



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTE NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)**

SUELEN DIAS FAGUNDES BRANDOLT

Caxias do Sul

2015

SUELEN DIAS FAGUNDES BRANDOLT

**INFLUÊNCIA DO USO DE PLASTIFICANTE NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli e coorientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo.

Caxias do Sul

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B821i Brandolt, Suelen Dias Fagundes, 1982-
Influência do uso de plastificante nas propriedades térmicas e mecânicas
de nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) / Suelen
Dias Fagundes Brandolt. - 2015.
63 f.: il.; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.
Orientador: Profa. Dra. Larissa Nardini Carli ; coorientador : Profa. Dra.
Janaina da Silva Crespo.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos (Materiais). I. Título.

CDU 2.ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polímeros	678.7
2. Nanocompósitos (Materiais)	66.017-022.532

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

“Influência do uso de plastificante nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de POLI(Hidroxibutirato-CO-Hidroxivalerato)”.

Suelen Dias Fagundes Brandolt

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Simulação e Caracterização de Materiais.

Caxias do Sul, 10 de agosto de 2015.

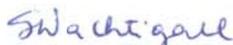
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Larissa Nardini Carli - orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo - coorientadora
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Junior
Universidade de Caxias do Sul

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu marido, Estanrli de Souza Brandolt, e aos meus pais, Saul Rodrigues Fagundes e Tânia Dias Fagundes, pela paciência, incentivo e, principalmente, pelo amor incondicional dedicado a mim, não apenas na realização deste trabalho, mas em todos os momentos.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

BRANDOLT, S. D. F.; SAUSEN, A. P.; GRASSELLI, V. M.; MAULER, R. S.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N. Efeitos do plastificante trietilcitrate sobre a morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). In: XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros e XII Congresso Ibero Americano de Polímeros, Porto de Galinhas, Brasil, 2014.

BRANDOLT, S. D. F.; SILVA, T. S.; ORNAGHI JUNIOR, H. L.; MAULER, R. S.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N. Effect of the combination of triethyl citrate and clay on the properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). In: Polymer Processing Society Conference 2015, Graz, Áustria, 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir superar todas as dificuldades e concluir mais uma etapa marcante e importante em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Saul e Tânia, e aos meus familiares, pelo apoio, incentivo, confiança, compreensão e, principalmente, pelo amor incondicional.

Ao meu marido, Estanrli Brandolt, por todo o amor, carinho, paciência, compreensão e motivação, essenciais para a conclusão deste trabalho.

Às minhas grandes amigas, Lenisse, Suelen, Ivonete e Camila, pelo carinho, pelo constante apoio e por compreenderem minha ausência nesse período.

Agradeço à minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Larissa Nardini Carli, por todos os ensinamentos, confiança, compreensão e contribuição em minha formação profissional.

À minha coorientadora, Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo, pela paciência, pelos conhecimentos transmitidos e principalmente pelos conselhos, que foram essenciais para dar continuidade ao trabalho.

Às bolsistas, Ana Paula Sausen e Verônica Mandelli Grasselli, pela disponibilidade e dedicação, indispensáveis para a realização deste trabalho.

À Kasia Zawada Donato, ao Tales da Silva Daitx e à Prof^ª. Dr^ª. Raquel Santos Mauler, pela parceria e ajuda com os ensaios realizados no Instituto de Química da UFRGS.

Ao Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Júnior, pelas análises de DMA.

À Catusa De Marco, por estar sempre disposta a ajudar, pelas alegrias e tristezas divididas, e pela grande amizade que construímos e que com certeza perdurará.

Às colegas e amigas, Luciane Toaldo, Caren Menezes, Diana Favero, Márcia Freislebem e Viviane Veiga, pelos momentos de estudo e descontração. Agradeço por ter tido a oportunidade de vivenciar juntamente com vocês essa fase tão singular em nossas vidas.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, disponibilidade e atenção em todos os momentos.

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

À CAPES e ao CNPq, pela bolsa e auxílio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

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

Charles Chaplin

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE EQUAÇÕES.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	4
3.2 POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) – PHBV.....	5
3.2.1 <i>Síntese e estrutura do PHBV</i>	6
3.2.2 <i>Propriedades e aplicações</i>	7
3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	9
3.3.1 <i>Nanopartículas</i>	11
3.3.2 <i>Nanocompósitos poliméricos à base de PHBV</i>	16
3.4 PLASTIFICANTES	17
3.4.1 <i>Trietilcitrate</i>	20
4 MÉTODOS E TÉCNICAS	22
4.1 MATERIAIS	22
4.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	22
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	24
4.3.1 <i>Ressonância magnética nuclear</i>	24

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	25
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	25
4.4.2 Difração de raios X.....	25
4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	26
4.4.4 Resistência ao impacto	26
4.4.5 Análise térmica dinâmico-mecânica	27
4.4.6 Exsudação	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	28
5.1.1 Ressonância magnética nuclear.....	28
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	29
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	30
5.2.1 Morfologia	30
5.2.2 Estrutura cristalina.....	37
5.2.3 Propriedades térmicas.....	38
5.2.4 Propriedades mecânicas.....	43
5.2.5 Exsudação	48
6 CONCLUSÕES.....	50
REFERÊNCIAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos polímeros biodegradáveis	5
Figura 2. Estrutura química do mero do PHBV	6
Figura 3. Ilustração dos diferentes estados de dispersão das nanopartículas com correspondentes resultados de MET e WAXD.....	10
Figura 4. Esquema representativo da estrutura da MMT sódica e do aumento do seu espaçamento interlamelar pela modificação orgânica.	13
Figura 5. (a) Esquema representativo da redução do espaçamento basal na HNT com a desidratação e (b) estrutura da haloisita	15
Figura 6. Estrutura química do TEC.....	20
Figura 7. Espectro de RMN ¹ H do PHBV (300 MHz, CDCl ₃).	28
Figura 8. Espectros de FTIR das amostras de PHBV (a) antes e (b) após o processamento. ...	29
Figura 9. Micrografias de MEV das amostras: (a) PHBV e (b) PHBV/10TEC, antes da extração com acetona; (c) PHBV/10TEC, (d) detalhe de PHBV/10TEC, (e) PHBV/TEC/MMT, e (f) PHBV/TEC/HNT, após a extração com acetona.....	31
Figura 10. Micrografias de MEV da superfície de fratura de impacto das amostras (a) PHBV/MMT, (b) detalhe de PHBV/MMT, (c) PHBV/TEC/MMT, (d) PHBV/TEC/MMT-ND, (e) PHBV/OMMT, (f) PHBV/TEC/OMMT, (g) PHBV/HNT, e (h) PHBV/TEC/HNT.	33
Figura 11. Distribuição da MMT nas amostras (a) PHBV/MMT e (b) PHBV/TEC/MMT-ND, observadas no mapeamento por EDS.....	34
Figura 12. Difratoogramas de raios X das argilas e nanocompósitos de PHBV: (a) MMT, PHBV/TEC/MMT e PHBV/TEC/MMT-ND, (b) OMMT e PHBV/TEC/OMMT, e (c) HNT e PHBV/TEC/HNT.....	36
Figura 13. Difratoograma de raios X do PHBV puro e dos nanocompósitos de PHBV contendo argila e plastificante.	37
Figura 14. Curvas de resfriamento dos compostos de PHBV: (a) PHBV puro, (b) PHBV/MMT, (c) PHBV/OMMT, (d) PHBV/HNT, (e) PHBV/10TEC, (f) PHBV/20TEC, (g) PHBV/TEC/MMT, (h) PHBV/TEC/MMT-ND, (i) PHBV/TEC/OMMT, (j) PHBV/TEC/HNT.	39

Figura 15. Curvas de aquecimento (2º ciclo) dos compostos de PHBV: (a) PHBV puro, (b) PHBV/MMT, (c) PHBV/OMMT, (d) PHBV/HNT, (e) PHBV/10TEC, (f) PHBV/20TEC, (g) PHBV/TEC/MMT, (h) PHBV/TEC/MMT-ND, (i) PHBV/TEC/OMMT, (j) PHBV/TEC/HNT.	40
Figura 16. Resistência ao impacto para o PHBV com diferentes teores de plastificante.	45
Figura 17. Curvas de DMA para o PHBV e nanocompósitos de PHBV: (a) Módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''), e (b) curvas de $\tan \delta$	46
Figura 18. Variação de massa durante o ensaio de exsudação.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição das amostras de PHBV e dos nanocompósitos com e sem a adição de plastificante.....	23
Tabela 2. Resultados de DSC e DMA para o PHBV puro e seus nanocompósitos.....	38
Tabela 3. Resistência ao impacto para o PHBV puro e seus nanocompósitos.....	43
Tabela 4. Valores do módulo de armazenamento (E') a -25°C e 25°C dos compostos de PHBV.....	47

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Determinação do teor de hidroxivalerato	24
Equação 2. Lei de Bragg	25
Equação 3. Determinação do grau de cristalinidade (X_c).....	26

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- ATBC – Acetiltributilcitrato
- ATEC – Acetiltriethylcitrato
- ATR – Refletância total atenuada
- CA – Acetato de celulose
- CDCl₃ – Clorofórmio deuterado
- d – Espaçamento basal
- δ – Deslocamento químico
- DBP – Ftalato de dibutilo
- ΔH_m – Entalpia de fusão
- DMA – Análise térmica dinâmico-mecânica
- DOP – Ftalato de di-(octila)
- DOS – Dioctilsebacato
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- E' – Módulo de armazenamento ou módulo elástico
- E'' – Módulo de perda ou módulo viscoso
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
- ESO – Óleo de soja epoxidado
- f_p – Fração em massa do polímero
- GLI – Glicerol
- HB – Hidroxibutirato
- HV – Hidroxivalerato
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- HNT – Halosita
- λ – Comprimento de onda da radiação incidente
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MMT – Montmorilonita
- OMMT – Montmorilonita organicamente modificada

PBS – Poli(butileno succinato)
PBSA – Poli(butileno succinato adipato)
PCL – Poli(ϵ -caprolactona)
PE – Polietileno
PEG – Polietileno glicol
PHA – Polihidroxialcanoatos
PHB – Poli(hidroxi-butirato)
PHBV – Poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)
PHV – Poli(hidroxi-valerato)
PLA – Poli(ácido láctico)
PP – Polipropileno
PVC – Poli(cloreto de vinila)
RMN – Ressonância magnética nuclear
SO – Óleo de soja
TAG – Triacetil glicerol
tan δ – Tangente de perda ou amortecimento
 $t_{1/2}$ – tempo para alcançar 50% da cristalização do material
 T_c – Temperatura de cristalização
TEC – Trietilcitrato
 θ – Ângulo de incidência
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_m – Temperatura de fusão
 T_{onset} – Temperatura de início do processo de fusão
UCS – Universidade de Caxias do Sul
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XRD – Difração de raios X
 X_c – Grau de cristalinidade

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição do plastificante trietilcitrato (TEC) nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV). Os nanocompósitos foram obtidos utilizando diferentes filossilicatos – montmorilonita não modificada (MMT), montmorilonita modificada organicamente (OMMT) e haloisita (HNT) – na proporção de 3% em massa, e TEC na proporção de 10% em massa, por meio de processamento no estado fundido. Ensaio de extração com solvente e exsudação, juntamente com microscopia eletrônica de varredura (MEV), sugeriram boa compatibilidade entre o TEC e o PHBV. Com relação à morfologia, micrografias de MEV mostraram alguns aglomerados em sistemas contendo MMT, o que foi confirmado pelo mapeamento realizado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Para os demais sistemas, os resultados de MEV/EDS e de difração de raios X (XRD) sugeriram uma distribuição homogênea das nanopartículas pela matriz do PHBV, principalmente na presença do TEC. Os resultados de XRD também indicaram que a adição de nanopartículas e plastificante não causaram alterações na estrutura cristalina do PHBV. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que a temperatura de fusão diminuiu para todas as amostras, em comparação ao PHBV puro. A temperatura de cristalização aumentou para os nanocompósitos não plastificados e para o sistema PHBV/TEC/HNT, comportamento atribuído ao efeito nucleante das argilas. Além disso, os nanocompósitos em geral apresentaram-se mais cristalinos que o PHBV puro. Os ensaios da análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) confirmaram o efeito de plastificação por meio da redução na temperatura de transição vítrea (T_g) de todas as amostras com TEC. Observou-se um aumento geral da resistência ao impacto, porém, este foi dependente do grau de dispersão das nanopartículas na matriz. O conjunto de resultados revelou o potencial da HNT quando comparada à MMT. De maneira geral, os nanocompósitos de PHBV plastificados apresentaram melhores características de processamento e desempenho mecânico, o que torna a adição de plastificantes uma alternativa para viabilizar a utilização deste polímero em diversas aplicações industriais.

Palavras-chave: polímeros biodegradáveis, nanocompósitos poliméricos, plastificante, propriedades térmicas, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the influence of the addition of a plasticizer – triethyl citrate (TEC) – on the thermal and mechanical properties of biodegradable polymer nanocomposites based on poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV). The nanocomposites were obtained using 3 wt% of different phyllosilicates – unmodified montmorillonite (MMT), organically modified montmorillonite (OMMT), and halloysite (HNT) – and 10 wt% of TEC by melt mixing. The exudation and solvent extraction tests, together with scanning electron microscopy (SEM), suggested a good compatibility between TEC and PHBV. The morphological analysis by SEM identified some agglomerated structures in the systems containing MMT. This result was confirmed by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). For the other samples, the results of SEM/EDS and X-ray diffraction (XRD) suggested a homogeneous distribution of nanoparticles within the PHBV matrix, mainly in the presence of TEC. XRD results also indicated that the addition of nanoparticles and plasticizer did not change the crystalline structure of PHBV. The differential scanning calorimetry (DSC) indicated a reduction in the melting temperature of the samples compared to the neat PHBV. The crystallization temperature increased for the nanocomposites without TEC and for the PHBV/TEC/HNT system. This can be attributed to the nucleating effect of the clays. Moreover, the nanocomposites were more crystalline than the neat PHBV. Dynamic mechanical analysis (DMA) results confirmed the plasticizing effect by the reduction of the glass transition temperature (T_g) of all samples containing TEC. It was observed a general increase in the impact strength. However, this was dependent on the degree of dispersion of nanoparticles in the polymer matrix. The set of results revealed the potential of HNT when compared to MMT. In general, the plasticized nanocomposites exhibited better processing characteristics and mechanical performance, which makes the plasticizing an alternative to facilitate the use of this polymer in various industrial applications.

Keywords: biodegradable polymers, polymer nanocomposites, plasticizer, thermal properties, mechanical properties.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente preocupação com o meio ambiente e com a sustentabilidade têm desempenhado um grande papel em orientar o desenvolvimento da próxima geração de materiais, produtos e processos^[1-3]. Com relação aos polímeros, a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, a sua permanência no meio ambiente após o descarte, a escassez de espaço em aterros e as preocupações com as emissões de gases tóxicos durante a incineração têm alimentado esforços para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis^[3-5]. Da mesma forma, a crescente conscientização do consumidor e a preferência por embalagens sustentáveis, entre outros fatores, também tem ajudado no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis^[4]. Esses materiais, por serem também termoplásticos, podem representar uma alternativa aos polímeros usualmente empregados para uma ampla gama de aplicações, como por exemplo, em embalagens descartáveis, que resultam em grande acúmulo de resíduos^[6, 7], assim como em coberturas plásticas agrícolas, dispositivos médicos, entre outros^[4, 5].

Atualmente, os principais polímeros biodegradáveis estudados são poliésteres baseados nos ácidos hidroxí-carbônicos, tais como o poli(hidroxibutirato) (PHB), o poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), o poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli(ácido láctico) (PLA)^[8]. O PHB e o PHBV são os principais representantes da família dos poli(hidroxialcanoatos) (PHA), uma classe de poliésteres biodegradáveis que são obtidos a partir de fontes renováveis. Eles são sintetizados e acumulados como material de reserva intracelular de carbono e energia por muitas bactérias, e apresentam propriedades semelhantes às de polímeros convencionais^[1, 9-11]. A produção de PHA destina-se a substituir polímeros sintéticos não degradáveis em uma ampla gama de aplicações, como em embalagens, agricultura, e também na área médica, uma vez que os PHA são biocompatíveis^[1].

O PHBV tem atraído à atenção de pesquisadores e indústrias devido a sua origem natural, biodegradabilidade, biocompatibilidade e termoplaticidade^[9], por ser comercialmente disponível e por ter propriedades físicas, tais como temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) semelhantes às de termoplásticos convencionais como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP)^[11-13]. No entanto, devido a sua fragilidade, baixa resistência mecânica e instabilidade térmica em temperaturas próximas a T_m , ainda não é competitivo se comparado a esses termoplásticos^[2, 6, 9, 14, 15]. Outros fatores também são

limitantes para que ocorra a utilização em larga escala do PHBV: custo elevado, taxa de cristalização lenta, relativa dificuldade no processamento e elevado grau de cristalinidade^[10, 16, 17].

Sendo assim, há uma necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas, na busca por materiais biodegradáveis com propriedades diferenciadas^[18, 19], que permitam torná-los plenamente competitivos com os termoplásticos convencionais^[1]. A modificação desses materiais é uma forma de melhorar suas propriedades, alcançando combinações requeridas para aplicações específicas^[1, 17-19]. A formação de blendas^[3, 11, 17, 20-25], a produção de nanocompósitos utilizando argilas como carga^[1, 7, 14, 22, 26-32] e a adição de plastificantes, principalmente naturais ou biodegradáveis^[16, 27, 30, 33-38] são algumas das modificações que vêm sendo estudadas no intuito de melhorar a estabilidade térmica e as propriedades físicas e mecânicas do PHBV, e assim, conseguir atender as expectativas do mercado e minimizar o impacto ambiental decorrente do consumo de materiais poliméricos.

Com base no exposto, o presente trabalho tem por objetivo a análise dos efeitos da adição de um plastificante biodegradável – trietilcitrate (TEC) – a nanocompósitos poliméricos obtidos a partir de uma matriz biodegradável – poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) – e de filossilicatos como nanopartículas – montmorilonita natural (MMT) ou organicamente modificada (OMMT) e haloisita (HNT). Com a adição de TEC, pretende-se alcançar melhorias simultâneas em termos de processamento e propriedades mecânicas, dificilmente obtidas apenas com a presença das nanopartículas. Espera-se obter resultados ainda mais significativos com a ação conjunta desses dois aditivos, colaborando assim com as pesquisas que visam à ampliação da utilização dos polímeros biodegradáveis em diversas aplicações industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da adição do plastificante trietilcitrate (TEC) na morfologia e nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de PHBV com diferentes nanopartículas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter nanocompósitos de PHBV com diferentes nanopartículas (3% em massa) e adição de plastificante biodegradável (10% em massa);
- Avaliar a compatibilidade do sistema polímero – plastificante – nanopartículas;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos quanto à morfologia obtida;
- Avaliar a influência do plastificante e das nanopartículas nas características de cristalização do polímero;
- Correlacionar as estruturas obtidas com as propriedades mecânicas alcançadas pelos nanocompósitos de PHBV sem e com a adição do plastificante biodegradável.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

No contexto geral do desenvolvimento sustentável, polímeros biodegradáveis têm despertado um interesse crescente de pesquisadores, uma vez que esses materiais têm o potencial de ser a solução para uma gama de preocupações ambientais associadas aos polímeros convencionais, como por exemplo, o problema dos resíduos sólidos associado com a crescente indisponibilidade de aterros em todo o mundo^[6, 39]. A busca por materiais com durabilidade quando em uso e degradabilidade após o descarte deu destaque aos polímeros biodegradáveis^[8]. Outra característica importante refere-se à utilização de fontes de matérias-primas sustentáveis ou renováveis em substituição aos combustíveis fósseis^[6, 39].

De acordo com o que estabelece a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), polímeros biodegradáveis são aqueles caracterizados pela degradação resultante da ação de microrganismos que ocorrem naturalmente, tais como bactérias, fungos e algas^[40]. Entretanto, condições específicas como pH, umidade, oxigenação e a presença de alguns metais são necessárias para garantir a biodegradação de tais polímeros^[19].

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro categorias distintas, de acordo com o processo de síntese. Essa classificação está representada na Figura 1 e descrita a seguir: (I) polímeros obtidos a partir de biomassa ou agro-recursos (amido, celulose); (II) polímeros obtidos por produção microbiana, como os PHA (PHB, PHBV); (III) polímeros sintetizados quimicamente, porém seus monômeros são obtidos a partir de recursos naturais (PLA); (IV) polímeros em que o monômero é obtido por síntese química a partir de recursos fósseis (PCL)^[1].

