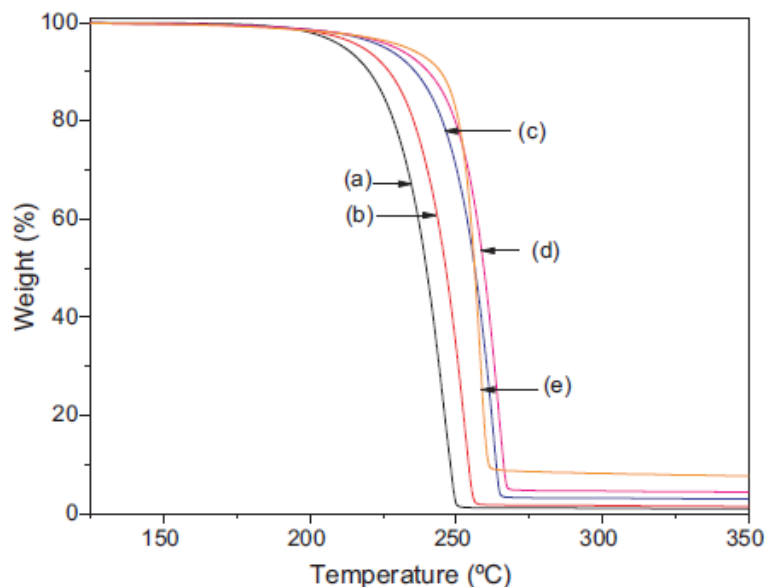
**Figura 9** – Modelo de permeabilidade proposto por Nielson (Morales *et. al.*, 2010).

As nano plaquetas agem como barreiras impermeáveis para a difusão das moléculas, forçando-as a seguir por caminhos mais tortuosos, consumindo mais tempo (Morales *et. al.*, 2010).

Achilias (2010) investigou as propriedades térmicas do nanocompósito PHB/montmorilonita com 1, 3, 5, 10% de carga, com a técnica de termogravimétrica, em comparação com PHB puro. Os nanocompósitos foram preparados por fundir a mistura de PHB com diferentes quantidades de  $C_{18}$ MMT em extrusora co-rotação de dupla rosca a  $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . As curvas de degradação termica do PHB puro e dos nanocompósitos PHB/ $C_{18}$ NMMT com diferentes quantidades relativas de MMT



organicamente modificadas aparecem na figura 10. Curvas semelhantes foram obtidos em todas as diferentes taxas de aquecimento. Vê-se que, com o aumento de C<sub>18</sub>MMT de 1 a 5% em peso, as curvas são deslocadas para temperaturas mais elevadas, indicando a produção de um material com estabilidade térmica melhorada. A maior quantidade de C<sub>18</sub>MMT 10% em peso, a degradação começa um pouco mais tarde em relação ao com 5% em peso, embora ele cai com uma taxa mais elevada.

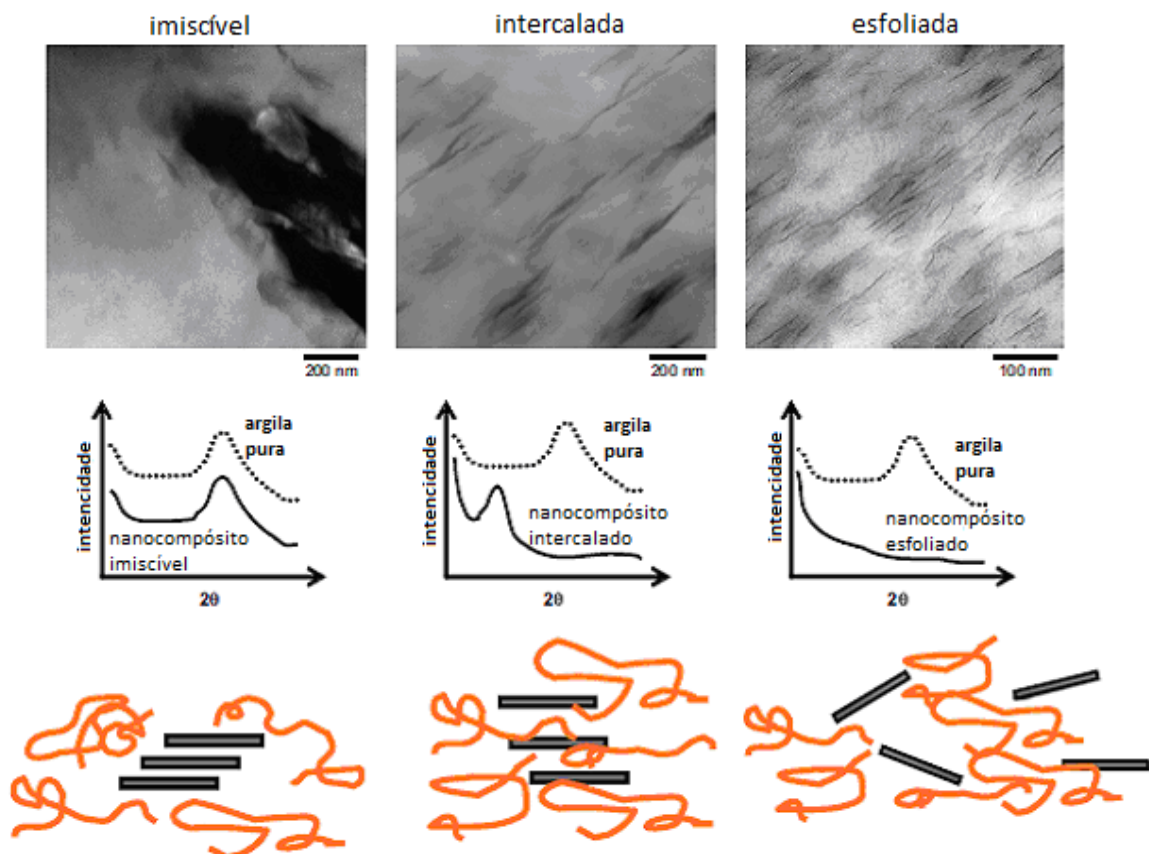


**Figura 10** – Curvas de degradação Térmica de PHB (a) e nanocompósitos PHB com 1% em peso (b), 3% em peso (c), 5% em peso (d) e 10% em peso C<sub>18</sub>MMT (e) após o aquecimento a 5 °C / min (Achilias *et. al.*, 2010).

As propriedades dos nanocompósitos são, fortemente, influenciadas pela forma em que a argila está dispersa no polímero, por isso, interação interfacial e dispersão uniforme entre os componentes proporcionam melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando os nanocompósitos são comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (Paiva *et. al.*, 2006)

Para a maioria dos propósitos a esfoliação completa das plaquetas de argila, ou seja, a separação das plaquetas entre si e, individualmente, dispersos no polímero matriz é o objetivo desejado do processo de formação. No entanto, essa morfologia ideal, muitas vezes, não é alcançada e vários graus de dispersão são mais comuns.

Embora longe de ser completamente exata ou descritiva, a literatura comumente refere-se a três tipos de morfologia: imiscíveis (convencional ou microcompósito), intercalados, e miscíveis ou esfoliada. Tais tipos são ilustrados esquematicamente na Figura 11, com a imagem de microscopia eletrônica de transmissão, MET, junto com o exemplo do difratograma esperado nos exames de raios-X (Paul *et. al.*, 2008).



**Figura 11** – Ilustração correspondente a diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em polímeros com os resultados de DRX e MET (Paul *et. al.*, 2008).

Quando o polímero não consegue intercalar-se entre as camadas do silicato, um compósito com separação de fases é obtido e esse material não é classificado como um nanocompósito, mas sim, um microcompósito.

Na estrutura intercalada, na qual uma cadeia polimérica consegue penetrar entre as camadas de silicato, observa-se uma morfologia bem ordenada de multicamadas que se alterna entre a camada polimérica orgânica e a camada do silicato, inorgânica. Quando as camadas de silicato estão completas e, uniformemente, dispersas na matriz polimérica, uma estrutura denominada esfoliada, ou comumente chamada delaminada, é obtida. Se a dispersão não for

realizada de maneira apropriada, o nano material não apresentará a melhoria esperada de propriedades mecânicas se comparado a um compósito convencional, podendo inclusive apresentar resultados negativos. Nanocompósitos esfoliados, comparados aos intercalados, possuem maior homogeneidade entre as suas fases, portanto, é a estrutura mais desejável quando se estuda a elaboração de um nanocompósito (HUSSAIN, 2006).

O primeiro passo para a fabricação de um compósito polimérico nano estruturado corresponde à escolha do método de fabricação mais apropriado.

De acordo com o material de partida e as técnicas de processamento utilizadas, os métodos preparativos de intercalação de nanocompósitos podem ser divididos em três grupos (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; RAY; OKAMOTO, 2003; DUBOIS; ALEXANDRE, 2000):

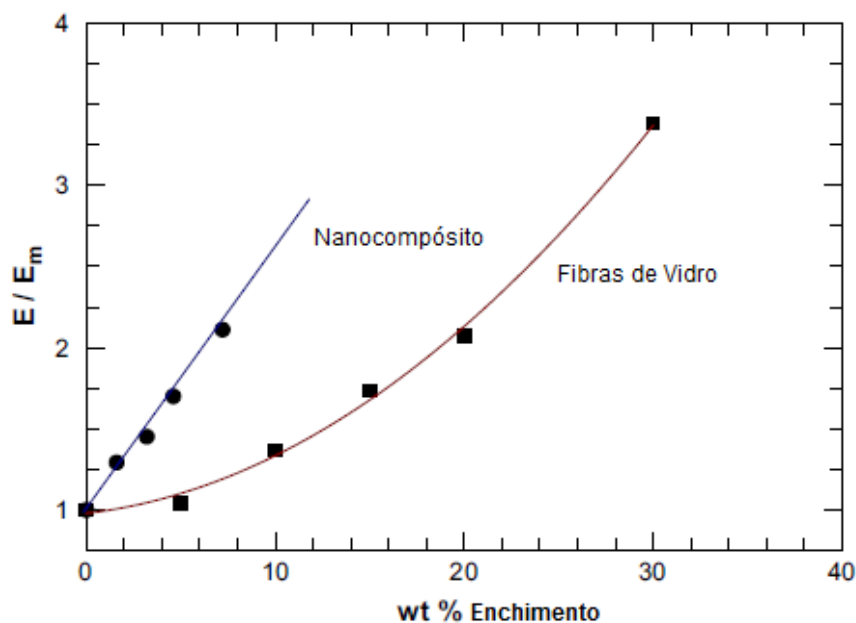
- Método de intercalação de polímeros e pré-polímeros em solução – este método utiliza um solvente no qual o polímero é solúvel. Inicialmente, a argila é dispersa no solvente para que haja a separação das partículas. Quando as soluções do polímero e da argila são misturadas ocorre a inserção das cadeias poliméricas na argila.
- Método de intercalação por polimerização *in situ* – neste método as partículas inorgânicas são dispersas em um monômero apropriado, sendo a polimerização induzida através de calor ou radiação ou de um iniciador.
- Método de intercalação no estado fundido – não necessita de solventes orgânicos, sendo compatível com os processos de extrusão e moldagem por injeção. A mistura entre o polímero e a argila ocorre sobre o ponto de amolecimento do polímero.

Como visto, a perfeita distribuição das folhas de silicato ao longo de toda a matriz polimérica e a escolha do processo de produção adequada aos materiais escolhidos garantem melhores propriedades.

Assim quando adequadamente dispersas e alinhadas na matriz polimérica, resultados comprovaram que plaquetas de argila são eficazes aumentando as propriedades do nanocompósito formado. Isso é ilustrado na Figura 12, comparando o aumento do módulo de elasticidade, de compósitos moldados por injeção a base em nylon 6, em relação ao módulo da matriz de poliamida, quando a carga é uma argila organofílica em função do teor de fibras de vidro. Nesse exemplo, o aumento

do módulo em relação a de nylon 6 requer cerca de três vezes mais massa de fibras de vidro que à plaquetas de montmorilonita, MMT.

Desse modo, o nanocompósito tem uma vantagem de peso sobre o compósito de fibra de vidro convencional. Além disso, se as plaquetas estão alinhadas no plano da amostra, o mesmo reforço deve ser visto em todas as direções, enquanto as fibras reforçam apenas em um único eixo no sentido do seu alinhamento dessa maneira o acabamento da superfície do nanocompósito é muito melhor que composto de fibra de vidro devido ao tamanho nanométrico das plaquetas de argila em relação ao diâmetro de 10-15  $\mu$ m de fibras de vidro (Paul e Robeson, 2008).



**Figura 12** – Comparação do módulo de elasticidade de nylon 6 reforçado com fibras de vidro x nano argila organofílica (Paul e Robeson, 2008).

Silva e seus colaboradores (2006) estudaram a influência de agentes de reforço (argila organofílica) em borrachas naturais. Esses materiais foram caracterizados, e os resultados confirmam que houve formação de sistemas nanocompósitos argila organofílica/borracha natural, os quais apresentaram notáveis melhorias de propriedades mecânicas quando comparados à borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo.

Ao observarmos a Tabela 4 verifica-se que, fazendo uma análise comparativa conjunta de todas as propriedades mecânicas para as amostras com carga F19, F20, F21 e F22 com a F1 sem carga, observa-se que todas as amostras carregadas com argilas organofílicas (F19, F20, F21) apresentaram um desempenho de suas propriedades mecânicas superiores às amostras carregadas com a mesma quantidade (10pcr) de negro de fumo (F22) e a amostra sem carga (F1).

**Tabela 4** – Propriedades Mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica / borracha e negro de fumo/borracha (Silva *et. al.*, 2006).

Material	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (shore A)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
F <sub>1</sub>	8,82 ±0,2	750±20	42±1,0	0,97±0,1
F <sub>19</sub>	16,76±0,2	650±20	50±1,0	1,01±0,1
F <sub>20</sub>	17,64±0,2	650±20	52±1,0	1,01±0,1
F <sub>21</sub>	14,60±0,2	675±20	47±1,0	1,01±0,1
F <sub>22</sub>	10,49±0,2	625±20	45±1,0	1,09±0,1

F1 – borracha sem carga

F19 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila não modificada (CBO)

F20 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila comercial sódica (FGO)

F21 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica comercial importada (C30B)

F22 – borracha carregada com 10 pcr de negro de fumo

## CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 – Materiais

a) Poli3(hidroxi-butirato-co-8%-hidroxivalerato)(P3(HB-co-8%HV))(Aldrich)

Massa molar em peso ( $M_w$ ) ~ 600.000 Dalton.

