

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

LILIANE CARDOSO ALCANTARA SILVA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE
DE POLIHIDROXIALCANOATO/ATAPULGITA

SÃO CRISTÓVÃO

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LILIANE CARDOSO ALCANTARA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE
DE POLIHIDROXIALCANOATO/ATAPULGITA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Rossana Mara da Silva
Moreira Thiré

CO-ORIENTADOR: Ledjane Silva Barreto

SÃO CRISTÓVÃO

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S586o Silva, Liliâne Cardoso Alcantara
Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita / Liliâne Cardoso Alcantara Silva. – São Cristóvão, 2010.
68 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Co-orientador: Ledjane Silva Barreto

1. Polímero biodegradável. 2. Nanocompósitos. 3. Atapulgita.
4. Polihidroxialcanoatos. I. Título.

CDU 678.7



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

BANCA EXAMINADORA

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré
Orientador - UFS

Maria Inês Bruno Tavares
Examinador - UFRJ

Marcelo Massayoshi Ueki
Examinador - UFS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIHIDROXIALCANOATO/ATAPULGITA

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **Liliane
Cardoso Alcântara Silva**, aprovada pela Comissão
Julgadora em 03 de março de 2010.

RmSmithié

Presidente da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas minhas vitórias, sem Ele nada seria possível.

A minha orientadora Rossana, por ensinar tudo que sei sobre polímeros, pela sua paciência e por acreditar em mim.

A minha orientadora Ledjane, pelos ensinamentos e conselhos.

A minha família que amo muito: João, Lais, Marina e João Pedro. Obrigada pelo apoio, amor e compreensão durante esses dois anos, sem a ajuda de vocês eu não teria conseguido. Obrigada por fazerem parte da minha vida.

A minha mãe que sempre me incentivou a estudar. Essa alegria é minha e sua também!

A meus irmãos Line, Bado e Liu e aos meus tios Pepé e Lica, pelo incentivo.

A Marquinhos, por estar sempre pronto a ajudar.

Durante este período pude conhecer pessoas maravilhosas que me acolheram e se tornaram muito importantes em minha vida. Jeremias e Michele, nunca vou esquecer o que fizeram por mim. Obrigada por tudo. Cristiane e Rogério obrigada pelo carinho, pela ajuda e pelos conselhos. Vocês são especiais. Foram minha família no Rio. O tempo passa as lembranças ficam.

A todos os novos amigos que fiz e aos que reencontrei durante esta caminhada: Andréa, Gracy, Makcydra, Michela, Viviana, Paulo Autran e Carlos Henrique, por tudo que compartilhamos juntos, todas as alegrias, angústias e ansiedades. Fomos os pioneiros, somos únicos. Um agradecimento especial a Angélica, pelo apoio nos momentos difíceis, pelas orientações, pelas alegrias, pelas análises de DSC, e por ser uma amiga maravilhosa.

Agradeço aos novos amigos do Laboratório de Biopolímeros/UFRJ: Tatiana, Roberta, Diogo, Tafla, Nathália, Carol e Diego.

Aos amigos do QUIBIOM /UFS: Osmir, Daniela, Thiago, Cristiane e Ricardo.

A Genelane, Gabriela e Eduardo, por todo apoio.

A todos os professores do P²CEM, em especial a professora Iara, ao professor Luis Eduardo e a professora Glória.

A Professora Maria Inês do IMA/UFRJ e ao técnico Leonardo pelas análises de RMN.

A Renata Nunes, do PEMM/UFRJ, pela ajuda na análise dos picos presentes no difratograma da atapulgita natural.

A professora Gisélia, do Departamento de Engenharia Química/UFS, e seus alunos Douglas e Gisele pelas análises de DSC.

Ao técnico Jorge, pelas análises térmicas.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

A PHB Industrial pelo fornecimento do PHBV.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) - PHBV é um poliéster biodegradável, produzido por diversos microorganismos que vem sendo estudado como uma opção para a produção de artigos descartáveis em substituição a polímeros derivados de petróleo, contribuindo, assim, para a preservação do meio ambiente. No entanto, este termoplástico apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso no desenvolvimento de aplicações industriais: relativa dificuldade de processamento, baixo alongamento na ruptura, alto grau de cristalinidade e custo elevado de produção em relação a polímeros convencionais. Uma alternativa para melhorar as propriedades do PHBV é a incorporação de pequenas quantidades de argilomineral ao polímero, produzindo compósitos polímero/argila. A atapulgita é um argilomineral tipicamente fibroso. Possui uma área superficial em torno de 125 a 210 m²/g e uma capacidade de troca catiônica de 20 a 30 miliequivalentes por 100g de argila. O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de nanocompósitos biodegradáveis de poli (3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) - PHBV reforçados com atapulgita natural (AT) ou com atapulgita modificada com cloreto de hexadecil trimetil amônio (ATM), em diferentes composições (1, 3 e 5%). Os compósitos foram caracterizados por Difrração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Quando comparados com os filmes de PHBV, a incorporação de teores de ATM maiores do que 3% (p/p) propiciaram a redução do grau de cristalinidade, diminuição das temperaturas de fusão e de transição vítrea. A presença da atapulgita diminuiu a estabilidade térmica do PHBV. Foi observada uma diminuição na temperatura de cristalização e uma diminuição no grau de cristalinidade do polímero em função do acréscimo de argila à matriz do PHBV.

Palavras Chave: Polímeros biodegradáveis, PHBV, Atapulgita, compósitos.

ABSTRACT

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) – PHBV is a biodegradable polyester produced by various microorganisms, which has been studied as an option for the production of disposable items in place of polymers derived from petroleum, thus contributing to the preservation of the environment. However, this thermoplastic has some disadvantages that limit its use in industrial scale applications: the relative difficulty of processing, low elongation at break, high degree of crystallinity and high cost of production relative to conventional polymers. An alternative to improve the properties of PHBV is the incorporation of small amounts of clay to the polymer, producing polymer /clay composites. The attapulgite is a typical fibrous clay. It has a surface area around 125 to 210 m² /g and a cation exchange capacity from 20 to 30 milliequivalents per 100g of clay. The objective of this work was the production and characterization of biodegradable composites of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) - PHBV reinforced with natural attapulgite (AT) or attapulgite modified with hexadecylmethylammonium chloride (ATM) in different compositions (1, 3 and 5%). The composites were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The best results were obtained with incorporation of ATM levels greater than 3% (w /w). In these cases, it was observed reduction of the degree of crystallinity and decreasing of melting and glass transition temperatures as compared to PHBV films. However, the presence of attapulgite decreased the thermal stability of PHBV.

Keywords: Biodegradable polymer, PHBV, attapulgite, composites

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura química genérica do PHA.....	16
Figura 2 Mecanismo de degradação térmica dos PHAs, adaptação de AVELLA <i>et al</i> (2000)	17
Figura 3 Estrutura química do PHBV	18
Figura 4 Detalhes da estrutura da seção transversal de uma fibra de atapulgita, adaptada de SHEN <i>et al</i> (2005)	22
Figura 5 Estrutura fibrosa da atapulgita, adaptado de OLIVEIRA (2009)	22
Figura 6 Difractogramas de raios X da atapulgita natural e da atapulgita modificada (ATM), onde A=atapulgita, D= dolomita e Q=quartzo.	34
Figura 7 Imagens de MEV da atapulgita natural (a) e da atapulgita modificada (b).....	35
Figura 8 Espectos deFTIR da atapulgita natural e da atapulgita modificada (ATM).....	36
Figura 9 Fotografia do sistema argila/solvente após agitação. A amostra C corresponde a atapulgita natural e a amostra D a atapulgita modificada. As marcações em preto nas provetas indicam os volumes iniciais.....	37
Figura 10 Fotografia dos filmes de PHBV (a) e compósitos com 3% de atapulgita (b).....	38
Figura 11 Padrões de DRX do PHBV e dos compósitos PHBV/AT	39
Figura 12 FTIR dos compósitos de PHBV com atapulgita.....	41
Figura 13 Filme PHBV	42
Figura 14 Compósito com 1% atapulgita.....	43
Figura 15 Compósito com 3% atapulgita.....	43
Figura 16 Compósito com 5% atapulgita.....	44
Figura 17 Curvas DTG referente à degradação térmica do PHBV e dos compósitos PHBV/AT	45
Figura 18 Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos filmes PHBV/AT	47
Figura 19 Padrões DRX do filme de PHBV e dos nanocompósitos PHBV/ATM.....	50
Figura 20 FTIR dos compósitos do PHBV com atapulgita modificada	52
Figura 21 Compósito com 1% atapulgita modificada.....	53
Figura 22 compósito com 3% atapulgita modificada	53
Figura 23 Compósito com 5% atapulgita modificada.....	54
Figura 24 Curvas DTG referente à degradação térmica do PHBV e dos compósitos PHBV/ATM	55

Figura 25 Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos compósitos com atapulgita modificada..... 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros mecânicos e térmicos de copolímeros PHBV a 25°C em função do conteúdo de HV , adaptação de AVELLA <i>et al</i> (2000).....	19
Tabela 2 Propriedades do PHBV de acordo com a ficha técnica fornecida pelo fabricante....	28
Tabela 3 Avaliação da variação de volume da atapulgita em hexano após agitação.....	36
Tabela 4 Ângulos de difração característicos e distâncias entre as camadas basais da atapulgita presente nos compósitos PHBV/AT	40
Tabela 5 Valores de temperatura de início da degradação (T_{onset}), temperatura final (T_{endset}) e temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) para o filme de PHBV e compósitos PHBV/AT	46
Tabela 6 Parâmetros térmicos obtidos da curva DSC do segundo aquecimento dos filmes de PHBV com atapulgita.	48
Tabela 7 Diferença entre as temperaturas de degradação (T_{pico}) e as temperaturas de fusão (T_f)	49
Tabela 8 Ângulos e distâncias entre as camadas basais do pico de difração típico da atapulgita presente nos compósitos PHBV/AT.	51
Tabela 9 Valores de temperatura de início da degradação (T_{onset}), temperatura final (T_{endset}) e temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) para o filme de PHBV e compósitos PHBV/AT	55
Tabela 10 Parâmetros térmicos obtidos da curva DSC do segundo aquecimento dos filmes de PHBV com atapulgita modificada	58
Tabela 11 Diferença entre as temperaturas de degradação (T_{pico}) e as temperaturas de fusão (T_f).....	59
Tabela 12 Tempo de relaxação do filme de PHBV e compósitos de PHBV	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1.1	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	POLIHIDROXIALCANOATOS - PHAS	15
3.2	POLI (3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) - PHBV	18
3.3	ATAPULGITA (PALIGORSQUITA).....	20
3.4	NANOCOMPÓSITOS	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	MATERIAIS	28
4.2	MÉTODOS	28
4.2.1	Obtenção da atapulgita organofílica.....	28
4.2.2	Obtenção dos Compósitos	29
4.2.3	Caracterização dos compósitos e das argilas	30
4.2.3.1	Difração de Raios X (DRX)	30
4.2.3.2	Análise termogravimétrica.....	30
4.2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.2.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	31
4.2.3.5	Infravermelho com Transformada de Fourier.....	32
4.2.3.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	33
4.2.3.7	Estudo da interação da argila modificada com solvente apolar.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ATAPULGITA.....	34
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PHBV/AT	38
5.2.1	Difração de Raios X.....	38
5.2.2	Infravermelho com Transformada de Fourier.....	40
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5.2.4	Análise termogravimétrica.....	44
5.2.5	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	46
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS PHBV/ATM.....	49

5.3.1	Difração de Raios X.....	49
5.3.2	Infravermelho com Transformada de Fourier.....	51
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.3.4	Análise Termogravimétrica	54
5.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	56
5.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA COMPÓSITOS PHBV/AT E PHBV/ATM.....	60
6	CONCLUSÕES	62
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento na utilização de plásticos, principalmente em aplicações a curto prazo, constitui uma grande preocupação para a sociedade. Devido a sua alta resistência ao ataque imediato de microorganismos e durabilidade, os materiais poliméricos quando descartados persistem no meio ambiente por vários anos, gerando um grande volume de lixo.

Os plásticos exigem mais de 100 anos para sua completa degradação, devido a sua alta massa molar média e hidrofobicidade, que dificultam a ação de microorganismos e de suas enzimas na degradação da superfície do polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas relacionadas a plásticos biodegradáveis, como uma alternativa para a redução dos resíduos sólidos poliméricos no meio ambiente.

Segundo a Norma EM 13432:2000 “Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Testing scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging”, os plásticos biodegradáveis são plásticos capazes de serem completamente convertidos a dióxido de carbono pela ação de microorganismos presentes em determinado ambiente.