Destas categorias, apenas as três primeiras (I, II e III) são obtidas a partir de recursos renováveis. Estes diferentes polímeros biodegradáveis podem ainda ser classificar em duas famílias principais, os polímeros provenientes de agro-recursos (categoria I) e os poliésteres biodegradáveis (categorias II-IV), também conhecidos como biopoliésteres^[1].

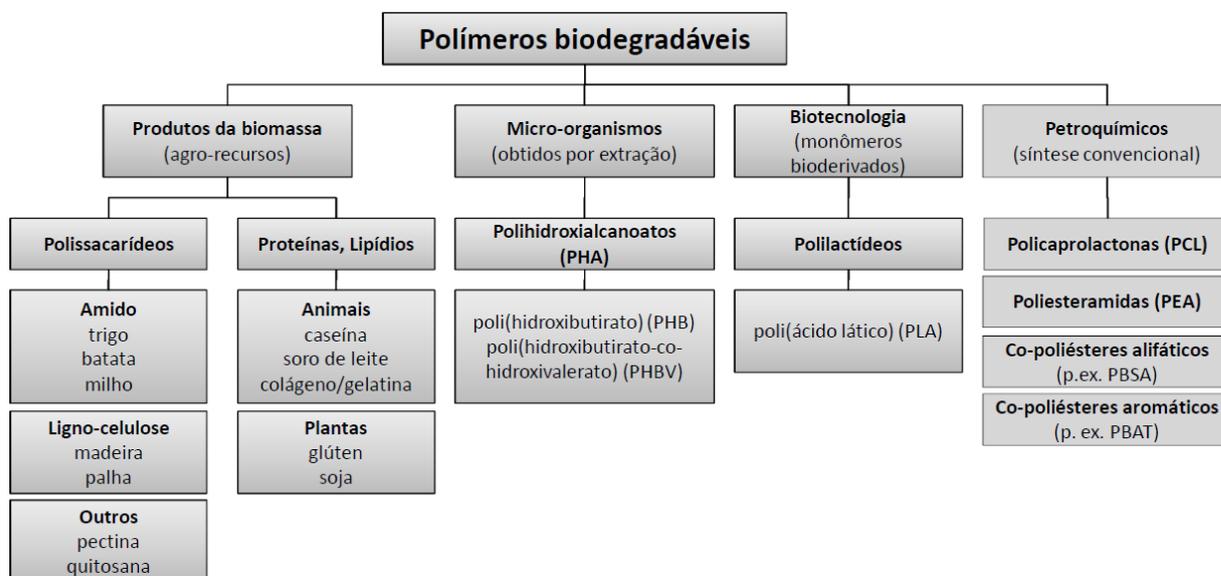


Figura 1. Classificação dos polímeros biodegradáveis. Adaptado de Bordes^[1].

3.2 POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) – PHBV

Os poli(hidroxialcanoatos) têm sido extensivamente estudados e representam uma alternativa interessante para substituir polímeros sintéticos devido a muitas vantagens. Não só por serem biodegradáveis e biocompatíveis, mas porque eles são de base biológica, produzidos pela fermentação bacteriana a partir de recursos renováveis como a cana de açúcar, e também por apresentarem propriedades semelhantes as dos polímeros convencionais^[2, 27, 30]. Uma diversidade de microrganismos consegue acumular PHA em cerca de 30 a 80% da sua massa celular seca, e dependendo do substrato de carbono e do metabolismo do microrganismo em questão, diferentes monômeros e copolímeros podem ser obtidos^[1].

Atualmente mais de 150 tipos diferentes de PHA são conhecidos^[33]. O PHA mais comum, o poli(3-hidroxi)butirato (PHB), foi descoberto por Lemoigne em 1926 e atualmente é produzido em escala industrial^[1, 9, 30, 33, 41]. No entanto, este material apresenta alguns inconvenientes em comparação com polímeros convencionais, tais como elevada rigidez, fragilidade devido à elevada cristalinidade, baixa resistência mecânica e instabilidade térmica em temperaturas um pouco acima de sua temperatura de fusão. Além disso, as temperaturas de fusão e de transição vítrea são relativamente elevadas^[2, 6, 18, 30, 33]. Assim, vários estudos visam à compreensão da morfologia e das propriedades térmicas e mecânicas dos PHA.

Da copolimerização do hidroxibutirato com o hidroxivalerato para formação do copolímero PHBV, as temperaturas de fusão e de transição vítrea podem ser diminuídas e a janela de processamento pode ser aumentada. Com um aumento no teor de hidroxivalerato (HV), a fragilidade do PHBV pode ser reduzida. No entanto, materiais com diferentes teores de HV são dificilmente disponíveis no mercado em grande escala^[33].

Nos próximos tópicos serão discutidos aspectos relacionados à síntese, estrutura, propriedades e possíveis aplicações do PHBV, que são importantes para o conhecimento das características do material e para embasar o entendimento quanto à escolha das alternativas utilizadas neste trabalho, visando superar os problemas que dificultam a aplicação industrial deste biopolímero.

3.2.1 Síntese e estrutura do PHBV

O PHBV é um copolímero aleatório semicristalino, de cadeia linear, que apresenta unidades hidroxibutirato (HB) e unidades hidroxivalerato (HV), como apresentado na Figura 2. Assim como os demais PHA, o PHBV pode ser sintetizado por um grande número de bactérias^[42, 43].

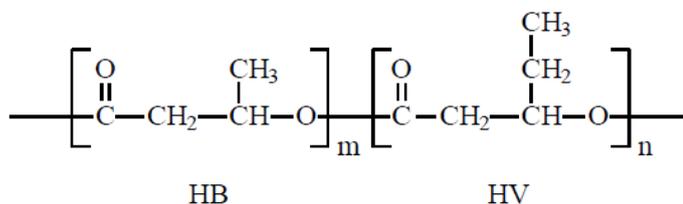


Figura 2. Estrutura química do mero do PHBV^[9].

A síntese dos PHA pode ocorrer por via enzimática ou química. A fonte de carbono, incluindo açúcares, óleos vegetais, ácidos graxos e carboidratos simples, é um dos fatores que determina o tipo de PHA que será produzido pelos microrganismos no processo de síntese enzimática^[44]. O substrato típico para produção do homopolímero PHB é a glicose. Para a síntese do copolímero PHBV, ácido propiônico deve ser adicionado ao meio, em condições de limitação de nutrientes. A formação de copolímeros com diferentes teores de HV vai depender da proporção entre os componentes do substrato^[22].

No PHBV, as unidades poli(hidroxibutirato) (PHB) e poli(hidroxivalerato) (PHV) possuem células unitárias ortorrômbricas, sendo que o aumento no teor de HV provoca uma expansão da célula unitária do PHB. Nas composições com teores de HV acima de 30%, o copolímero cristaliza com a célula unitária típica do PHV, e para concentrações abaixo de 30%, ocorre a cocristalização das duas unidades monoméricas na borda cristalina do homopolímero^[45]. Devido à sua cristalização lenta, o PHBV é formado por grandes estruturas esferulíticas com elevado grau de cristalinidade, o que lhe confere baixas propriedades mecânicas^[7, 9]. A fragilidade do PHBV é decorrente da formação de rachaduras durante o crescimento dos esferulitos ou pode ser resultado do processo de cristalização secundária durante o seu armazenamento. Nesse processo, ocorre uma reorganização dos cristais lamelares formados no processo inicial de cristalização, o que confina as cadeias amorfas entre os cristalitos de PHBV^[7].

3.2.2 Propriedades e aplicações

No que se refere às aplicações, o PHBV tem chamado a atenção de pesquisadores e da indústria porque além de ser termoplástico, tem origem natural, é biodegradável e biocompatível^[26, 46]. Aplicações na área médica, como em sistemas de liberação controlada de drogas, suturas, implantes, suporte para crescimento de tecidos, próteses e seringas, apresentam elevado potencial, uma vez que é um material atóxico e pode ser facilmente absorvido e metabolizado pelo corpo humano^[7, 47, 48]. Outra área com potencial para aplicação do PHBV é a agricultura, onde esse polímero pode ser usado na liberação controlada de agroquímicos na forma de filmes, grânulos ou dispositivos moldados por injeção^[7, 46, 49].

O PHBV pode ser utilizado também na produção de materiais descartáveis. Porém, dentre os requisitos para este tipo de aplicação têm-se resistência química, boas propriedades mecânicas, propriedades de barreira contra a permeação a gases, estabilidade térmica, além da biodegradabilidade^[7, 48]. Para ser adequado para essas aplicações industriais, no entanto, o PHBV deve ser processado em grande escala, principalmente por meio de técnicas de processamento por fusão, tais como a extrusão e a injeção^[46].

O PHBV é um polímero frágil, seu alongamento na ruptura é menor que 15%^[1, 11], e possui elevado grau de cristalinidade (50-70%) em uma ampla faixa de composições^[44]. As propriedades do PHBV podem variar em função do teor de HV na composição do copolímero. Normalmente, baixos teores de HV (~ 2%) não alteram as propriedades de maneira

significativa, com relação ao homopolímero^[7]. Porém, um aumento nesse teor induz a um aumento na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura, e uma redução na T_m , na T_g , no módulo de elasticidade, na permeabilidade à água e no grau de cristalinidade^[1, 23, 45]. Com 7% em mol de HV, o PHBV apresenta uma temperatura de transição vítrea em torno de 5 °C e temperatura de fusão próxima a 153 °C, ambas obtidas por DSC. Estas propriedades físicas, além de propriedades mecânicas como módulo de Young (900 MPa), são próximas as do polipropileno (PP)^[1]. No entanto, o alongamento na ruptura do PHBV (15%)^[1] é significativamente inferior ao apresentado pelo PP (200–700%)^[50]. Portanto, o PHBV mostra-se um material rígido, porém frágil quando comparado ao PP^[1, 22, 44].

Os PHA também são sensíveis às condições de processamento, sendo que a instabilidade térmica em temperaturas próximas a T_m é um dos principais problemas para seu uso em escala industrial^[7, 30]. Durante o processamento mecânico no estado fundido, tais como os realizados em misturadores internos e extrusoras de parafuso duplo, esses polímeros são submetidos a temperaturas elevadas, tensões de cisalhamento e pressões, que podem causar reações de degradação térmica^[30]. Neste caso, obtém-se uma rápida diminuição da viscosidade e uma drástica redução na massa molar devido à quebra da cadeia macromolecular através do aumento do nível de cisalhamento e da temperatura e/ou do tempo de residência^[1].

Para melhorar as propriedades de polímeros biodegradáveis como o PHBV, a obtenção de nanocompósitos parece ser uma boa alternativa, uma vez que estes sistemas híbridos baseados em argilas (por exemplo, montmorilonita) despertaram um grande interesse graças a melhorias nas propriedades de materiais^[30, 51]. Além disso, as propriedades do PHBV podem evoluir quando ocorre a plastificação, por exemplo, com ésteres de citrato^[1]. A adição de plastificante leva a uma temperatura de transição vítrea inferior e menor grau de cristalinidade. Numerosos, pequenos e imperfeitos cristalitos são formados. Por conseguinte, a resistência ao impacto e o alongamento à ruptura aumentam e a tensão de escoamento é reduzida. Isto é necessário para aplicações na indústria de alimentos^[11]. Entretanto, deve-se salientar que ao trabalhar com polímeros biodegradáveis, qualquer elemento a ser incorporado não deve causar, de qualquer modo, ecotoxicidade. Desta forma, o agente plastificante deve ser escolhido cuidadosamente^[30].

3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são, por definição, matrizes poliméricas reforçadas com partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica^[52-54]. Compreendem uma classe de materiais que apresentam propriedades muito superiores às dos compósitos poliméricos convencionais ou ainda de polímeros puros, tais como resistência mecânica e módulo elástico mais elevados, transparência óptica e menor permeabilidade a gases^[1, 55].

Normalmente, a formação de compósitos envolve a utilização de cargas com dimensões em escala micrométrica, sendo necessário um nível de carga na ordem de 15 a 60% em massa para obter as propriedades mecânicas e térmicas desejadas^[53]. A transição de micropartículas para nanopartículas implica em alterações drásticas nas propriedades físicas, uma vez que materiais em nanoescala têm maior área de superfície para um dado volume. Como muitas das interações químicas e físicas importantes são governadas por propriedades de superfície, um material nanoestruturado pode apresentar propriedades substancialmente diferentes a partir de um material de mesma composição, mas com dimensões maiores^[56].

Dessa forma, a incorporação de nanopartículas em polímeros biodegradáveis representa uma alternativa para melhorar o desempenho termomecânico dos materiais com a utilização de baixos teores de carga (normalmente até 5% em massa). Assim, partículas com dimensões na ordem nanométrica podem promover uma melhoria nas propriedades mecânicas (módulo e resistência à tração), maior estabilidade térmica, melhores características de processamento, redução na permeabilidade a gases e líquidos, entre outras^[1, 10, 14, 19, 53, 57].

Entretanto, esse aumento nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos não depende apenas do teor e das dimensões da nanopartícula utilizada. As propriedades finais do material dependem também da dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica, do grau de interação polímero-nanopartícula, bem como das condições de processamento. Um dos grandes desafios na produção dos nanocompósitos poliméricos é o controle da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, uma vez que há uma tendência natural das cargas formarem aglomerados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, gerando concentração de tensões e, por consequência, conferindo baixa resistência ao material^[53, 54, 56].

A dispersão, a distribuição e a adesão das nanopartículas na matriz polimérica são influenciadas também pelo método de obtenção do nanocompósito, que pode ser por

polimerização *in situ*, intercalação em solução ou processamento no estado fundido^[53, 56]. O processamento no estado fundido apresenta diversas vantagens em relação aos demais, uma vez que não é necessária a utilização de solventes e é compatível com os processos industriais normalmente empregados^[53, 58].

Na obtenção dos nanocompósitos, a literatura comumente refere-se a três tipos de morfologia possíveis: aglomerada (imiscível, convencional ou microcompósito), intercalada, e esfoliada (miscível ou delaminada)^[53, 56, 57]. Essas morfologias estão esquematicamente ilustradas na Figura 3, juntamente com resultados correspondentes de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de difração de raios X (WAXD), para o caso de nanopartículas lamelares^[53].

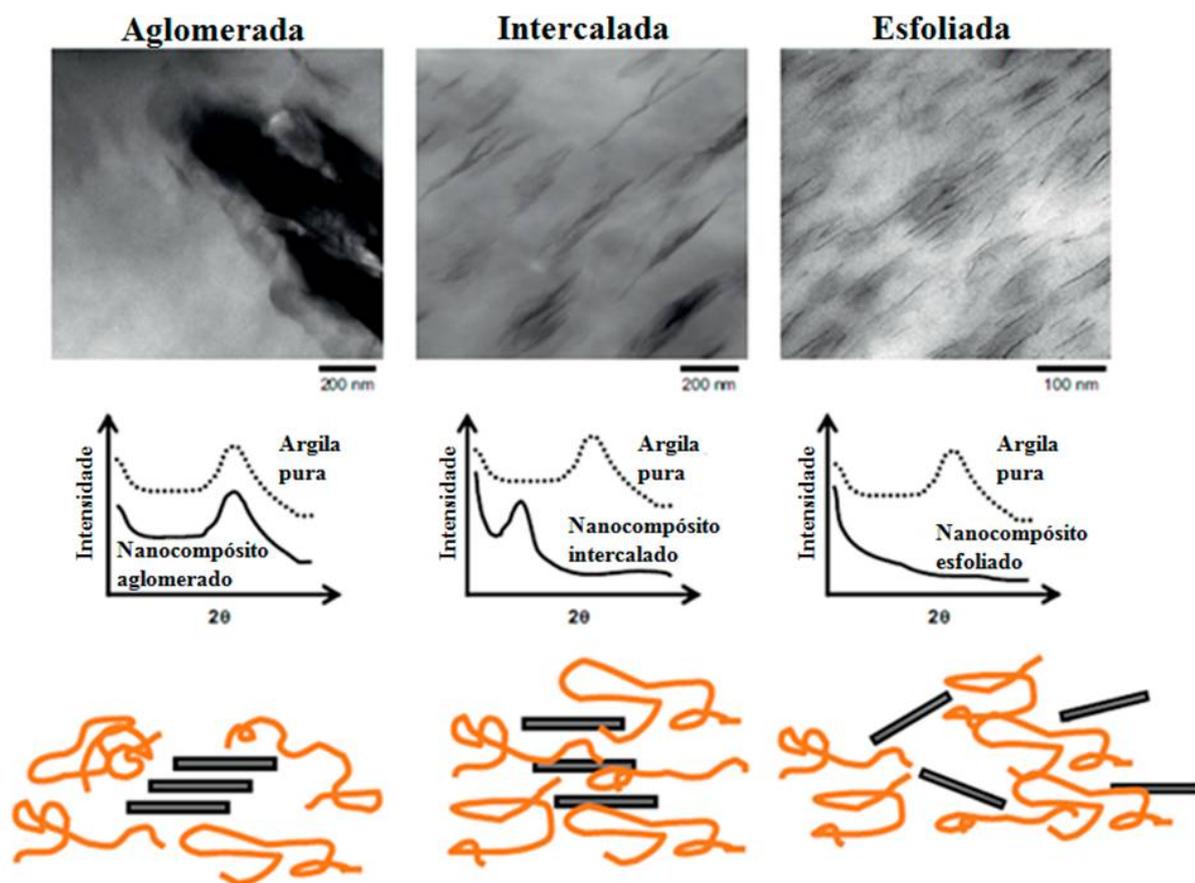


Figura 3. Ilustração dos diferentes estados de dispersão das nanopartículas com correspondentes resultados de MET e WAXD^[53].

Em estruturas aglomeradas, as interações entre as nanopartículas e as cadeias do polímero são pouco efetivas, o que resulta em materiais frágeis, com baixas propriedades

mecânicas^[54]. Nesse caso, não é observada alteração na posição do pico de difração correspondente ao espaçamento basal da argila na análise de WAXD.

No entanto, se as superfícies das camadas forem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, algumas cadeias do polímero podem inserir-se no espaço interlamelar do silicato e formar uma estrutura intercalada ou um nanocompósito esfoliado^[53, 58]. Tais estruturas promovem novas interações que ocasionam significativas mudanças nas propriedades dos materiais^[7].

Estruturas intercaladas são constituídas de múltiplas camadas bem ordenadas de polímero/fase inorgânica, com uma alternância de camadas e uma distância de repetição entre elas^[54]. A intercalação da argila pelo polímero pode ser identificada pela técnica de XRD, através do deslocamento do pico correspondente ao espaçamento basal da nanopartícula (d_{001}) para menores ângulos, que de acordo com a lei de Bragg corresponde a um aumento neste espaçamento.

Estruturas esfoliadas são obtidas quando as nanopartículas estão dispersas individualmente em uma matriz polimérica contínua. Neste caso, a esfoliação é caracterizada na técnica de XRD pelo desaparecimento do pico de difração correspondente ao espaçamento basal da argila (d_{001}), uma vez que, ocorrendo a dispersão total das nanopartículas, o espaçamento basal deixa de existir e os picos não serão identificados pela técnica. Essa configuração é de particular interesse porque maximiza as interações polímero-argila, tornando toda a área superficial das camadas de nanopartículas disponível para o polímero. Isso proporciona mudanças mais significativas nas propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito obtido. No entanto, a esfoliação completa das nanopartículas não é fácil de ser obtida. Com poucas exceções, a maioria dos nanocompósitos poliméricos obtidos descritos na literatura apresentam nanoestruturas intercaladas ou mistas (intercalado/esfoliado)^[26, 30, 37, 49, 53, 54].

3.3.1 Nanopartículas

Atualmente, diversas nanopartículas estão sendo utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Elas podem ser classificadas, de acordo com sua morfologia, em partículas lamelares ou em camadas (montmorilonita, mica), esféricas (sílica, óxido de zinco) e cilíndricas ou tubulares (haloisita, *nanowhiskers* de celulose, nanotubos de carbono)^[1, 58].