Temperatura de fusão ( $T_m$ ) 165°C

Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) 14,5 °C

Densidade ( $g/cm^3$ ) 1,20 – 1,24

b) Nano Montmorilonita organofílica (MMT) (Aldrich)

Contém de 35-45% em peso de dimetildialquil ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ) amina

Tamanho de partícula ~ 2  $\mu m$

Na formulação dos materiais o solvente utilizado foi o clorofórmio (Vetec) com grau de pureza de 99,8% para análise.

### 3.2 – Aditivação do P3(HB-co-8%HV) com nano montmorilonita

Os filmes densos foram preparados a partir de uma solução de P3(HB-co-8%HV) a 0,36 % m/v com diferentes porcentagem (1, 2 e 3 % m/m) de nano montmorilonita (NM). As soluções de P3(HB-co-8%HV)/clorofórmio, contendo as respectivas porcentagens de NM foram colocadas quatro horas em refluxo (68°C). As dispersões preparadas a partir das soluções foram despejadas em placas petri e deixadas em temperatura ambiente (25° C) por 48 horas para a evaporação do solvente “casting” e formação dos filmes de P3(HB-co-8%HV) nano aditivado.

### 3.3 – Métodos

#### 3.3.1 – Difração de Raios-X

A difração de raios-x foi utilizada para estudar as possíveis modificações da estrutura da argila e da fração cristalina da fase polimérica.

Com o auxílio dessa técnica, calculou-se a distância entre as camadas da montmorilonita ( $d_{001}$ ) (Equação 1) nos nanocompósitos através da presença do pico de difração característico na faixa de  $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$ , com auxílio da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{equação 1})$$

Sendo  $n = 1$ ,  $\lambda = 0,1540$  nm e  $d$  = distância entre as camadas basais (nm) e  $\theta$  = metade do ângulo de difração  $2\theta$  característico do plano cristalográfico (110) da montmorilonita.

A análise da ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila, após incorporação ao polímero, é realizada, visando identificar o tipo de nanocompósito formado.

Através desta técnica, realizou-se a determinação da cristalinidade do P3(HB-co-8%HV), analisando a área das radiações difratadas pelos planos das estruturas ordenadas. Essa área será proporcional à fração mássica da região cristalina. A cristalinidade foi calculada mediante a Equação (2):

$$\%C = \frac{\sum_{n=1}^{\epsilon} A_{p_n}}{A_{total}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde %C é a porcentagem de cristalinidade,  $A_{total}$  é a área total sob o difratograma,

obtida por integração,  $\sum_{n=1}^{\epsilon} A_{p_n}$  é o somatório da área dos  $n$  picos de difração (Akcelrud, 2007).

Os difratogramas dos filmes nano aditivados de P3(HB-8%HV)/NM foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, disponível na UENF / CCT / LAMAV, equipado com raios-x de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,1540$  nm). As varreduras foram feitas na faixa do ângulo de difração  $2\theta = 2 - 30^\circ$ . A determinação das áreas no difratograma foi realizada a partir das funções de ajuste com o auxílio do programa "Microcal™ Origin®" 7.5.

### 3.3.2– Análise termogravimétrica

A técnica termogravimétrica foi utilizada para avaliar tanto a composição dos filmes formulados quanto a estabilidade térmica das nano formulações P3(HB-co-8%HV)/NM preparadas. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA Q 5000 – TA Instruments, disponível na Unidade de caracterização térmica SEPOL / LAMAV. Amostras de aproximadamente 10 mg, em placas de platina, foram aquecidas de 25°C até 500°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e fluxo de 100 mL/min de nitrogênio.

### 3.3.3 – Capacidade e difusividade Térmica

A técnica fotoacústica foi utilizada como técnica complementar que permite avaliar o efeito da nano aditivação na capacidade e difusividade térmica dos filmes densos de P3(HB-co-8%HV) e dos nanocompósitos. As análises utilizando essa técnica, foram obtidas em colaboração com o grupo de pesquisa de Fenômenos Fototérmicos do Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF.

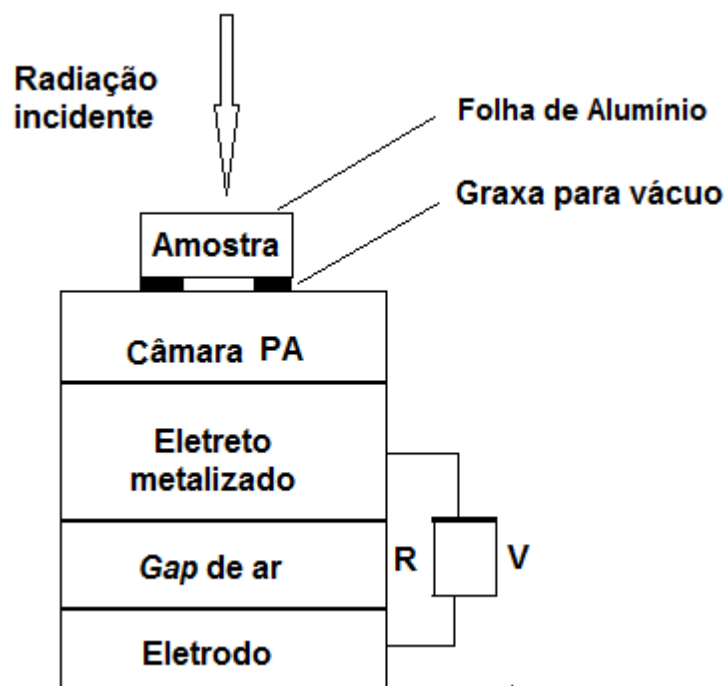


Figura 13 – Esquema do microfone de eletreto

A técnica fotoacústica pertence a uma família de técnicas fundamentadas no chamado efeito fototérmico. Esse efeito consiste na medida da flutuação da



temperatura de um meio devido à absorção de energia modulada. A variação de temperatura da amostra é detectada, indiretamente, por meio de um microfone de eletreto.

Utilizou-se uma célula fotoacústica na qual foram colocados os filmes do copolímero e dos nanocompósitos fixados com graxa de silicone, Como os filmes não são, totalmente, opacos colou-se uma folha de alumínio (25µm de espessura) através de graxa de silicone nos filmes, para que o alumínio estivesse no regime opticamente opaco. Fez-se uma varredura de frequência (4 Hz a 140 Hz), com o sinal da fase zerada.

A partir desse parâmetro, a difusividade térmica foi calculada. Tal procedimento repetido para todos os filmes. Realizou-se a técnica fotoacústica para estudar o efeito no copolímero sobre a difusividade e condutividade térmica que origina a presença de estruturas intercaladas ou esfoliadas.

### **3.3.4 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

A análise calorimétrica foi realizado em um Calorímetro TA Instruments modelo DSC 2010, e processado com o software TA Advantage Speciality Lib, disponível na unidade de caracterização térmica (SEPOL), utilizando, aproximadamente, 8 mg de amostra em uma panela de alumínio. O fluxo de nitrogênio usado foi de 50 ml min<sup>-1</sup> e a taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de -70 a 200°C. Realizou-se um ciclo de aquecimento – resfriamento – aquecimento em cada análise. A análise calorimétrica (DSC) foi realizada com o propósito de acompanhar possíveis mudanças na entalpia de fusão e cristalinidade da fase polimérica assim como eventuais mudanças na temperatura de transição vítrea do copolímero do P3(HB-co-8%HV) após a incorporação da nano argila.

### **3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A modificação das propriedades mecânicas e de transporte, devido à incorporação de nano partículas de argila minerais em uma matriz polimérica está relacionada a dispersão, grau de delaminação e interação entre as nano partículas de argila e o polímero. O estudo das modificações morfológicas dos filmes foi realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) Omega

912, a 80 kV. Cortes ultrafinos variando de 70 a 120 nm de espessura foram obtidos com navalha de diamante – Diatome® - em aparelho Reichert Ultracut S disponível no centro de Biociências e Biotecnologia CBB/LBCT.

### **3.3.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia da superfície e da região de fratura dos filmes de P(HB-8%HV) e dos nanocompósitos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um JEOL JSM, modelo 6460 LV, com voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro obtida por pulverização a vácuo (20 mA por 2 minutos).

### **3.3.7 – Microscopia de Força Atômica (MFA)**

O microscópio de força atômica – MFA permite o estudo da morfologia de superfície dos polímeros e das características morfológicas, estruturais e moleculares em escala nanométrica. No presente trabalho, utilizou-se a análise de MFA com o objetivo de obter informações sobre superfície, morfologia e distribuição de fases nos filmes P3(HB-co-8%-HV) nano aditivados. As imagens de superfície dos filmes foram obtidas em um Multimode Nanoscope III scanning probe microscope Veeco Instruments, disponível na unidade de caracterização térmica SEPOL / LAMAV. As condições experimentais utilizadas foram atmosfera e temperatura ambiente (~ 28 °C), modo de interação entre amostra e sonda de contato intermitente, resolução de 256x256 linhas e scanner AS-12 (“E”) de área de varredura de 20 x 20 µm e faixa vertical de 2,5 µm. Cantilever de fósforo dopado com silício com frequência de ressonância de 235-295 KHz e constante de mola de 20 a 80 N/m foram utilizados como sonda para obtenção da imagens. A frequência de varredura de 1 Hz.

### **3.3.8 – Análise Dinâmico-mecânica (DMA)**

Análise dinâmico-mecânica foi realizada com o objetivo de estudar o impacto da nanocarga nas propriedades viscoelásticas e relaxações do copolímero num filme denso. Estes ensaios foram realizados em um DMA Q800 multi-frequência da TA

---

Instruments com módulo de resfriamento (GCA) utilizando uma garra de tração uniaxial. As condições de análise utilizadas foram frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 2 °C / min. e uma faixa de temperatura de -90 a 130°C.

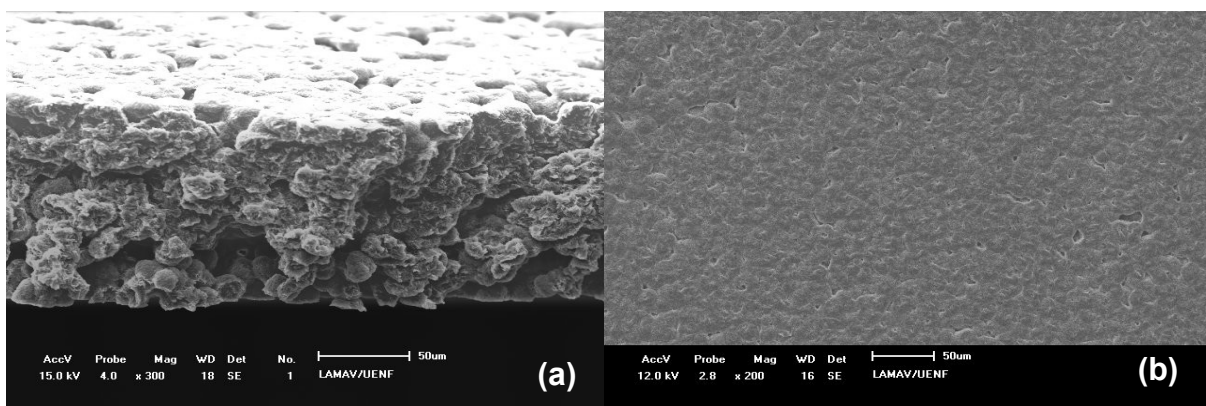
## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são discutidos os resultados referentes a nano montmorilonita, o P3(HB-co-8%HV) e aos nanocompósitos formulados.

### 4.1 – Análise morfológica

#### 4.1.1 – Poli-3(hidroxi-butirato-co-8%-hidroxivalerato)

Na Figura 14 são apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura da região de fratura (a) e da superfície (b) do filme de P3(HB-co-8%HV) obtido por evaporação do solvente.



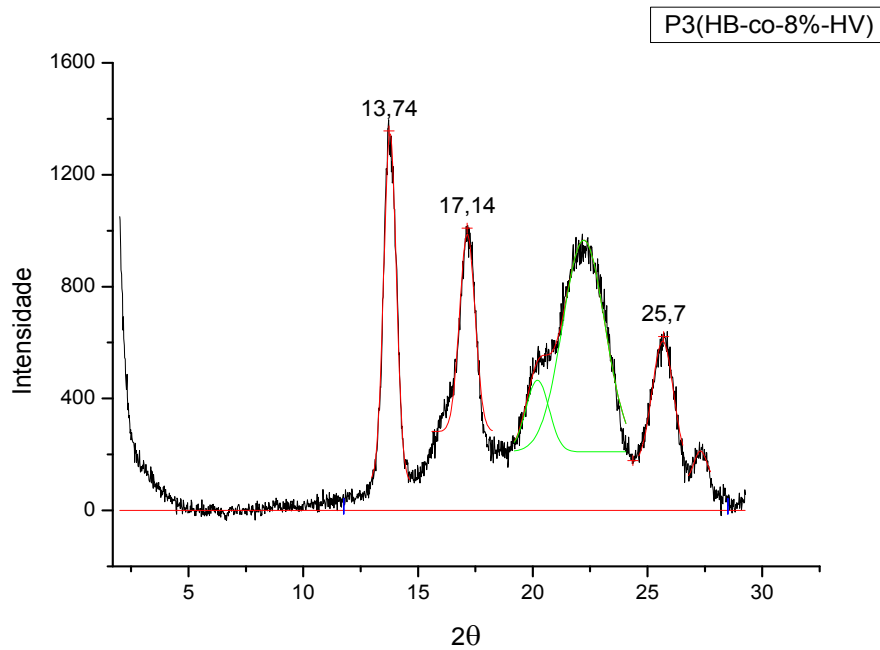
**Figura 14** – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV).

Observa-se na Figura 14 (a) que a seção de fratura do filme de P3(HB-co-8%HV) apresenta uma morfologia irregular e porosa na que existe uma camada mais densa na superfície (interface com o ar). Essa morfologia está associada ao processo de preparação do filme.

A superfície do filme (Figura 14 (b)) é regular e não se observa segregação da fase cristalina.