Os polímeros biodegradáveis, também chamados de biopolímeros, são classificados, de acordo com seu processo de síntese, em quatro categorias: (BORDES *et al*, 2009)

- Polímeros de biomassa: obtidos de recursos agrícolas (amido, celulose);
- Polímeros produzidos por microorganismos (polihidroxialcanoatos - PHAs);
- Polímeros quimicamente sintetizados utilizando monômeros obtidos a partir da biomassa (poli(ácido láctico));
- Polímeros cujos monômeros são obtidos pela síntese química de recursos fósseis (policaprolactona).

No Brasil, em meados da década de 90, iniciaram-se pesquisas para o desenvolvimento de tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis, empregando como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar. A partir de uma parceria entre o IPT, Copersucar e a Universidade de São Paulo, iniciou-se um estudo com os polímeros da família dos polihidroxialcanoatos (PHAs) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os PHAS constituem uma classe de polímeros biodegradáveis, produzidos por microorganismos, que possuem propriedades semelhantes às dos plásticos petroquímicos,

INTRODUÇÃO

com a vantagem de poderem ser biodegradados por microrganismos presentes no meio ambiente, em curto espaço de tempo, após o descarte (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

O primeiro polímero da família dos PHA a ser estudado foi o homopolímero poli (3-hidroxi-butirato) (PHB), cujas propriedades termoplásticas foram logo em seguida modificadas pela produção do seu copolímero poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) (SILVA;GOMEZ, 2007).

O PHBV apresenta algumas limitações a sua utilização em larga escala devido principalmente a sua instabilidade térmica no estado fundido e custo elevado de produção, em comparação aos polímeros sintéticos convencionais (SUDESH *et al*, 2000). A incorporação de uma pequena quantidade de argila à matriz polimérica, formando compósitos, melhora as propriedades mecânicas e térmicas do material quando comparadas ao polímero puro (PAN *et al*, 2007; SINGH *et al*, 2008) e diminui o custo total de produção.

Nanocompósitos de PHBV/argila com montmorilonita, saponita e hecтонita têm sido bastante estudados (DUBOIS; ALEXANDRE, 2000; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Porém, até o presente momento, não existem relatos na literatura de nanocompósitos de PHBV/argila com atapulgita.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção e caracterização de nanocompósitos biodegradáveis de poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacrilato) - PHBV reforçados com atapulgita (AT), no intuito de buscar uma alternativa aos plásticos sintéticos convencionais para a produção de artigos descartáveis.

2.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Obter e caracterizar atapulgita organofílica.
- ✓ Produzir nanocompósitos de PHBV/atapulgita (com ou sem modificação) na forma de filmes em diferentes composições.
- ✓ Avaliar as propriedades físicas e morfológicas dos nanocompósitos produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polihidroxialcanoatos - PHAs

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) constituem uma classe de poliésteres biodegradáveis, de origem natural, produzido por diversos microorganismos na forma de grânulos intracelulares, como material de reserva de carbono e energia, podendo alcançar até 90% de seu peso seco. Por serem produzidos a partir de recursos renováveis, com baixo consumo de energia e por terem propriedades semelhantes a diversos termoplásticos e elastômeros sintéticos atualmente em uso, estes biopolímeros constituem uma opção para a substituição do uso de polímeros derivados do petróleo em diversas aplicações, contribuindo para a preservação do meio ambiente (CHEN *et al*, 2002; BRAUZAUD; BROUMAUD, 2007; SINGH, 2008; ARAGÃO; SQUIO, 2004.)

A principal vantagem dos PHAs sobre outros tipos de polímeros biodegradáveis é que eles não requerem condições ambientais especiais para serem degradados, podendo sofrer biodegradação sob condições aeróbias ou anaeróbias (TOKIWA; CALABIA, 2004).

Os PHAs possuem comportamento similar a termoplásticos convencionais, porém com a vantagem de serem completamente biodegradáveis. Podem ser usados em embalagens, em aplicações na agricultura, medicina e veterinária (HERMIDA *et al*, 2009).

A síntese de PHA por bactérias ocorre em um meio nutritivo quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células, como nitrogênio ou fósforo (ARAGÃO; SQUIO, 2004).

De acordo com o substrato de carbono e do metabolismo do microorganismo utilizados, diferentes tipos de monômeros, e conseqüentemente diferentes polímeros e copolímeros podem ser obtidos (BORDES *et al*, 2009).

A estrutura química genérica do PHA é ilustrada na Figura 1 e corresponde a mais de 100 tipos de PHAs produzidos de diferentes monômeros (HERMIDA, 2009).

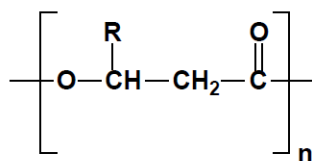


Figura 1 Estrutura química genérica do PHA

Dependendo do número de átomos de carbono das unidades monoméricas os PHAs podem ser classificados em PHA com comprimento de cadeia curto (PHA_{SCL}), que consistem de 3 a 5 átomos de carbono e PHA com comprimento de cadeia médio (PHA_{MCL}) contendo de 6 a 15 átomos de carbono. Os PHA_{SCL} possuem alta cristalinidade, são duros e quebradiços enquanto que os PHA_{MCL} são elastômeros com baixa cristalinidade, baixo ponto de fusão e baixo limite de resistência a tração (SILVA; GOMEZ, 2007; TOKIWA; CALABIA, 2004).

Dentre os principais PHAs produzidos industrialmente estão o poli (3-hidroxiбутирато) (PHB) e o poli (3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiвалерато) (PHBV). Estes poliésteres de origem natural possuem características semelhantes a termoplásticos sintéticos, como por exemplo, o polipropileno isotático.

A aplicação em larga escala do PHB é limitada devido a sua instabilidade térmica no estado fundido. O homopolímero PHB apresenta baixa estabilidade na fusão, pois se decompõe a uma temperatura de aproximadamente 200°C, que é uma temperatura muito próxima à sua temperatura de fusão (SQUIO; ARAGÃO, 2004). O PHBV é um copolímero do PHB formado pela incorporação de unidades monoméricas de 3-hidroxiуалерато (HV). Com o aumento do conteúdo de 3HV ocorre o decréscimo da temperatura de fusão em relação ao PHB, sem afetar a temperatura de degradação, permitindo melhor processamento térmico do copolímero. O que o torna mais atrativo para produção industrial, pois possibilita o processamento do material a temperaturas menores, evitando ou limitando sua degradação (AVELLA *et al*, 2000; ZHU *et al*, 2009). No entanto, a temperatura de fusão do copolímero ainda permanece elevada e, conseqüentemente, a janela de processamento ainda se mantém estreita (ZHU *et al*, 2009).

Em temperaturas acima de 170°C estes poliésteres sofrem um decréscimo de massa molar proporcional ao tempo, cujo mecanismo de degradação térmica resulta em uma cisão aleatória do grupo éster com eliminação do hidrogênio β (AVELLA *et al*, 2000). Este mecanismo está ilustrado na Figura 2.

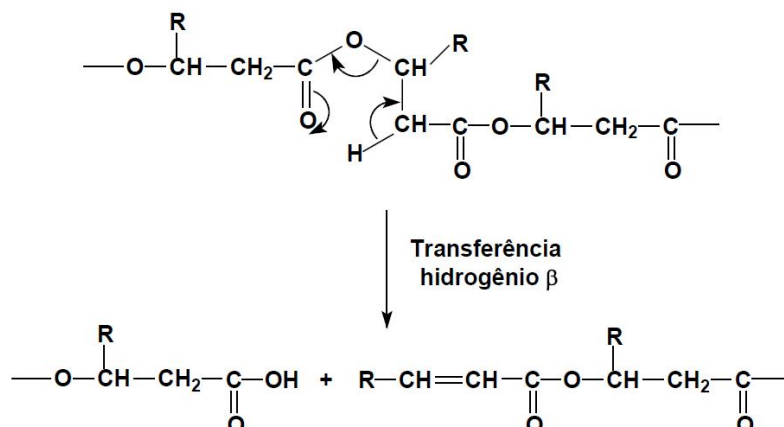


Figura 2 Mecanismo de degradação térmica dos PHAs, adaptação de AVELLA *et al* (2000)

O PHB e o PHBV são polímeros semicristalinos. O PHB exibe um alto grau de cristalinidade em torno de 60 a 80% enquanto seu copolímero exibe uma cristalinidade em torno de 30 a 40% para conteúdos de 3HV superiores a 30% em mol (ANDERSON; DAWES, 1990). O decréscimo nos valores de cristalinidade é decorrente da maior dificuldade que as cadeias poliméricas do PHBV apresentam em se orientar devido à presença do grupo lateral em sua estrutura (ROSA *et al*, 2004).

O homopolímero PHB apresenta excessiva fragilidade após estocagem e baixa taxa de biodegradabilidade em função de sua cristalinidade (SUDESH *et al*, 2000).

A diminuição na temperatura de fusão e na cristalinidade do PHBV, em relação ao PHB, resulta em uma diminuição no módulo de elasticidade e no aumento da dureza, que são propriedades mais favoráveis para aplicações industriais (ANDERSON; DAWES, 1990).

Com a utilização do copolímero estatístico PHBV observam-se melhorias nas propriedades de tenacidade e alongamento de ruptura em função do aumento do teor de 3-hidroxivalerato (HV) (SUDESH *et al*, 2000).

O PHB e seu copolímero PHBV apresentam um custo de produção elevado em comparação aos polímeros sintéticos convencionais.

3.2 Poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) - PHBV

O PHBV é um copolímero da classe dos polihidroxi-alcenoatos composto por unidades monoméricas de 3-hidroxi-butirato (HB) e 3-hidroxi-valerato (HV), com uma composição de HV variando até 24% em peso (SINGH, 2008.).

A estrutura química do poliéster do linear PHBV é apresentada na Figura 3.

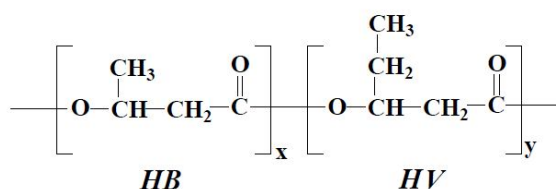


Figura 3 Estrutura química do PHBV

O PHBV é insolúvel em água, sendo solúvel apenas em alguns solventes apolares, como por exemplo, o clorofórmio (SUDESH *et al*, 2000).

Este copolímero foi sintetizado pela primeira vez em 1983, pela ICI (UK). Em 1990 foram produzidas na Alemanha embalagens de xampu (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

O PHBV tem substituído o uso de plásticos derivados do petróleo em diversas aplicações de embalagens com tempo de vida curto. O PHBV é também utilizado para liberação controlada de fármacos em aplicações no campo da medicina, veterinária e agricultura (AMASS *et al*, 1998). Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas em aplicações do PHBV no campo da medicina para fixação cirúrgica (suturas, pinos e placas) (AMASS *et al*, 1998) e como arcabouços para induzir a formação de tecido ósseo (HASIRCI *et al*, 2003; KÖSE *et al*, 2003).

A síntese do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) por microorganismos envolve duas etapas. A primeira etapa, que corresponde à fase de crescimento, ocorre sem a limitação de nutrientes até que se atinja uma biomassa desejada. A segunda etapa, a fase de acúmulo, ocorre com a limitação de um dos nutrientes (nitrogênio ou fósforo) e adições de carbono. O microorganismo começa a produzir e estocar PHB como uma reserva energética. Inicia-se, então, a adição de carbono e ácido propiônico para a produção do PHBV com 0 a

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

30% em mol de unidades de HV, sendo esta fração controlada pela razão carbono/ácido propiônico adicionada (ARAGÃO; SQUIO, 2004).

A inserção de unidades de HV, compostas por cinco átomos de carbono dá origem ao copolímero PHBV que é mais flexível quando comparado ao PHB. As propriedades do PHBV podem ser modificadas pela variação do conteúdo de HV. Um aumento no conteúdo de HV induz ao aumento de resistência ao impacto e a diminuição da temperatura de transição vítrea, da cristalinidade e do limite de resistência à tração em comparação ao homopolímero PHB (BORDES *et al*, 2009; SILVA; GOMEZ, 2007; ARAGÃO; SQUIO, 2004). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas e mecânicas do PHBV em função do conteúdo de HV (AVELLA *et al*, 2000).

Tabela 1 Parâmetros mecânicos e térmicos de copolímeros PHBV a 25°C em função do conteúdo de HV , adaptação de AVELLA *et al* (2000)

Composição (%mol de HV)	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de transição vítrea (°C)	Limite de resistência a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
0	175	9	45	4	3,8
11	157	2	38	5	3,7
20	114	-5	26	27	1,9
28	102	-8	21	700	1,5
34	97	-9	18	970	1,2

Apesar dessas propriedades, o PHBV ainda apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso no desenvolvimento de aplicações industriais, tais como: baixa taxa de cristalização, relativa dificuldade de processamento, baixo alongamento na ruptura, alto grau de cristalinidade (CHEN *et al*, 2002) e custo elevado de produção.