O efeito que cada nanopartícula exerce na matriz polimérica difere em função da sua área superficial, determinada pela razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura) e suas características químicas (tipo e quantidade de grupos funcionais disponíveis para interagir com o polímero)^[52]. Numerosos estudos mostraram que a incorporação de pequenas quantidades desses argilominerais (1-5% em massa), com certo grau de esfoliação, tem uma grande influência sobre as propriedades finais do material, tais como resistência mecânica, rigidez, estabilidade térmica, condutividade e propriedade de barreira à permeação de gases^[19, 57].

Os silicatos em camadas mais comumente utilizados são a montmorilonita, a hectorita e a saponita^[56, 58, 59]. A montmorilonita (MMT), um membro do grupo esmectita, é uma das mais importantes argilas obtidas de recursos naturais que apresenta características de reforço nanoestrutural^[10]. Pertencente à família dos filossilicatos 2:1, possui composição $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, sendo M o cátion monovalente e x o grau de substituição isomórfica, que pode variar entre 0,5 e 1,3. Sua estrutura, representada na Figura 4, é composta por uma folha octaédrica central que fica entre duas folhas tetraédricas de silicato, formando uma estrutura de cerca de 1 nm, e dimensões laterais que vão de 30 nm a diversos μm . Essas estruturas individuais, ou lamelas, se organizam para formar pilhas que possuem um espaçamento interlamelar ou galeria, mantido por forças de van der Waals. A camada octaédrica pode ser pensada como uma folha de óxido de alumínio em que alguns dos átomos de alumínio (Al) são substituídos por magnésio (Mg) ou ferro (Fe). A diferença em valências de Al^{3+} e Mg^{2+} ou Al^{3+} e Fe^{2+} cria cargas negativas distribuídas no plano das lamelas, que são compensadas por contraíons positivos, geralmente íons de sódio (Na^+) ou cálcio (Ca^{2+}), localizados nas galerias, como mostrado na Figura 4^[7, 53, 58]. Em função disso, a MMT é hidrofílica em sua forma natural, e esta propriedade dificulta sua dispersão em matrizes poliméricas^[7, 52].

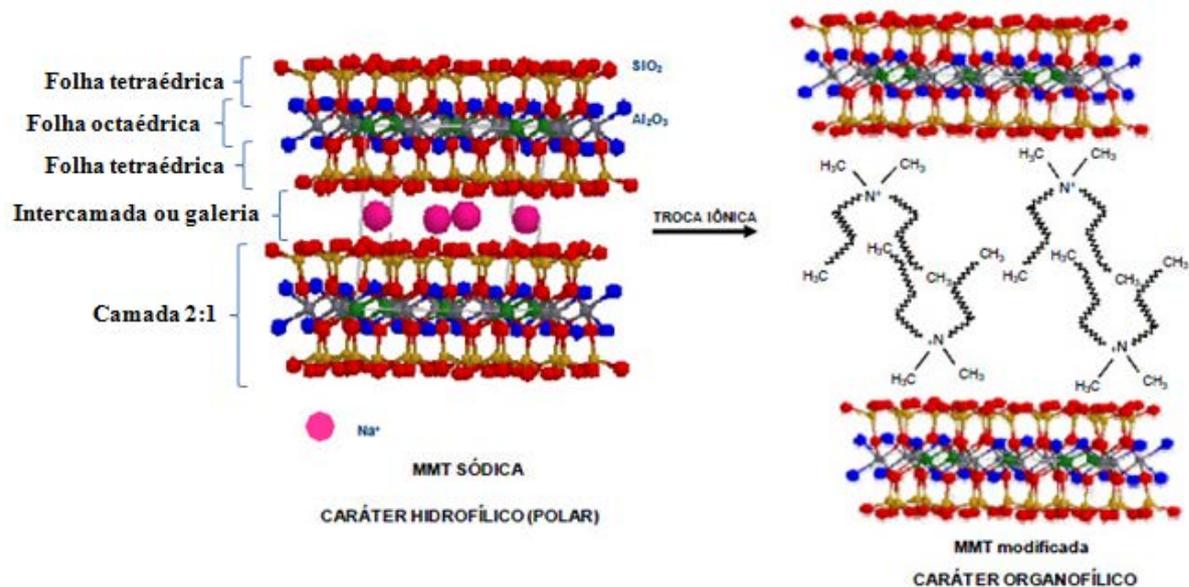


Figura 4. Esquema representativo da estrutura da MMT sódica e do aumento do seu espaçamento interlamelar pela modificação orgânica. Adaptado de Santos^[60].

Para que ocorra a intercalação com polímeros é necessário, geralmente, fazer modificações orgânicas nesse argilo-mineral, obtendo-se a montmorilonita modificada organicamente (OMMT)^[7, 10]. A fim de tornar estes filossilicatos hidrofílicos em organofílicos, a modificação mais comum da MMT ocorre por troca iônica, onde os íons acessíveis, localizados na camada intermediária, podem ser substituídos por uma ampla variedade de surfactantes, tais como sais de amônio ou fosfônio quaternário^[52, 58]. Esses sais possuem cadeias de hidrocarbonetos e outros grupos ligados, os quais conferem o caráter anfifílico de surfactante^[7]. Na literatura, os nanocompósitos de PHB e PHBV mais apresentados utilizam silicatos lamelares, normalmente a montmorilonita modificada organicamente (OMMT), como nanopartícula^[7, 26-30].

Essa modificação orgânica na MMT, representada na Figura 4, aumenta o espaçamento interlamelar e diminui a energia da superfície da argila, tornando-a mais compatível com polímeros orgânicos. Em condições experimentais bem definidas, estes polímeros são capazes de se intercalar mais facilmente no interior das galerias da argila, favorecendo a separação e a dispersão das suas folhas na matriz polimérica. Além disso, os grupos funcionais presentes nos modificadores podem servir como compatibilizantes entre a argila hidrofílica e o polímero hidrofóbico^[7, 52, 58]. Quando estes silicatos em camadas estão associados a um polímero, dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicato em

camadas, íon orgânico e matriz de polímero) e do método de preparação, diferentes estruturas e morfologias de nanocompósitos podem ser obtidas^[52].

Bordes e colaboradores^[41] utilizaram em seu estudo o PHB e o PHBV com a MMT não modificada e modificada organicamente (OMMT), através de processamento no estado fundido, e observaram a degradação dos PHA na presença dessas nanopartículas. No caso da MMT não modificada, isto foi atribuído aos sítios de ácidos de Lewis (Al^{3+}) e à água adsorvida em sua superfície hidrofílica, que pode causar a degradação hidrolítica do polímero^[14, 41]. Nos nanocompósitos com MMT modificada com sais de amônio quaternário (OMMT), a degradação do polímero foi potencializada pela presença do modificador orgânico na argila. Esses modificadores orgânicos degradam em temperaturas próximas as do polímero, e os produtos dessa degradação podem catalisar a degradação da matriz polimérica. Desta forma, a OMMT pode melhorar a estabilidade térmica dos nanocompósitos de PHB e PHBV, conferindo o efeito de barreira, mas em contrapartida pode potencializar a degradação do polímero com o efeito catalítico gerado pela degradação do modificador orgânico durante o processamento^[7, 14, 41].

Hablot e colaboradores^[51] também avaliaram o efeito de diferentes modificadores orgânicos baseados em sais de amônio quaternário na degradação do PHB e do PHBV durante o processamento no estado fundido. Obtiveram uma significativa redução na massa molar, tanto do PHB quanto do PHBV, que foi atribuída ao efeito catalítico de todos os surfactantes estudados na degradação destes polímeros.

A aplicação de nanotubos de haloisita (HNT) em nanocompósitos poliméricos tem despertado gradualmente o interesse de pesquisadores^[7, 32, 61-64]. A HNT, assim como a caulinita, a nacrita e a diquita, é um mineral de ocorrência natural que integra o grupo do caulim. Esses minerais são filossilicatos construídos a partir de camadas idênticas 1:1, mas que podem ser empilhadas de diferentes formas^[58, 62, 64]. Sendo assim, a HNT apresenta três formas polimórficas, a multitubular, em placas ou em esferas, porém, a morfologia tubular é dominante^[64, 65].

A composição química da HNT é semelhante à da caulinita, sendo que o que as diferencia é o teor de água mais elevado presente no espaçamento interlamelar da HNT. Sua fórmula unitária pode ser expressa como $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, sendo $n = 2$ para a forma hidratada (espaçamento basal $d_{001} = 10 \text{ \AA}$) e $n = 0$ para a forma não hidratada (espaçamento basal $d_{001} = 7 \text{ \AA}$)^[58, 62, 64, 65]. Essa diferença de espaçamento basal pode ser visualizada na Figura 5. As tensões no empacotamento causadas pelo desajuste das camadas de óxido de

alumínio e dióxido de silício, e a presença de água de hidratação, promovem a curvatura das camadas na forma de tubos^[66].

A HNT tem duas superfícies diferentes nas intercamadas, sendo que cada uma destas é separada por uma monocamada de moléculas de água. Esta água na superfície intercamada é fracamente ligada, de modo que a haloisita hidratada (10Å) pode ser facilmente desidratada e de forma irreversível (transformada em haloisita não hidratada (7Å)), mas a morfologia tubular é mantida^[64]. A haloisita desidratada consiste de 15 a 20 camadas enroladas, com um diâmetro interno (lúmen) variando de 10 a 15 nm quando completamente enrolado, e um espaçamento entre as camadas de 0,7 nm^[63]. O diâmetro externo varia entre 40-70 nm e o comprimento dos tubos fica na faixa de 200 a 1000 nm^[66]. A Figura 5 mostra uma representação esquemática da haloisita.

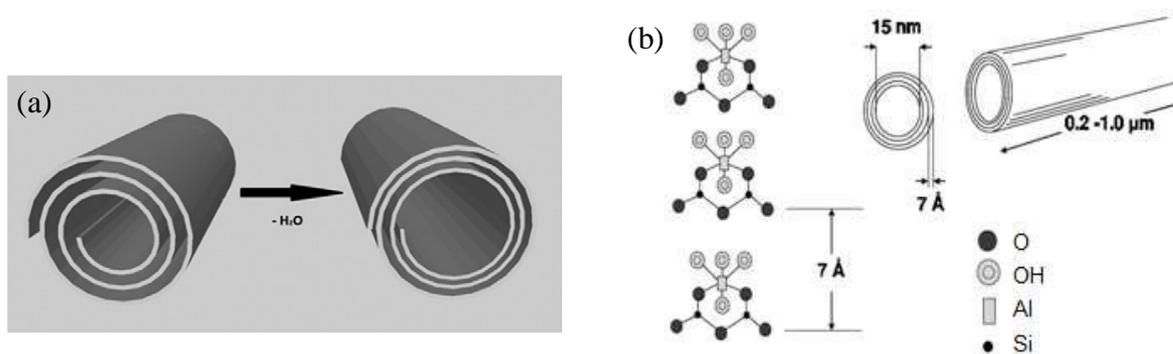


Figura 5.(a) Esquema representativo da redução do espaçamento basal na HNT com a desidratação^[63] e (b) estrutura da haloisita^[66].

A superfície externa da HNT está predominantemente coberta por grupos siloxano (Si-O-Si) e alguns grupos silanol (Si-OH), sendo que expostos nas extremidades do tubo encontram-se grupos aluminol (Al-OH). Na superfície interna, encontram-se os grupos hidroxila da HNT na forma de grupos aluminol^[67].

A HNT possui uma ampla gama de aplicações em muitas áreas, devido à sua estrutura nanotubular, área superficial elevada e propriedades de superfície únicas. Pode ser usada principalmente para a produção de produtos de porcelana e como aditivo de enchimento em polímeros. Sua forma tubular tem atraído maior interesse para novas aplicações tecnológicas. Os estudos têm-se centrado principalmente na HNT como um reforço de microfibras em sistemas poliméricos, em que o lúmen interno do tubo é usado para armazenar e controlar a

libertação de agentes ativos. As aplicações industriais de minerais de argila estão relacionadas com as suas propriedades de superfície. Assim, a HNT tem sido aplicada também como um adsorvente eficiente para remover corantes e compostos tóxicos de efluentes^[64].

3.3.2 Nanocompósitos poliméricos à base de PHBV

Os nanocompósitos de PHBV e de PHB mais apresentados na literatura utilizam silicatos lamelares (normalmente OMMT) como nanopartícula. A efetividade das nanopartículas na melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos nanocompósitos poliméricos depende de características como tipo, tamanho, teor e grau de dispersão. Embora essa melhoria de propriedades seja bastante estudada, a dependência nestes fatores e a complexa relação estrutura-propriedade deve ser melhor entendida, principalmente quando polímeros biodegradáveis forem utilizados como matriz^[7].

Carli^[7] avaliou os efeitos da adição de nanopartículas ao PHBV e concluiu que a presença de OMMT dificultou o processo de cristalização do PHBV, principalmente devido à forte interação das nanopartículas e a matriz polimérica, o que resultou na redução da mobilidade das cadeias. Essa forte interação contribuiu para o efeito de reforço, representado pelo aumento no módulo de Young. Porém, este ganho foi contraposto pela perda nas propriedades de alongamento, tensão e resistência ao impacto, independente do teor de OMMT. A formação de grandes esferulitos levou a um aumento na fragilidade do PHBV/OMMT, e a degradação do sal de amônio quaternário presente na OMMT durante o processamento também contribuiu para a perda de desempenho mecânico dos nanocompósitos.

Bruzaud e Bourmaud^[6] também estudaram as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PHBV/OMMT. Da mesma forma, observaram um aumento expressivo no módulo de Young (aproximadamente 250%), assim como uma redução do alongamento na ruptura (aproximadamente 40%), quando adicionados 5% em massa de OMMT, em comparação ao polímero puro.

Wang e colaboradores^[10] observaram que o grau de cristalinidade diminuiu com o aumento do teor de OMMT (até 10% em massa) e concluíram que a OMMT influencia na cristalização do PHBV. Neste mesmo estudo, os autores observaram uma diminuição na T_m de 24,6 °C com o aumento do teor de OMMT, o que resulta em uma maior janela de processamento.

Entretanto, Carli^[7] apresentou um conjunto de resultados que revelou o potencial do silicato tubular haloisita (HNT), ao compará-la à OMMT. Foi observado que os nanocompósitos com 3% em massa de HNT não modificada apresentaram melhores características de processamento e balanço de propriedades, com aumento no alongamento na ruptura e resistência ao impacto, mantendo elevada rigidez, além de uma diminuição de 93% nos valores de permeabilidade ao oxigênio. Porém, apesar dos ganhos em permeabilidade, o material continuou frágil, o que não é o ideal para a maioria das aplicações industriais.

Para este trabalho optou-se pela obtenção de nanocompósitos de PHBV utilizando filossilicatos como nanopartículas, pelo fato de serem materiais abundantes, de origem natural, de baixo custo, e por apresentarem resultados que demonstram serem promissores para promover melhores propriedades ao PHBV^[7, 10, 26, 29, 31, 41]. Foram selecionados silicatos de diferentes morfologias: um silicato lamelar (montmorilonita sódica e modificada organicamente) e um silicato de estrutura tubular (haloisita). Optou-se também por adicionar plastificante aos nanocompósitos, com o intuito de melhorar as características de processamento e obter ganhos em termos de propriedades mecânicas, como aumento na resistência ao impacto, que não foram alcançados apenas com a adição de nanopartículas^[7, 26, 49]. Espera-se com isso que a ação conjunta das nanopartículas e do plastificante possa proporcionar um melhor balanço de propriedades em comparação aos ganhos obtidos com a ação individual desses aditivos.

3.4 PLASTIFICANTES

Os plastificantes são aditivos empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade dos polímeros, com a diminuição da temperatura de transição vítrea^[68-70]. O conselho da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) definiu um plastificante como uma substância ou material incorporado em um material (geralmente um plástico ou elastômero) para aumentar a sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade. Além disso, um plastificante pode diminuir a viscosidade do fundido, baixar a temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea, T_g), ou diminuir o módulo de elasticidade do produto^[69, 71]. Tais alterações diferenciam um plastificante de um lubrificante. Embora ambos atuem de

modo semelhante nos aspectos de fluxo, o lubrificante apresenta pouca influência nas propriedades mecânicas do polímero^[70].

A plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Na maioria das vezes, os plastificantes formam ligações secundárias com as cadeias poliméricas, e assim, reduzem as forças secundárias existentes entre as cadeias do polímero, promovendo uma maior mobilidade das macromoléculas, o que resulta em um material mais flexível^[38, 68, 70]. Desta forma, a adição de um plastificante geralmente reduz a rigidez, a dureza e a fragilidade, e altera substancialmente as propriedades mecânicas dos polímeros, uma vez que as forças intermoleculares são reduzidas^[50, 70]. Esta abordagem pode ser uma forma prática para melhorar o desempenho mecânico de polímeros frágeis^[38].

Um plastificante ideal deve ser altamente compatível com o polímero, estável em ambientes de alta e baixa temperatura, suficientemente lubrificante sobre uma ampla faixa de temperatura, insensível à radiação solar ultravioleta (UV), resistente à lixiviação e à migração, de baixo custo, e deve cumprir as normas de saúde e de segurança^[2, 68]. No caso de polímeros semicristalinos, espera-se que um plastificante seja eficiente não só para reduzir a T_g da fase amorfa, aumentando o volume livre, mas também para diminuir a T_m da fase cristalina^[72].

O mercado atual oferece inúmeras opções de plastificantes com uma série de atributos que podem ser selecionados para aplicações específicas e para atender às necessidades de materiais críticos^[2, 68]. Entre os polímeros comerciais que são plastificados, o poli(cloreto de vinila) (PVC) é o principal, correspondendo a mais de 80% do consumo de plastificantes atualmente^[70]. Ésteres, fosfatos e epóxidos são os plastificantes mais adequados para o PVC, sendo que, por ser um polímero de natureza polar, os agentes plastificantes principalmente utilizados em seus compostos são os ésteres, tais como o ftalato de di-(octila) (DOP) e ftalato de dibutilo (DBP)^[71, 73].

Entretanto, várias controvérsias surgiram nos últimos anos com relação ao uso dos ftalatos e seus efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente^[2, 71]. Assim, o uso desses plastificantes tem sido questionado devido aos possíveis problemas de toxicidade, relacionados com a migração de ftalatos, uma vez que o DOP pode migrar a partir da matriz de polímero para o meio, tornando a utilização deste plastificante inviável em embalagens que entram em contato direto com os alimentos^[2, 74].

Desta forma, diversos trabalhos vêm sendo realizados a fim de encontrar plastificantes alternativos, de baixo impacto ambiental e à saúde, capazes de substituir os convencionais

utilizados em materiais plásticos *commodities*, como o PVC, assim como em outros polímeros que apresentam elevada rigidez e dificuldades no processamento^[16, 71, 75]. Pesquisas recentes mostram que plastificantes biodegradáveis, de origem renovável, com baixa toxicidade e boa compatibilidade com diversos materiais poliméricos, resinas e elastômeros, têm sido utilizados em substituição a plastificantes convencionais tais como os ftalatos, e foram atraindo o mercado juntamente com o aumento da tendência mundial de utilização de biopolímeros^[2, 71].

Sendo assim, diferentes substâncias utilizadas como plastificantes para o PHB e o PHBV têm sido estudadas, como por exemplo, óleo de soja (SO)^[16, 35], óleo de soja epoxidado (ESO)^[16, 33, 35, 49], 2-hidroxi-1,2,3-trimetanoato de etila-propano ou trietilcitrato (TEC)^[16, 33, 38], 2-etanoilaoxi-1,2,3-trimetanoato de butila-propano ou acetiltributilcitrato (ATBC)^[30, 37, 76, 77], polietileno glicol (PEG)^[33, 34, 72], propano-1,2,3-triol ou glicerol (GLI)^[33], 1,2,3-trietanoilaoxi-propano ou triacetil glicerol (TAG)^[72, 78], entre outros.

Na busca por um material polimérico biodegradável, com boas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, que fosse processado por técnicas convencionais como extrusão e moldagem por injeção, Corrêa^[37] desenvolveu e caracterizou nanocompósitos de PHBV/OMMT com a adição do plastificante ATBC. Os parâmetros de processamento, a forma de incorporação e a formulação mais adequada foram controlados, a fim de obter uma melhor composição, tanto de plastificante como de nanopartícula, para a matriz polimérica. Analisando conjuntamente os resultados, a composição que apresentou os melhores resultados nas propriedades térmicas e mecânicas foi a que utilizou 10% e 3% em massa de plastificante e OMMT, respectivamente^[37].