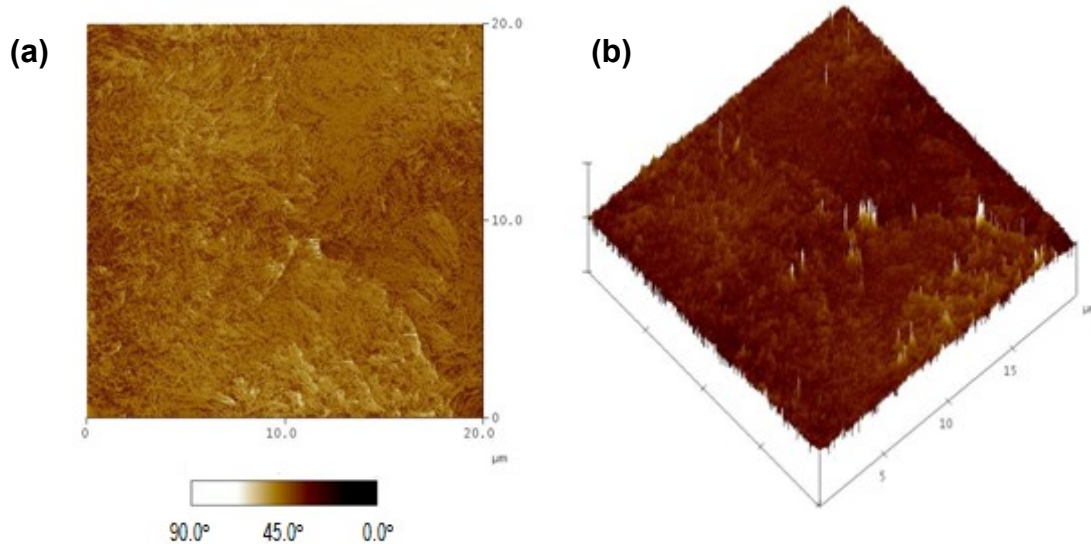
O difratograma de DRX do filme de P3(HB-co-8%HV) (Figura 15) apresentou planos de difração ( $2\theta$ ) característicos da fase cristalina deste copolímero a  $13,7^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $25^\circ$ , respectivamente (Suttiwijitpukdee, *et. al.*, 2011) e uma porcentagem de 58,3% de cristalinidade.

Resultados semelhantes (58,4%) em relação à porcentagem de cristalinidade foram encontrados por Srubar III e colaboradores (2012).



**Figura 15** - Difratograma do P3(HB-co-8%HV) com ajuste Gaussiano para o cálculo de cristalinidade.

Um maior detalhamento da superfície foi obtido com auxílio da MFA (Figura 16).



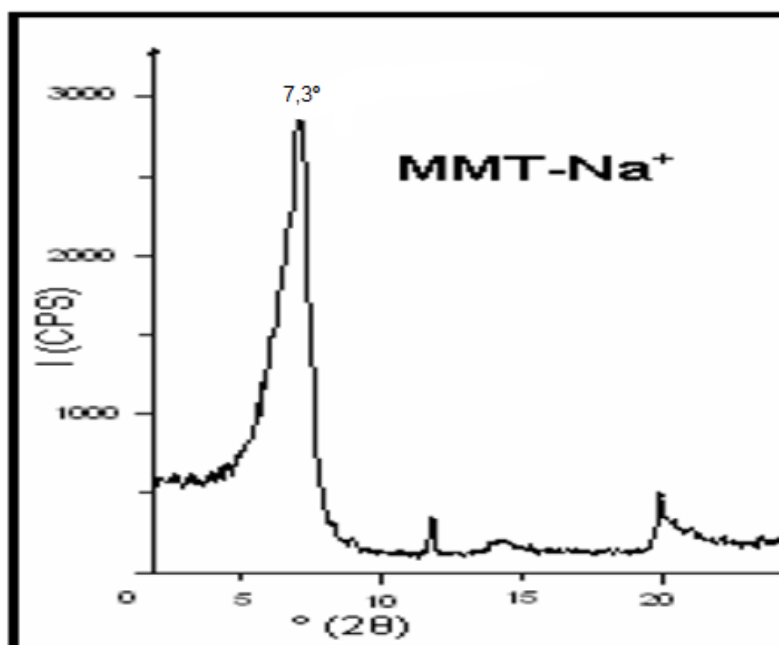
**Figura 16** - (a) imagem topográfica do P3(HB-co-8%HV), (b) imagem 3D da superfície do filme de P3(HB-co-8%HV).

Aprecia-se uma superfície, relativamente, rugosa destacando-se apenas irregularidades associadas à fase cristalina o que origina a rugosidade observada.

#### 4.1.2 – Montmorilonita $[(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2]Na_{0,33}$

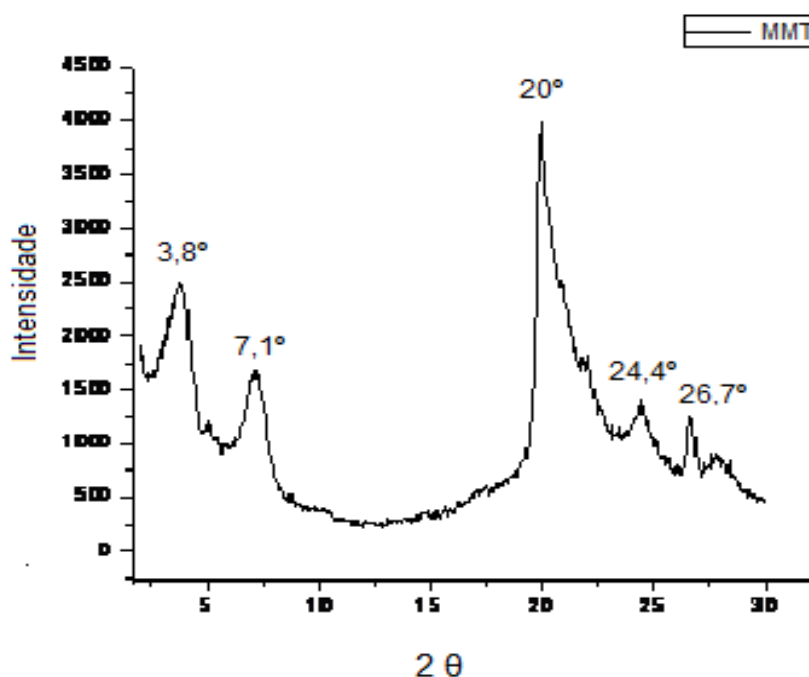
A principal característica morfológica de uma montmorilonita modificada em relação à argila sódica natural pode ser analisada com auxílio da difração de raios-x.

A argila sódica natural apresenta um padrão de difração (Figura 17) com uma reflexão característica localizada a  $2\theta=7,3^\circ$  na qual a distância entre as lamelas da argila é de 1,27 nm.



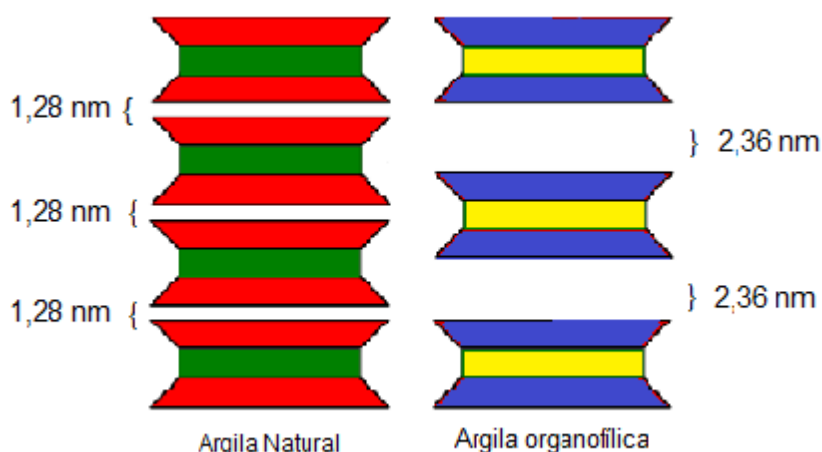
**Figura 17** – Difratograma da nano argila montmorilonita sódica (NM) (Botelho; K. T., 2006)

A argila montmorilonita organofílica (NM) utilizada no presente trabalho apresentou (Figura 18) as reflexões características a  $2\theta=3,8^\circ$  e  $7,1^\circ$  e uma distância entre lamelas de 2,36 nm (Equação 1).



**Figura 18** – Difratograma da nano argila montmorilonita modificada (NM)

Uma comparação entre as Figuras 17 e 18 revela que os picos da argila organofílica deslocaram-se ( $2\theta < 7,3^\circ$ ) para a esquerda havendo um aumento do espaçamento basal em relação à sódica. Essas mudanças é consequência do espaçamento originado pela amina nas lamelas da argila. Esse espaçamento pode ser ilustrado de forma simplificada como mostrado na Figura 19.



**Figura 19** – Ilustração do espaçamento lamelar da argila organofílica em relação a argila natural.

Os picos observados (Figura 18) no difratograma da argila organofílica a  $2\theta > 7,3^\circ$  podem estar associados à possível existência de surfactantes empregados na sua modificação química e água adsorvida entre as galerias.

Oliveira e seus colaboradores (2011) analisaram a mudança nos padrões de difração de raios-x da argila montmorilonita após modificação com dimetildioctadecil amônio. Observaram que os padrões de DRX da MMT revelaram um primeiro pico em ângulo de difração na região de  $7,16^\circ$ , correspondente ao espaçamento basal de 1,23 nm; o segundo pico em ângulo de difração na região de  $2,95^\circ$ , e espaçamento basal de 2,99 nm relativo à montmorilonita intercalada com o agente surfactante.

## **4.2 – Caracterização dos Filmes Nano Aditivados**

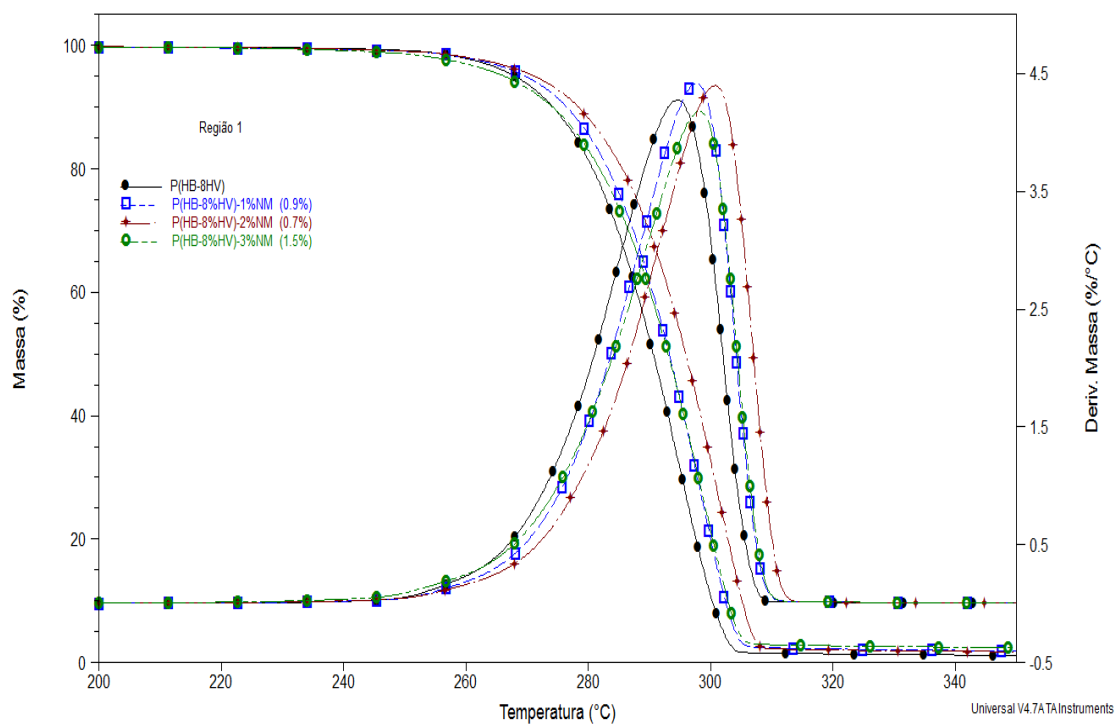
As técnicas utilizadas para analisar a influência da adição das nano partículas na matriz de P3(HB-co-8%HV) foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia fotoacústica, análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

### **4.2.1 – Estabilidade Térmica dos Filmes de P3(HB-co-8%HV) e P3(HB-co-8%HV) /NM**

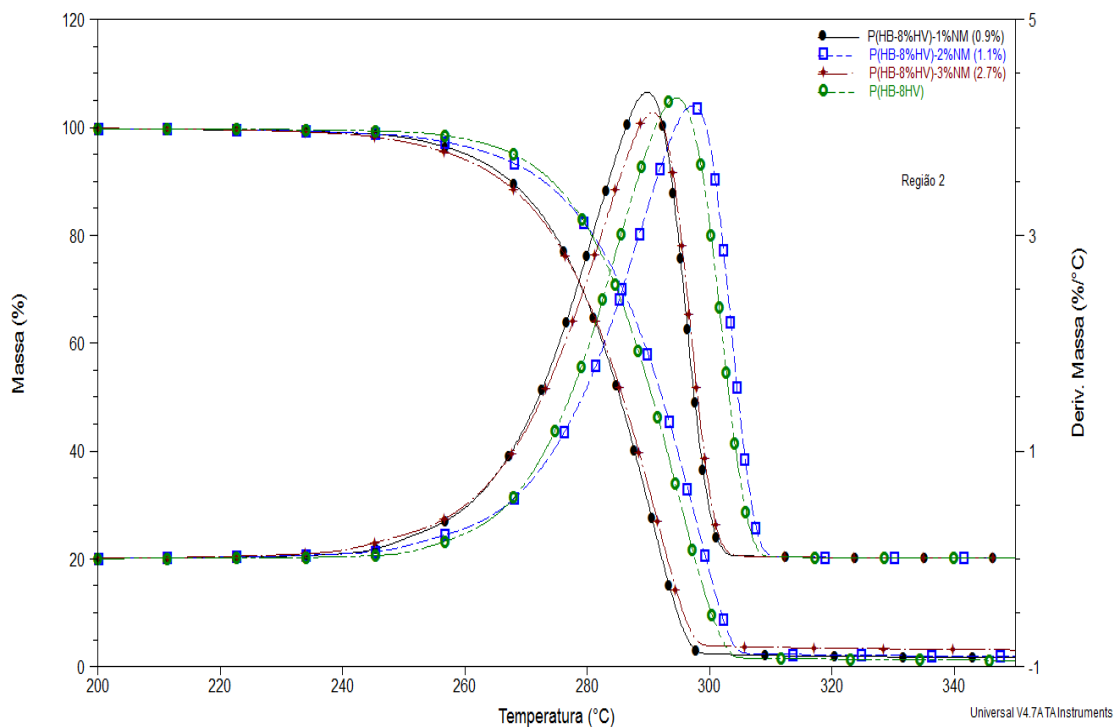
A caracterização térmica dos filmes formulados, contendo a nano argila foi realizada com auxílio da técnica termogravimétrica para avaliar a relação entre a distribuição e interação da nano argila (intercalada, esfoliada ou agregada) e a temperatura de degradação da matriz polimérica.