A taxa de cristalização do PHBV é diminuída pelo aumento do conteúdo de 3HV. Porém, esta taxa de cristalização pode ser significativamente aumentada pela adição de agentes nucleantes, que também promovem uma simultânea redução na dureza e aumento no alongamento na ruptura (ANDERSON; DAWES, 1990).

Uma alternativa para melhorar as propriedades do PHBV é a incorporação de pequenas quantidades de argilominerais ao polímero, produzindo compósitos e nanocompósitos polímero/argila (CHOI, 2003.). A adição de pequena quantidade de argila à

matriz polimérica melhora as propriedades mecânicas e térmicas do material quando comparadas ao polímero puro (SINGH *et al*, 2008; PAN; CHEN, 2007). A introdução de cargas naturais de baixo valor acarretam em uma redução do custo de produção do PHBV.

3.3 Atapulgita (Paligorsquita)

As argilas são de grande importância na agricultura, mecânica dos solos, em indústrias de petróleo (como agentes tixotrópicos em lama para perfuração de poços de sondagem de petróleo), de borracha e de plásticos (como cargas), de papel e papelão (como carga e cobertura) e cerâmica (cerâmicas vermelhas: tijolos, telhas, ladrilhos de piso, lajes e material ornamental; cerâmica branca: material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas). Possuem aplicações como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais, pós dentifrícios, diluentes primários e secundários de inseticidas e pesticidas, na fabricação de cimentos, na fabricação de produtos farmacêuticos, dentre outros usos (SANTOS, 1989).

A argila é uma rocha finamente dividida, com granulometria inferior a 2 μm e constituída por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Além dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais e minerais tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, calcita, dolomita, mica, pirita e outros minerais residuais. Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas ou de estrutura fibrosa. São formados por folhas, planos ou camadas octaédricas contínuas de tetraedros de SiO_2 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas ou camadas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes. Os argilominerais possuem íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que em solução aquosa podem ser trocados por outros íons. A capacidade de troca catiônica de um argilomineral varia entre 3 a 150 meq/100g de argila (SANTOS, 1989; COELHO; SANTOS, 2004).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos de acordo com semelhanças presentes na sua composição química e na sua estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. A maioria dos silicatos lamelares comumente usados em nanocompósitos possui a estrutura 2:1. Esta estrutura cristalina

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

consiste de camadas bidimensionais onde uma folha de octaedros de alumínio ou magnésio situa-se entre duas camadas de tetraedros de silício, os íons de oxigênio da camada de tetraedros também pertencem à camada de octaedros. As argilas com estrutura 1:1 são compostas pelos grupos da caulinita, das serpentinas, dos argilominerais ferríferos. Os grupos dos talco-pirofilitas, das micas, das esmectitas, das vermiculitas, das cloritas, e da atapulgita pertencem as argilas com estrutura 2:1 (COELHO; SANTOS, 2004).

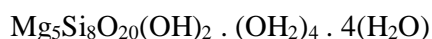
A paligorsquita foi descoberta em 1861, nos montes Urais, na antiga União Soviética. No ano de 1935, em Attapulgis (Geórgia, Estados Unidos), o pesquisador Lapparent imaginando ter descoberto um argilomineral diferente atribuiu o nome de atapulgita. Com o uso de técnicas mais adequadas (Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e análise termodiferencial) confirmou-se que as duas argilas possuíam estrutura idêntica, tratando-se de uma mesma espécie (HADEN; SCHWINT, 1967; LUZ; ALMEIDA, 2005). Neste trabalho, adotou-se o nome atapulgita por este ser o mais utilizado comercialmente.

A atapulgita é classificada no grupo das argilas especiais, por ser encontrada em grande quantidade apenas em áreas restritas. O maior produtor são os Estados Unidos com depósitos localizados nos estados da Flórida e Geórgia, seguido do Senegal, Espanha, Austrália e África do Sul. No Brasil existem depósitos da argila localizados em Nova Guadalupe no Estado do Piauí (COELHO; SANTOS, 2004).

O termo paligorsquita corresponde tanto ao nome da argila quanto do argilomineral.

A atapulgita é um argilomineral tipicamente fibroso. Possui uma estrutura tridimensional que consiste em uma dupla camada composta de tetraedros de silício e oxigênio unidos por íons de magnésio octaedricamente. Estas camadas em forma de fita estão unidas pelas extremidades por ligações Si-O-Si, resultando em uma estrutura porosa com canais de aproximadamente 3,7 a 6,0 Å (HADEN; SCHWINT, 1967; GALAN, 1996), os quais possuem cátions trocáveis e água (OLIVEIRA, 2004).

A cela unitária ideal da atapulgita possui a seguinte fórmula:



Esta estrutura pode apresentar substituição isomórfica do magnésio por alumínio e/ou ferro. Das oito moléculas de água contidas em cada unidade cristalina, quatro moléculas estão ligadas ao magnésio como água estrutural (OH₂) e as outras quatro moléculas estão contidas

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

nos canais, sendo comumente chamadas de água zeólita (PAN; CHEN, 2007; PAN *et al*, 2006).

A estrutura cristalina da atapulgita, com detalhes da seção transversal de uma fibra, é mostrada na Figura 4.

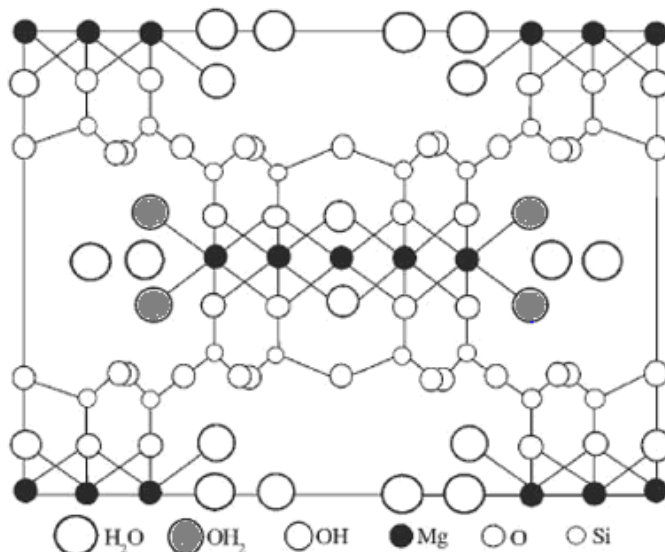


Figura 4 Detalhes da estrutura da seção transversal de uma fibra de atapulgita, adaptada de SHEN *et al* (2005)

Esses materiais apresentam camadas tetraédricas e octaédricas que se estendem por todo comprimento da fibra (eixo c) - Figura 5. Ao observar a seção reta, nota-se que as camadas são periodicamente interrompidas, formando canais. Pode-se assim considerar que fitas de tetraedros e fitas de octaedros, sobrepostas, se estendem por todo comprimento da partícula (OLIVEIRA, 2009).

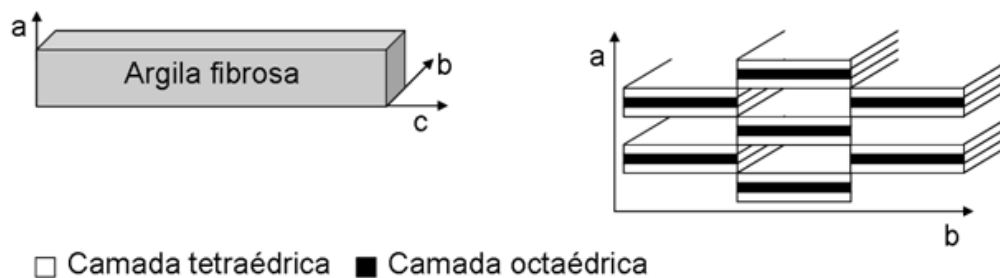


Figura 5 Estrutura fibrosa da atapulgita, adaptado de OLIVEIRA (2009)

Devido à estrutura fibrosa (tridimensional) da atapulgita, não é possível a ocorrência de inchamento da argila pela expansão das camadas basais quando expostos à água, como ocorre com os silicatos cristalinos de estrutura lamelar, como por exemplo, a montmorilonita. Outra propriedade que provém da sua estrutura é a forma alongada das suas partículas semelhante a agulhas ao invés de placas. Isto se justifica pela ocorrência da clivagem preferencialmente ao longo das ligações Si-O-Si (HADEN, 1963; HADEN; SCHWINT, 1967).

A presença de canais em sua estrutura confere a atapulgita uma grande área superficial, estimada em torno de 125 a 210 m²/g. Esta área superficial pode ser alterada por tratamento térmico ou tratamento ácido (GALAN, 1996). A capacidade de troca catiônica da atapulgita é de 20 a 30 miliequivalentes por 100g de argila. As partículas individuais da atapulgita possuem dimensões de 1µm de comprimento e 0,01 µm de largura (LUZ; ALMEIDA, 2005).

A atapulgita é classificada em duas categorias: atapulgita coloidal e atapulgita não coloidal. Quando a atapulgita coloidal é dispersa em um meio líquido, sob forte agitação, suas partículas adquirem movimento relativamente independente uma das outras. O que não ocorre com a atapulgita não coloidal, pois quando suas partículas são dispersas em meio líquido, as agulhas permanecem imóveis umas em relação as suas vizinhas, conferindo rigidez à partícula (HADEN, 1963).

Por causa de sua estrutura morfológica, a atapulgita recebe uma atenção especial, com referência a adsorção de partículas orgânicas em sua superfície. No entanto existem poucas informações a respeito de seu uso em nanocompósitos (WANG; SHENG, 2005).

A atapulgita apresenta propriedades físico-químicas que lhe confere aplicações em diversos usos, tais como: fluido de perfuração, descoramento de óleos vegetais, animais e minerais, absorvente de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos, purificação de águas domésticas e industriais, carreador de fertilizantes, carreador de pesticidas, aplicações têxteis, revestimento de piso cerâmico, indústria farmacêutica, aditivo de alimentação animal, indústria de cimento, revestimento asfáltico, refino e processamento químico de derivados de petróleo e carga em polímeros (COELHO; SANTOS, 2004; LUZ; ALMEIDA, 2005).

3.4 Nanocompósitos

Compósitos são materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, em que um dos componentes é descontínuo e dá a principal resistência ao esforço e o outro componente é contínuo e representa o meio de transferência desse esforço. Estes componentes não se dissolvem nem se descaracterizam completamente; apesar disso, atuam concertadamente, e as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individual, para uma determinada aplicação (MANO; MENDES, 1999).

Os compósitos são constituídos principalmente por duas fases: uma fase contínua, denominada matriz, e que envolve a outra fase, denominada fase dispersa. As propriedades dos compósitos são determinadas pelas propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas, e da morfologia da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação destas partículas). Os compósitos são classificados em três divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados por fibras e compósitos estruturais (CALLISTER, 2002).

Os nanocompósitos são definidos como compósitos tendo mais que uma fase sólida reforçado por cargas (partículas) contendo pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm (PAN; CHEN, 2007). Um nanobiocompósito é obtido pela incorporação de nanocargas aos biopolímeros, resultando em um material que apresenta melhores propriedades com preservação da biodegradabilidade e sem produzir resíduos tóxicos ao meio ambiente. Estes materiais são destinados a aplicações biomédicas e em diferentes aplicações a curto prazo como por exemplo embalagens, aplicações na agricultura e em dispositivos de higiene (BORDES *et al*, 2009).

Os nanocompósitos consistindo de polímeros e uma pequena quantidade de argila (modificada ou não) geralmente apresentam melhorias extraordinárias nas propriedades mecânicas e físicas quando comparadas com o polímero puro ou com micro e macrocompósitos (BORDES *et al*, 2009; CHEN *et al*, 2007; WANG; SHENG, 2005). Estas melhorias incluem maior módulo de elasticidade, aumento da resistência mecânica, aumento da estabilidade térmica, decréscimo da permeabilidade a gases e inflamabilidade, e aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis (CHEN *et al*, 2007). É necessário que haja uma boa dispersão da carga na matriz do polímero para se obter um efeito significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos. Uma boa dispersão pode ser obtida através de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

modificações na superfície das partículas da carga e com condições apropriadas de processamento (WANG; SHENG, 2005).

A mistura física de um polímero e um argilomineral pode não formar um nanocompósito. É necessário uma forte interação entre o polímero e a argila para que ocorra a existência de uma dispersão das fases orgânica e inorgânica em escala nanométrica (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; DUBOIS; ALEXANDRE, 2000).

Dependendo da natureza dos componentes usados e do método de preparação, três principais tipos de compósitos podem ser obtidos quando um argilomineral é associado a um polímero (BORDES *et al*, 2009; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; DUBOIS; ALEXANDRE, 2000):

- Um microcompósito – quando um polímero é incapaz de intercalar entre as camadas da argila, devido uma fraca interação polímero/argila. O material apresenta separação de fases;
- Uma estrutura intercalada – quando uma cadeia estendida do polímero é intercalada entre a argila resultando em uma ordenada morfologia multicamadas bem definida com alternância de camadas poliméricas e camadas inorgânicas;
- Uma estrutura esfoliada ou delaminada – quando as camadas da argila estão completamente e uniformemente dispersadas em uma matriz polimérica.