Wang e colaboradores^[77] estudaram as modificações na processabilidade do PHB com uso de plastificantes, estabilizantes ou na forma de blenda polimérica. Em seu trabalho utilizaram como possíveis plastificantes do PHB o ftalato de di-(octila) (DOP), o dioctilsebacato (DOS) e o acetiltributilcitrato (ATBC). Os resultados mostraram que apenas a adição de ATBC (10% em massa) levou a um declínio significativo da T_g e melhorou outras características térmicas, como a T_m . No entanto, o ATBC pouco melhorou as propriedades mecânicas.

Park e colaboradores^[79] relataram o efeito do plastificante TEC no processo de esfoliação da argila organofílica comercial (OMMT) utilizando a técnica de fusão em nanocompósitos de acetato de celulose (CA). A adição de TEC, 20% em massa, mostrou a melhor intercalação e esfoliação da argila, bem como as melhores propriedades físicas e

mecânicas dos nanocompósitos resultantes. Da mesma forma, Wibowo e colaboradores^[80] utilizaram CA, TEC como plastificante, e argilas organofílicas para produzir um nanocompósito com estrutura intercalada. Neste estudo foram evidenciadas alterações importantes nas propriedades mecânicas, como um aumento de 38% na resistência à tração e de 33% no módulo de elasticidade, com a adição de 5% em massa de OMMT. Em contrapartida, obtiveram uma redução na resistência ao impacto de aproximadamente 25%.

Com base no exposto acima, e por se tratar da plastificação de um polímero biodegradável, optou-se pela utilização do plastificante TEC neste trabalho, por ser de origem natural, também biodegradável e de baixa toxicidade.

3.4.1 Trietilcitrate

O plastificante trietilcitrate (TEC) é um éster de ácido cítrico pertencente à classe dos citratos, e sua estrutura química está representada na Figura 6. Uma vez que ésteres de ácido cítrico são derivados de compostos naturais, é de particular interesse determinar os seus efeitos na plastificação^[79].

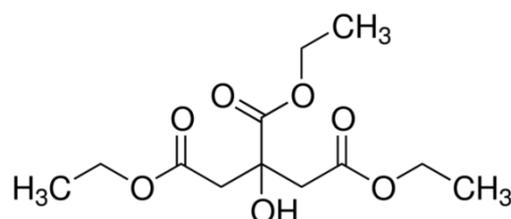


Figura 6. Estrutura química do TEC^[81].

Plastificantes dessa classe são comercializados há mais de 35 anos, e por serem considerados atóxicos, têm sido utilizados em diferentes polímeros, principalmente os biodegradáveis, em substituição aos ésteres de ftalatos^[36, 76]. Os citratos foram aprovados para uso em diversas aplicações, tais como revestimentos de comprimidos farmacêuticos, aplicações médicas, embalagens que entram em contato com alimentos (plástico filme), brinquedos e formulações cosméticas para cuidados pessoais (desodorantes e perfumes). São bastante indicados para aplicação na área médica por serem considerados produtos naturais e atóxicos, uma vez que de sua decomposição restam basicamente ácido acético e ácido

cítrico^[36, 79, 82, 83]. Entretanto, o custo de produção dos citratos é substancialmente mais elevado, o que acaba restringindo a sua aplicação^[79, 84].

Na literatura, o TEC tem sido estudado como substituto de plastificantes convencionais, principalmente quando a matriz polimérica é biodegradável. Ghiya e colaboradores^[85] misturaram o CA com dois ésteres de ácido cítrico diferentes: TEC e acetiltriethylcitrate (ATEC). Os autores observaram que a adição desses dois agentes plastificantes reduziu o módulo de elasticidade e aumentou o alongamento do CA. As taxas de biodegradação foram significativamente elevadas com o aumento do teor de plastificante.

Choi e Park^[16] investigaram os efeitos da adição de plastificantes biodegradáveis nas propriedades mecânicas e térmicas do PHBV. Para isso, utilizaram 20% em massa dos seguintes aditivos plastificantes: óleo de soja (SO), óleo de soja epoxidado (ESO), dibutilftalato (DBP) e triethylcitrate (TEC). A mistura PHBV/plastificante foi obtida em solução e posterior evaporação de solvente. Os plastificantes DBP e TEC foram mais eficientes do que os óleos de soja em termos de redução da T_g , bem como com relação ao aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto de filmes, caracterizando um aumento na flexibilidade do material quando comparado ao PHBV puro.

Nesse mesmo estudo, os parâmetros de solubilidade do PHBV e dos plastificantes foram calculados a partir dos parâmetros de Hansen, que são divididos em três componentes: dispersão, interações polares e ligações de hidrogênio. Os parâmetros de solubilidade (δ) e seus componentes polares (δ_p) e de ligações de hidrogênio (δ_h) do DBP e do TEC são mais próximos dos valores do PHBV do que os valores do SO e do ESO, enquanto que os valores do componente de dispersão do parâmetro de solubilidade (δ_d) do SO e do ESO são similares aos valores do PHBV. Esses resultados indicam que os parâmetros de solubilidade relacionados à polaridade e/ou ligações de hidrogênio têm grande influência na eficiência da plastificação. Desta forma, a diferença na eficácia dos plastificantes utilizados foi atribuída à variação do efeito combinado da estrutura química, peso molecular e grau de compatibilidade ou de solubilidade do agente plastificante com o polímero^[16].

Portanto, visando obter resultados significativos na melhoria das propriedades do PHBV e de seus nanocompósitos, optou-se pela utilização do TEC, uma vez que este plastificante tem apresentado boa compatibilidade com essa matriz polimérica, promovendo maior flexibilidade ao material, sem comprometer a biodegradabilidade do PHBV.

4 MÉTODOS E TÉCNICAS

4.1 MATERIAIS

Na preparação dos nanocompósitos, foram utilizados os seguintes materiais:

- Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), fornecido por Ningbo Tianan Biologic Material Co. Ltd. (ENMAT Y 1000), na forma de pó, sem adição de nucleantes e agentes estabilizantes, com densidade de $1,25 \text{ g cm}^{-3}$;
- Plastificante trietilcitrato (TEC), de pureza $\geq 99\%$, com massa molar $276,28 \text{ g mol}^{-1}$, da Sigma-Aldrich;
- Argila bentonita comercializada sob o código Argel T, composta predominantemente por montmorilonita sódica não modificada (MMT), densidade de $2,6 \text{ g cm}^{-3}$, fornecida por Bentonit União Nordeste Ind. e Com. Ltda.;
- Argila montmorilonita comercializada sob o código Cloisite® 30B (OMMT), modificada com sal de amônio quaternário (30% em massa), densidade de $1,98 \text{ g cm}^{-3}$, fornecida por BYK Additives & Instruments;
- Argila haloisita (HNT) não modificada, com densidade de $2,53 \text{ g cm}^{-3}$, fornecida por Sigma-Aldrich.

4.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Todos os materiais utilizados foram secos em estufa a vácuo, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. A adição das nanopartículas e do plastificante TEC foi realizada de duas maneiras, promovendo a dispersão das nanopartículas antes do processamento ou adicionando as nanopartículas sem dispersão prévia (amostra identificada pela sigla ND = não previamente dispersa). Para realizar a dispersão das nanopartículas no plastificante, antes da incorporação na matriz polimérica, utilizou-se um agitador magnético Ultitec BH Basic 1 durante 4 h, à temperatura ambiente e sob agitação de $1500 \text{ rpm}^{[49]}$. As amostras foram preparadas por processamento no estado fundido no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando um misturador interno acoplado a um reômetro de torque (*homemade*), com volume útil de 65 cm^3 , a uma rotação de 100 rpm por 5 min e temperatura inicial de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ na

câmara de mistura, até a fusão do polímero^[29, 49]. Os sistemas produzidos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das amostras de PHBV e dos nanocompósitos com e sem a adição de plastificante.

Sistema	Polímero (% em massa)	Plastificante (% em massa)	Argila (% em massa)
PHBV	100	0	0
PHBV/10TEC	90	10	0
PHBV/20TEC	80	20	0
PHBV/MMT	97	0	3
PHBV/OMMT	97	0	3
PHBV/HNT	97	0	3
PHBV/TEC/MMT	87	10	3
PHBV/TEC/MMT-ND*	87	10	3
PHBV/TEC/OMMT	87	10	3
PHBV/TEC/HNT	87	10	3

* ND = não previamente dispersa

As temperaturas de processamento para o PHBV puro e para o PHBV com plastificante e/ou nanopartículas foram de 175 °C e 170 °C, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram trituradas em um moinho de facas Marconi MA580, e os corpos de prova foram confeccionados em uma mini-injetora Haake Mini Jet II disponível no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a uma temperatura de 200 °C e com a temperatura do molde igual a 80 °C. A pressão de injeção utilizada foi de 220 bar durante 8 s, e a pressão de recalque foi de 180 bar durante 4 s. O tempo utilizado para a fusão do PHBV puro foi de aproximadamente 270 s, e para a fusão das demais amostras, o tempo utilizado foi de aproximadamente 210 s^[29, 49]. Na definição das condições utilizadas foram consideradas as características e particularidades de cada equipamento, visando minimizar a degradação do polímero durante o processamento.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Ressonância magnética nuclear

A determinação do teor de hidroxivalerato (HV) na amostra de PHBV (pó, não processado) foi realizada utilizando-se a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). A análise de RMN ^1H foi realizada no Instituto de Química da UFRGS em um espectrômetro Varian Inova 300 MHz. A amostra de PHBV foi solubilizada em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Foi utilizado um pulso em ângulo de 45° , tempo de relaxação de 1 s, tempo de aquisição de 2 s, com 32 scans. O teor de HV foi determinado através da Equação 1^[86]:

$$HV(\%) = \frac{A_{CH_3}(HV)}{A_{CH_3}(HV) + A_{CH_3}(HB)} \times 100 \quad (1)$$

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

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A avaliação de possíveis mudanças na estrutura química do PHBV, decorrentes do seu processamento, foi realizada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, em um equipamento Nicolet S10 da Thermo Scientific, com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para este ensaio, foram utilizadas amostras de PHBV não processado (em pó) e um corpo de prova obtido por compressão em prensa mecânica, realizada imediatamente após o processamento do PHBV no misturador interno.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos nanocompósitos foi analisada pela superfície de fratura das amostras de resistência ao impacto (seção transversal) através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo a obter informações sobre a dispersão da argila e detectar a possível presença de microdefeitos. Com o objetivo de verificar a existência de separação de fases entre polímero e plastificante, foi realizada também a análise da superfície de fratura das amostras de impacto após a extração do plastificante utilizando como solvente a acetona. Utilizou-se um agitador magnético Ultitec BH Basic 1 durante 4 h, à temperatura ambiente e sob agitação de 1500 rpm, e posteriormente as amostras foram colocadas em estufa a vácuo, a 80 °C por 6 h, para evaporação do solvente.

As observações foram feitas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMat) da UCS, em um microscópio Shimadzu SSX-550 Superscan, operando a uma tensão de 10 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro em um metalizador (*Sputter Coater*), de modo a aumentar a condutividade elétrica. Além disso, foi realizada análise qualitativa de carbono, alumínio e silício através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) no mesmo equipamento, sob as mesmas condições operacionais.

4.4.2 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMat) da UCS, em um difratômetro Shimadzu XRD – 6000, utilizando as amostras moldadas por injeção. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, com radiação Cu K_α = 1,5418 Å. O ângulo de varredura foi de 1° a 45°, com passo de 0,05°. O espaçamento basal das nanopartículas foi estimado a partir do pico de difração (001) utilizando a lei de Bragg, descrita na Equação 2.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Sendo n a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente (Å), d o espaço basal (Å), e θ o ângulo de incidência (°)^[87].

4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As características de cristalização foram determinadas por DSC no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, utilizando um equipamento Shimadzu DSC-60, calibrado com índio. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}). As amostras foram aquecidas de 40 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e resfriadas nessa mesma taxa. A história térmica das amostras foi apagada por um ciclo de aquecimento preliminar porque, segundo Callister^[88], o comportamento do processo de fusão depende do histórico das amostras, especificamente da temperatura em que a amostra foi cristalizada, uma vez que a espessura das lamelas com cadeias dobradas depende da temperatura de cristalização. As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento, conforme norma ASTM D 3418-08. O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado a partir da Equação 3:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{f_p \cdot \Delta H_m^o} \times 100 \quad (3)$$

Sendo ΔH_m (J g^{-1}) a entalpia de fusão da matriz polimérica, f_p a fração em massa do polímero (PHBV) na amostra, e ΔH_m^o a entalpia de fusão do polímero puro 100% cristalino (para o PHBV, $\Delta H_m^o = 146 \text{ J g}^{-1}$)^[89].

4.4.4 Resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, conforme a norma ASTM D 256-06, utilizando um equipamento Resil 25 com martelo de 1 J , velocidade de impacto de $3,46 \text{ m s}^{-1}$ e temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Os corpos de prova foram entalhados e ensaiados após 48 h de condicionamento a $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50\% \pm 5\%$. Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

4.4.5 Análise térmica dinâmico-mecânica

As propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos de PHBV foram avaliadas através da análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), que foi realizada no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS em um equipamento TA Instruments Q800, com uma amplitude de deformação de 0,1% e uma frequência de 1 Hz. Foram analisadas as amostras moldadas por injeção na geometria *single cantilever*, na faixa de temperatura de -30 °C a 130 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Os resultados foram avaliados quanto ao módulo de armazenamento (E') e ao módulo de perda (E''), bem como em relação à temperatura de transição vítrea (T_g) determinada a partir do pico da curva da tangente de perda ($\tan \delta = E''/E'$).

4.4.6 Exsudação

O ensaio de exsudação determina a perda de plastificante pela amostra em um determinado tempo. Para cada sistema a ser analisado, três corpos de prova foram obtidos por compressão no Laboratório de Polímeros da UCS imediatamente após o processamento. Os corpos de prova foram envolvidos em papel filtro e mantidos em uma sala climatizada à temperatura de 23 °C ± 2 °C e umidade relativa de 50% ± 10%, onde foram pesados em dias alternados, até massa constante. O papel filtro foi substituído a cada medida realizada^[90].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Ressonância magnética nuclear

O espectro de RNM ^1H utilizado para determinação do teor de HV na amostra de PHBV está apresentado na Figura 7.

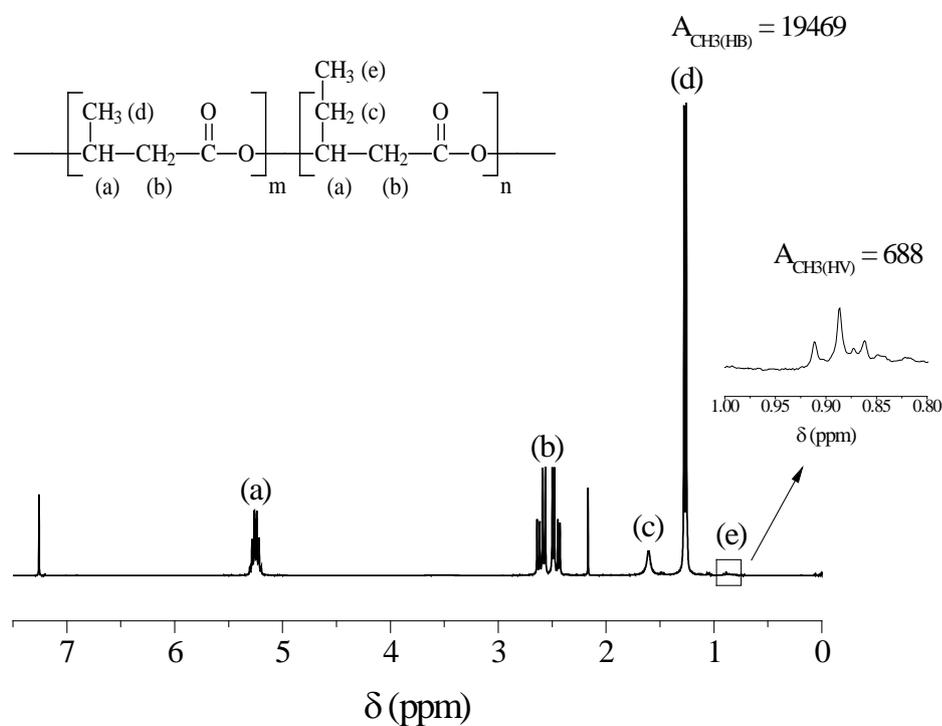


Figura 7. Espectro de RMN ^1H do PHBV (300 MHz, CDCl_3).

A determinação da composição da amostra foi obtida por meio da relação das áreas dos picos de ressonância do CH_3 nos grupos laterais das unidades de repetição HB e HV, em $\delta = 1,26$ ppm (dublete) e $\delta = 0,88$ ppm (triplete), respectivamente^[86]. A fração molar de HV determinada no PHBV foi de 3,4 (mol%). Este resultado está de acordo com o teor encontrado na literatura para o PHBV de mesma origem^[18, 21, 33, 34, 91].

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR do PHBV, antes e após o seu processamento, estão apresentados na Figura 8. Os picos característicos do PHBV foram exibidos nas duas amostras.

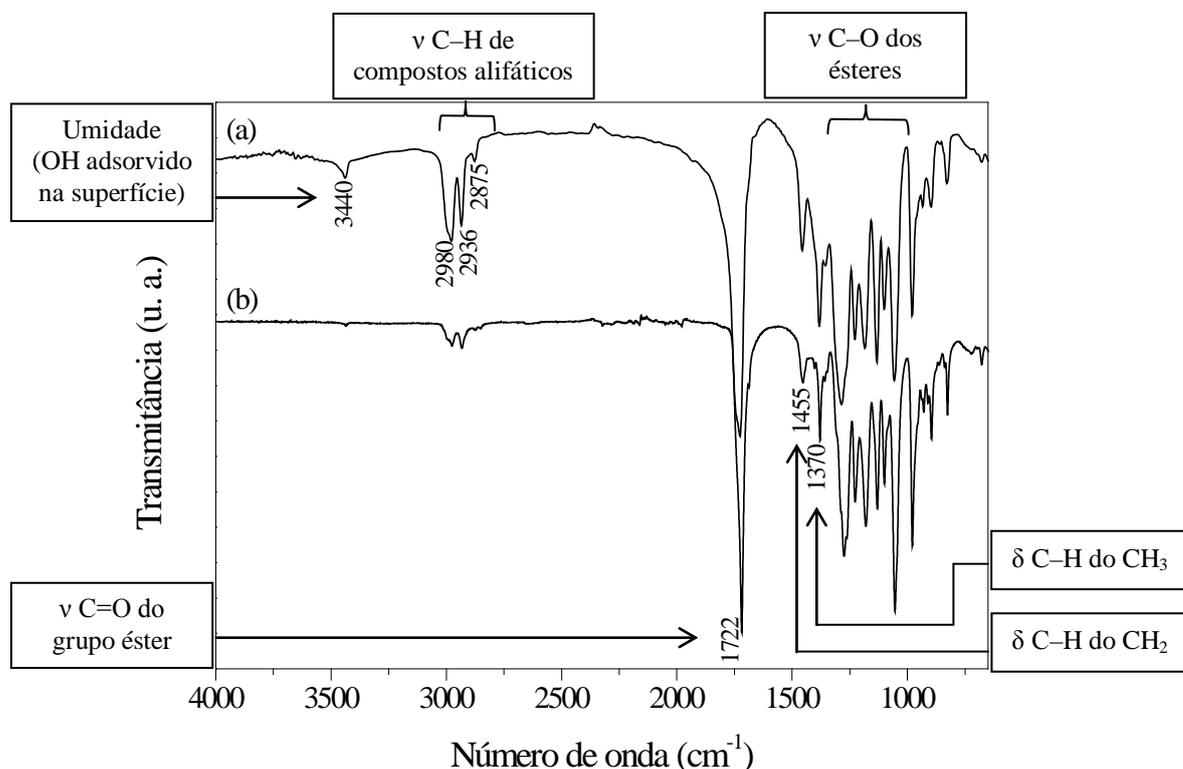


Figura 8. Espectros de FTIR das amostras de PHBV (a) antes e (b) após o processamento.