As curvas termogravimétricas (TG, DTG) dos filmes de P3(HB-co-8%HV) puro e nano aditivado são apresentadas nas Figuras 20 (região 1), Figura 21 (região 2) e as temperaturas de pico relacionadas na Tabela 5.





**Figura 20** – Curvas TGA e DTG em função da temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM na região 1.



**Figura 21** – Curvas TGA e DTG em função da temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.

**Tabela 5** – Temperatura de pico dos filmes em diferentes regiões (1 e 2) do P3(HB-co-8%HV) aditivado e sem aditivação.

Formulações	Região 1		Região 2	
	T <sub>pico</sub> (°C)	% Carga	T <sub>pico</sub> (°C)	% Carga
P3(HB-co-8%HV)	294.5	–	294.5	–
P3(HB-co-8%HV)-1%NM	297.7	0,9	289.9	0,9
P3(HB-co-8%HV)-2%NM	300.7	0,7	297.3	1,1
P3(HB-co-8%HV)-3%NM	298.2	1,5	290.6	2,7

A análise termogravimétrica mostrou que tanto na região 1 quanto na 2 a perda de massa (degradação térmica) do P3(HB-co-8%HV) ocorreu em um único intervalo de temperatura entre 250°C e 300°C, sendo que a matriz polimérica na região 1 apresentou maior estabilidade em relação a região 2 e também maior estabilidade que o filme formulado sem a nano carga (Tabela 5).

O comportamento observado permite destacar que as regiões dos filmes com menor carga apresentaram a maior estabilidade térmica (maior T<sub>p</sub>) menos o filme com 0,9% NM da região 2.

Esses resultados permitem caracterizar os filmes formulados, em primeiro lugar, como heterogêneos a nível nanométrico, dado que a porcentagem de carga nas duas regiões é diferente (Tabela 5).

Em relação à estabilidade térmica também existem diferenças associadas à porcentagem da carga nos filmes, inclusive para cargas iguais (0,9%) em regiões diferentes que parecem ser consequência da existência de interações diferentes entre matriz e a nano argila (intercalada, esfoliada ou agregada).

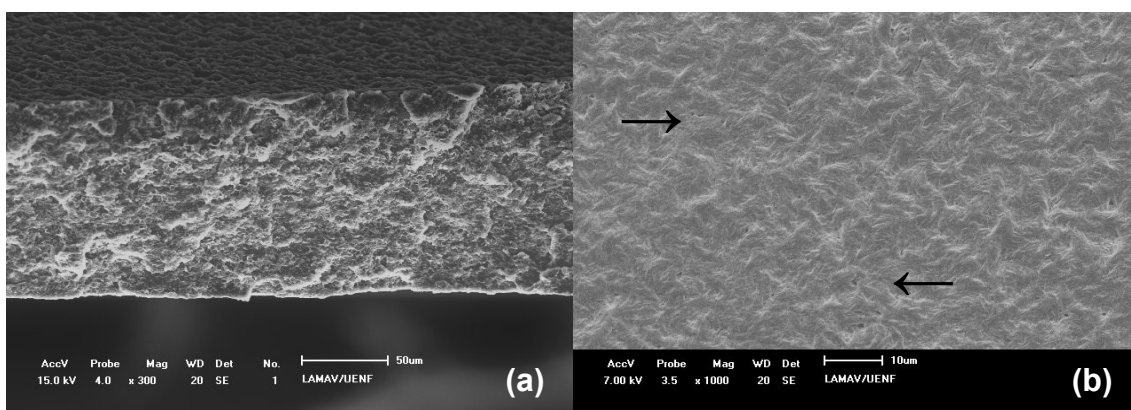
A diminuição da estabilidade térmica da matriz por efeito da nano carga tem sido já discutida e justificada por alguns autores (Pavlidou; Papaspyrides, 2008) a partir de um possível efeito catalítico sobre o processo de degradação da matriz polimérica, devido à presença dos cátions alquilamônio na argila organofílica, os quais podem sofrer decomposição e o produto catalisar a degradação do polímero (Tabela 6). Erceg (2009), Carli (2011) e seus colaboradores reportaram em particular para os filmes de PHBHV, contendo cargas maiores que as utilizadas neste trabalho (5 a 10% de montmorilonita), que esses filmes degradam a temperaturas menores que os filmes de PHBHV sem carga.

A maior estabilidade encontrada, em geral, para os filmes com nano cargas ate 1,5% de NM (Tabela 5) apresentam maior estabilidade que o filme de P3(HB-co-8%HV) sem nano carga o que diferentemente do considerado, anteriormente, tem sido justificado a partir de um efeito barreira da nano carga ao transporte dos produtos gerados na degradação da matriz que originaria um retardo na degradação (Pavlidou; Papaspyrides, 2008).

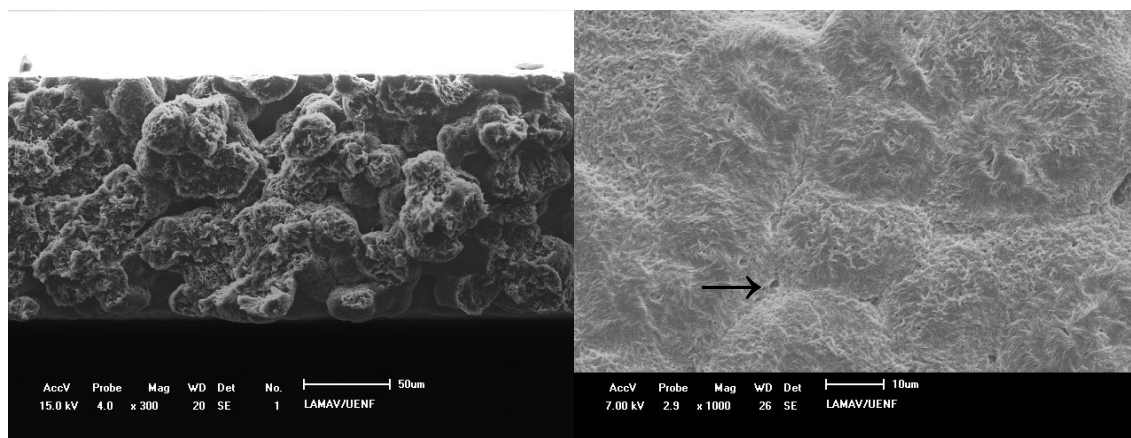
As explicações dadas ao comportamento térmico deixam clara a relação que deve existir entre a morfologia que apresenta a argila como conseqüência de sua interação com a matriz, a distribuição a nível microscópico e a estabilidade do filme nano aditivado.

#### 4.2.2 – Análise Morfológica dos Filmes Nano Aditivados.

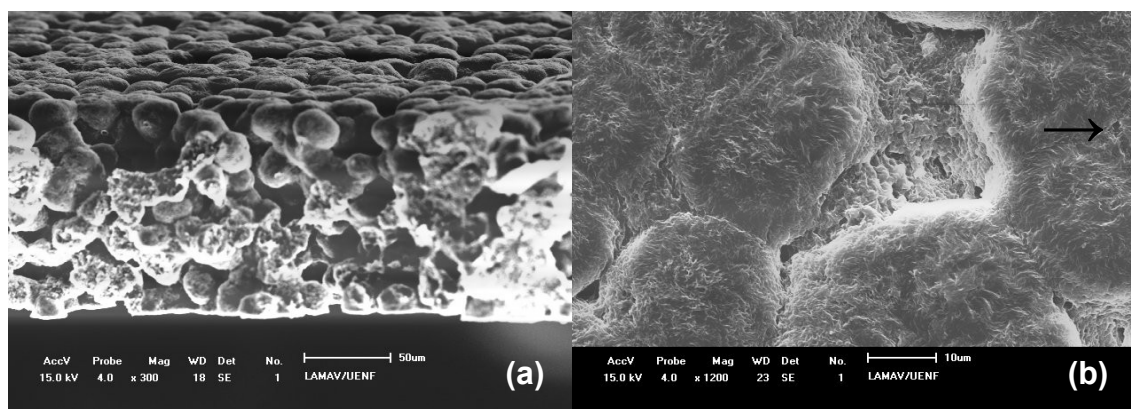
As micrografias de MEV (Figuras 22-24) mostram a seção transversal e a superfície em contato com o ar, durante o processo de evaporação do solvente, dos filmes de P3(HB-co-8%HV) e P3(HB-co-8%HV) nano aditivado.



**Figura 22** – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV)-1%NM, com 300 e 1000 vezes de aumento.



**Figura 23** – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV)-2%NM com 300 e 1000 vezes de aumento.



**Figura 24** – MEV da seção transversal (a) e da superfície (b) do P3(HB-co-8%HV)-3%NM com 300 e 1000 vezes de aumento.

A superfície de fratura para 1% de adição de nano argila (Fig. 22 (a)), apresenta-se com uma textura mais suave em comparação com os filmes, contendo maior carga (2 e 3% em peso de argila) no que se destaca a formação de uma superfície de aspecto globular.

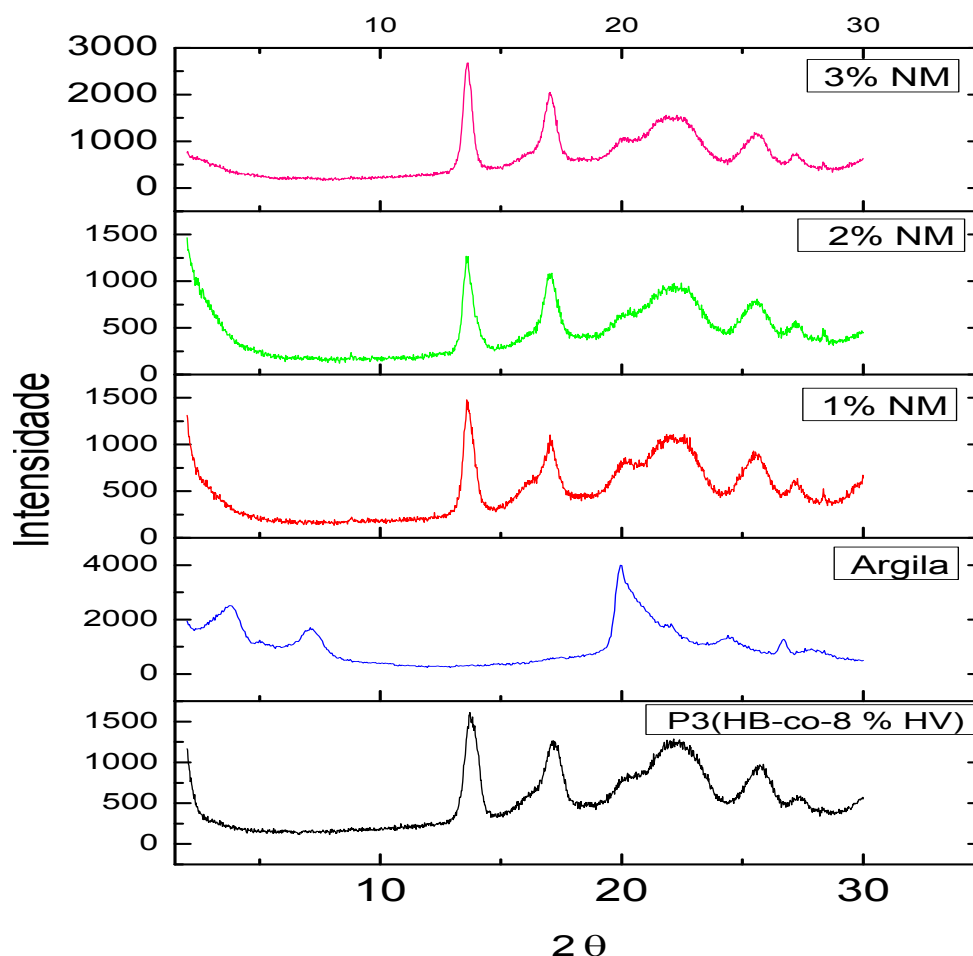
Em relação à natureza desses depósitos globulares, Monterrey-Quintero e Sobral (2000) sugeriram que esses pontos pretos fossem micro-bolhas incrustadas na matriz antes do processo de secagem.

A formação de micro vazio (Figura 23(a) e 24(a)) pode ser devido a poros não preenchidos, zonas em que se acumularam gases, locais onde as partículas não se aderiram à matriz, ou até mesmo, devido à descolagem de plaquetas de argila da matriz polimérica. Normalmente, os micros vazios são formados em torno de heterogeneidades de grande porte, que se tornam evidentes, especialmente com cargas elevadas de argila, o que também podem ser conseqüência da morfologia da

fase cristalina. Esses micros vazios irão coalescer com formação de fendas maiores que causam fragilização do filme.

A contribuição da fase cristalina da matriz assim como o espaçamento interlamelar da argila nos filmes nano aditivados formulados foram acompanhados com a técnica de DRX.

Os difratogramas de raios-x (Figura 25), nos filmes nano aditivados, não mostram para  $2\theta$  igual a  $3,8^\circ$  o plano de reflexão característico da NM.

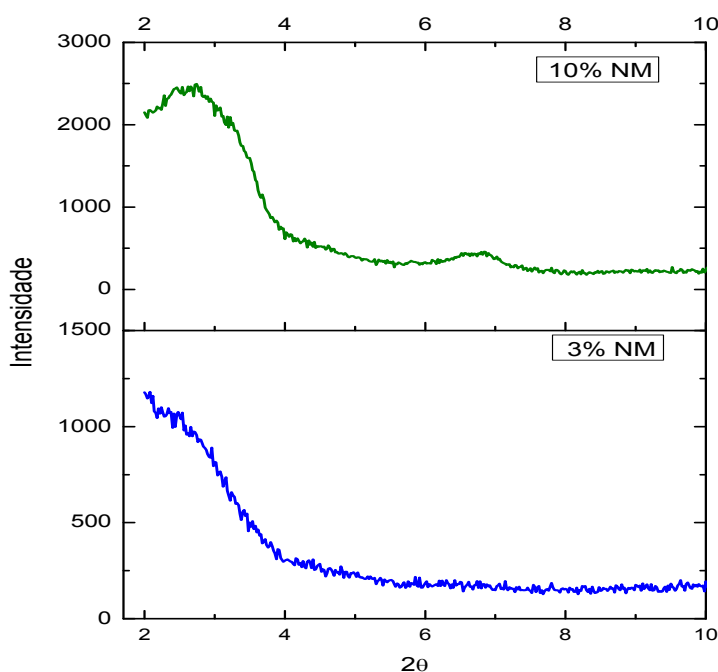


**Figura 25** – Difratogramas do filme de P3(HB-co-8%HV), da nano argila e dos filmes dos nanocompósitos de P(HB-co-8%HV) com 1%NM, 2%NM e 3%NM.