Além destas, outras estruturas com organizações intermediárias podem existir apresentando intercalação e esfoliação ao mesmo tempo (DUBOIS; ALEXANDRE, 2000).

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

- Método de intercalação de polímeros e pré-polímeros em solução – este método utiliza um solvente no qual o polímero é solúvel. Inicialmente, a argila é dispersa no solvente para que haja a separação das partículas. Quando as soluções do polímero e da argila são misturadas ocorre a inserção das cadeias poliméricas na argila.
- Método de intercalação por polimerização *in situ* – neste método as partículas inorgânicas são dispersas em um monômero apropriado, sendo a polimerização induzida através de calor ou radiação ou de um iniciador.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Método de intercalação no estado fundido – não necessita de solventes orgânicos, sendo compatível com os processos de extrusão e moldagem por injeção. A mistura entre o polímero e a argila ocorre sobre o ponto de amolecimento do polímero.

Em seu estado natural as argilas são miscíveis somente em polímeros hidrofílicos, sendo necessário o uso de surfactantes catiônicos para melhorar a dispersão da argila em sistemas hidrofóbicos e conferir miscibilidade em outros polímeros (HADEN; SCHWINT, 1967; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). As substituições isomórficas que ocorrem durante a formação geológica das argilas, resultam em cargas negativas na superfície das mesmas, sendo estas cargas compensadas pela presença de cátions nas galerias (PEREIRA *et al*, 2007). Para obter uma melhor afinidade entre a argila e a matriz polimérica, que geralmente possuem caráter organofílico, os cátions localizados nas galerias são trocados por cátions alquilamônio, obtendo-se assim uma argila organofílica (BORDES *et al*, 2009).

Alguns nanocompósitos poliméricos contendo atapulgita, com e sem modificação, têm sido estudados. Chen (2008) demonstrou que nanocompósitos de poli(butileno succinato)/atapulgita obtidos por mistura no estado fundido apresentaram um aumento no número de esferulitos e uma diminuição de seu tamanho, quando comparados com as estruturas observadas no polímero puro. Este efeito foi mais pronunciado na atapulgita sem modificações. A diminuição no tamanho dos esferulitos comprovou o efeito da atapulgita como agente nucleante, que resultou em um aumento do módulo de Young, dos nanocompósitos, em função do aumento do conteúdo da atapulgita. O módulo de Young aumentou de 434,2 MPa para 562,2 MPa em nanocompósitos com o conteúdo de atapulgita de 4 phr e para 729,6 MPa para nanocompósitos com o mesmo teor de atapulgita modificada com brometo de hexadecil trimetil amônio.

Os estudos de Pan e Chen (2007) com nanocompósitos de poliuretano waterborne (dispersão aquosa de poliuretano)/atapulgita preparados por emulsificação, demonstraram a ocorrência de uma forte interação da atapulgita com a matriz do polímero, o que acarretou em um aumento da resistência à tensão, do alongamento na ruptura e da estabilidade térmica.

Nanocompósitos de polipropileno/atapulgita foram preparados por Wang e Shen (2005), por mistura por solução, empregando atapulgita organofílica modificada por silanização, utilizando gama-metacriloxipropil-trimetoxisilano como agente de acoplamento, e posterior polimerização por graftização com poli(acrilato de butila). O estudo das propriedades mecânicas demonstrou um aumento do módulo de Young com o aumento do teor de atapulgita. Nos nanocompósitos preparados com a atapulgita modificada, observou-se

aumento da resistência à tensão e da tenacidade, porém em nanocompósitos elaborados com a atapulgita original observou-se um decréscimo desses valores em relação ao polímero puro.

Nanocompósitos de PHBV/argila com montmorilonita, saponita e hectonita têm sido bastante estudados (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; DUBOIS; ALEXANDRE, 2000).

Bruzaud e Bourmaud (2007) prepararam nanocompósitos de PHBV e montmorilonita modificada organicamente (OMMT). Os nanocompósitos apresentaram maior temperatura de degradação em relação ao polímero puro. A estabilidade térmica aumentou com o aumento do teor da argila dos nanocompósitos. As propriedades mecânicas foram melhoradas, observando-se um aumento do módulo de elasticidade. Alterações na deformação plástica na matriz polimérica com a incorporação da montmorilonita foi indicada pela diminuição do alongamento a ruptura com o aumento do teor da argila. Os trabalhos indicam uma dispersão homogênea da argila na matriz do polímero.

Chen e colaboradores (2002) obtiveram um aumento na temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos PHBV/OMMT com o aumento do conteúdo da argila em comparação ao polímero original, atribuído a grande adesão entre o polímero e a argila. A resistência à tração, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade dos nanocompósitos com um teor de argila de 3% (p/p) também apresentaram valores superiores ao do polímero puro.

Nos nanocompósitos de PHBV/OMMT obtidos por Choi e colaboradores (2003), a montmorilonita agiu como um efetivo agente nucleante promovendo um aumento na temperatura de cristalização dos nanocompósitos em relação ao polímero puro. Também foram obtidas melhorias nas propriedades mecânicas, evidenciadas pelo aumento do módulo de elasticidade, tensão na ruptura e diminuição do alongamento a ruptura, com o aumento do teor de argila nos nanocompósitos. Os resultados de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmaram a inserção das cadeias poliméricas do PHBV nas camadas da argila, em uma estrutura intercalada

Wang e colaboradores (2005) observaram por meio de microscopia da luz polarizada uma diminuição no tamanho do esferulitos do PHBV nos nanocompósitos de PHBV/OMMT, indicando uma diminuição no grau de cristalinidade em função do aumento do conteúdo de argila. Também foi observado o aumento da faixa de temperatura de processamento dos nanocompósitos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O PHBV empregado foi fornecido pela PHB Industrial S/A (São Paulo, Brasil) na forma de pó, sendo previamente peneirado em peneira de mesh 100 para a retirada de eventuais impurezas e utilizado como recebido. As propriedades do copolímero fornecidas pelo fabricante estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 Propriedades do PHBV de acordo com a ficha técnica fornecida pelo fabricante

Composição (%HV)	Temperatura de fusão (°C)	Massa Molar Ponderal Média M_w (g/mol)	Cristalinidade (%)
4,07	173,5	394.984	53,8

A atapulgita utilizada foi originária do Estado do Piauí, Brasil.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da atapulgita organofílica

A atapulgita foi modificada com base nos procedimentos descritos por Chen (2008), porém utilizando outro sal de amônio quaternário. A argila natural foi adicionada a uma solução de cloreto de hexadecil trimetil amônio (Acros Organics) a 80°C e agitada vigorosamente durante 3 horas. O sobrenadante foi filtrado e lavado repetidamente com água destilada, sendo o filtrado tratado com uma solução 0,1 N de $AgNO_3$ para garantir a remoção

dos íons cloreto. A atapulgita foi mantida a 80°C durante 5 horas e depois peneirada em peneira de mesh 325.

4.2.2 Obtenção dos Compósitos

Os compósitos de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/atapulgita (paligorsquita) foram preparados pelo método de intercalação via solução com base nos procedimentos descritos por BRUZAUD e BOURMAUD (2007). Foram utilizadas argilas modificadas (PHBV/ATM) e sem modificações (PHBV/AT), em composições de 1%, 3% e 5% em peso seco.

Inicialmente foi preparada uma solução a 7% (p/v) de PHBV em clorofórmio. Esta solução foi submetida à agitação mecânica durante 2 horas a temperatura ambiente para que ocorresse o inchamento do polímero, em seguida, a solução foi aquecida por um período de 2 horas a uma temperatura de 65°C. Foi adicionado 0, 1, 3 e 5% (p/p) de argila (modificada e sem modificação) à solução de PHBV em clorofórmio. A mistura foi dispersa em um misturador homogenizador dispersor IKA-Ultra-Turrax T25 digital, a uma velocidade de 18.000 rpm durante 3 minutos e mantida a temperatura ambiente por 3 dias com agitações ocasionais. Após este período, a solução foi aquecida por 1 hora a 60°C e, posteriormente, vertida em moldes de vidro, mantidos a temperatura ambiente para completa evaporação do solvente.

4.2.3 Caracterização dos compósitos e das argilas

4.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A microestrutura da atapulgita e dos compósitos foi estudada por Difração de Raios X (DRX), utilizando um difratômetro RIGAKU, operando em modo de varredura, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, velocidade de varredura 2°/min em 2θ (3 - 60°).

Através da aplicação da Lei de Bragg foi possível calcular a distância entre as camadas basais (Equação 1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 1

Sendo $n = 1$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ e $d =$ distância entre as camadas basais (nm) e $\theta =$ metade do ângulo de difração 2θ característico do plano cristalográfico (110) da atapulgita.

4.2.3.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, com aquecimento até 600°C a 10°C /min.

4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um JEOL JSM, modelo 6460 LV, com voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro obtida por pulverização a vácuo (20 mA por 2 minutos). Para a análise da seção transversal, os filmes de PHBV/atapulgita foram imersos em nitrogênio líquido e fraturados.

Amostras de atapulgita natural e de atapulgita modificada também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Uma pequena quantidade de argila foi dispersa em etanol e submetida a banho de ultra som por 3 minutos. Algumas gotas da dispersão foram depositadas em um porta-amostra polido e recobertas com uma fina camada de ouro, obtida por pulverização a vácuo.

4.2.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

O experimento de DSC foi realizado em um Perkin Elmer Pyris 6 Differential Scanning Calorimeter. O nitrogênio foi usado como gás de purga a um fluxo de 40 mL/min. Amostras com cerca de 3 mg foram seladas em panela de alumínio. Foi realizado um primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C, a uma taxa de 10°C/min e mantida esta temperatura por um período de 2 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. Após esse período as amostras foram resfriadas rapidamente a uma taxa de resfriamento de 40°C/min, para -20°C e mantida uma isoterma de 2 minutos. Um segundo aquecimento foi realizado até a temperatura de 200 °C sob uma taxa de 10 °C/min. A partir desta segunda curva de aquecimento, foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_f) e de cristalização (T_c), além da entalpia de fusão e de cristalização. A temperatura de fusão e a entalpia de fusão foram calculadas considerando o ponto de mínimo e a área do pico endotérmico da curva referente ao segundo aquecimento, respectivamente. A temperatura de cristalização correspondeu ao ponto de máximo da curva exotérmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado em duplicata e os valores apresentados correspondem às médias obtidas.

O grau de cristalinidade do PHBV nos filmes PHBV/AT e PHBV/ATM (grau de cristalinidade mássico, X_c mássico) foi estimado considerando a entalpia de fusão e massa de PHBV presente na amostra (Equação 2).

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{w_{PHBV} \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Sendo, X_c o grau de cristalinidade da amostra, ΔH_f o calor de fusão da amostra, w_{PHBV} a fração mássica do PHBV e ΔH_f° o calor de fusão do polímero 100% cristalino. Neste trabalho foi adotado o calor de fusão do PHB 100% cristalino que corresponde a 146 J/g, pois a amostra de PHBV possui um teor de hidroxivalerato menor que 10% (CHENG; SUN, 2009).

4.2.3.5 Infravermelho com Transformada de Fourier

A argila antes e após modificação e os filmes PHBV/atapulgita foram analisados em espectrômetro com Transformada de Fourier na região do Infravermelho (FTIR), Perkin-Elmer 1720X. Foi utilizado um atenuador de reflectância total (ATR). A análise das amostras foi realizada sob as seguintes condições operacionais:

- ✓ Resolução do equipamento: 20 cm^{-1}
- ✓ Número de varreduras: 20;
- ✓ Faixa de número de onda: 4000 – 400 cm^{-1}

A interpretação dos espectros foi feita com base em artigos encontrados na literatura, onde estão registradas as frequências de absorção no infravermelho características de vários grupamentos orgânicos.

4.2.3.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de Ressonância Magnética Nuclear foram conduzidas em um espectrômetro Maran Ultra 23MHz, Resonance/Oxford-UK para a determinação dos tempos de relaxação spin-rede T_1H operando para o núcleo de hidrogênio, utilizando a técnica de inversão-recuperação (intervalo de reciclo $180^\circ - \tau - 90^\circ$ aquisição), sob as seguintes condições: temperatura: $27^\circ C$, $\tau = 0,1$ a $20.000ms$, com $5s$ de intervalo de reciclo, usando 40 pontos com 4 acúmulos cada.