Nos espectros, foi possível visualizar a presença dos picos característicos do PHBV em ambas as amostras analisadas, todos similares aos encontrados na literatura para esse polímero^[18, 92-95]. A banda em 1722 cm⁻¹ corresponde às vibrações de deformação axial (ν) da ligação C=O do grupo éster, presente na cadeia molecular do PHBV^[18, 92-94]. A banda em torno de 1370 cm⁻¹ corresponde à deformação angular (δ) da ligação C-H do CH₃ e a banda em 1455 cm⁻¹ está relacionada à deformação angular da ligação C-H do CH₂^[92, 93]. Picos característicos da deformação axial da ligação C-O dos ésteres aparecem entre 1300 e 1000 cm⁻¹^[92], sendo que os picos entre 1290 e 1060 cm⁻¹ podem ser atribuídos às deformações da ligação C-O da fração cristalina do polímero^[95]. As bandas de absorção observadas na região entre 3000 e 2700 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação C-H

de compostos alifáticos, sendo que a região entre 2960 e 2850 cm^{-1} é associada aos grupos CH_3 e CH_2 ^[92, 93].

O aparecimento de novos picos, que indicariam uma possível degradação do polímero, não foi evidenciado. O pico em torno de 3440 cm^{-1} pode ser atribuído à umidade na superfície da amostra, uma vez que picos nesta região caracterizam a presença de OH livre, adsorvido na superfície^[92, 96].

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

5.2.1 Morfologia

Para avaliar a compatibilidade do sistema polímero/plastificante, e comparar ao sistema polímero/plastificante/nanopartícula, foi realizado um procedimento de extração do plastificante com acetona utilizando amostras fraturadas no ensaio de resistência ao impacto. As micrografias de MEV das amostras antes e após a extração podem ser visualizadas na Figura 9.

As Figura 9a e 9b apresentam as micrografias das amostras PHBV puro e PHBV/10TEC antes do procedimento de extração. A superfície rugosa é característica de materiais semicristalinos^[97]. A maior rugosidade apresentada pela Figura 9b está relacionada à presença do plastificante e ao tipo de fratura realizada na preparação da amostra, e será discutida no item 5.2.3.

A fratura da amostra PHBV/10TEC antes da extração apresentou uma única fase. Uma vez que a compatibilidade é a capacidade de um agente plastificante formar um sistema homogêneo com o polímero^[98], as imagens sugeriram que o TEC e o PHBV são compatíveis.

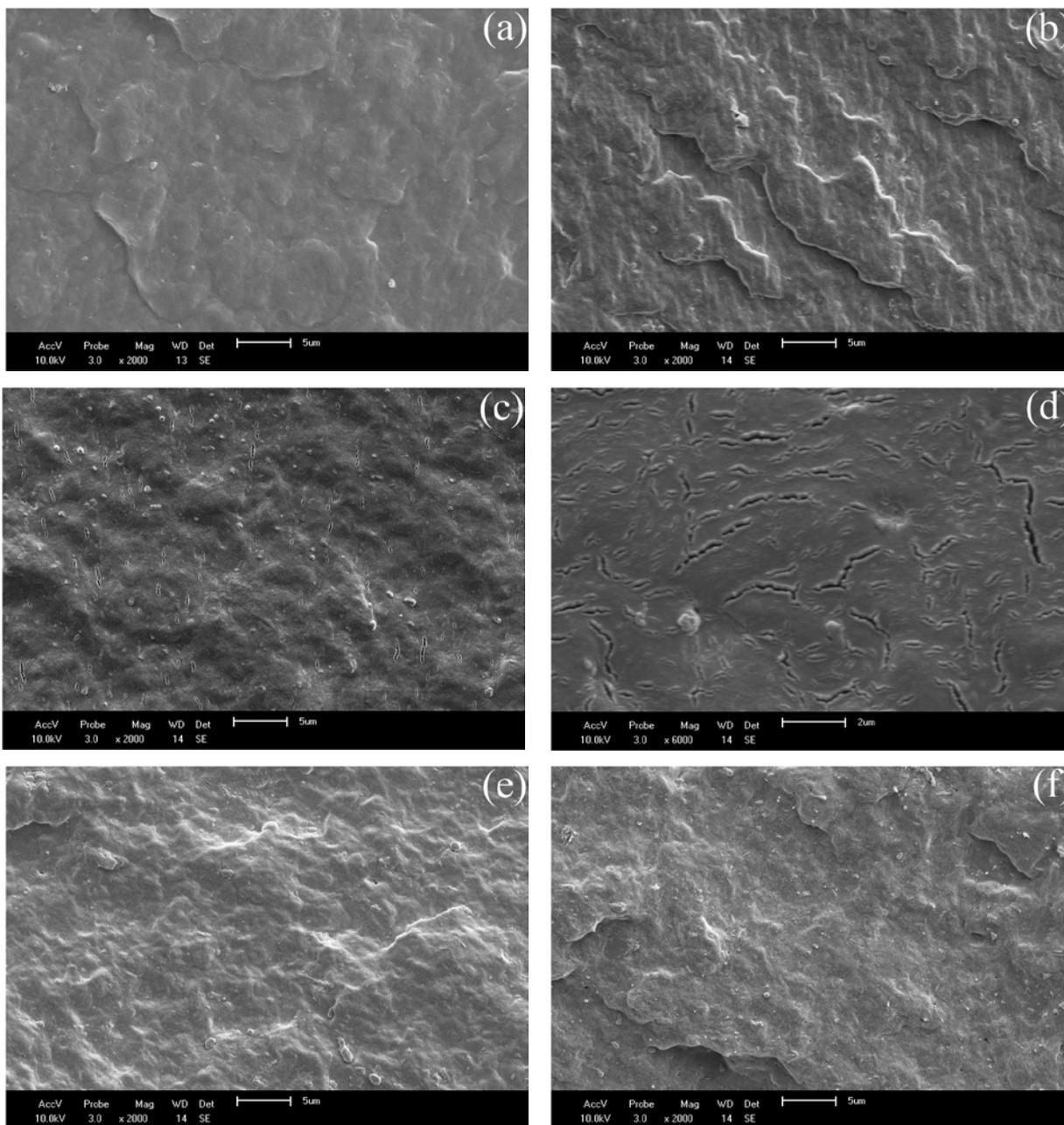


Figura 9. Micrografias de MEV das amostras: (a) PHBV e (b) PHBV/10TEC, antes da extração com acetona; (c) PHBV/10TEC, (d) detalhe de PHBV/10TEC, (e) PHBV/TEC/MMT, e (f) PHBV/TEC/HNT, após a extração com acetona.

A plastificação requer que o agente plastificante interaja com as cadeias de polímero, distribuindo-se uniformemente em seu interior, e por consequência, aumentando o volume livre. Para que isso ocorra, um importante requisito de desempenho de qualquer plastificante é que ele deve ser compatível com o polímero^[16, 99]. Plastificantes com excelente

compatibilidade com o polímero são muito menos propensos a migrar para a superfície por extração com solventes ou óleos^[98]. Em geral, a eficácia e a compatibilidade do plastificante requerem uma similaridade de parâmetros de solubilidade e características de polaridade e de ligação de hidrogênio entre o polímero e o plastificante^[16, 99, 100].

Choi e colaboradores^[16] calcularam os parâmetros de solubilidade (δ) do TEC e do PHBV, assim como os valores dos componentes polares (δ_p) e de ligações de hidrogênio (δ_h). Os resultados encontrados para o polímero e o plastificante foram próximos ($\delta = 20,6 \text{ MPa}^{1/2}$ e $23,8 \text{ MPa}^{1/2}$ para o PHBV e para o TEC, respectivamente), e desta forma concluíram que há uma boa compatibilidade entre eles.

Os vazios que apareceram nas micrografias das amostras após a extração correspondem ao TEC que foi retirado da matriz pela acetona (Figura 9c a 9f). Com relação à distribuição do plastificante na matriz, observou-se que todas as amostras apresentaram uma superfície homogênea, porém, a morfologia dos nanocompósitos (Figura 9e e 9f) apresentou domínios menores. Choi e colaboradores^[16], analisando micrografias de MEV, associaram morfologias mais uniformes e domínios menores a uma maior compatibilidade do plastificante com a matriz polimérica. Desta forma, os resultados sugeriram, além da compatibilidade polímero/plastificante, que a presença das nanopartículas contribuiu para uma distribuição mais homogênea do TEC e para sua permanência na matriz polimérica.

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por meio de micrografias de MEV/EDS e de difratogramas de XRD. As micrografias de MEV dos nanocompósitos analisados são apresentadas na Figura 10.

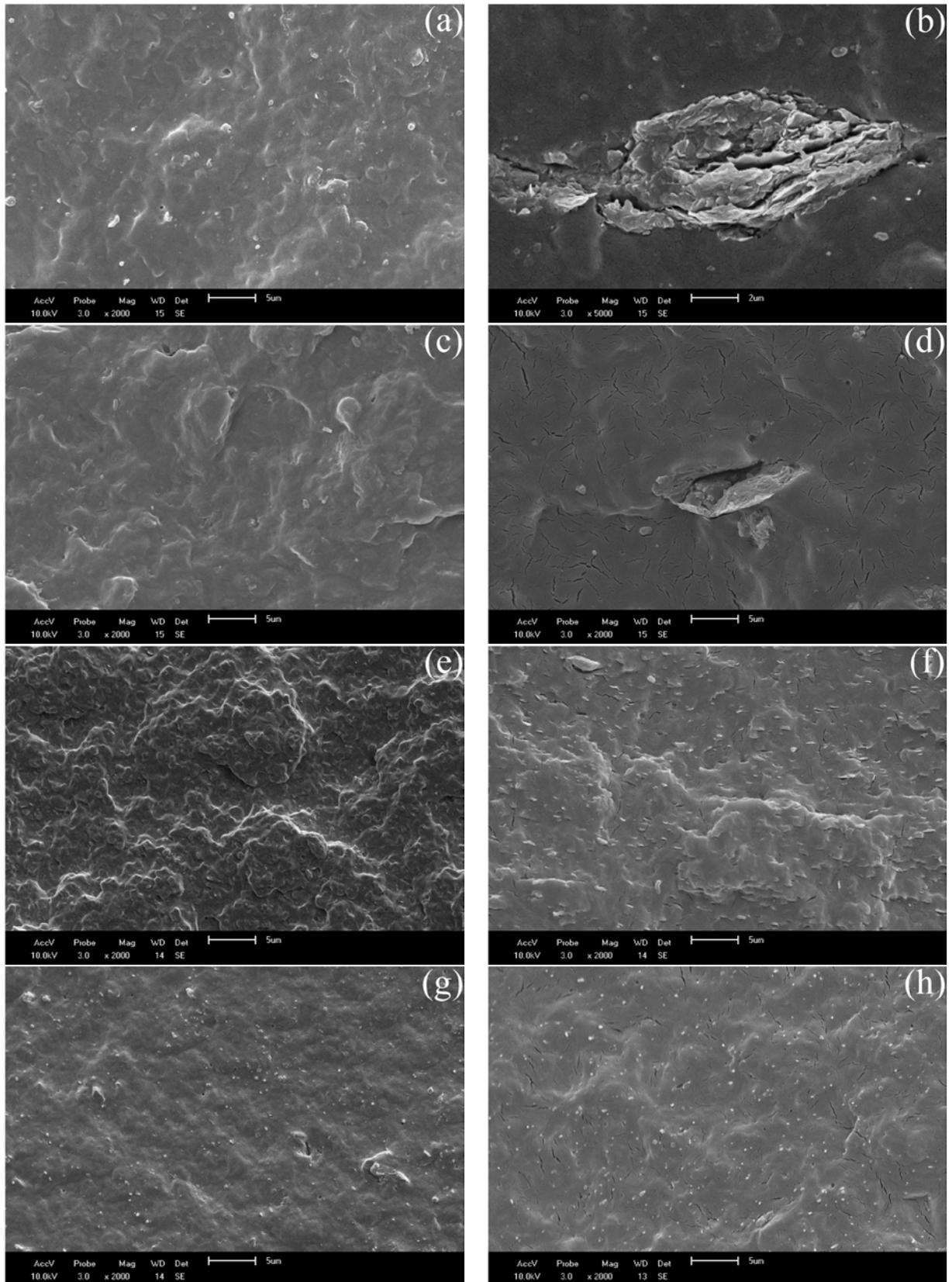


Figura 10. Micrografias de MEV da superfície de fratura de impacto das amostras (a) PHBV/MMT, (b) detalhe de PHBV/MMT, (c) PHBV/TEC/MMT, (d) PHBV/TEC/MMT-ND, (e) PHBV/OMMT, (f) PHBV/TEC/OMMT, (g) PHBV/HNT, e (h) PHBV/TEC/HNT.

Comparando-se todos os nanocompósitos, a amostra PHBV/MMT (Figura 10a) apresentou estruturas aglomeradas com maiores dimensões (detalhe Figura 10b). Neste caso, como a interação é fraca entre as partículas da argila, hidrofílica em sua forma natural, com a matriz polimérica hidrofóbica, a tendência é das partículas permanecerem aglomeradas. Quando a compatibilidade química entre as fases é baixa, as tensões de cisalhamento impostas durante o processamento no estado fundido não são suficientes para promover uma boa dispersão. Neste caso, ocorre apenas uma diminuição no tamanho dos aglomerados^[101]. Comportamento semelhante foi observado para a amostra PHBV/TEC/MMT-ND (Figura 10d), onde a argila e o plastificante foram adicionados diretamente ao polímero durante o processamento, sem ter sido realizada uma prévia dispersão. O mapeamento realizado por EDS (Figura 11) confirmou a presença de silício (Si) e alumínio (Al), elementos característicos da composição da MMT, nos aglomerados visualizados nestas amostras.

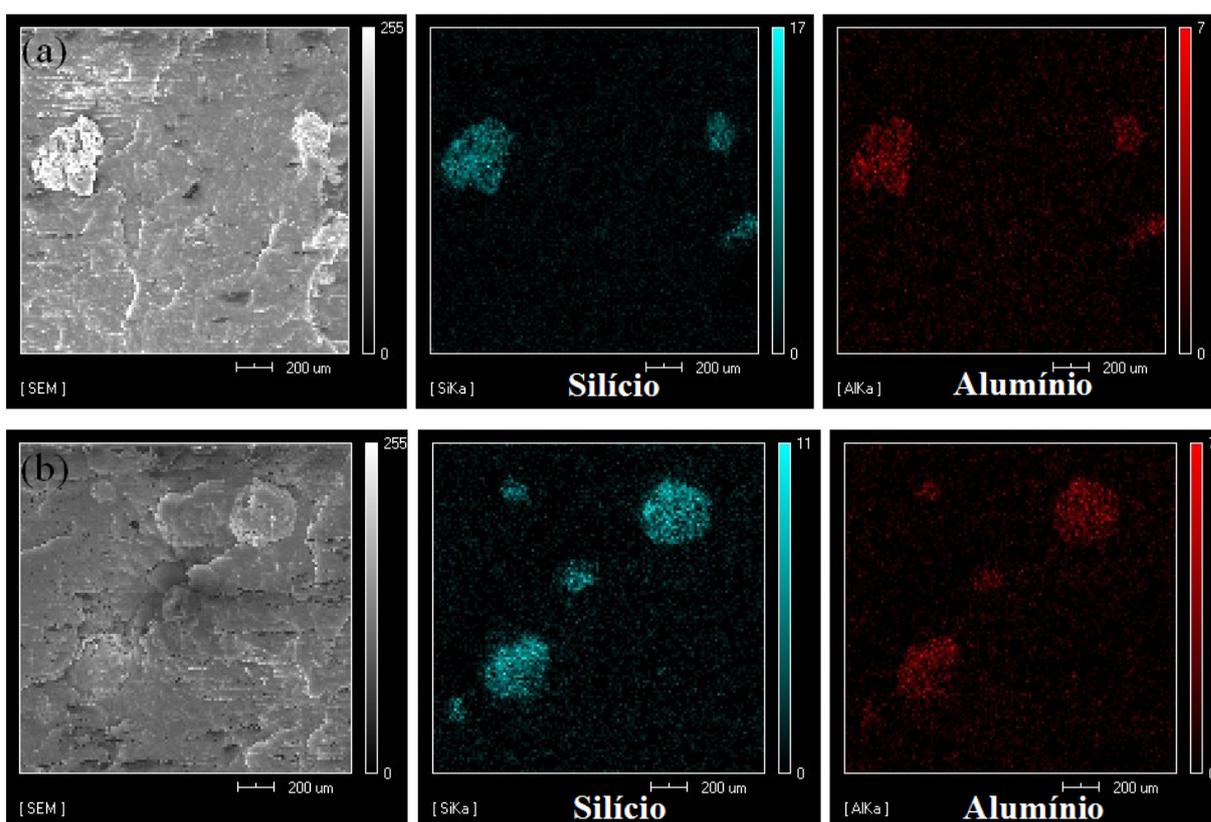


Figura 11. Distribuição da MMT nas amostras (a) PHBV/MMT e (b) PHBV/TEC/MMT-ND, observadas no mapeamento por EDS.

Por outro lado, no nanocompósito PHBV/TEC/MMT (Figura 10c) não foi detectada a presença de grandes aglomerados. Esse resultado sugeriu que a mistura prévia da MMT no TEC favoreceu a dispersão das lamelas de argila no plastificante, bem como promoveu uma maior compatibilidade entre as fases durante o processamento.

Para os nanocompósitos contendo OMMT, observou-se uma distribuição homogênea da argila em ambas as composições (Figura 10e e 10f). Esse resultado pode estar relacionado ao fato de se tratar de uma argila modificada organicamente, o que facilita a sua dispersão em função da maior compatibilidade com a matriz polimérica.

Os nanocompósitos de PHBV com HNT apresentaram uma distribuição homogênea das nanopartículas na matriz polimérica. No nanocompósito PHBV/HNT sem TEC, foi possível identificar alguns pontos de aglomeração (Figura 10g). No entanto, o tamanho dos aglomerados foi inferior se comparado às demais amostras. A adição de plastificante reduziu substancialmente a presença desses aglomerados, conforme pode ser visualizado na Figura 10h.

De modo a complementar a avaliação de dispersão por MEV, foram realizadas análises de difração de raios X das nanopartículas e dos nanocompósitos contendo plastificante na faixa de baixos ângulos de $2\theta = 1^\circ$ a 13° (Figura 12). Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos preparados com montmorilonita (natural e modificada – Figura 12a e 12b, respectivamente) indicaram um aumento no espaçamento basal das argilas MMT e OMMT, evidenciado pela mudança nos picos de difração para ângulos mais baixos^[7, 10]. O espaçamento basal da OMMT, $d(001) = 1,88$ nm, aumentou para 4,05 nm para a amostra PHBV/TEC/OMMT, e o espaçamento basal da MMT, $d(001) = 1,16$ nm, aumentou para 1,73 nm e 1,84 nm para as amostras PHBV/TEC/MMT-ND e PHBV/TEC/MMT, respectivamente. Entretanto, é possível visualizar um pico na amostra PHBV/TEC/OMMT em $2\theta = 4,45^\circ$. Este pico é próximo ao pico correspondente à OMMT ($2\theta = 4,7^\circ$) e, portanto, pode ser atribuído a uma parcela de estruturas aglomeradas também presentes no nanocompósito. Carli e colaboradores^[26] encontraram resultados semelhantes quando adicionaram 5% em massa de OMMT ao PHBV. Portanto, o aumento na distância interlamelar da argila, aliado ao deslocamento nos picos de difração para ângulos mais baixos, está associado à intercalação da OMMT pelas cadeias de PHBV, e a presença de um pico próximo ao da OMMT é atribuída à presença de uma parcela de estruturas aglomeradas.