A princípio poderia pensar-se que as folhas da argila se encontrem dispersas, aleatoriamente, na matriz polimérica característico de uma morfologia esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Esse argumento tem sido utilizado na literatura (Junior, *et. al.*, 2009). Achillas e seus colaboradores (2011) ao estudarem as mudanças no padrão de raios-x dos nanocompósitos com matriz PHBV e cargas de 1, 3, 5 e 10%

de montmorilonita indicaram que o pico de  $4,5^\circ$  presente no  $C_{18}$ NMMT é deslocado para ângulos menores não sendo detectado no difratômetro. Concluíram que a morfologia do compósito era esfoliada/intercalada. Entretanto, para baixas porcentagens de nano argila no filme pode gerar erro na interpretação do difratograma de RX.

Nas condições de análises utilizadas para caracterizar os filmes de P3(HB-co-8%HV) contendo cargas relativamente baixas (1-3% $m/m$ ) os resultados não podem ser conclusivos. Análises realizadas com misturas de 3% e 10% $m/m$  (Figura 26) indicam que nas condições de análise utilizadas a sinal a  $3,8^\circ$  apenas se observa no filme contendo a carga de 10% $m/m$ .



**Figura 26** – Difratogramas da Mistura Física dos nanocompósitos com 3 e 10%  $m/m$  de NM

A determinação da porcentagem de cristalinidade da fase polimérica (matriz) nos filmes foi calculada a partir das áreas das regiões amorfas e cristalina (Equação 2, Tabela 6).

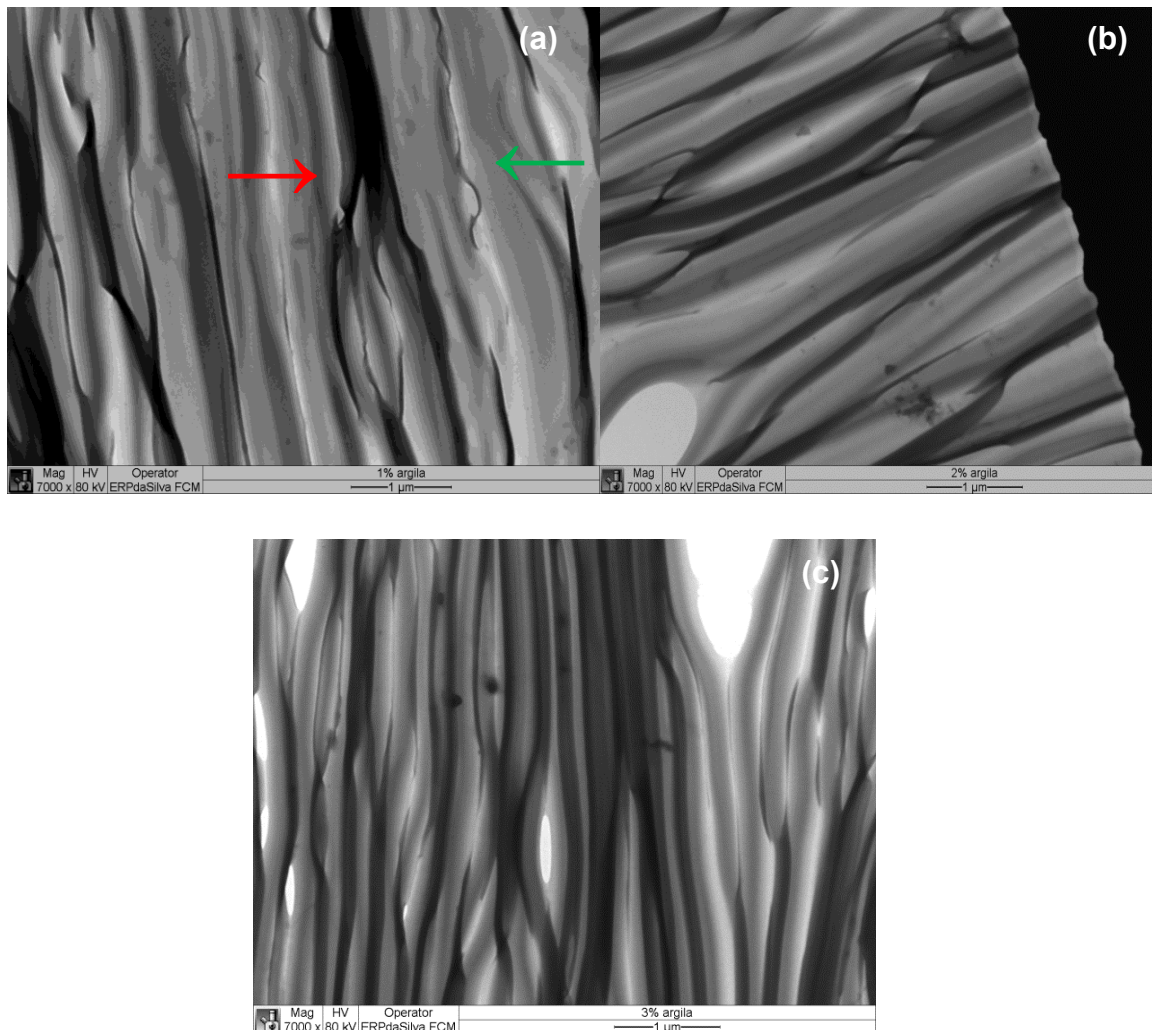
**Tabela 6** – Relação das áreas dos sinais e porcentagem de cristalinidade dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivo e nano aditivados.

Filme	% de carga real	Integral sobre o difratograma ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ )	Somatório da área dos picos	Cristalinidade (%)
P3(HB-co-8%HV)	-	7012,3	4089,9	58,3
P3(HB-co-8%HV)-1%NM	0,9	6127,2	3476,2	56,7
P3(HB-co-8%HV)-2%NM	1,1	5232,4	2810,6	53,7
P3(HB-co-8%HV)-3%NM	2,7	9604,9	5298,1	55,1

O filme de P3(HB-co-8%HV)-1%NM e P3(HB-co-8%HV)-2% apresentam um discreto decréscimo nas intensidades dos picos de  $2\theta$  igual a  $13,7^\circ$  a  $25^\circ$ , característico da copolímero (Silva, *et. al.*, 2012) (Figura 25).

Observa-se que a adição de 1 a %3 de nano argila parece contribuir para o confinamento de segmentos da cadeia, e conseqüentemente dificultar o rearranjo dos segmentos durante o crescimento dos núcleos cristalinos e restringir a formação de cristais na matriz polimérica ainda que de forma muito discreta dada a baixa porcentagem de argila utilizada.

A dispersão da argila na matriz polimérica foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a figura 27 apresenta as micrografias obtidas para os filmes de P3(HB-co-8%HV) com 1, 2 e 3% m/m de nano argila.



**Figura 27** – Micrografia eletrônica de transmissão dos filmes (a) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (b) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-3%NM, com aumento de 7000X.

As observações realizadas com a técnica de MET (Figura 27 a, b, c) permitem visualizar a presença das lamelas de silicato esfoliadas, coexistindo com estruturas intercaladas e mesmo alguns tactóides (seta vermelha).

Ao comparar as imagens da Figura 27, podemos observar que com o aumento de NM (1-3% m/m) as lamelas de argila encontram-se separadas por distâncias irregulares, característico de um nanocompósito esfolhado (Rodrigues, *et. al.*, 2007). Existe certo grau de ordenamento entre lamelas dispostas no mesmo sentido e se observa também a plasticidade das lamelas (Carli, *et. al.*, 2011), tendo algumas que se curvam sem se partirem, Figura 28 (a) (seta verde).

Na micrografia do filme de P3(HB-co-8%HV) contendo 3%NM (Figura 27 (c)), é observada um maior empacotamento de lamelas de argila, e, em decorrência



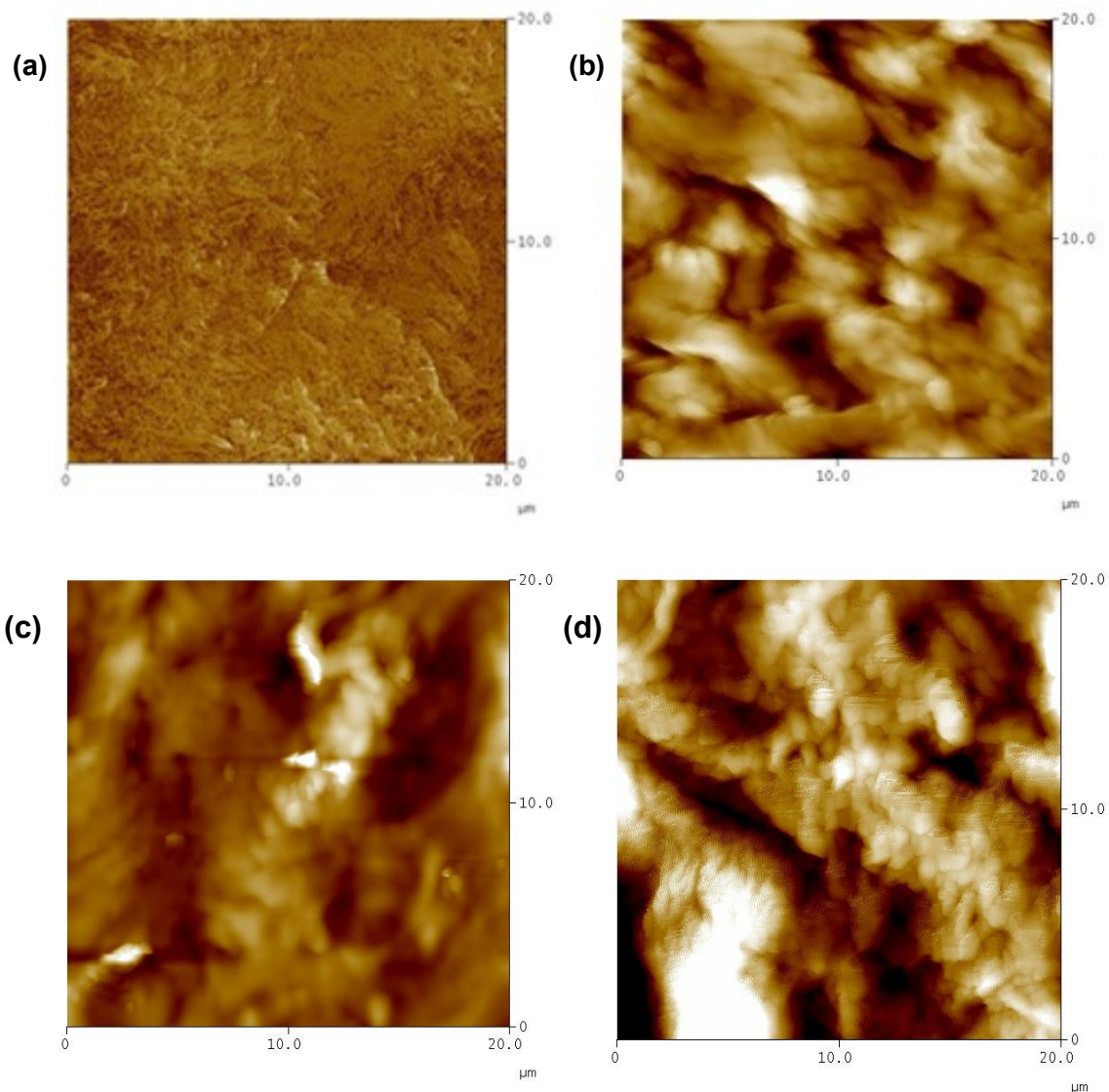
disso, as lamelas encontram-se menos distanciadas formando tactóides (Silva, *et. al.*, 2010)

Em geral, as micrografias dos filmes nano aditivados indicam uma estrutura, parcialmente, esfoliada/intercalada, tendo lamelas pouco dispersas (seta vermelha) e algumas lamelas completamente dispersas (seta verde) na matriz polimérica. Quanto maior a porcentagem de NM (Figura 27 (c)), maior a formação de regiões com uma microestrutura heterogênea com a presença de pequenas quantidades de partículas dispersas e não dispersas na fase polimérica. Isso é uma característica de formação de tactóides onde há pouca interação com a matriz (Tunç, *et. al.*, 2010), tal comportamento foi favorecido pela técnica de “casting” utilizada na formulação dos filmes. Metodologias de preparação como a extrusão e o uso de ultrassom na dispersão da nano argila favorecem a dispersão e interação entre as fases.

Em recente estudo realizado por Carli e colaboradores (2011) sobre a morfologia de PHBV após a incorporação de 1 e 5% de montmorilonita (C-30B), também foi observada uma morfologia heterogênea com regiões nas quais a montmorilonita encontrava-se, totalmente, dispersa, e outras com aglomerados.

Foram analisadas utilizando a técnica de MFA as imagens topográficas e de contraste de fase que se origina pela diferença da rigidez das fases nos filmes formulados.

Na Figura 28 são mostradas as imagens topográficas dos filmes nano aditivados.



**Figura 28** – Imagens de superfície obtidas por MFA em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-co-8%HV), (b) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-co-8%HV)-3%NM

Nota-se que a presença da carga de nano argila modifica a morfologia da superfície, passando de menos rugosa (Figura 28 (a)) ou, mais densa no filme do P3(HB-co8%HV) para uma superfície com maior rugosidade (Figura 28 b, c, d) nos filmes nano aditivados.

A partir das diferenças morfológicas encontradas após a incorporação de nano montmorilonita sentiu-se a necessidade de analisar a rugosidade dos filmes.