4.2.3.7 Estudo da interação da argila modificada com solvente apolar

A fim de comprovar a afinidade da argila por solventes orgânicos após a modificação organofílica da atapulgita, a mesma foi dispersa em hexano sob forte agitação. Adicionou-se sem agitação 1 grama de argila a uma proveta graduada contendo 50 mL do solvente. Após decorrido 24 horas mediu-se o volume ocupado pela argila. Efetuou-se uma forte agitação por 3 minutos utilizando um misturador homogenizador dispersor IKA-Ultra-Turrax T25 digital, a uma velocidade de 18.000 rpm, e após um repouso de 24 horas mediu-se novamente o volume ocupado pela argila. O mesmo procedimento foi realizado para a atapulgita natural.

Este procedimento foi baseado nos testes de inchamento de Foster realizados por Pereira e colaboradores (2007) para argilas lamelares.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Atapulgita

Amostras de atapulgita natural e de atapulgita modificada com cloreto de hexadecil trimetil amônio (ATM) foram caracterizadas por técnicas de DRX para observação de possíveis modificações em sua estrutura cristalina em função do tratamento realizado.

Os difratogramas de raios X da atapulgita natural e da atapulgita modificada quimicamente são apresentados na Figura 6.

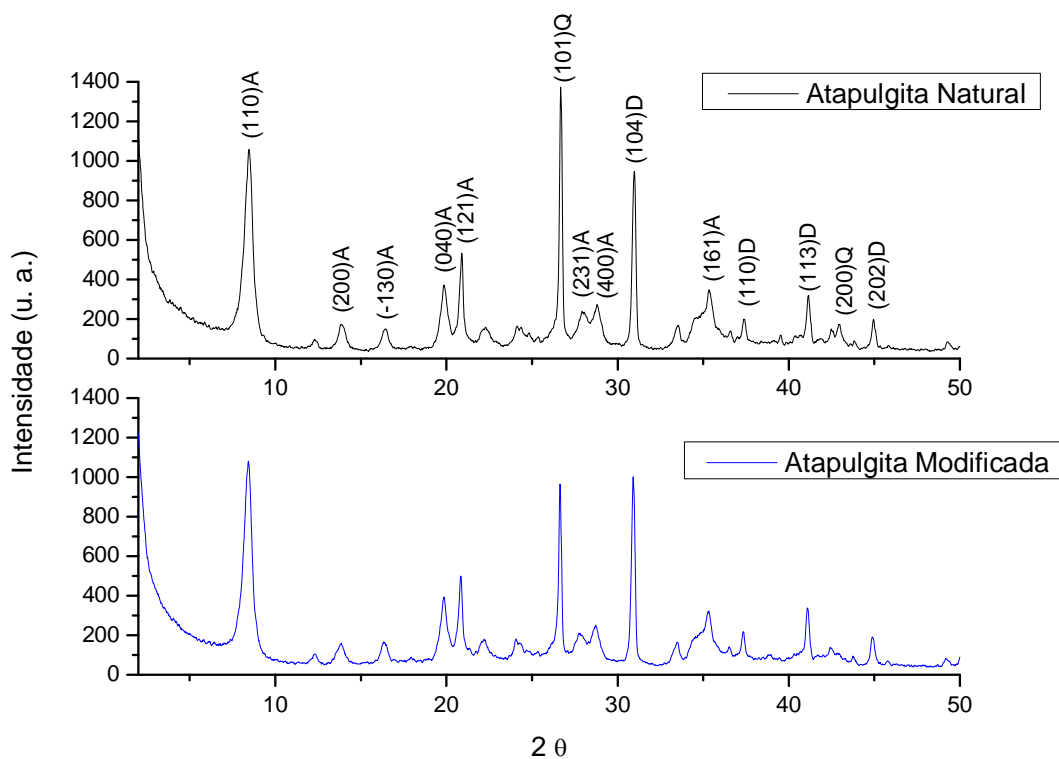


Figura 6 Difratogramas de raios X da atapulgita natural e da atapulgita modificada (ATM), onde A=atapulgita, D= dolomita e Q=quartzo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um pico de difração típico da atapulgita ocorre a $2\theta = 8,4^\circ$ e é atribuído à difração primária do plano da face do cristal (110) (PAN *et al*, 2006). Através da análise dos picos presentes no difratograma da atapulgita natural pode-se observar a presença de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e quartzo (SiO_2) como contaminantes presentes na argila. A identificação dos respectivos picos para a atapulgita, dolomita e quartzo foi realizada através das fichas cristalográficas JCPDS 31-0783, JCPDS 36-0426 e JCPDS 05-0490.

Observa-se que a atapulgita modificada exhibe picos proeminentes na mesma região da atapulgita natural. Pode-se observar que não houve modificação na estrutura cristalina da atapulgita com a modificação organofílica da argila.

Análises de MEV foram realizadas para caracterização da morfologia da atapulgita (Figura 7). As imagens de MEV mostram a estrutura fibrosa típica da atapulgita. Os diâmetros sub-micrométricos das fibras natural e modificada também podem ser observados.

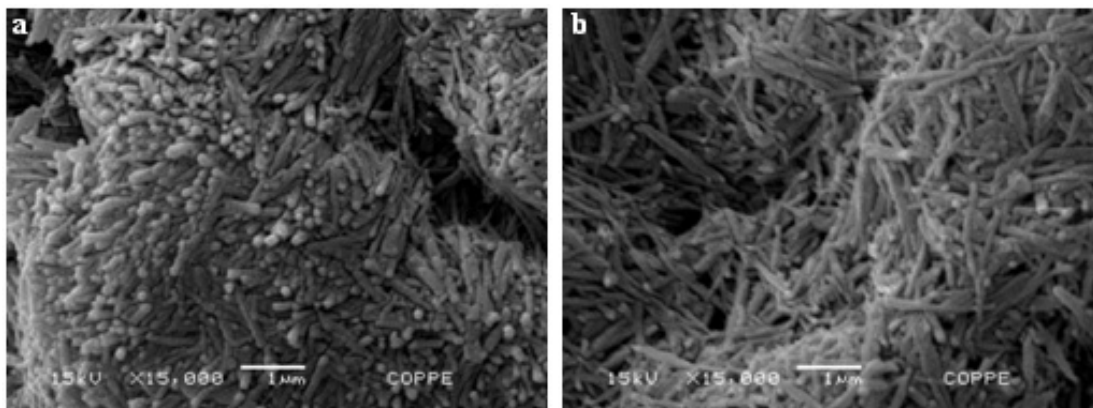


Figura 7 Imagens de MEV da atapulgita natural (a) e da atapulgita modificada (b)

Os resultados foram complementados com estudos de infravermelho. Os espectros da atapulgita natural e da atapulgita modificada são mostrados na Figura 8. A banda a 978 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional Si-O (SHEN *et al*, 2005; FROST; MENDELOVICI, 2006) a banda a 1654 cm^{-1} é referente à água coordenada ao Mg (FROST; MENDELOVICI, 2006) a banda a 3543 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional da água zeólita (SHEN *et al*, 2005) e a banda a 3616 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional da hidroxila (OH) (FROST; MENDELOVICI, 2006).

Observa-se o surgimento de bandas em 2854 e 2925 cm^{-1} no espectro da atapulgita modificada, devido à oscilação da ligação C-H (SHEN *et al*, 2005) comprovando a modificação organofílica da atapulgita.

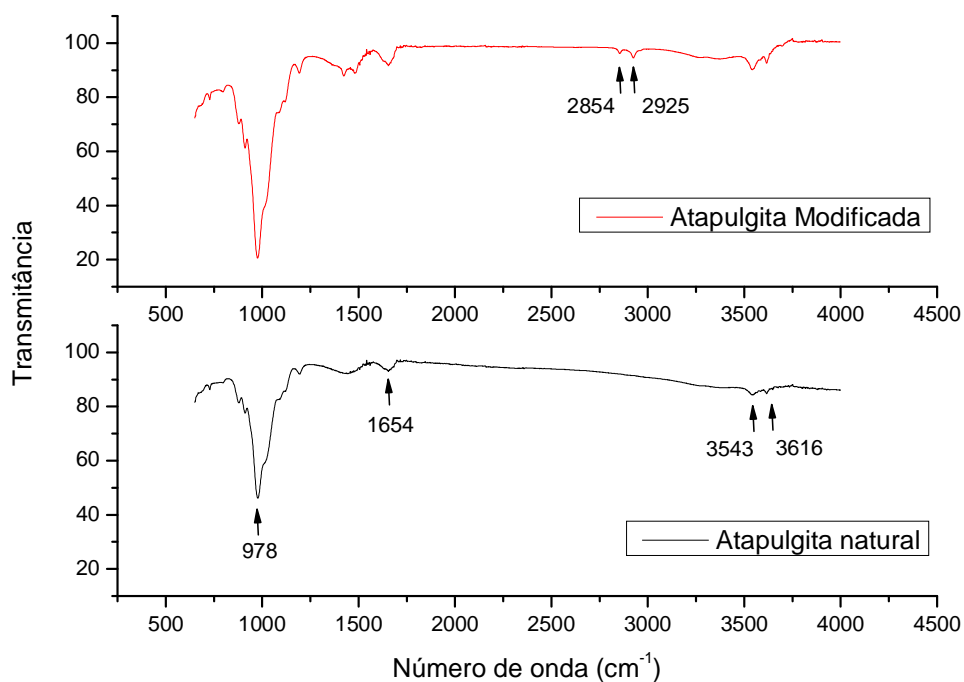


Figura 8 Espectros de FTIR da atapulgita natural e da atapulgita modificada (ATM)

Complementarmente aos estudos de infravermelho foram realizados estudos de interação da argila com solvente apolar. As argilas não apresentaram modificações de volume sem agitação, quando imersas em hexano por 24h. No entanto, após a agitação, a argila modificada apresentou um aumento no volume de 5,5 mL em relação ao seu volume inicial, enquanto que a argila natural não apresentou uma variação significativa de volume (Tabela 3). O aumento de volume da ATM pode ter sido acarretado por uma maior separação da argila em partículas individuais neste solvente. Esta observação sugere que o procedimento experimental adotado foi adequado para organofilização da atapulgita, uma vez que possivelmente esta modificação acarretou um aumento na afinidade da argila por sistemas hidrofóbicos. O sistema argila/solvente manteve-se estável por mais de 2 meses.

Tabela 3 Avaliação da variação de volume da atapulgita em hexano após agitação.

Amostra	Varição de Volume
Atapulgita natural com agitação	0,5 mL/g
Atapulgita modificada com agitação	5,5 mL/g

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 9 apresenta o sistema argila/solvente com agitação após o período de 24 horas.



Figura 9 Fotografia do sistema argila/solvente após agitação. A amostra C corresponde a atapulgita natural e a amostra D a atapulgita modificada. As marcações em preto nas provetas indicam os volumes iniciais.

5.2 Caracterização dos compósitos PHBV/AT

Fotografias do filme de PHBV e do filme de PHBV contendo 3% de atapulgita são mostradas na Figura 10. Foram obtidos filmes transparentes de PHBV e de PHBV/atapulgita sem modificação (PHBV/AT) com espessura média de $0,03 \text{ mm} \pm 0,02$.

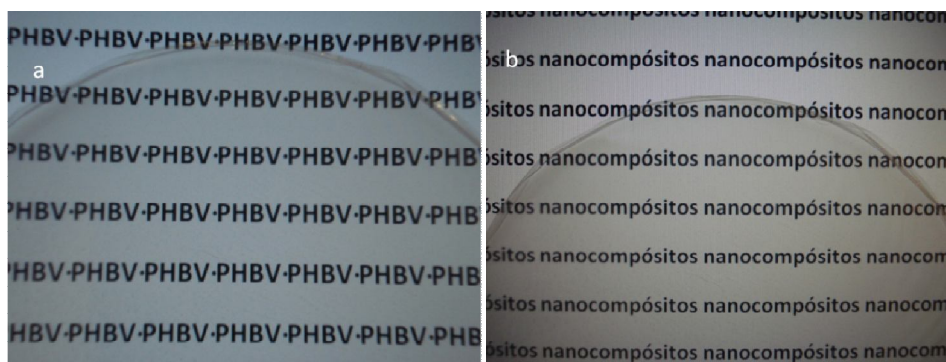


Figura 10 Fotografia dos filmes de PHBV (a) e compósitos com 3% de atapulgita (b)

5.2.1 Difração de Raios X

Os compósitos PHBV/AT em composições com 1, 3 e 5% de argila foram caracterizados por Difração de Raios X e identificados como PHBV/1AT, PHBV/3AT e PHBV/5AT, respectivamente. A Figura 11 mostra os padrões de DRX dos filmes de PHBV e dos compósitos PHBV/AT.