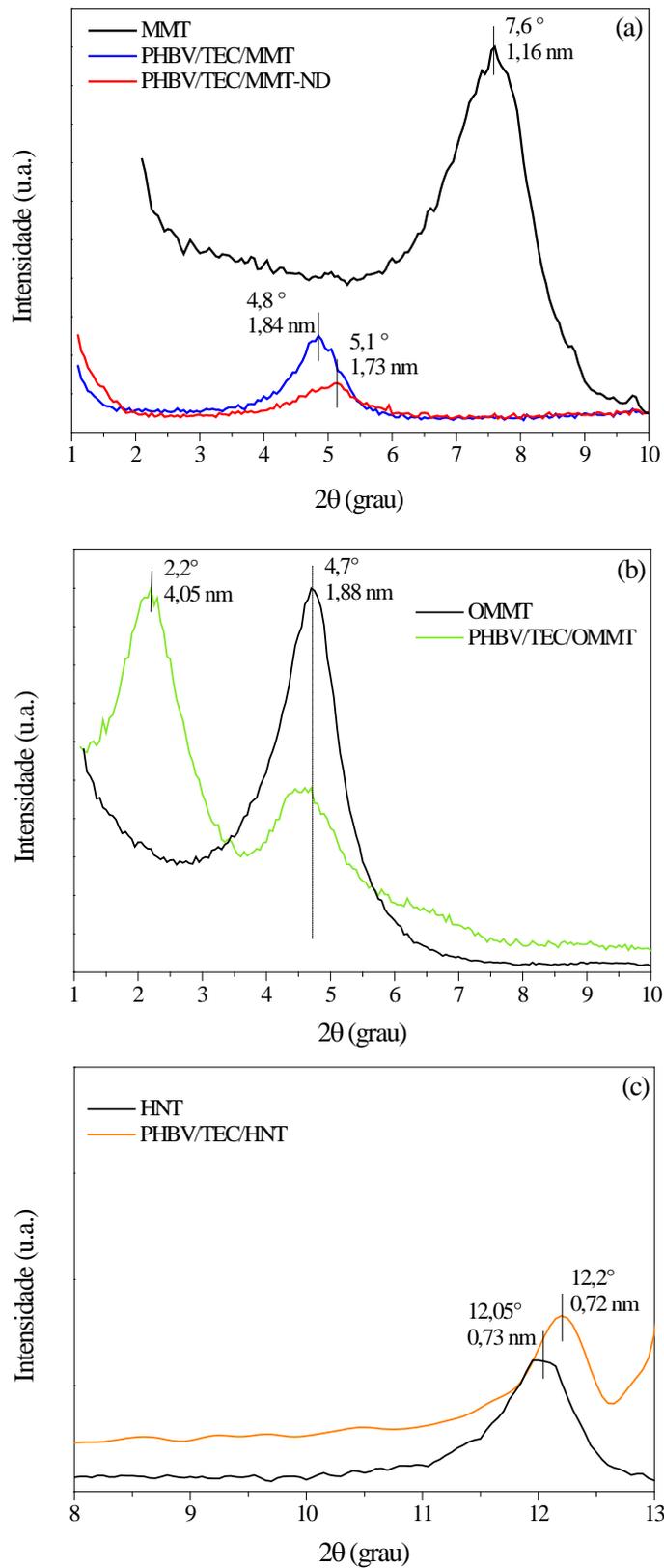


Figura 12. Difratomogramas de raios X das argilas e nanocompósitos de PHBV: (a) MMT, PHBV/TEC/MMT e PHBV/TEC/MMT-ND, (b) OMMT e PHBV/TEC/OMMT, e (c) HNT e PHBV/TEC/HNT.

Em relação ao nanocompósito com HNT, não foi observada alteração significativa na posição do pico (001) de difração da argila. Devido à sua forma tubular, a avaliação da dispersão da HNT numa matriz polimérica é distinta da realizada para a MMT. O espaçamento basal a que se refere o pico correspondente ao plano (001) da haloisita corresponde a duas camadas consecutivas do nanotubo, conforme mostrado na Figura 12c. Portanto, o seu desaparecimento indicaria uma mudança no seu formato tubular, e um deslocamento deste pico indicaria uma alteração na distância entre as paredes do tubo^[102].

Considerando o espaçamento basal de 0,72 nm e as fortes interações entre as camadas, a intercalação das cadeias de polímero neste espaço é dificultada. Portanto, o resultado obtido confirmou que a estrutura tubular em nanoescalada HNT foi mantida com a formação do nanocompósito.

5.2.2 Estrutura cristalina

A análise de XRD também foi utilizada para avaliar o efeito das nanopartículas e do plastificante na formação da estrutura cristalina do PHBV. Os difratogramas da Figura 13 apresentaram três picos característicos do PHBV em ângulos 2θ de $13,4^\circ$, $16,9^\circ$ e $21,5^\circ$, correspondendo aos planos (020), (110) e (101) da célula unitária ortorrômbica^[45, 103].

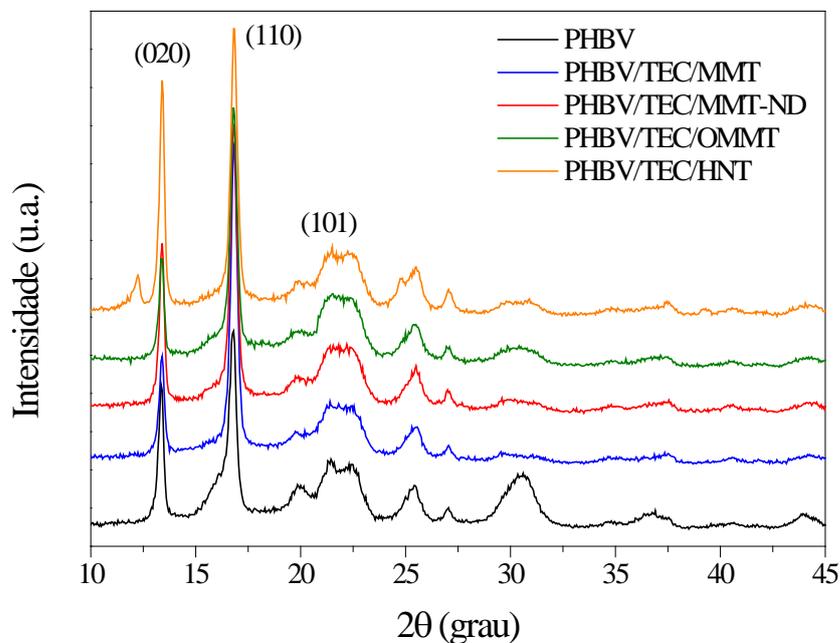


Figura 13. Difratograma de raios X do PHBV puro e dos nanocompósitos de PHBV contendo argila e plastificante.

As reflexões características do PHBV nos nanocompósitos permaneceram inalteradas, o que indica que as nanopartículas e o plastificante adicionados não ocasionaram mudanças na estrutura cristalina do PHBV. Além disso, a posição dos ângulos de reflexão foi mantida, o que indica que os parâmetros cristalográficos da estrutura ortorrômbica do PHBV também não foram alterados^[7]. Já a alteração na intensidade do pico (020), apresentada pelas amostras PHBV/TEC/MMT-ND e PHBV/TEC/HNT, sugerem uma orientação ou uma melhor organização das cadeias.

5.2.3 Propriedades térmicas

Análises de DSC foram realizadas para estudar a influência dos plastificantes nas temperaturas de cristalização não isotérmica e de fusão do PHBV. Com o objetivo de analisar a efetividade da plastificação através da análise da temperatura de transição vítrea (T_g), foi realizado o ensaio dinâmico-mecânico (DMA). O resumo destas características está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de DSC e DMA para o PHBV puro e seus nanocompósitos.

Sistema	DSC						DMA
	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)	T_{onset} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)	T_g (°C)
PHBV	85	2,65	162	169/176	78,2	54	23,9
PHBV/10TEC	79	2,65	153	172	90,3	64	6,7
PHBV/20TEC	77	2,73	148	168	75,0	69	-
PHBV/MMT	88	2,57	155	174	78,0	55	-
PHBV/OMMT	92	2,72	159	173	67,1	47	-
PHBV/HNT	87	2,65	161	174	88,7	63	-
PHBV/TEC/MMT	82	2,58	156	171	72,9	57	9,0
PHBV/TEC/MMT-ND*	82	2,68	162	172	85,2	67	10,6
PHBV/TEC/OMMT	83	2,55	162	172	84,6	67	10,8
PHBV/TEC/HNT	105	2,08	159	171	83,9	66	8,9

* ND = não previamente dispersa

Os dados da Tabela 2 e as curvas de resfriamento (Figura 14) indicaram que os sistemas estudados apresentaram comportamentos distintos. De acordo com a literatura, a presença de cargas nanométricas na matriz polimérica, quando apresenta efeito nucleante, aumenta a temperatura de cristalização, bem como a taxa de cristalização, formando cristais

com tamanho reduzido^[104, 105]. Em outras palavras, a etapa de nucleação e a taxa de cristalização podem ser significativamente melhoradas pela adição de argilas^[41].

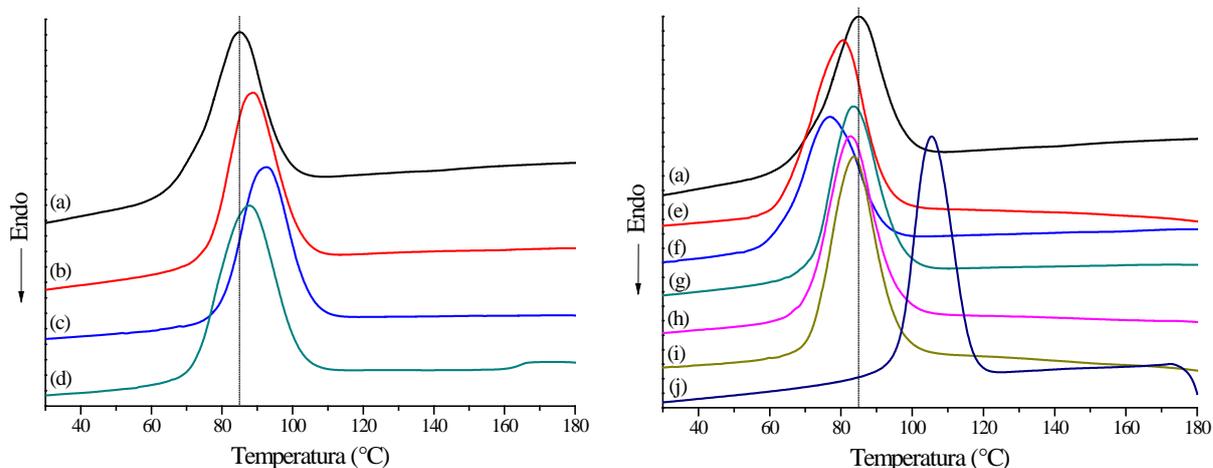


Figura 14. Curvas de resfriamento dos compostos de PHBV: (a) PHBV puro, (b) PHBV/MMT, (c) PHBV/OMMT, (d) PHBV/HNT, (e) PHBV/10TEC, (f) PHBV/20TEC, (g) PHBV/TEC/MMT, (h) PHBV/TEC/MMT-ND, (i) PHBV/TEC/OMMT, (j) PHBV/TEC/HNT.

Para os nanocompósitos não plastificados e para o sistema PHBV/TEC/HNT, a temperatura de cristalização (T_c) apresentou um acréscimo. Este comportamento de cristalização pode ser atribuído ao efeito de nucleação pela presença das argilas, e que está ligado ao grau de dispersão destas na matriz polimérica. Esse efeito também pode ser verificado pela diminuição do $t_{1/2}$, que corresponde ao tempo necessário para alcançar 50% da cristalização do material. Essa diminuição em $t_{1/2}$ para essas amostras indica uma maior taxa de cristalização^[106].

O maior aumento na T_c e menor valor de $t_{1/2}$ foram obtidos para a amostra com TEC e HNT, o que também pode estar associado ao efeito nucleante dessa argila. O comportamento de cristalização da HNT incorporada especificamente ao PHBV não é muito detalhado na literatura, entretanto, esse comportamento têm sido investigado em nanocompósitos de PP. Ning e colaboradores^[104] evidenciaram que partículas de HNT bem dispersas numa matriz de PP podem servir como agentes de nucleação, resultando num aumento da taxa de cristalização. Além disso, os resultados sugeriram que a nucleação e o crescimento de esferulitos são dois processos independentes nos sistemas estudados. Du e colaboradores^[62] também investigaram comportamentos de cristalização de nanocompósitos PP/HNT e, de

forma semelhante, os resultados sugeriram que a HNT atua como agente de nucleação durante o processo de cristalização do PP. Estas investigações sugerem que, semelhante a outros materiais inorgânicos de tamanho nanométrico, tais como a sílica e a montmorilonita, a HNT serve como agente de nucleação e facilita a cristalização de nanocompósitos^[62].

Para os demais sistemas plastificados, as curvas de resfriamento indicaram uma diminuição na T_c , sendo que essa redução foi mais expressiva nas amostras sem a presença de nanopartículas. Wang e colaboradores^[77], que estudaram as modificações na processabilidade do PHB com o uso de diferentes plastificantes, atribuíram a diminuição nas temperaturas de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) à baixa massa molar do ATBC ($402,88 \text{ g mol}^{-1}$), que permite ao mesmo inserir-se entre as cadeias poliméricas, aumentando a distância entre elas, reduzindo a viscosidade e produzindo um efeito de intensa plastificação. Sendo assim, essa redução da T_c , em comparação ao PHBV puro, pode estar associada a um processo de cristalização dificultado pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, ocasionado pela presença do plastificante TEC (massa molar: $276,28 \text{ g mol}^{-1}$).

O comportamento durante o aquecimento dos compostos de PHBV estudados pode ser visualizado na Figura 15.

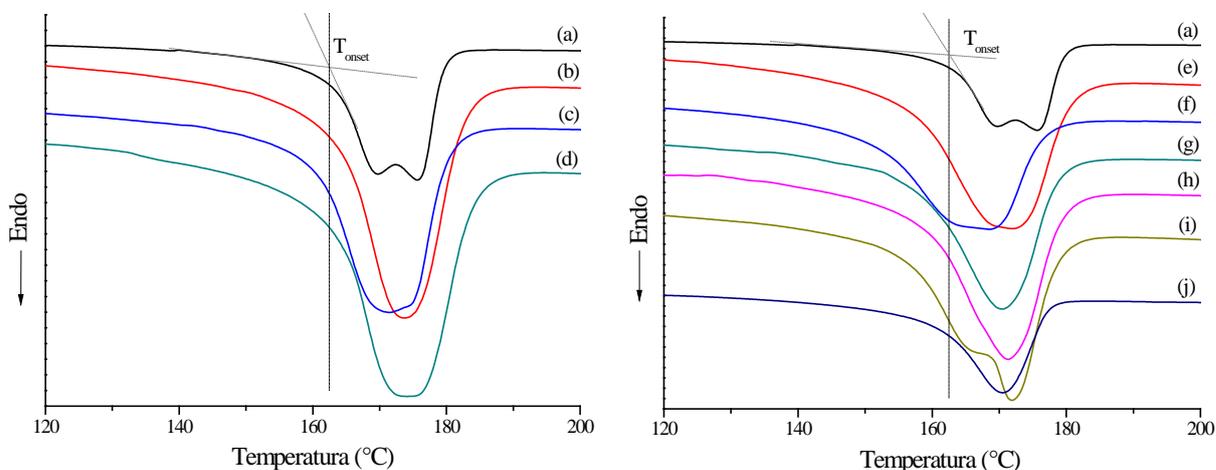


Figura 15. Curvas de aquecimento (2º ciclo) dos compostos de PHBV: (a) PHBV puro, (b) PHBV/MMT, (c) PHBV/OMMT, (d) PHBV/HNT, (e) PHBV/10TEC, (f) PHBV/20TEC, (g) PHBV/TEC/MMT, (h) PHBV/TEC/MMT-ND, (i) PHBV/TEC/OMMT, (j) PHBV/TEC/HNT.

Nessas curvas de fusão foi possível verificar a presença de picos duplos para o PHBV puro. A literatura apresenta diversas possibilidades para o aparecimento destes picos duplos

de fusão no PHBV, dentre elas estão o fenômeno de recristalização^[41, 107] e posterior fusão, assim como a formação de duas fases cristalinas^[10] ou a estruturas com diferentes tamanhos e/ou espessuras^[59].

Neste trabalho, a análise de XRD indicou que não há formação de diferentes fases cristalinas no PHBV. Portanto, a ocorrência de picos duplos de fusão pode ser relacionada à formação de estruturas com diferentes tamanhos e/ou espessuras. Uma vez que a temperatura de fusão de um material está relacionada com a espessura da camada de cristalito e à sua perfeição, quanto maior a espessura e melhor a perfeição, mais elevada será a temperatura de fusão. Portanto, múltiplos picos atribuídos à fusão das regiões cristalinas de vários tamanhos e perfeições, formadas durante os processos de resfriamento (após o primeiro aquecimento no DSC) e de cristalização a frio (durante o segundo aquecimento no DSC), podem ser observados para estes poliésteres^[30]. Para os nanocompósitos estudados, não foi observado o processo de cristalização a frio. Portanto, o primeiro pico está relacionado com a fusão dos cristalitos menos estáveis e o segundo pico, observado a temperaturas mais elevadas, está associado à fusão dos cristais reorganizados após o aquecimento. Desta forma, os picos duplos de fusão podem estar associados à formação de uma estrutura cristalina menos perfeita^[7, 30].

Ainda com relação à fusão, obteve-se uma redução na temperatura de início do processo de fusão (T_{onset}) para todas as amostras, conforme apresentado na Tabela 2. Nas amostras contendo apenas plastificante este efeito ficou mais evidente, com uma redução de 9 °C para a amostra PHBV/10TEC, e de 14 °C para a amostra PHBV/20TEC. Esta redução com a adição do plastificante era esperada, uma vez que a ação do plastificante se deve ao fato de reduzir as forças secundárias existentes entre as cadeias do polímero, promovendo uma maior mobilidade das macromoléculas. Os cristalitos formados a temperaturas mais baixas tendem a ser menos estáveis, levando a uma diminuição da temperatura de fusão^[37, 68, 107]. Sendo assim, o uso de plastificantes pode ser uma alternativa para estender a janela de processamento dos polímeros para níveis mais aceitáveis^[107], o que é muito interessante para o PHBV, visto que este polímero é instável próximo a sua temperatura de fusão^[1, 10].

Os resultados relativos aos nanocompósitos, tanto para os plastificados quanto para os não plastificados, também mostraram uma redução na T_{onset} , porém menos significativa. Isso indica que a presença de nanopartículas também interferiu na formação dos cristalitos e, conseqüentemente, na fusão dos materiais.

No que se refere ao grau de cristalinidade, os nanocompósitos de PHBV, plastificados ou não, em geral apresentaram-se mais cristalinos que o PHBV puro, conforme apresentado na Tabela 2. Para Branciforti e colaboradores^[27], a adição do plastificante faz com que a espessura dos esferulitos formados aumente. Entretanto, esse aumento não está diretamente associado à fração cristalina do polímero, uma vez que o plastificante encontra-se alojado preferencialmente na região amorfa. Por outro lado, a presença do plastificante facilita os movimentos dos segmentos de cadeia, permitindo maior acomodação e maior organização das macromoléculas, buscando a estrutura mais estável termodinamicamente ^[36, 107]. Esse fenômeno pode, por consequência, ocasionar um aumento na fração cristalina do polímero^[108].

A presença de plastificante e nanopartículas elevou o grau de cristalinidade de todas as amostras, com exceção da amostra contendo apenas OMMT. Neste caso, é possível que a degradação térmica sofrida pelo polímero durante o processamento na presença do sal de amônio quaternário da argila modificada (OMMT)^[109] tenha influenciado o processo de cristalização.

Os valores de T_g de todas as amostras, obtidos por meio de curvas de $\tan \delta$ (Figura 17b), foram inferiores aos resultados para o PHBV puro. Como os plastificantes interagem com a fase amorfa do polímero, ocorre um aumento no seu volume livre^[107]. Desta forma, há um aumento na mobilidade das cadeias, ou seja, a ocorrência do efeito plastificante. A redução na T_g foi maior para a amostra contendo apenas plastificante. Na presença conjunta com a argila, há uma restrição na mobilidade das cadeias próximas à interface orgânico/inorgânico^[57], o que refletiu em valores de T_g mais elevadas, no entanto ainda inferiores ao do polímero puro.

Portanto, a incorporação de aditivos permitiu aumentar a janela de processamento do PHBV através da redução da T_g e T_m do material. Todas as amostras apresentaram uma menor T_m , quando comparadas ao polímero puro, e a diminuição foi ainda maior para os nanocompósitos plastificados. Assim, a ação conjunta do plastificante e das nanopartículas tem influência significativa na redução da T_m , facilitando o processamento.

5.2.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PHBV foram avaliadas pelas análises de resistência ao impacto Izod e por DMA. Também, foi possível observar a superfície de fratura após o ensaio de resistência ao impacto através de MEV.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos de resistência ao impacto para os sistemas estudados. Observou-se que todos os sistemas contendo plastificante apresentaram um aumento de resistência ao impacto quando comparados ao PHBV puro e aos nanocompósitos não plastificados. O resultado mais significativo foi obtido para o PHBV com 20% em massa de TEC (152%), entretanto, o composto contendo 10% de TEC também apresentou um aumento em relação ao PHBV puro (41%).