Ao analisar os valores de rugosidade (Tabela 7) encontrados por microscopia de força atômica, observamos que o filme nano aditivado com 1% de MMT (carga efetiva de 0,9) apresentou valores de rugosidade maior que o filme de P3(HB-co-

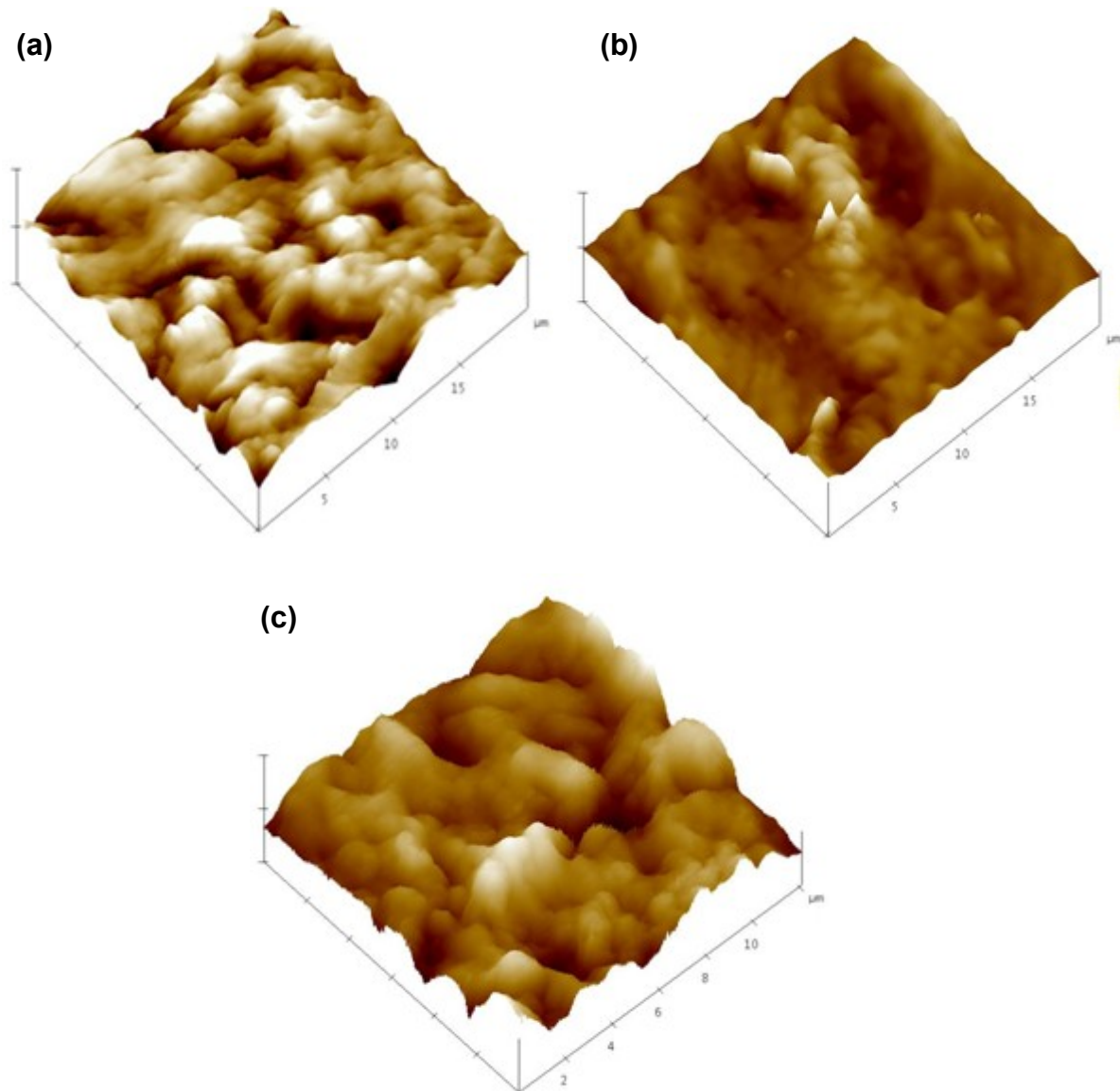
8%-HV) sem nano aditivar, enquanto os filmes nano aditivados com 2 e 3 % de MMT (cargas efetivas de 1,1 e 2,7 %, respectivamente) apresentaram menor rugosidade.

**Tabela 7** – Medida da rugosidade por MFA dos filmes aditivados e sem aditivar com MMT.

<b>Filmes</b>	<b>Rq</b>	<b>Ra</b>
P3(HB-co-8%HV)	268,35	211,1
	393,71	314,21
	550,2	441,84
P3(HB-co-8%HV)-1%MMT	391,26	307,16
	533,24	434,59
	641,16	525,77
P3(HB-co-8%HV)-2%MMT	127,47	98,561
	188,91	142,01
	296,48	234,1
P3(HB-co-8%HV)-3%MMT	213,89	172,88
	239,13	191,36
	248,93	204,5

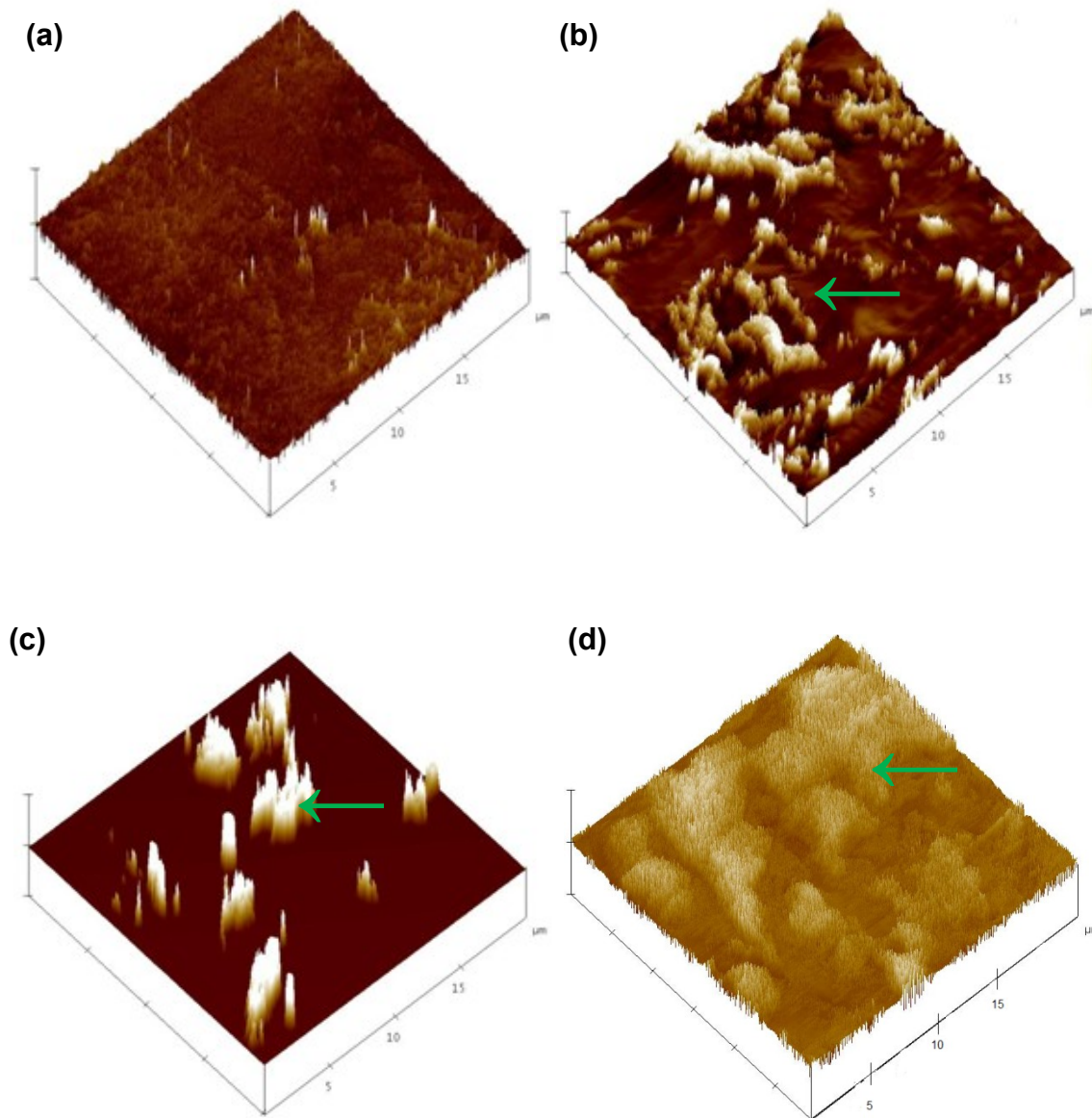
Correlacionando este resultado com o de cristalinidade pode observar que o filme aditivado com 0,9% de MMT é o que apresentou maior percentagem de cristalinidade comparado com os filmes nano aditivados com 1,1 e 2,7% de MMT, como relatado na literatura (Almeida, *et. al.*, 2005), materiais com maior cristalinidade tendem a ter maior rugosidade.

As imagens tridimensionais de superfície dos filmes (Figura 29) permitem apreciar também a diferença das superfícies após adição da NM.



**Figura 29** – Imagens tridimensionais de superfície obtidas por MFA em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-co-8%HV), (b) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-co-8%HV)-3%NM.

Nas imagens de contraste de fase (Figura 30) foi escolhido o ângulo de fase de  $-90^\circ$  entre a amplitude aplicada ao porta-amostra e a amplitude de saída para o fotodetector. Assim, os domínios mais claros correspondem às regiões onde o relevo da superfície está mais alta e os domínios escuros onde estes relevos são mais profundos.



**Figura 30** – Imagens tridimensionais de superfície de contraste de fase obtidas por MFA em modo contato intermitente para os filmes (a) P3(HB-co-8%HV), (b) P3(HB-co-8%HV)-1%NM, (c) P3(HB-co-8%HV)-2%NM, (d) P3(HB-co-8%HV)-3%NM

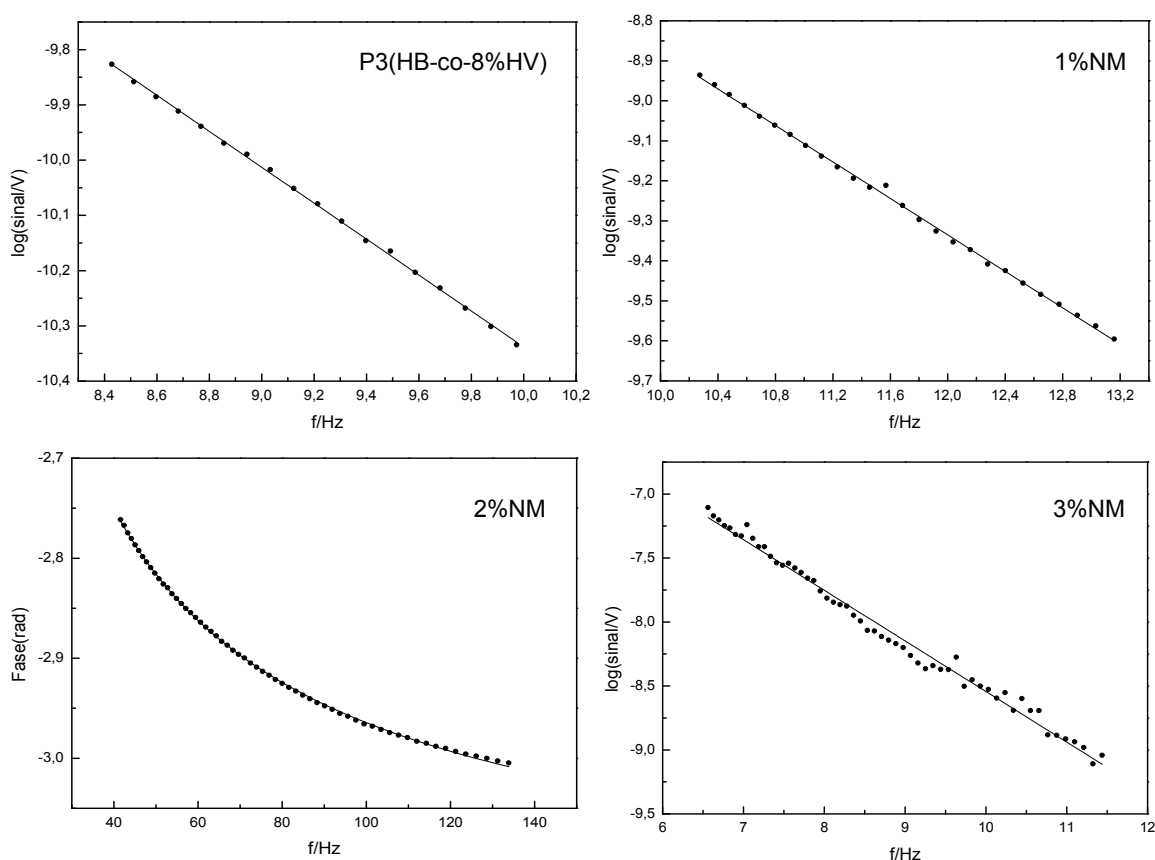
Nestas imagens de contraste de fase (Figura 30) são observados alguns pontos com características brancas brilhantes, o que não aparece na imagem do filme de P3(HB-co-8%HV) (Figura 30 (a)) o que pode ser associado à argila dispersa na matriz (Maiti e Bhowmick, 2006). Considerando esta possibilidade, existem regiões em que a nano argila está dispersa em maior concentração (indicado pela seta verde).

Maiti e seus colaboradores (2006) ao realizarem a análise de microscopia de força atômica da borracha contendo argila montmorilonita sódica e organofílica observaram também, a respeito do sistema com argila sódica, pontos brancos

brilhantes que se encontraram, regularmente, distribuídos por toda a matriz, enquanto que nas amostras, contendo a argila organofílica, as partículas de argila forma confinados em determinadas regiões originando uma distribuição irregular como observado nos filmes de P3(HB-co-8%HV), objeto de estudo no presente trabalho.

#### 4.2.3 – Difusividade Térmica dos Filmes P3(HB-co-8%HV).

Medidas de difusividade térmica foram realizadas para analisar o efeito da nano carga no transporte térmico e o possível impacto da morfologia dos filmes.



**Figura 31** – Gráfico Log-Log da amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência.

A Figura 31 mostra a amplitude do sinal fotoacústica (PA) em função da frequência, sendo apresentados os dados experimentais por uma curva em sólida.

Os resultados mostram somente o filme nano aditivado P3(HB-co-8%HV)-2%NM que se apresentou com um comportamento, termicamente, grosso ( $f^1$ ) o qual permite determinar o valor de difusividade térmica desse filme ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}$ ). A dependência da frequência observada indica que nessa gama de frequência, a

característica termo elástica é o mecanismo responsável pelo sinal acústico na região, termicamente, grossa (Poley, *et al.*, 2004).