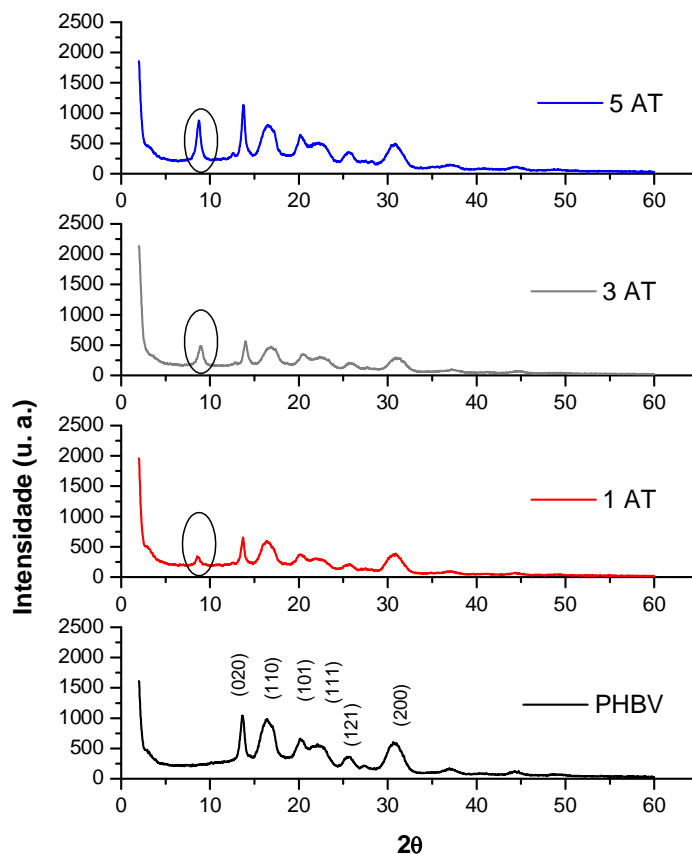


Figura 11 Padrões de DRX do PHBV e dos compósitos PHBV/AT

O padrão de Difração de Raios X do PHBV corresponde ao mesmo padrão do homopolímero PHB, conforme relatado na literatura (LAI *et al*, 2004), para a composição de HV presente na amostra. O filme de PHBV apresenta picos proeminentes na região 2θ de 10 a 40° . Observa-se que os compósitos PHBV/AT exibem picos proeminentes na mesma região do PHBV, não sendo observadas modificação na estrutura cristalina do polímero. Este resultado indica que a estrutura cristalina do polímero não foi afetada pela adição de argila.

O pico de difração típico da atapulçita que ocorre em torno de $2\theta = 8,42^\circ$ pode ser observado nos difratogramas dos filmes de PHBV/AT. Este pico está relacionado à difração do plano cristalográfico (110) da atapulçita. Observa-se um aumento na intensidade desse pico em função do aumento do teor de AT nos filmes. Na Tabela 4 estão apresentados o ângulo de difração típico e a distância entre as camadas basais da atapulçita determinados para cada filme.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4 Ângulos de difração característicos e distâncias entre as camadas basais da atapulgita presente nos compósitos PHBV/AT

Amostra	2θ	d (nm)
PHBV/1AT	8,58°	1,03
PHBV/3AT	8,92°	0,99
PHBV/5AT	8,74	1,01

O espaçamento entre as camadas referentes ao pico principal da atapulgita permanece praticamente inalterado. Isto se deve a estrutura tridimensional da atapulgita, que não permite a separação entre as camadas basais dentro do cristal, como ocorre com os silicatos lamelares (DUBOIS; ALEXANDRE, 2000).

5.2.2 Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 12 mostra os espectros dos compósitos do PHBV com atapulgita.

No espectro de infravermelho do filme de PHBV os estiramentos vibracionais dos grupos C-H correspondem às bandas entre 3000 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} . A banda característica de estiramento vibracional – C – O – C – simétrico está presente em 1129 cm^{-1} e do estiramento vibracional – C – O – C – assimétrico está presente em 1183 cm^{-1} . As bandas de deformação a 1370 cm^{-1} e a 1452 cm^{-1} aparecem no espectro infravermelho do PHBV correspondendo as deformações simétricas e assimétricas do CH_3 e são independentes da cristalinidade. A banda em 1226 cm^{-1} corresponde à conformação das cadeias helicoidais cristalinas e portanto, está ausente em regiões amorfas. Observam-se bandas características do estiramento C=O do grupo éster presentes em 1720 cm^{-1} e 1738 cm^{-1} correspondendo respectivamente a regiões cristalinas e amorfas do polímero. As bandas em 839 e 827 cm^{-1} correspondem às vibrações dos grupos CH_3 e CH_2 . As bandas em 1720 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} e 978 cm^{-1} são características de regiões cristalinas, enquanto que as bandas em 1738 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} e 1183 cm^{-1} são características de regiões amorfas (SINGH *et al*, 2008).

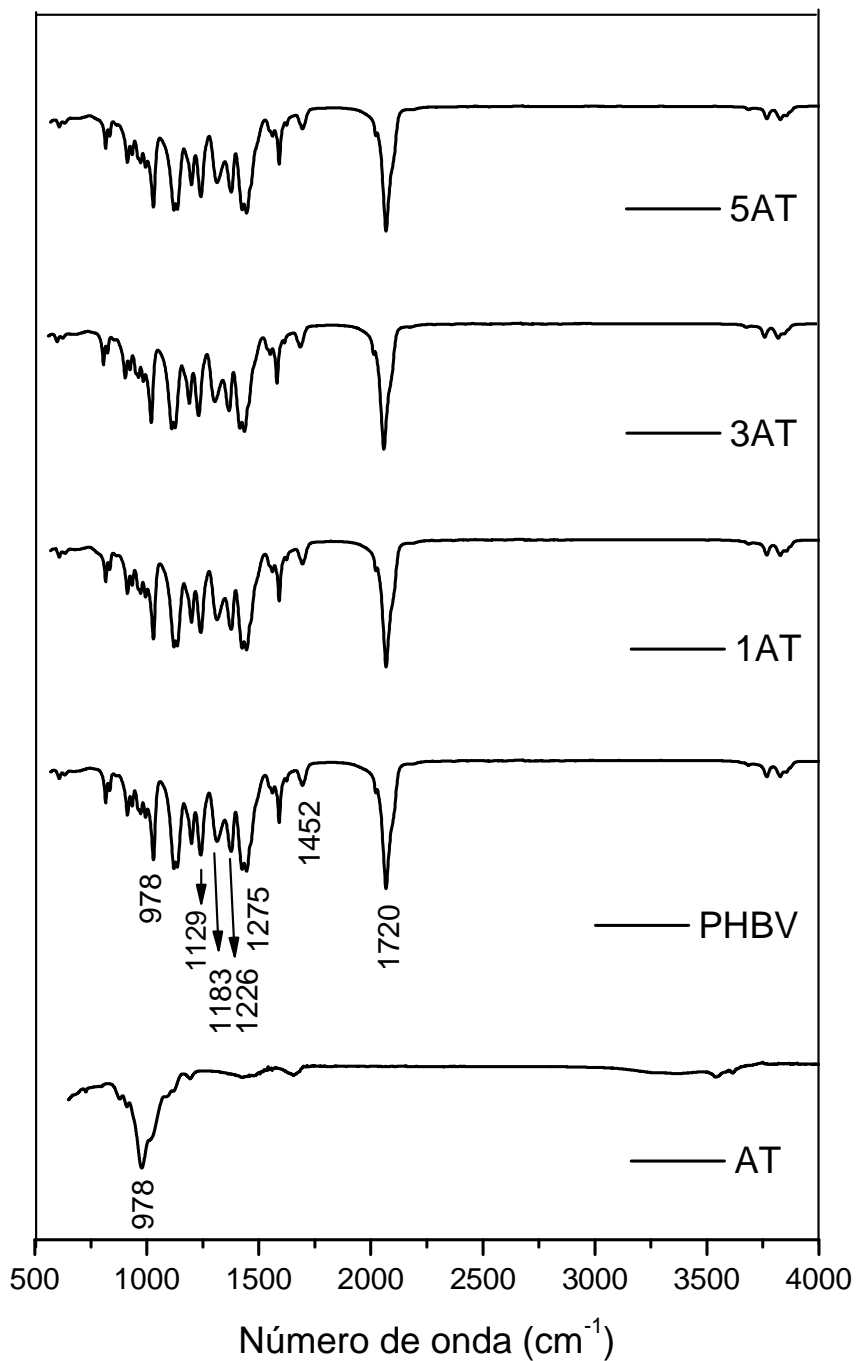


Figura 12 FTIR dos compósitos de PHBV com atapulgita

Não são observadas modificações significativas no aspecto das bandas vibracionais dos espectros dos compósitos em relação ao filme do PHBV. Este resultado indica que a adição de atapulgita à matriz do PHBV não acarretou em mudanças na estrutura química do

polímero. O mesmo resultado foi reportado para nanocompósitos de poliuretano/atapulgita (PAN; CHEN, 2007). Outra hipótese é a de que as possíveis interações entre PHBV e AT podem não ter sido identificadas devido à sobreposição das bandas de maior intensidade correspondente às vibrações na AT às do PHBV.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 13 a 16, são apresentadas imagens obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PHBV/AT.