Tabela 3. Resistência ao impacto para o PHBV puro e seus nanocompósitos.

Sistema	Resistência ao impacto (J m^{-1})
PHBV	$18,3 \pm 1,1$
PHBV/10TEC	$25,8 \pm 3,5$
PHBV/20TEC	$46,2 \pm 6,7$
PHBV/MMT	$19,5 \pm 4,0$
PHBV/OMMT	$11,9 \pm 3,1$
PHBV/HNT	$16,1 \pm 1,3$
PHBV/TEC/MMT	$40,1 \pm 6,1$
PHBV/TEC/MMT-ND	$33,4 \pm 4,3$
PHBV/TEC/OMMT	$29,1 \pm 3,7$
PHBV/TEC/HNT	$43,0 \pm 4,5$

Comparando-se a morfologia da fratura observada na análise de MEV (Figura 9a e 9b), percebe-se uma mudança na superfície de impacto com a adição de plastificante. Enquanto a amostra de PHBV puro apresentou uma superfície lisa, a amostra PHBV/10TEC apresentou uma maior rugosidade, típica da deformação plástica de uma matriz mais dúctil^[110].

Porém, considerando os nanocompósitos plastificados com 10% em massa de TEC, um incremento também considerável nessa propriedade foi observado para o nanocompósito PHBV/TEC/HNT (135%), resultado que indica que a combinação de HNT e TEC promoveu uma melhoria ainda maior na resistência ao impacto do material. Esse aumento pode ser relacionado com a morfologia observada (Figura 10h), onde foi possível identificar, além de uma superfície mais rugosa, a formação de microvazios devido ao descolamento das

nanopartículas de HNT que estão fracamente ligadas à matriz polimérica no momento da fratura^[7].

Para os nanocompósitos contendo MMT, o ganho foi de aproximadamente 6,5%. Entretanto, a adição de TEC promoveu um incremento na resistência ao impacto do material, com a MMT previamente dispersa (119%) ou não (82%) no plastificante. De acordo com Pavlidou e Papaspyrides^[54] e Hussain e colaboradores^[56], as propriedades finais do material dependem da dispersão e distribuição das nanopartículas, e de sua adesão na matriz polimérica. Portanto, o resultado mais expressivo apresentado pela amostra PHBV/TEC/MMT, quando comparada à amostra PHBV/TEC/MMT-ND, indica que a mistura da nanopartícula no plastificante realizada previamente foi eficaz para auxiliar o processo de dispersão da argila, proporcionando um incremento mais significativo na resistência ao impacto.

A morfologia da amostra PHBV/TEC/MMT, apresentada na Figura 10c, refletiu o comportamento apresentado nos ensaios de resistência ao impacto, como pode ser observado na Tabela 3. Observou-se uma superfície mais irregular, quando comparada com as demais amostras, típica da deformação plástica da matriz^[7]. Isso caracteriza uma fratura mais dúctil e pode ser atribuída à boa compatibilidade do plastificante com o PHBV, em conjunto com uma boa dispersão das nanopartículas na matriz.

O sistema PHBV/OMMT apresentou desempenho 35% inferior ao do PHBV puro, sendo que a adição de TEC (PHBV/TEC/OMMT) contribuiu com a melhoria da resistência ao impacto em 59%. Esses resultados foram inferiores aos obtidos para os nanocompósitos contendo MMT. Bordes e colaboradores^[1] estudaram nanocompósitos de PHB e PHBV com montmorilonita não modificada (MMT) e modificada organicamente (OMMT), através de processamento no estado fundido, e observaram a degradação dos PHA na presença das nanopartículas. No caso da OMMT, a degradação do modificador orgânico em temperaturas próximas à temperatura de fusão dos PHA potencializou a degradação dos mesmos durante o processamento, alterando suas propriedades físicas e mecânicas. Portanto, embora a dispersão da OMMT nos nanocompósitos tenha sido aparentemente mais homogênea, quando comparada à da MMT, os resultados obtidos nesse estudo podem estar relacionados a essa degradação.

Diante do exposto, percebe-se que a adição do plastificante proporcionou ganhos expressivos nas propriedades da matriz polimérica. No entanto, os melhores resultados foram apresentados pelas amostras que obtiveram uma melhor dispersão das nanopartículas na

matriz, indicando que a ação conjunta das nanopartículas e do plastificante pode proporcionar ganhos mais significativos no desempenho mecânico do PHBV. Isso foi corroborado pelo aumento em termos de resistência ao impacto observado nos nanocompósitos com 10% em massa de plastificante, o qual foi similar ao obtido para o polímero com a adição de plastificante na proporção de 20% em massa, conforme pode ser observado na Figura 16.

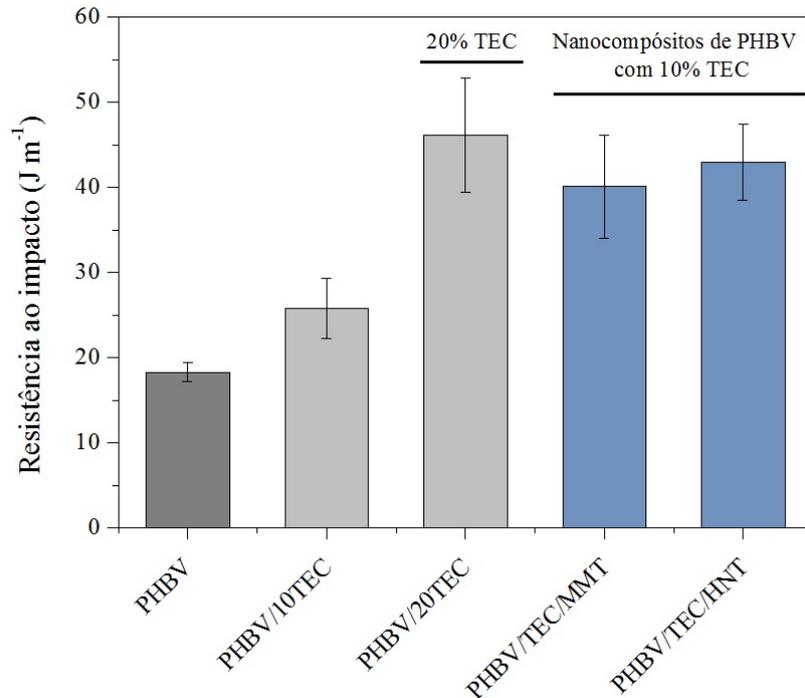


Figura 16. Resistência ao impacto para o PHBV com diferentes teores de plastificante.

A análise de DMA permite avaliar as propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos através do módulo de armazenamento ou módulo elástico (E') e do módulo de perda ou módulo viscoso (E''). O amortecimento mecânico ou tangente de perda ($\tan \delta$) é determinado pela razão entre E'' e E' , sendo utilizado para determinar a T_g de cada sistema em estudo através de máximos nas curvas de $\tan \delta$ como uma função da temperatura^[87]. Os valores de T_g encontrados estão descritos na Tabela 2. As curvas do E' , E'' e $\tan \delta$ podem ser observadas na Figura 17a e 17b.

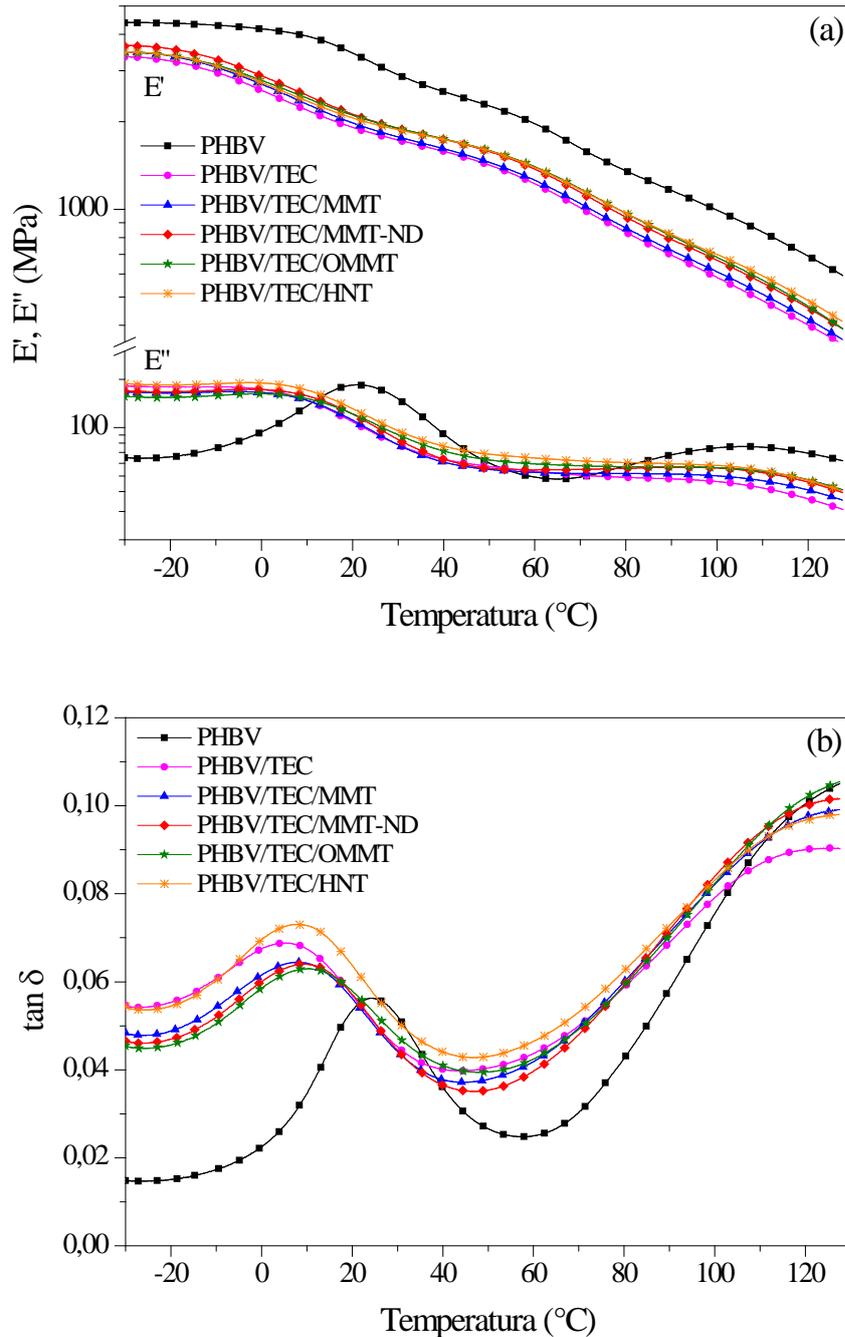


Figura 17. Curvas de DMA para o PHBV e nanocompósitos de PHBV: (a) Módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''), e (b) curvas de $\tan \delta$.

O módulo de armazenamento reflete a capacidade do material de armazenar energia mecânica e resistir à deformação. Portanto, quanto maior o seu módulo de armazenamento, mais rígido o material^[111, 112].

Analisando-se as curvas de E' (Figura 17a) foi possível observar que a presença do plastificante diminuiu os valores de E' ao longo de toda a faixa de temperatura. De acordo

com Santos e colaboradores^[113], a redução de E' na região vítrea reflete um material mais flexível. Conforme a temperatura aumenta, os polímeros passam pela zona de transição vítrea, e o módulo sofre uma redução em seu valor. Essa redução foi mais significativa para a amostra contendo apenas TEC. Esse comportamento pode ser explicado pela ação deste plastificante, atuando na fração amorfa do PHBV e favorecendo o deslizamento e mobilidade molecular^[114]. Com relação ao E'' , as amostras plastificadas apresentaram comportamentos semelhantes, porém, a amostra com HNT apresentou valores maiores ao longo de toda a faixa de temperatura, o que sugere ser este o material mais flexível entre os sistemas analisados.

Os valores de E' apresentados na Tabela 4, tanto em -25°C como em temperatura ambiente (25°C), foram superiores para os nanocompósitos plastificados, quando comparados com o valor obtido para a amostra PHBV/10TEC. De maneira geral, para nanocompósitos sem plastificante, quando há uma boa dispersão e uma interação efetiva entre o polímero e a nanopartícula, o módulo de armazenamento normalmente aumenta em relação ao polímero puro^[115].

Tabela 4. Valores do módulo de armazenamento (E') a -25°C e 25°C dos compostos de PHBV.

Sistema	E' a -25°C (MPa)	E' a 25°C (MPa)
PHBV	4385	3160
PHBV/10TEC	3316	1818
PHBV/TEC/MMT	3450	1871
PHBV/TEC/MMT-ND	3634	2003
PHBV/TEC/OMMT	3442	1995
PHBV/TEC/HNT	3456	1963

Dentre os nanocompósitos plastificados, observa-se na Figura 17a que a partir da temperatura ambiente (25°C), dois sistemas apresentaram valores mais elevados de módulo de armazenamento que os demais. O comportamento apresentado pelos nanocompósitos PHBV/TEC/HNT e PHBV/TEC/OMMT pode ser atribuído aos níveis superiores de dispersão obtidos com essas argilas, conforme discutido nos itens 5.2.1 e 5.2.3, juntamente com uma forte interação interfacial entre a superfície da argila e a matriz polimérica^[26]. Nas amostras cuja dispersão não foi satisfatória e, conseqüentemente a interação entre a MMT e o PHBV

não foi favorecida, os valores de E' foram inferiores a temperaturas mais elevadas, indicando limitado efeito de reforço da argila.

A temperatura de transição vítrea de um polímero depende da mobilidade dos segmentos de cadeia das macromoléculas na matriz polimérica. A adição de nanopartículas pode restringir esse movimento quando é atingida uma dispersão homogênea e quando as interações entre estas e a matriz polimérica for forte. Neste caso, o movimento e a relaxação dos segmentos de cadeia são dificultados, ocorrendo um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g)^[116]. Quando um plastificante é adicionado a um polímero, este atua aumentando o volume livre e diminuindo as interações entre as cadeias do polímero, o que resulta em uma maior mobilidade em baixas temperaturas, diminuindo a T_g ^[113]. Desta forma, conforme pode ser verificado na análise das curvas de $\tan \delta$ (Figura 17b) e nos valores apresentados na Tabela 2, a T_g foi reduzida com a adição de plastificante ao PHBV. Quando combinado com a adição de nanopartículas, esta redução também ocorreu, porém em menor grau.

Ainda analisando a curva de $\tan \delta$, nota-se um segundo pico em temperaturas elevadas (~130 °C). Este pico pode ser associado a fenômenos como relaxações intracristalinas (relaxações α) e deslizamento de cadeias emaranhadas dentro dos blocos cristalinos do PHBV em temperaturas próximas à temperatura de fusão^[112, 117, 118]. Este segundo pico de $\tan \delta$ é frequentemente observado em polímeros semicristalinos.

5.2.5 Exsudação

A exsudação é a migração do plastificante do interior da matriz polimérica até a superfície, o que ocorre de maneira espontânea, sem que haja um estímulo por meio de temperatura ou contato com solventes^[70, 74]. A incompatibilidade entre o polímero e o plastificante pode provocar a exsudação^[70, 98]. Esse fenômeno provoca alterações nas propriedades do polímero, uma vez que este volta a ser frágil com a retirada do aditivo, e pode ser observado, visualmente, pela superfície “suada” ou pela absorção em papel^[70, 74, 98]. Os resultados do ensaio de exsudação estão apresentados na Figura 18.

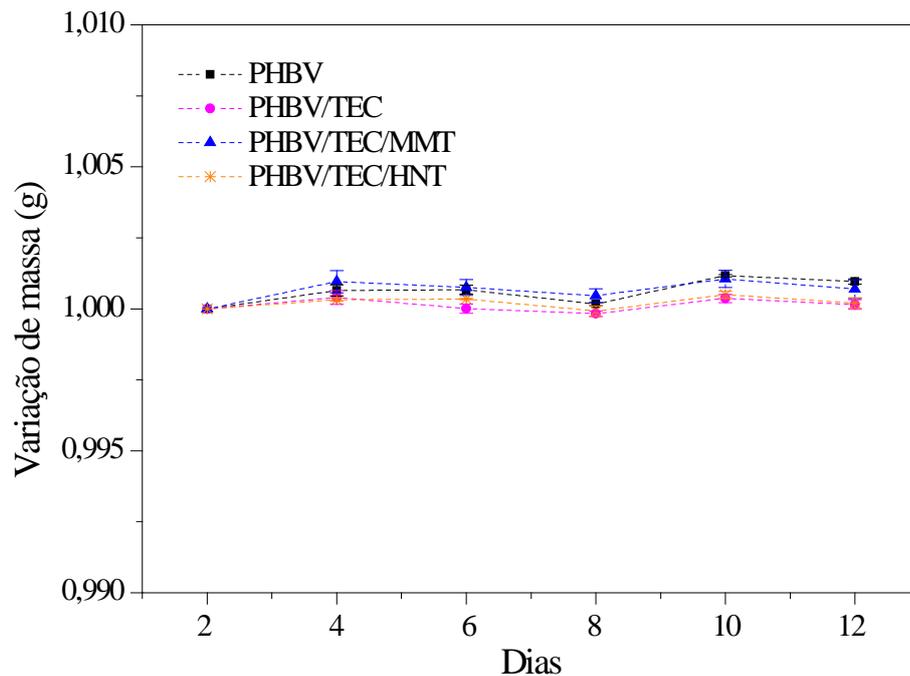


Figura 18. Variação de massa durante o ensaio de exsudação.

Todas as amostras analisadas mostraram que não houve perda de massa ao longo do período experimental de 12 dias, analisado em dias alternados, o que evidencia que não ocorreu a exsudação do plastificante pelo polímero. Esse comportamento corrobora os resultados de MEV (Figura 9), onde não foi observada a presença de pequenas gotículas, que seria um indicativo da ocorrência de exsudação^[119], e também complementa a discussão dos resultados obtidos após a extração com solvente, que sugeriu uma boa compatibilidade entre o PHBV e o TEC.

Apesar de o TEC apresentar uma massa molar relativamente baixa, o que poderia facilitar a ocorrência da sua exsudação^[70], essa característica permite ao mesmo inserir-se entre as cadeias poliméricas, aumentando a distância entre elas e produzindo um efeito de intensa plastificação, conforme comentado anteriormente. Verificou-se também, por meio de diversos resultados, que o TEC apresenta uma boa compatibilidade com a matriz polimérica. Essas características, e também a presença de nanopartículas, favoreceram a sua permanência no interior da matriz polimérica, o que foi fundamental para as melhorias de desempenho mecânico obtidas.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos nanocompósitos de PHBV utilizando nanopartículas com diferentes características (MMT, OMMT e HNT), aos quais foi adicionado o plastificante TEC pelo processamento no estado fundido. O tipo de argila e a presença do plastificante influenciaram a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas do PHBV.

A análise das micrografias de MEV, realizada nas amostras antes e após os ensaios de extração com solvente, sugere a existência de uma boa compatibilidade entre o TEC e o PHBV, que foi melhorada com a adição das nanopartículas. A inexistência de perda de plastificante no ensaio de exsudação confirmou essa compatibilidade.

Com relação à morfologia, micrografias de MEV mostraram alguns aglomerados em sistemas contendo MMT, o que foi confirmado pelo mapeamento realizado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A mistura prévia da MMT com o TEC antes do processamento dos nanocompósitos indicou que a dispersão da nanopartícula na matriz polimérica foi favorecida. Esse efeito foi evidenciado no nanocompósito PHBV/TEC/MMT, que apresentou melhores propriedades mecânicas em comparação ao nanocompósito PHBV/TEC/MMT-ND.

A estrutura cristalina do PHBV não sofreu alterações com a adição de nanopartículas e/ou plastificante. Porém, de forma geral, a presença do plastificante elevou o grau de cristalinidade de todas as amostras. Esse aumento da fração cristalina do polímero foi atribuído à maior acomodação dos segmentos da cadeia polimérica, que tiveram sua mobilidade facilitada pela presença do plastificante. A temperatura de cristalização aumentou para os nanocompósitos não plastificados e para o sistema PHBV/TEC/HNT, comportamento atribuído ao efeito nucleante das argilas. Para os demais sistemas plastificados, a T_c diminuiu, o que demonstra que o plastificante, ao aumentar a mobilidade das cadeias do polímero, dificultou o processo de cristalização.