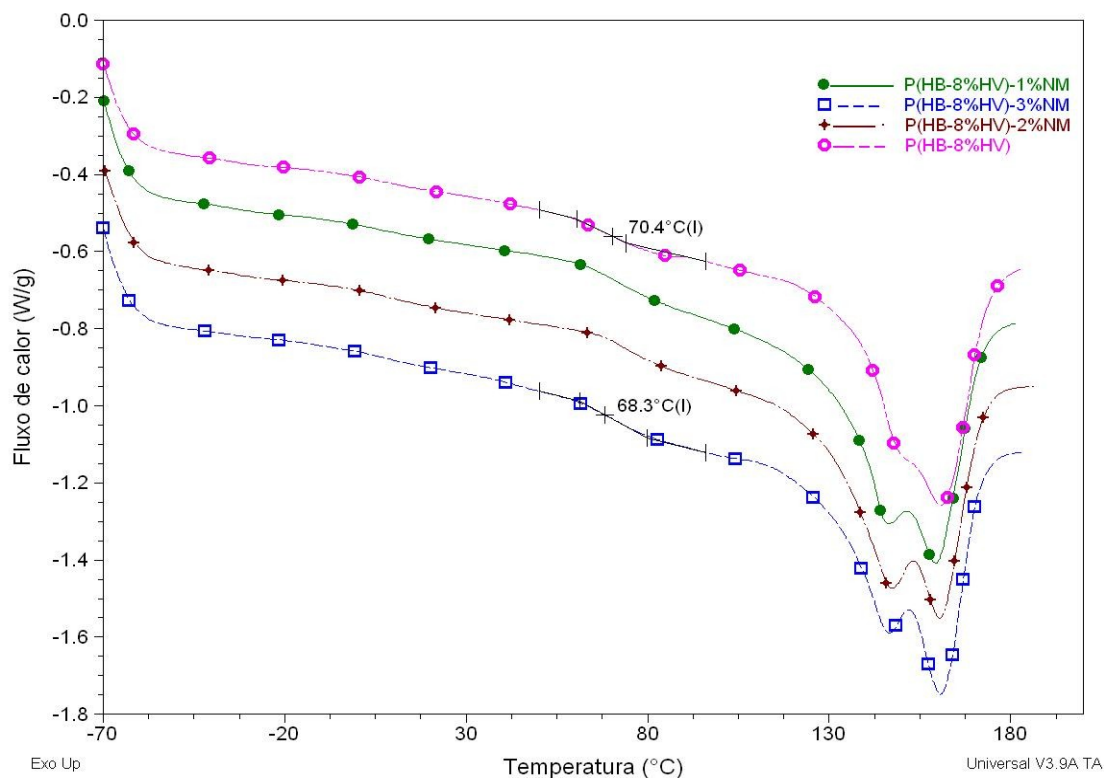
Para os filmes P3(HB-co-8%HV)-x%NM com cargas de 1 e 3% m/m de NM o comportamento observado é considerado termicamente fino ( $f^x > f^{-1}$ ), característica essa que impossibilita a realização de cálculos de difusividade por não possuir uma equação matemática para o cálculo nesta condição.

O fato dos filmes P3(HB-co-8%HV), contendo 1 e 3% m/m de NM não terem apresentado um comportamento considerado como, termicamente, grosso pode ter sido devido a diversos fatores; dentre eles a possível interação da graxa utilizada para colagem do filme de alumínio na preparação da amostra com os filmes de polímero. Serão necessários novos ensaios para obter condições experimentais como a do filme P3(HB-co-8%HV)-2%NM e, assim calcular a difusividade térmica para as diferentes formulações bem como analisar o efeito da porcentagem e morfologia da carga sobre a difusividade térmica.

#### **4.2.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura**

As análises dos filmes de P3(HB-co-8%HV), contendo a nano montmorilonita (Figura 32-33), foram programadas, utilizando um ciclo de dois aquecimentos para avaliar o impacto da carga na cristalização tanto no processo de formação dos cristais quanto na fusão.

No primeiro aquecimento (Figura 32), foi possível observar um pico endotérmico largo com um ombro, associado à fusão da fase cristalina de P3(HB-co-8%HV). O ombro resulta mais pronunciado na medida em que aumenta a carga de NM. Esse comportamento observado na fusão, normalmente, está associado à existência de cristais com espessuras lamelares diferentes, assim como, imperfeições nos domínios cristalinos, originados pela presença da nano montmorilonita que ainda em pequenas quantidades originam núcleos de crescimento responsáveis pelas diferenças observadas na fusão.

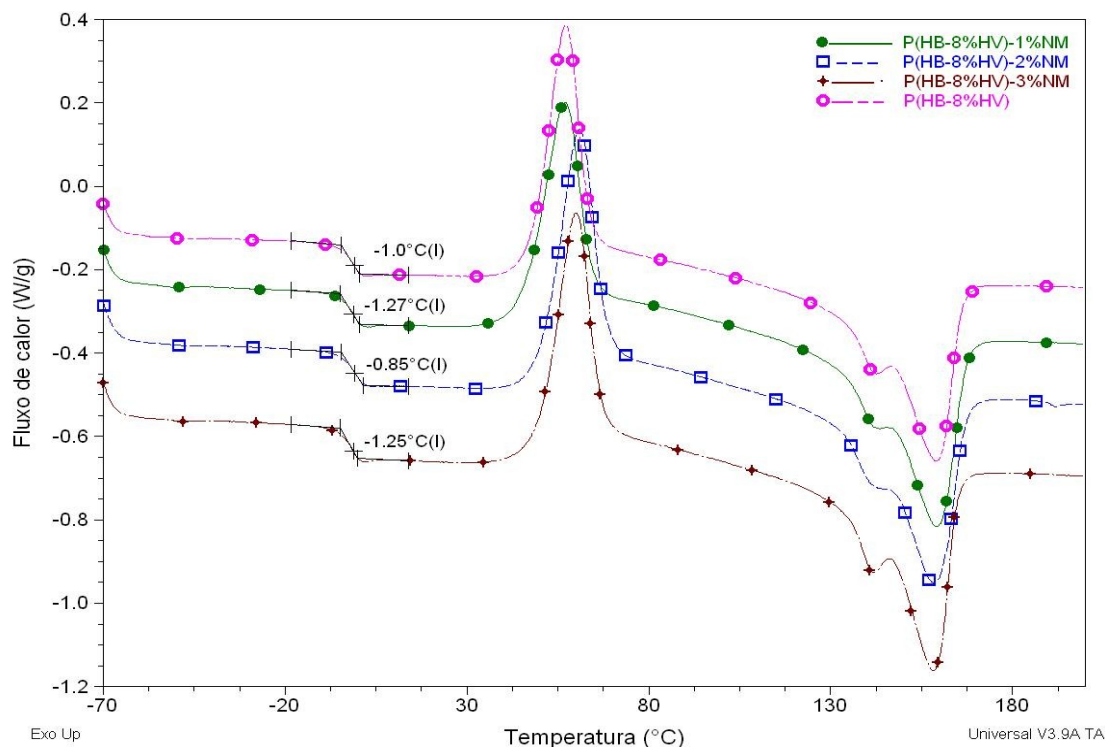


**Figura 32** – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivo e nano aditivados.

Os resultados de DSC, relativos ao segundo aquecimento (Figura 33), mostram mudanças no comportamento térmico devido à presença da nano MMT no P3(HB-co-8%HV).

A principal diferença está associada ao processo de cristalização no qual se observa uma ligeira tendência de incremento da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) da fase polimérica nos filmes aditivados em relação ao P3(HB-co-8%HV).



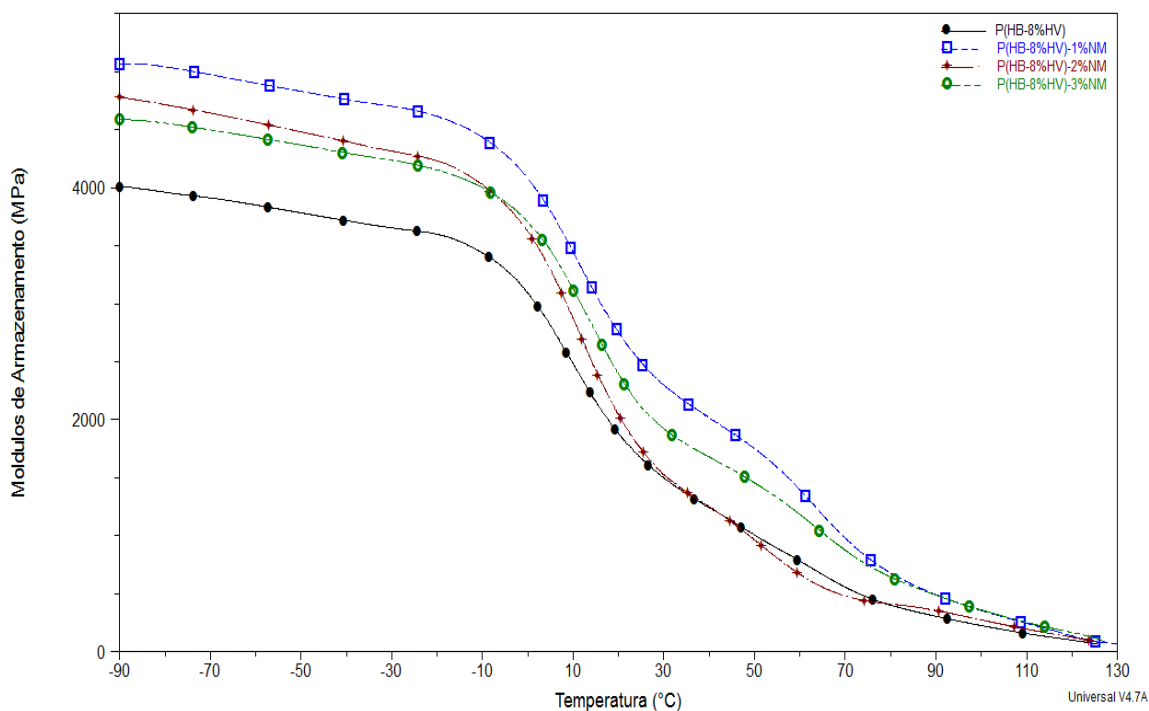


**Figura 33** – Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivo e nano aditivados.

Estudos realizados por Botana e colaboradores (2010) sobre o efeito da adição de 5% m/m da argila montmorilonita sódica e organofílica na estrutura cristalina do PHB indicaram um aumento na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos nanocompósitos em relação ao PHB. Diferenças observadas em  $T_c$  demonstraram que os minerais argilosos atuaram como agentes de nucleação, causando uma maior taxa de cristalização.

#### 4.2.5 – Análise Dinâmico-mecânica dos Filmes nano Aditivados

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica muito sensível aos movimentos da estrutura molecular. Diferenças nos modos de relaxações locais podem ser observadas.



**Figura 34** – Módulo de armazenamento versus temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.

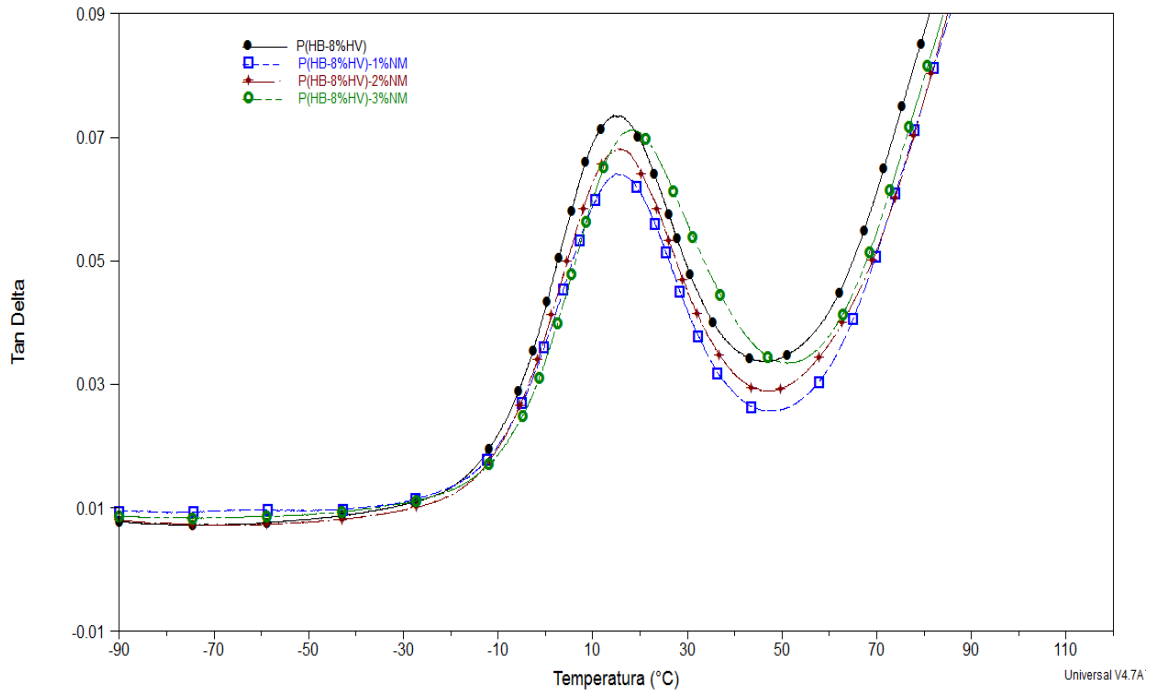
O módulo de armazenamento dos filmes aditivados (Figura 34) apresentou valores maiores em relação ao copolímero, o que permite indicar que a presença da nano argila os torna um material mais rígido no qual as moléculas possuem restrições de mobilidade.

O filme de P3(HB-co-8%HV)-1%NM apresentou um comportamento diferenciado ao resto dos filmes aditivados, e, o maior valor do módulo de armazenamento (Tabela 8), possivelmente, relacionado com a dispersão da argila e a microestrutura em que o P3(HB-co-8%HV) deve apresentar a maior restrição de mobilidade das cadeias poliméricas.

Os módulos de armazenamento (Figura 34) dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivar e aditivados não apresentam diferenças marcadas na zona de transição vítrea região em que a fase amorfa do P3(HB-co-8%HV) passa do estado vítreo para o borrachoso a uma temperatura próxima a 0°C, estado no qual as cadeias do P3(HB-co-8%HV) apresentam maior mobilidade.

A análise da curva de amortecimento ( $\tan\delta$ ) apresentada na Figura 36 mostra pouca diferença no pico característico à Tg. A principal diferença é a queda de intensidade do pico associado ao nanocompósito com carga teórica de 1% m/m.

A análise da transição vítrea com auxílio da curva de tan delta (Figura 35, Tabela 8) permite observar um ligeiro deslocamento da  $T_g$  para temperaturas, relativamente, maiores em particular para os filmes contendo 2 e 3% NM em relação ao filme de P3(HB-co-8%HV) sem carga.