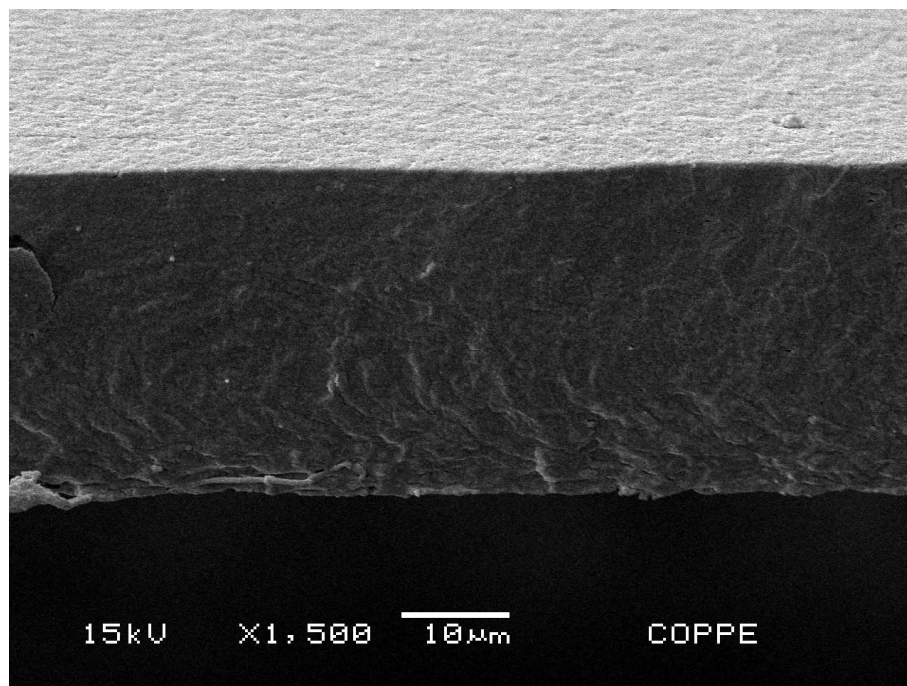


Figura 13 Filme PHBV

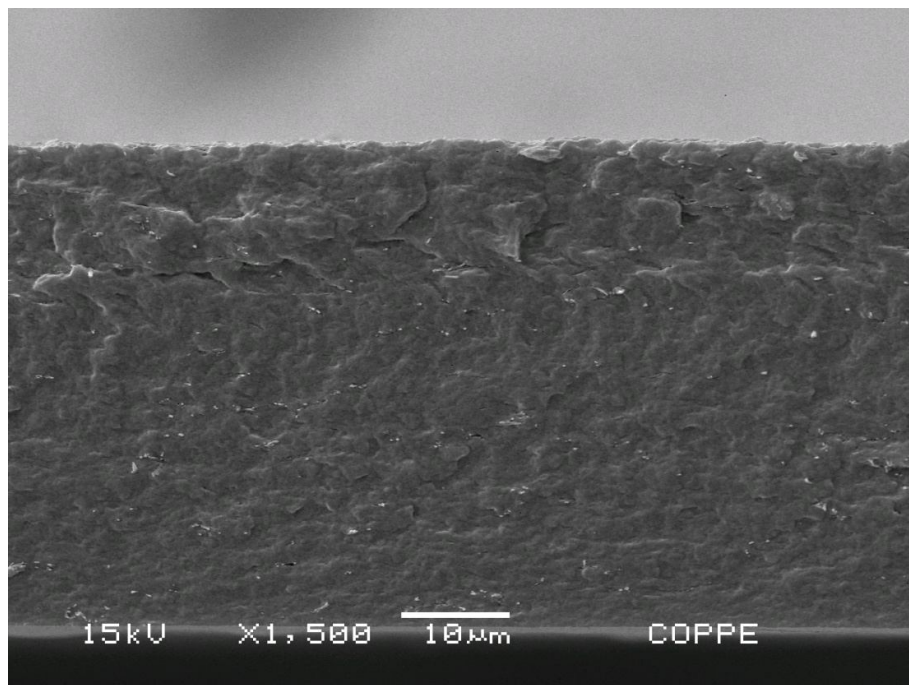


Figura 14 Compósito com 1% atapulgita

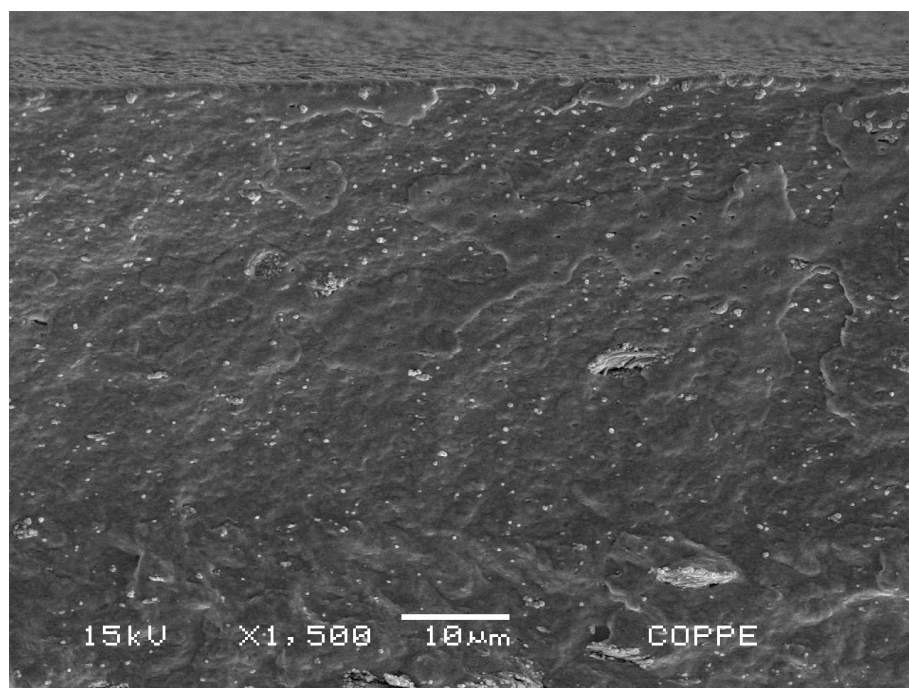


Figura 15 Compósito com 3% atapulgita

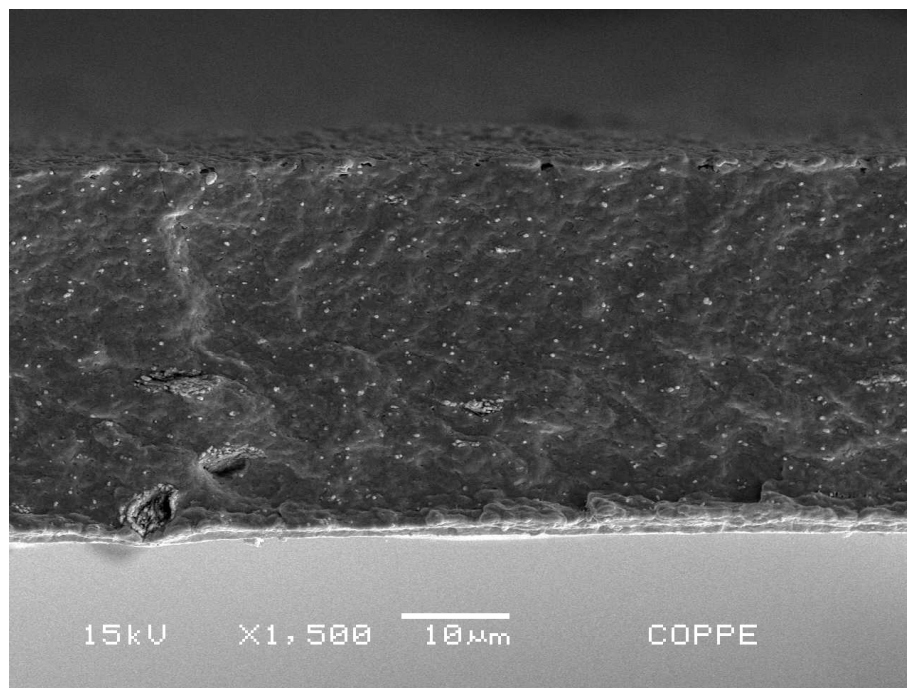


Figura 16 Compósito com 5% atapulgita

Os pontos claros visualizados nas imagens foram atribuídos aos feixes de AT. Observam-se feixes de AT com diâmetros na faixa de 160 a 500 nm. Estes feixes estão distribuídos homogeneamente ao longo da seção transversal dos compósitos, orientados longitudinalmente à superfície externa do filme. Pode-se observar a presença de alguns aglomerados de argila nos compósitos com o teor de argila de 3 e 5%.

5.2.4 Análise termogravimétrica

Nesta técnica, a variação de massa (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera específica. Esta técnica é utilizada para caracterização térmica, em que se obtêm informações sobre a estabilidade térmica dos compósitos e sua temperatura de degradação (CANEVAROLO, 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise termogravimétrica dos compósitos permitiu avaliar a influência da atapulgita na estabilidade térmica dos mesmos. A curva DTG referente à degradação térmica dos compósitos é apresentada na Figura 17.

A curva DTG apresenta apenas um pico de perda de massa, indicando que a degradação ocorreu em uma única etapa. A degradação térmica do PHBV ocorre quase que exclusivamente via mecanismo de cisão aleatória da cadeia envolvendo a formação de um éster cíclico de seis membros como estado transitório (ZHU *et al*, 2009). O filme de PHBV/AT contendo 5% de argila apresentou maior teor de resíduo possivelmente devido à maior quantidade de argila presente nesta composição.

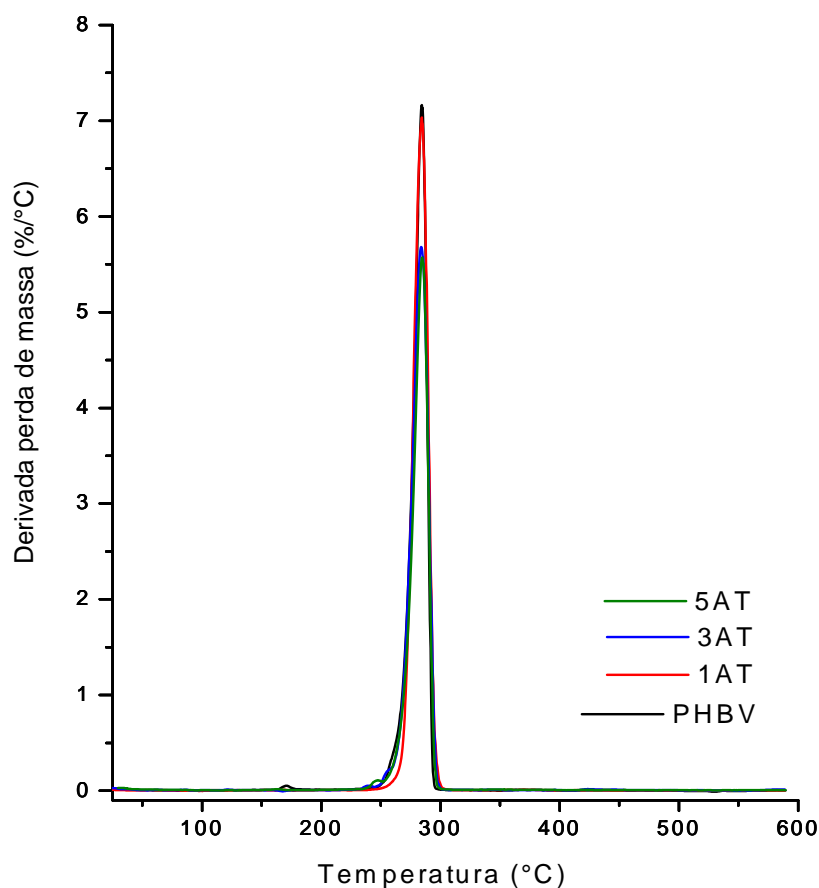


Figura 17 Curvas DTG referente à degradação térmica do PHBV e dos compósitos PHBV/AT

A temperatura de início da degradação (T_{onset}), a temperatura final (T_{endset}) e a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) dos filmes analisados são mostradas na Tabela 5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5 Valores de temperatura de início da degradação (T_{onset}), temperatura final (T_{endset}) e temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) para o filme de PHBV e compósitos PHBV/AT

Amostra	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
PHBV	285,9	276,1	288,9
1AT	282,6	276,4	290,3
3AT	283,9	274,3	290,4
5AT	284,7	275,7	290,1

A incorporação de argila à matriz de um polímero, geralmente aumenta a estabilidade térmica, agindo como uma barreira ao transporte de massa de produtos voláteis gerados durante a decomposição (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). No entanto, ao contrário dos resultados observados na literatura para nanocompósitos poliméricos PHBV/argila (CHOI *et al*,2003; QIU *et al*,2003), não se observou modificações na temperatura de degradação dos compósitos em relação ao PHBV. A estabilidade térmica dos compósitos não foi alterada com a incorporação da atapulgita.

5.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

O efeito do teor da atapulgita nas temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos foi estudado por DSC. Esta técnica baseia-se na diferença de fluxo de calor entre a amostra e um determinado material de referência, medida em função da temperatura da amostra, quando ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Ela é utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e cristalização e o grau de cristalinidade do material (CANEVAROLO, 2003).

A Figura 18 mostra a curva DSC para o filme de PHBV e para os compósitos com atapulgita durante o segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas uma em relação à outra para melhor visualização das transições.

As amostras foram inicialmente aquecidas para apagar a história térmica do material. Após o primeiro aquecimento as amostras foram rapidamente resfriadas para temperaturas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

mais baixas que a temperatura de transição vítrea, em que não há movimentação molecular ordenada. Foi empregada uma taxa rápida para resfriamento, buscando minimizar a possibilidade de cristalização do PHBV nesta etapa. Durante o segundo aquecimento, observa-se a temperatura de transição vítrea na curva DSC, indicada por uma alteração na linha de base. Com o aumento da temperatura, as cadeias adquirem mobilidade suficiente ocorrendo o rearranjo das mesmas e permitindo a nucleação e crescimento dos cristais. A curva DSC mostra um pico exotérmico de cristalização. Com a continuação do aquecimento, o sistema atinge um nível energético alto o suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, ocorrendo a fusão dos cristais. Este fenômeno é observado na curva como um pico endotérmico, correspondendo à temperatura de fusão.

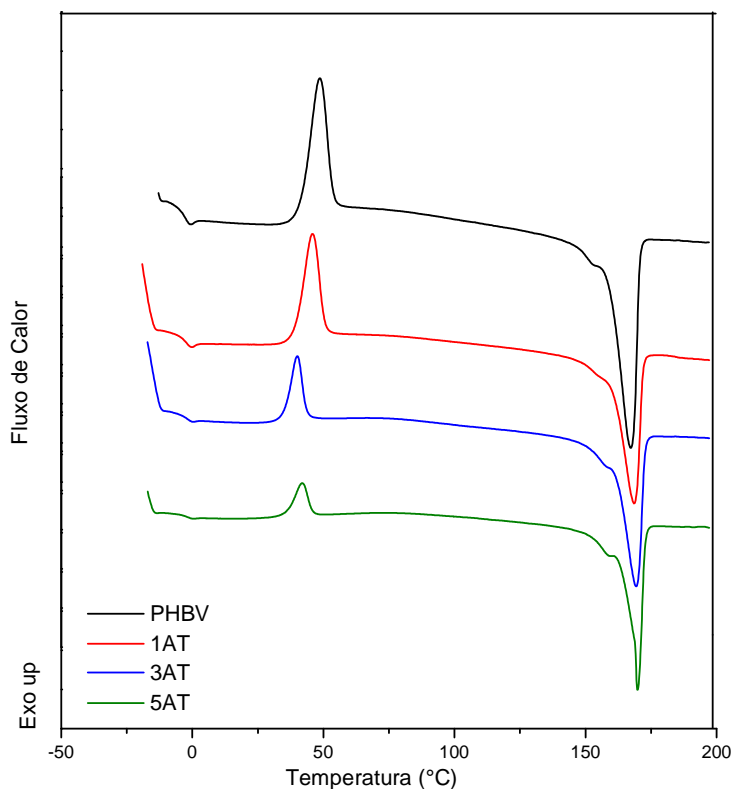


Figura 18 Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos filmes PHBV/AT

A Tabela 6 exhibe a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f), e grau

RESULTADOS E DISCUSSÃO

de cristalinidade (X_c) dos filmes de PHBV/AT. Os parâmetros térmicos foram obtidos a partir da curva DSC referente ao segundo aquecimento.

Observou-se que a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea dos compósitos com atapulgita não apresentou mudanças significativas em relação ao filme de PHBV.