Todas as amostras apresentaram uma T_m e uma T_g inferiores em comparação ao PHBV puro. Essas reduções indicam que é possível aumentar a janela de processamento com a presença dos aditivos utilizados neste trabalho, o que facilita o processamento do material. As reduções na T_g também confirmam a ocorrência do efeito de plastificação em todas as amostras com TEC.

Com relação às propriedades mecânicas, todos os nanocompósitos contendo plastificante apresentaram um aumento significativo de resistência ao impacto quando comparados ao PHBV puro. Os ganhos mais expressivos foram obtidos pela ação do plastificante. No entanto, a melhor combinação de resultados foi apresentada pelas amostras plastificadas que obtiveram uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz.

O conjunto de resultados indicou que a HNT é uma nanopartícula com potencial para a melhoria das propriedades de nanocompósitos de PHBV. A adição conjunta do TEC proporcionou ganhos ainda mais significativos em termos de propriedades térmicas e desempenho mecânico. O nanocompósito PHBV/TEC/HNT apresentou um melhor balanço de propriedades, decorrente da redução da T_g e da T_m , e do aumento da T_c e da resistência ao impacto.

De maneira geral, os nanocompósitos de PHBV plastificados apresentaram melhores características de processamento e desempenho mecânico, o que torna a adição do plastificante TEC uma alternativa para viabilizar a utilização deste polímero em diversas aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

1. Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L., *Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(2): p. 125-155.
2. Vieira, M.G.A., Silva, M.A., Santos, L.O., Beppu, M.M., *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal, 2011. **47**(3): p. 254-263.
3. Abdelwahab, M.A., Flynn, A., Chiou, B.-S., Imam, S., Orts, W., Chiellini, E., *Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(9): p. 1822-1828.
4. Ojijo, V., Ray, S.S., *Nano-biocomposites based on synthetic aliphatic polyesters and nanoclay*. Progress in Materials Science, 2014. **62**(0): p. 1-57.
5. Rhim, J.-W., Park, H.-M., Ha, C.-S., *Bio-nanocomposites for food packaging applications*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(10-11): p. 1629-1652.
6. Bruzaud, S., Bourmaud, A., *Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites*. Polymer Testing, 2007. **26**(5): p. 652-659.
7. Carli, L.N., *Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis à base de Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Brasil, 2012.
8. Falcone, D.M.B., Agnelli, J.A.M., Faria, L.I.L., *Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis*. Polímeros, 2007. **17**(1): p. 5-9.
9. Lenz, R.W., Marchessault, R.H., *Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology*. Biomacromolecules, 2005. **6**(1): p. 1-8.
10. Wang, S., Song, C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., Zhang, B., Takeuchi, S., *Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **87**(1): p. 69-76.
11. El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., Henning, S., *Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends*. Polymer Testing, 2002. **21**(6): p. 665-674.

12. Luo, S., Netravali, A.N., *A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(1): p. 59-66.
13. Hu, S.G., Jou, C.H., Yang, M.C., *Biocompatibility and antibacterial activity of chitosan and collagen immobilized poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid)*. Carbohydrate Polymers, 2004. **58**(2): p. 173-179.
14. Maiti, P., Batt, C.A., Giannelis, E.P., *New Biodegradable Polyhydroxybutyrate/Layered Silicate Nanocomposites*. Biomacromolecules, 2007. **8**(11): p. 3393-3400.
15. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., Li, L., *Thermal processing of starch-based polymers*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(12): p. 1348-1368.
16. Choi, J.S., Park, W.H., *Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polymer Testing, 2004. **23**(4): p. 455-460.
17. Imre, B., Pukánszky, B., *Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends*. European Polymer Journal, 2013. **49**(6): p. 1215-1233.
18. Liu, Q.-S., Zhu, M.-F., Wu, W.-H., Qin, Z.-Y., *Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(1): p. 18-24.
19. Sinha Ray, S., Bousmina, M., *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*. Progress in Materials Science, 2005. **50**(8): p. 962-1079.
20. Rasal, R.M., Janorkar, A.V., Hirt, D.E., *Poly(lactic acid) modifications*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 338-356.
21. Modi, S., Koelling, K., Vodovotz, Y., *Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with high molecular weight poly(lactic acid) blends determined by thermal analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**(4): p. 3074-3081.
22. Ha, C.-S., Cho, W.-J., *Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(4): p. 759-809.
23. Avella, M., Martuscelli, E., Raimo, M., *Review Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(3): p. 523-545.

24. Javadi, A., Kramschuster, A.J., Pilla, S., Lee, J., Gong, S., Turng, L.-S., *Processing and characterization of microcellular PHBV/PBAT blends*. Polymer Engineering & Science, 2010. **50**(7): p. 1440-1448.
25. Zhao, H., Cui, Z., Wang, X., Turng, L.-S., Peng, X., *Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2013. **51**(0): p. 79-91.
26. Carli, L.N., Crespo, J.S., Mauler, R.S., *PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(11): p. 1601-1608.
27. Branciforti, M.C., Corrêa, M.C.S., Pollet, E., Agnelli, J.A.M., Nascente, P.A.d.P., Avérous, L., *Crystallinity study of nano-biocomposites based on plasticized poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite*. Polymer Testing, 2013. **32**(7): p. 1253-1260.
28. Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., Lebrun, L., *Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites*. Journal of Membrane Science, 2014. **467**(0): p. 56-66.
29. Carli, L.N., Daitx, T.S., Guégan, R., Giovanela, M., Crespo, J.S., Mauler, R.S., *Biopolymer nanocomposites based on poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) reinforced by a non-ionic organoclay*. Polymer International, 2015. **64**(2): p. 235-241.
30. Corrêa, M.C.S., Branciforti, M.C., Pollet, E., Agnelli, J.A.M., Nascente, P.A.P., Avérous, L., *Elaboration and Characterization of Nano-Biocomposites Based on Plasticized Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) with Organo-Modified Montmorillonite*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(2): p. 283-290.
31. Carli, L.N., Bianchi, O., Machado, G., Crespo, J.S., Mauler, R.S., *Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(2): p. 932-937.
32. Carli, L.N., Daitx, T.S., Soares, G.V., Crespo, J.S., Mauler, R.S., *The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites*. Applied Clay Science, 2014. **87**(0): p. 311-319.

33. Jost, V., Langowski, H.-C., *Effect of different plasticisers on the mechanical and barrier properties of extruded cast PHBV films*. European Polymer Journal, 2015. **68**(0): p. 302-312.
34. Liu, Q., Zhu, M., Chen, Y., *Synthesis and characterization of multi-block copolymers containing poly [(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] and poly(ethylene glycol)*. Polymer International, 2010. **59**(6): p. 842-850.
35. Choi, J.S., Park, W.H., *Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) plasticized by biodegradable soybean oils*. Macromolecular Symposia, 2003. **197**(1): p. 65-76.
36. Labrecque, L.V., Kumar, R.A., Davé, V., Gross, R.A., McCarthy, S.P., *Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **66**(8): p. 1507-1513.
37. Corrêa, M.C.S., *Processamento e caracterização de nano-biocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)/montimorilonita modificada organicamente (PHBV/OMMT) com adição de plastificante*. Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, Brasil, 2010.
38. Kurusu, R.S., Siliki, C.A., David, E., Demarquette, N.R., Gauthier, C., Chenal, J.-M., *Incorporation of plasticizers in sugarcane-based poly(3-hydroxybutyrate)(PHB): Changes in microstructure and properties through ageing and annealing*. Industrial Crops and Products, 2015. **72**(0): p. 166-174.
39. Bastioli, C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2005.
40. American Society For Testing And Material (ASTM), *ASTM D 883-12: Standard Terminology Relating to Plastics*, EUA.
41. Bordes, P., Pollet, E., Bourbigot, S., Avérous, L., *Structure and Properties of PHA/Clay Nano-Biocomposites Prepared by Melt Intercalation*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2008. **209**(14): p. 1473-1484.
42. Fei, B., Chen, C., Wu, H., Peng, S., Wang, X., Dong, L., Xin, J.H., *Modified poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) using hydrogen bonding monomers*. Polymer, 2004. **45**(18): p. 6275-6284.
43. Han, C.C., Ismail, J., Kammer, H.-W., *Melt reaction in blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and epoxidized natural rubber*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(3): p. 947-955.

44. Sudesh, K., Abe, H., Doi, Y., *Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters*. Progress in Polymer Science, 2000. **25**(10): p. 1503-1555.
45. Škrbić, Z., Divjaković, V., *Temperature influence on changes of parameters of the unit cell of biopolymer PHB*. Polymer, 1996. **37**(3): p. 505-507.
46. Brunel, D.G., Pachekoski, W.M., Dalmolin, C., Agnelli, J.A.M., *Natural additives for poly (hydroxybutyrate - CO - hydroxyvalerate) - PHBV: effect on mechanical properties and biodegradation*. Materials Research, 2014. **17**: p. 1145-1156.
47. Hazer, D.B., Kılıçay, E., Hazer, B., *Poly(3-hydroxyalkanoate)s: Diversification and biomedical applications: A state of the art review*. Materials Science and Engineering: C, 2012. **32**(4): p. 637-647.
48. Lemes, A.P., *Nanocompósitos de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) e nanotubos de carbono*. Tese de Doutorado, Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, Brasil, 2010.
49. Slongo, M.D., *Influência do uso de plastificantes em nanocompósitos poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)*. in *Centro de Ciências Exatas e Tecnologia*. Trabalho de Conclusão da Graduação, Universidade de Caxias do Sul: Caxias do Sul, Brasil, 2013.
50. Billmeyer, F.W., *Textbook of polymer science*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.
51. Hablot, E., Bordes, P., Pollet, E., Avérous, L., *Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(2): p. 413-421.
52. Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., Singh, R.P., *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(6): p. 479-515.
53. Paul, D.R., Robeson, L.M., *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
54. Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119-1198.
55. Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. Advanced Materials, 1996. **8**(1): p. 29-35.

56. Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E., *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview*. Journal of Composite Materials, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
57. Sinha Ray, S., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
58. Alexandre, M., Dubois, P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. **28**(1–2): p. 1-63.
59. Botana, A., Mollo, M., Eisenberg, P., Sanchez, R.M.T., *Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites*. Applied Clay Science, 2010. **47**(3–4): p. 263-270.
60. Santos, K.S., *Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas*, in Instituto de Química. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Brasil, 2007.
61. Wang, B., Huang, H.-X., *Effects of halloysite nanotube orientation on crystallization and thermal stability of polypropylene nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(9): p. 1601-1608.
62. Du, M., Guo, B., Jia, D., *Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review*. Polymer International, 2010. **59**(5): p. 574-582.
63. Lvov, Y., Aerov, A., Fakhrullin, R., *Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. **207**(0): p. 189-198.
64. Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., Czech, K., Banaś, D., Kubala-Kukuś, A., Stabrawa, I., *The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1084**(0): p. 16-22.
65. Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., *Halloysite clay minerals — a review*. Clay Minerals, 2005. **40**(4): p. 383-426.
66. Veerabadran, N.G., Price, R.R., Lvov, Y.M., *Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs*. Nano: Brief Reports and Reviews, 2007. **02**(02): p. 115-120.
67. Yuan, P., Southon, P.D., Liu, Z., Green, M.E.R., Hook, J.M., Antill, S.J., Kepert, C.J., *Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -*

- Aminopropyltriethoxysilane*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(40): p. 15742-15751.
68. Rahman, M., Brazel, C.S., *The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(12): p. 1223-1248.
69. Silva, M.A., Vieira, M.G.A., Maçumoto, A.C.G., Beppu, M.M., *Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid*. Polymer Testing, 2011. **30**(5): p. 478-484.
70. Rabello, M.S., *Aditivação de Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora, 2000.
71. Faria-Machado, A.F., Silva, M.A., Vieira, M.G.A., Beppu, M.M., *Epoxidation of modified natural plasticizer obtained from rice fatty acids and application on polyvinylchloride films*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(5): p. 3543-3549.
72. Martino, L., Berthet, M.-A., Angellier-Coussy, H., Gontard, N., *Understanding external plasticization of melt extruded PHBV–wheat straw fibers biodegradable composites for food packaging*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(10): p. n/a-n/a.
73. Bouchareb, B., Benaniba, M.T., *Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly(vinyl chloride)*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(6): p. 3442-3450.
74. Marcilla, A., Garcia, S., Garcia-Quesada, J.C., *Migrability of PVC plasticizers*. Polymer Testing, 2008. **27**(2): p. 221-233.
75. Quintana, R., Persenaire, O., Lemmouchi, Y., Sampson, J., Martin, S., Bonnaud, L., Dubois, P., *Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(9): p. 1556-1562.
76. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I., *Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(2): p. 313-318.
77. Wang, L., Zhu, W., Wang, X., Chen, X., Chen, G.-Q., Xu, K., *Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(1): p. 166-173.

78. Baltieri, R.C., Innocentini Mei, L.H., Bartoli, J., *Study of the influence of plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) compounds*. Macromolecular Symposia, 2003. **197**(1): p. 33-44.
79. Park, H.-M., Misra, M., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., "*Green*" Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer. Biomacromolecules, 2004. **5**(6): p. 2281-2288.
80. Wibowo, A.C., Misra, M., Park, H.-M., Drzal, L.T., Schalek, R., Mohanty, A.K., *Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate: Mechanical, morphological, and thermal properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006. **37**(9): p. 1428-1433.
81. Sigma-Aldrich. *Triethyl citrate*, Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w308307?lang=pt®ion=BR>.
82. Wypych, G., *13 - Plasticizers in various industrial products*, in *Handbook of Plasticizers (Second Edition)*, G. Wypych (Editor), William Andrew Publishing: Boston, p. 431-520, 2012.
83. Braskem. *Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC*, in Boletim Técnico nº 01. Disponível em: http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf.
84. Tanaka, N., Nomura, Y., Nishikiori, R., Shibata, S., Shirai, K., Fujitani, M., *Temporary restorative resins using non-phthalate ester plasticizers*. Journal of Dentistry, 2005. **33**(7): p. 577-583.
85. Ghiya, V.P., Dave, V., Gross, R.A., McCarthy, S.P., *Biodegradability of Cellulose Acetate Plasticized with Citrate Esters*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 1996. **33**(5): p. 627-638.
86. Bloembergen, S., Holden, D.A., Hamer, G.K., Bluhm, T.L., Marchessault, R.H., *Studies of composition and crystallinity of bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)*. Macromolecules, 1986. **19**(11): p. 2865-2871.
87. Canevarolo Jr., S.V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo: Artliber Editora, 2004.
88. Callister Jr., W.D., *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

89. Gogolewski, S., Jovanovic, M., Perren, S.M., Dillon, J.G., Hughes, M.K., *The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates*. *Polymer Degradation and Stability*, 1993. **40**(3): p. 313-322.
90. Perito, E.D., *Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli(cloreto de vinila) (PVC)*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul: Caxias do Sul, Brasil, 2011.
91. Duan, B., Wang, M., Zhou, W.-Y., Cheung, W.-L., *Nonisothermal melt-crystallization behavior of calcium phosphate/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposite microspheres*. *Polymer Engineering & Science*, 2011. **51**(8): p. 1580-1591.
92. Silverstein, R.M., Webster, F.X., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2000.
93. Singh, S., Mohanty, A.K., Sugie, T., Takai, Y., Hamada, H., *Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008. **39**(5): p. 875-886.
94. Guo, L., Sato, H., Hashimoto, T., Ozaki, Y., *FTIR Study on Hydrogen-Bonding Interactions in Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(4-vinylphenol)*. *Macromolecules*, 2010. **43**(8): p. 3897-3902.
95. Mendes, F.M., *Produção e Caracterização de Bioplásticos a partir de Amido de Batata*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo: São Carlos, Brasil, 2009.
96. Dal Castel, C., *Estudo comparativo na obtenção de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita utilizando diferentes rotas de síntese*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Brasil, 2012.
97. Miranda, V.R., Carvalho, A.J.F., *Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico*. *Polímeros*, 2011. **21**: p. 353-360.

98. Senichev, V.Y. Tereshatov, V.V., *6 - Theories of Compatibility*, in *Handbook of Plasticizers (Second Edition)*, G. Wypych (Editor), William Andrew Publishing: Boston. p. 135-164, 2012.
99. Godwin, A.D., *Plasticizers*, in *Applied Polymer Science: 21st Century*, C.D. Craver and C.E. Carraher (Editores), Pergamon: Oxford. p. 157-175, 2000.
100. Maru, S.M., Matas, M., Kelly, A., Paradkar, A., *Characterization of thermal and rheological properties of zidovudine, lamivudine and plasticizer blends with ethyl cellulose to assess their suitability for hot melt extrusion*. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011. **44**(4): p. 471-478.
101. Dennis, H.R., Hunter, D.L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W., Paul, D.R., *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*. *Polymer*, 2001. **42**(23): p. 9513-9522.
102. Tang, Y., Deng, S., Ye, L., Yang, C., Yuan, Q., Zhang, J., Zhao, C., *Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011. **42**(4): p. 345-354.
103. Sato, H., Ando, Y., Dybal, J., Iwata, T., Noda, I., Ozaki, Y., *Crystal Structures, Thermal Behaviors, and C-H...O=C Hydrogen Bondings of Poly(3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate) Studied by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction*. *Macromolecules*, 2008. **41**(12): p. 4305-4312.
104. Ning, N., Fu, S., Zhang, W., Chen, F., Wang, K., Deng, H., Zhang, Q., Fu, Q., *Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization*. *Progress in Polymer Science*, 2012. **37**(10): p. 1425-1455.
105. Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., *Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects*. *Applied Clay Science*, 2015. **112-113**(0): p. 75-93.
106. Chen, C., Fei, B., Peng, S., Zhuang, Y., Dong, L., Feng, Z., *Nonisothermal crystallization and melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) and maleated poly(3-hydroxybutyrate)*. *European Polymer Journal*, 2002. **38**(8): p. 1663-1670.
107. Belem, L.P., *Biodegradação, degradação hidrolítica e cinética de cristalização do P(HB-co-HV) e do PHB, puro ou com plastificantes dos tipos citrato e ftalato*. Tese de

- Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, Brasil, 2008.
108. Wypych, G., *10 - Effect of Plasticizers on Properties of Plasticized Materials*, in *Handbook of Plasticizers (Second Edition)*, G. Wypych (Editor), William Andrew Publishing: Boston. p. 209-306, 2012.
 109. Bordes, P., Hablot, E., Pollet, E., Avérous, L., *Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalkanoates*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(5): p. 789-796.
 110. Correa, C.A., Yamakawa, R.S., Hage Jr., E., *Determinação de temperatura de transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado*. *Polímeros*, 1999. **9**: p. 76-84.
 111. Fiegenbaum, F., *Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, Brasil, 2007.
 112. Menard, K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.
 113. Santos, E.F., Oliveira, R.V.B., Reznautt, Q.B., Samios, D., Nachtigall, S.M.B., *Sunflower-oil biodiesel-oligoesters/poly lactide blends: Plasticizing effect and ageing*. *Polymer Testing*, 2014. **39**(0): p. 23-29.
 114. Nascimento, U.A., Timóteo, G.A.V., Rabello, M.S., *Efeito de plastificantes à base de poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno*. *Polímeros*, 2013. **23**: p. 257-261.
 115. Chen, D.Z., Tang, C.Y., Chan, K.C., Tsui, C.P., Yu, P.H.F., Leung, M.C.P., Uskokovic, P.S., *Dynamic mechanical properties and in vitro bioactivity of PHBV/HA nanocomposite*. *Composites Science and Technology*, 2007. **67**(7-8): p. 1617-1626.
 116. Fukushima, K., Tabuani, D., Camino, G., *Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite*. *Materials Science and Engineering: C*, 2009. **29**(4): p. 1433-1441.
 117. Dubnikova, I.L., Berezina, S.M., Korolev, Y.M., Kim, G.M., Lomakin, S.M., *Morphology, deformation behavior and thermomechanical properties of polypropylene/maleic anhydride grafted polypropylene/layered silicate nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **105**(6): p. 3836-3850.

118. Alexandre, M., Dubois, P., Sun, T., Garces, J.M., Jérôme, R., *Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties*. *Polymer*, 2002. **43**(8): p. 2123-2132.
119. Madaleno, E., Rosa, D.d.S., Zawadzki, S.F., Pedrozo, T.H., Ramos, L.P., *Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC*. *Polímeros*, 2009. **19**: p. 263-270.