**Figura 35** – Curvas da tangente de delta versus temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.

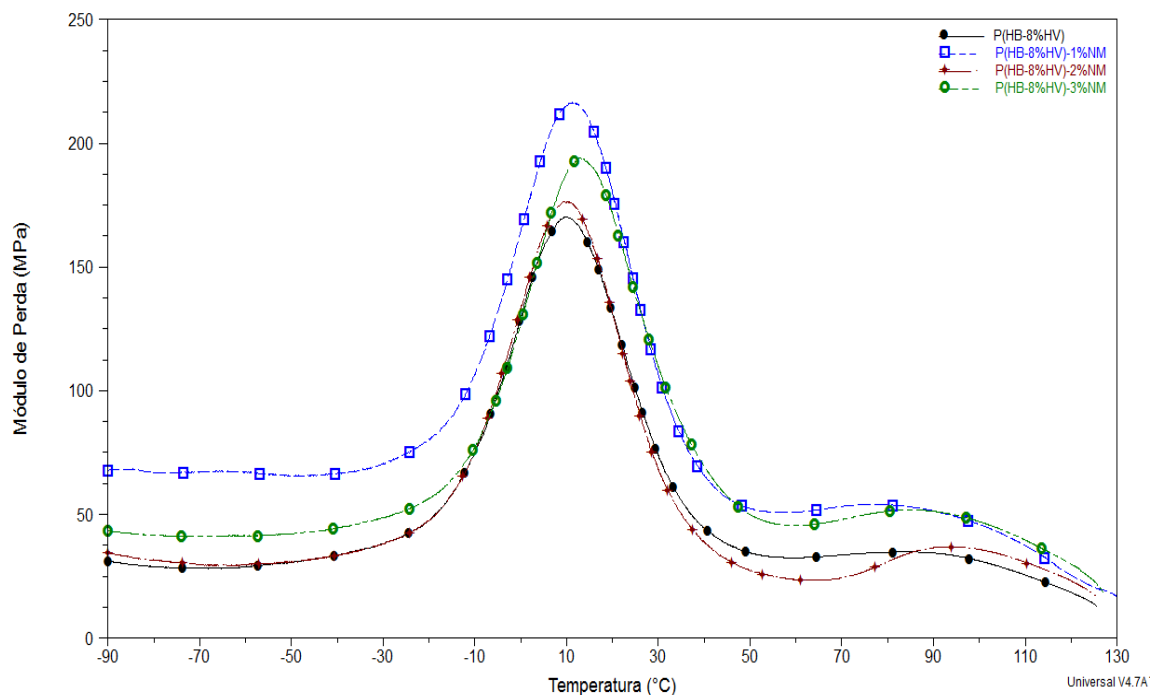
**Tabela 8** – Valores  $T_g$  e módulo de armazenamento dos filmes de P3(HB-co-8%HV) sem aditivo e aditivados.

Formulações	$T_g/^\circ\text{C}$	$E'$ (MPa)
P3(HB-co-8%HV)	14.5	4012
P3(HB-co-8%HV)-1%NM	14.9	5070
P3(HB-co-8%HV)-2%NM	15.8	4782
P3(HB-co-8%HV)-3%NM	18.3	4589

A altura do pico de  $\tan\delta$  pode ser um indicativo da eficiência da interface entre a matriz e a carga. Geralmente, um material que exibe uma altura do pico mais baixa tende a ter uma interface mais eficiente (Ornaghi, *et. al.*, 2010). Para o filme de P3(HB-co-8%HV), contendo 1%NM foi observado uma diminuição na altura do pico, quando comparado as outras porcentagens de nano cargas, devido à baixa

dissipação de energia que pode ser relacionada a uma possível forte interação entre os componentes.

O comportamento observado no módulo de perda em função da temperatura para os filmes (Figura 36) indica também as diferenças já observadas nos filmes formulados, principalmente, nos filmes com 1 e 3% de carga. Esse comportamento pode ser atribuído ao confinamento mais forte das moléculas do P3(HB-co-8%HV) entre as placas da argila dispersa.



**Figura 36** – Curvas do módulo de perda versus temperatura para as formulações P3(HB-co-8%HV), P3(HB-co-8%HV)-1%NM, P3(HB-co-8%HV)-2%NM, P3(HB-co-8%HV)-3%NM.

Para o teor de 2% m/m o comportamento observado parece indicar a agregação das partículas de NM, o que resulta na diminuição da área superficial específica e conseqüentemente na diminuição da interação polímero/carga.

Kumar e colaboradores (2010) ao estudarem as propriedades dinâmico-mecânica dos filmes de proteína de soja isolada com teor de 5, 10 e 15% de montmorilonita sódica encontraram um aumento significativo de 60°C na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e uma elevação de 1727 MPa com o acréscimo de montmorilonita.

## 5 – CONCLUSÕES

- Através da análise de difração de raios – X da argila montmorilonita organofílica pode-se concluir que esta apresentou uma distancia basal de 2,36 nm, compatível com as argilas organicamente modificadas o que comprova que houve o processo de troca catiônica que tornou esta argila organicamente modificada, evidenciado pelo aumento da distância basal d001.
- Foi observada uma redução no grau de cristalinidade dos filmes pela presença da nano montmorilonita organofílica de 58 para 53%.
- A nano carga 3% (m/m) de montmorilonita organofílica atuou como agente nucleante, induzindo a formação dos cristais do P3(HB-co-8%HV).
- Os resultados observados em difração de raios-X estão evidenciados pelo desaparecimento do pico da argila NM nos filmes nano aditivado.
- A partir do estudo termogravimétrico realizado observou-se que a distribuição da nano carga na matriz polimérica é heterogênea tendo os filmes nano aditivados com 1, 2 e 3% de cargas teóricas a porcentagem de carga real de 0,9; 1,1 e 2,7%.
- Por meio das imagens obtidas na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), observou-se que a morfologia do sistema com 1% de NM apresentou-se mais suave, enquanto os filmes nano aditivados com 2 e 3% de NM obtiveram uma morfologia com micros vazios
- As microscopias eletrônicas de transmissão evidenciaram estruturas lamelares com a presença de tactóides e distribuição de partículas não homogênea, características estas compatíveis a nanocompósitos com estrutura parcialmente esfoliada/intercalada.
- A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou que para adição de argila, houve a formação de um nanocompósito esfoliado/intercalado. Esses resultados corroboram com os resultados de DRX e justificam os resultados termomecânicos onde a morfologia esfoliada/intercalada da argila promove melhores propriedades termomecânicas.
- As imagens de AFM dos filmes nano aditivados revelou a presença de argila como as características brilhantes na matriz. Com a adição da nano argila, a rugosidade topográfica tornou-se mais frequente passando de 550,2 do filme sem aditivar para 641,16 do filme nano aditivado com 1% de NM enquanto os

filmes nano aditivados com 2 e 3% apresentaram menor rugosidade devido a menor cristalinidade.

- Modificações nas propriedades termomecânicas do P3(HB-co-8%HV) foram observadas para os filmes nano aditivados. Estes apresentaram um aumento no módulo de armazenamento de 4012 para 5070.
- As propriedades termomecânicas dos filmes nano aditivados foi superior ao do copolímero P3(HB-co-8%HV).
- A metodologia de preparação dos filmes densos nano aditivados evidenciou que o procedimento seguido no permite controlar a homogeneidade do sistema e o grau de intercalação/esfoliação dos nanocompósitos, principalmente pela presença de regiões com maior concentração de nano argila originadas na formulação as quais comprometem a interface matriz/nano partícula e em geral as propriedades dos nanocompósitos.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ACHILIAS, D. S., PANAYOTIDOU, E., ZUBURTIKUDIS, I. (2010) Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) / organomodified montmorillonite nanocomposites *Thermochimica Acta*, 514: 58 – 66

ALVES, O. L. (2004) *Nanotecnologia e Desenvolvimento*. Campinas, SP: LQES NEWS, (Artigo de Divulgação).

ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., OLIVEIRA, A. D., ARAÚJO, H. L. D., ARAÚJO, K. D., BARBOSA, R. (2006) Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon 6. Parte 1: Comportamento Mecânico. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 16: 38 – 45.

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

BARBOSA, M. I. R., AMORIM, L. V., FERREIRA, H. C. (2007) Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas. *Cerâmica*, 53: 354 – 360.

BARBOSA, R., ARAUJO, E. M., MELO, T. J. A., ITO, E. N. (2007) Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17: 104 – 112.

BONZANINI, R., GONÇALVES, M. C. (2006) Propriedades Térmicas e Morfológicas de Compósitos de Acetato de Celulose/ Montmorilonita na Presença de Compatibilizante. 17° CBECIMat.

BORDES, P., POLLET, E., AVÉROUS, L. (2009) Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science* 34: 125 – 155.

BOTANA, A., MOLLO, M., EISENBERG, P., SANCHEZ, R. M. T. (2010) Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. *Applied Clay Science*, 47: 263 – 270.

BOTELHO, K. T. (2006) Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno. UFSC.

BRAUNEGG, G., LEFEBVRE, G., GENSER, K. F. (1998) Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, 65: 127 – 161.

CANAVEROLO Jr, S. V. (2003) *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artiber, 162p.

CARLI, L. N., CRESPO, J. S., MAULER, R. S. (2011) PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites*, 42: 1601 – 1608.

DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M. (2000) Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. v. 28, p.1-63.

ERCEG, M., KOVACIC, T., KLARIC, I. (2009) Poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Isothermal degradation and kinetic analysis. *Thermochimica Acta* 485: 26 – 32.

FERNANDES, M. F. M., FILGUEIRAS, C. A. L. (2008) Um Panorama da Nanotecnologia no Brasil (E Seus Macro-Desafios). *Química Nova*, 31: 2205 – 2213.

GARCIA, E. E. C. (2003) Nanocompósitos: Novas Opções em Materiais de Embalagem. *CETEA*, 15.



HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. (2006) Review article: polymer matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: an overview. *Journal of Composite Materials*, v. 40, n. 17, p. 1511–1575.

JUNIOR, A. R., MEI, L. H. I. (2009) Nanocompósito de PVC com argila organicamente modificada: Efeitos do processamento e do método de incorporação de argila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19: 1 – 9.

KUMAR, P., SANDEEP, K. P., ALAVI, S., TRUONG, V. D., GORGA, R. E. (2010) Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *Journal of Food Engineering* 100 (2010) 480–489

MAITI, M.; BHOWMICK, A. K. (2006) New insights into rubber-clay nanocompósitos by AFM imaging. *Polymer* 47: 6156 – 6166.

MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J.A. (2000) Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nylo para elaboração de biofilmes. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, n. 1, p.179-189.

MORALES, A. R., CRUZ, C. V. M., PERES, L., ITO, E.N. (2010) Nanocompósitos de PEAD/PEBDL – Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20: 39 – 45.

MORELLI, F. C., FILHO, A. R. (2010) Nanocompósito de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros*, 20: 121 – 125.

OLIVEIRA, M. F. L., OLIVEIRA, M. G., LEITE, M. C. A. M. (2011) Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. *Polímeros*, 21: 78 – 82.

ORNAGHI, JR. H. L., BOLNER, A. S., FIORIO, R., ZATERRA, A. J., AMICO, S. C. (2010) Mechanical and dynamic mechanical analysis of composites molded by resin transfer molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 118: 887 – 896.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. (2008) Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmicas*, 54: 213 – 225.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. (2006) Nanocompósito de Polipropileno e Montmorilonita: Caracterização Estrutural, Morfológica e de Opacidade. 17º CBECIMat.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. (2006) Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16: 136 – 140.

PAN, H.; CHEN, D. 2007 Preparation and characterization of waterborne polyurethane / attapulgite nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 3766-3772.

PAUL, D. R., ROBESON, L. M. (2008) Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49: 3187 – 3204.

PAZ, R. A., LEITE, A. M. D., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., BARBOSA, R., ITO, E. N. (2008) Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomecânicas. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, 18: 341 – 347.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. (2008) A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33: 1119–1198.

POLEY, L. H.; SIQUEIRA, A. P. L.; SILVA, M. G.; SANCHEZ, R.; PRIOLI, R.; MANSANARES, A. M.; VARGAS, H. (2004) Photothermal Methods and Atomic Force Microscopy Images Applied to the Study of Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly(3-

Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Dense Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 97: 1491–1497.

RAY, S.; OKAMOTO, M. (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 1539–1641.

ROSA, D. S., CHUI, Q. S. H., FILHO, R. P., AGNELLI, J. A. (2002) Avaliação da Biodegradação de poli- $\beta$ -(hidroxibutirato), poli- $\beta$ -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- $\beta$ -(caprolactona) em solo composto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12: 311 – 317.

RODRIGUES, A. W., BRASILEIRO, M. I., ARAÚJO, W. D., ARAÚJO, E. M., NEVES, G. A., MELO, T. J. A. (2007) Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17: 219 – 227.

SILVA, A. A., PEREIRA, K. R. O., SANTANA, L. N. L., RODRIGUES, M. G. F., WIEBECK, H., DIAZ, F. R. V. (2006) Influência da Argila Organofílica nas Propriedades Mecânicas em Nanocompósitos Preparados a Partir de Borracha Natural. 17º CBECIMat.

SILVA, A. A., PEREIRA, K. R. O., SANTANA, L. N. L., RODRIGUES, M. G. F., WIEBECK, H., DIAZ, F. R. V. (2006) Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Argila Organofílica/Borracha. 17º CBECIMat.

SILVA, R. P., OLIVEIRA, R. V. B., MAULER, R. S., SALLES, C. A. (2010) Avaliação da Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas em Nanocompósitos de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20: 46 – 50.

SINGH, S.; MOHANTY, A. K., SUGIE, T., TAKAI, Y., HAMADA, H. (2008) Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites*. v. 39, p. 875-886.

SQUIO, C. R., ARAGÃO, G. M. F. (2004) Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis PHB por bactérias. *Química Nova*, 27: 615 – 622.

Srubar III, w. v., Pilla, S., Wright, Z. C., Ryan, C. A., Greene, J. P., Frank, C. W., Billington, S. L. (2012) Mechanisms and impact of fiber–matrix compatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flour engineered biobased composites. *Composites Science and Technology* 72: 708 – 715.

SUTTIWIJITPUKDEE, N., SATO, H., ZHANG, J., HASHIMOTO, T., OZAKI, Y. (2011) Intermolecular interactions and crystallization behaviors of biodegradable polymer blends between poly (3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate studied by DSC, FT-IR, and WAXD. *Polymer*, 52: 461 – 471.

TUNÇ, S., DUMAN, O. (2010) Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science* 48: 414 – 424.

TRONTO, J., PARRA, D. F., LUGÃO, A. B., CONSTANTINO, V. R. L. (2002) Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Biopolímero – Argila: Montmorilonita Organofílica – Polihidroxibutirato. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).