A presença de 3% e 5% de atapulgita ocasionou uma diminuição na temperatura de cristalização do PHBV, sugerindo uma facilidade de cristalização. Nestes casos, a atapulgita atuou como agente nucleante induzindo a cristalização do PHBV a menores temperaturas. Resultado semelhante a este foi obtido por Jiannng e colaboradores (2008), em que nanowhiskers de celulose atuaram como agente nucleante, facilitando a cristalização do PHBV.

Tabela 6 Parâmetros térmicos obtidos da curva DSC do segundo aquecimento dos filmes de PHBV com atapulgita.

Amostra	T_g(°C)	T_c(°C)	ΔH_c(J/g)	T_f(°C)	ΔH_f(J/g)	X_c(%)
PHBV	-2,03	46,15	-39,42	168,58	69,00	53,7
	±0,53	±1,82	6,34	±1,01	±8,81	±7,6
1AT	-1,73	45,89	-30,07	169,02	48,55	33,6
	±0,93	±0,22	±4,20	±0,60	±8,51	±5,9
3AT	-1,27	40,29	-16,13	169,42	58,92	43,4
	±0,17	±0,35	±3,40	±0,01	±9,19	±6,8
5AT	-2,08	41,77	-8,06	169,48	64,59	46,6
	±0,32	±0,23	±0,16	±0,41	±14,87	±10,7

Observou-se uma diminuição da entalpia de cristalização dos compósitos em relação ao PHBV com aumento do teor de atapulgita.

A entalpia de fusão dos filmes PHBV/1AT diminuiu com a incorporação da atapulgita, o que refletiu em uma diminuição no grau de cristalinidade dos compósitos em relação ao PHBV. Não houve variação significativa no grau de cristalinidade dos filmes com 3% e 5% de atapulgita.

A presença da atapulgita não proporcionou mudanças significativas na temperatura de fusão do PHBV, ao mesmo tempo em que promoveu uma pequena diminuição na temperatura de degradação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 7 apresenta a diferença entre as temperaturas de degradação e as temperaturas de fusão dos compósitos PHBV/AT. Este valor é um indicativo da janela de processamento viável para o material (WANG *et al*, 2005).

Tabela 7 Diferença entre as temperaturas de degradação (T_{pico}) e as temperaturas de fusão (T_f)

Amostra	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	$T_{\text{pico}} - T_f$ (°C)
PHBV	285,9	168,6	117,3
1AT	282,6	169,0	113,6
3AT	283,9	169,4	114,3
5AT	284,7	169,5	115,2

Observa-se que os compósitos apresentaram uma discreta diminuição na faixa de processamento do PHBV. A incorporação da argila sem modificação ao polímero não refletiu em uma melhoria nas condições de processamento.

5.3 Caracterização dos compósitos PHBV/ATM

Na tentativa de melhorar as propriedades do PHBV, foram produzidos compósitos de PHBV contendo 1, 3 e 5% de argila modificada (ATM). Estes filmes foram identificados como PHBV/1ATM, PHBV/3ATM e PHBV/5ATM, respectivamente. Os filmes de PHBV e de PHBV/atapulgita modificada (PHBV/ATM) apresentaram as mesmas características macroscópicas que os compósitos PHBV/AT.

5.3.1 Difração de Raios X

A Figura 19 mostra os padrões de DRX do filme de PHBV e dos compósitos PHBV/ATM. Os filmes de PHBV/ATM apresentam os mesmos picos proeminentes na região 2θ de 10 a 40° apresentados pelo PHBV. Este resultado indica que a adição de argila não

RESULTADOS E DISCUSSÃO

afetou a estrutura cristalina do PHBV, apresentando o mesmo comportamento que os filmes de PHBV/AT.

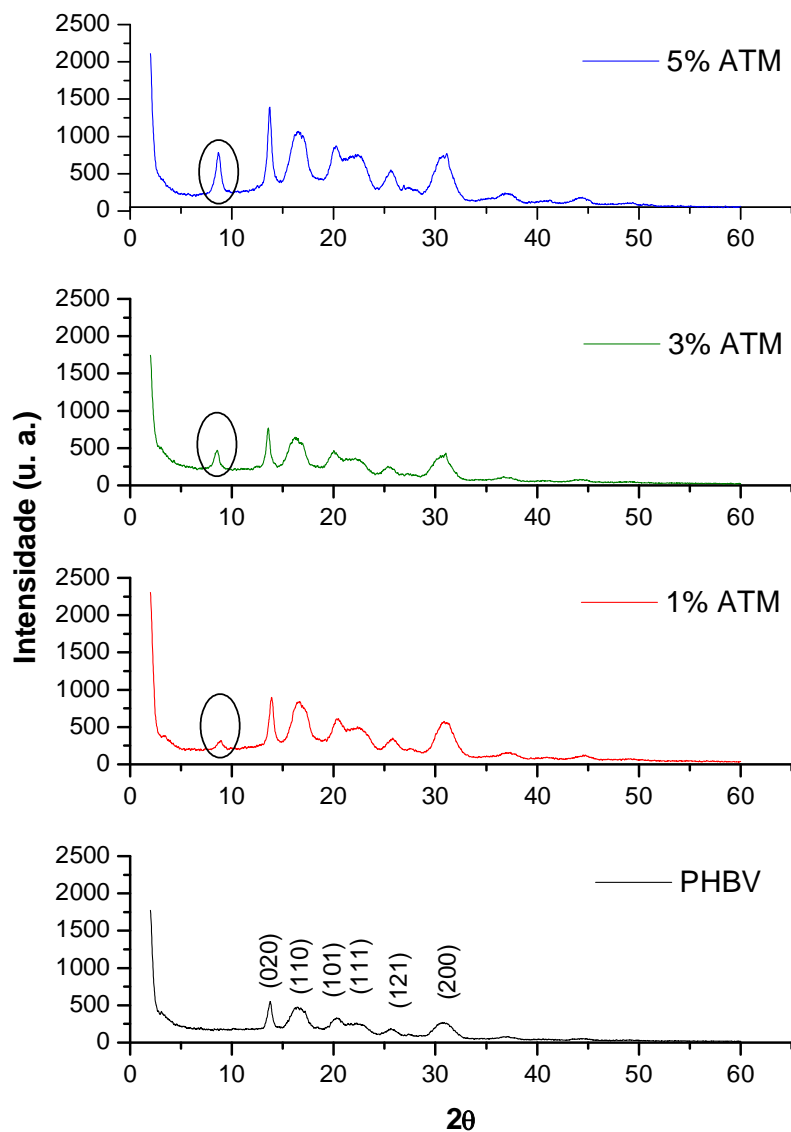


Figura 19 Padrões DRX do filme de PHBV e dos nanocompósitos PHBV/ATM.

Os filmes dos compósitos também exibem o pico de difração típico da atapulgita com pequena intensidade, cujos ângulos e distâncias entre as camadas basais são mostrados na Tabela 8.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 8 Ângulos e distâncias entre as camadas basais do pico de difração típico da atapulgita presente nos compósitos PHBV/AT.

Amostra	2θ	d (nm)
PHBV/1ATM	8,9	0,99
PHBV/3ATM	8,6	1,03
PHBV/5ATM	8,7	1,02

O espaçamento entre as camadas referentes ao pico principal da atapulgita permanece praticamente inalterado, apresentando comportamento similar aos filmes de PHBV/AT.

5.3.2 Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 20 mostra os espectros dos compósitos do PHBV com atapulgita modificada. Não foram observadas modificações significativas na intensidade e/ou na largura das bandas vibracionais nos espectros dos compósitos PHBV/ATM em relação ao filme de PHBV puro. Assim como para os compósitos PHBV/AT, as análises de FTIR dos filmes de PHBV/ATM também não foram conclusivas. Este resultado pode indicar que a adição da atapulgita modificada também não alterou a estrutura química do polímero e/ou uma possível alteração também pode ter sido mascarada pela sobreposição das bandas de vibração do PHBV pelas bandas referentes à ATM.

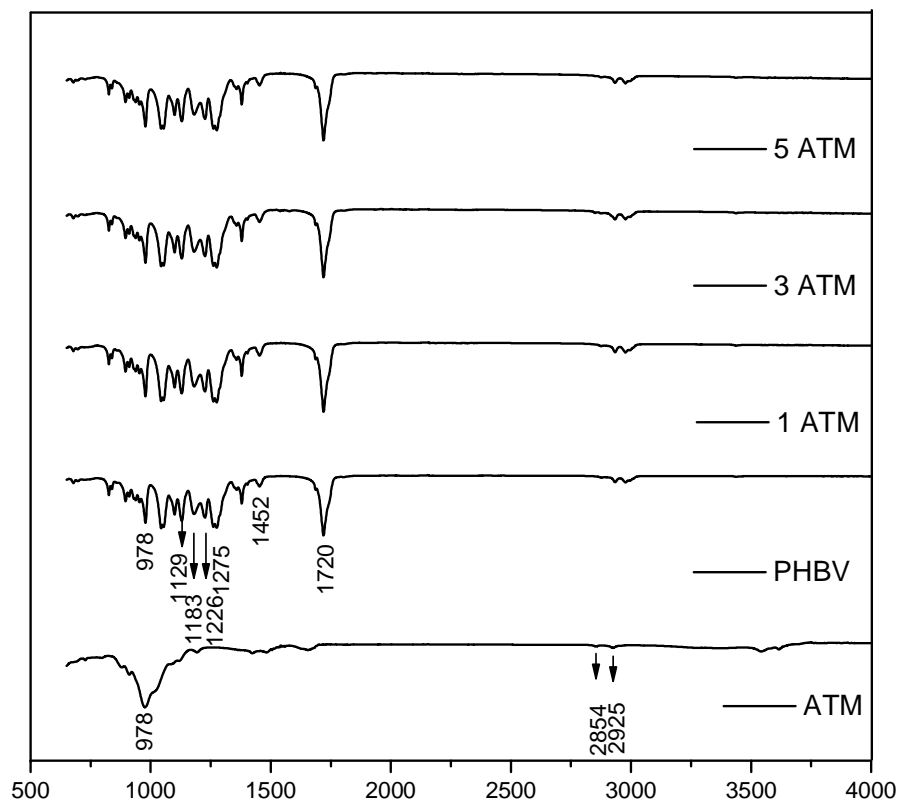


Figura 20 FTIR dos compósitos do PHBV com atapulgita modificada

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 21 a 23, são apresentadas imagens obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PHBV/ATM. Observam-se feixes de ATM com diâmetros próximos aos da atapulgita sem modificação. Estes feixes também estão distribuídos homogeneamente. Porém as fibras de ATM não adotaram uma orientação preferencial conforme verificado nos filmes de PHBV/AT. Nos filmes PHBV/3ATM e PHBV/5ATM, foram identificados aglomerados maiores do que os observados nos filmes de PHBV contendo 3 e 5% de atapulgita sem modificação.

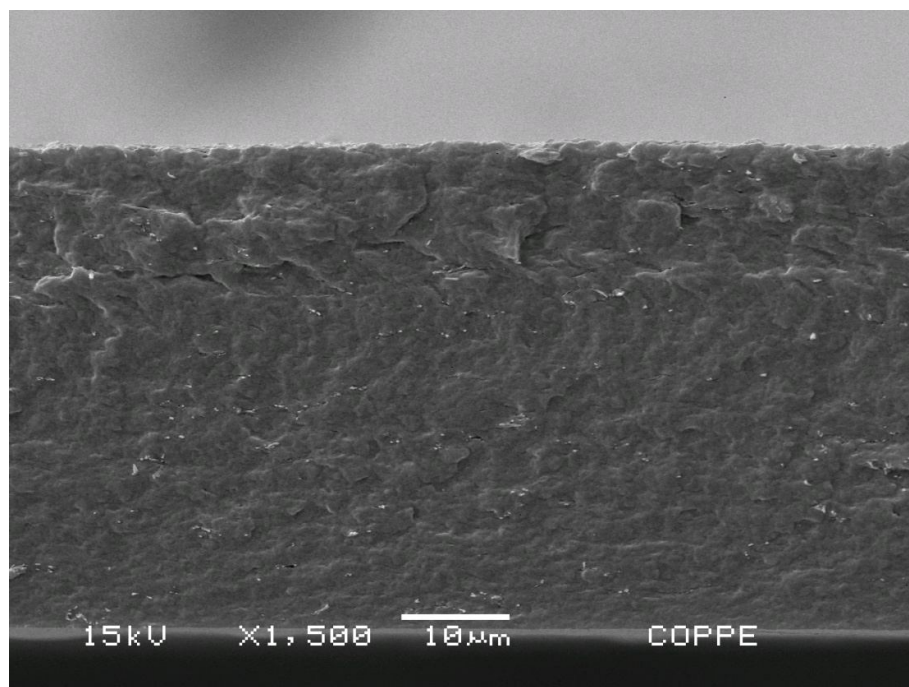


Figura 21 Compósito com 1% atapulgita modificada

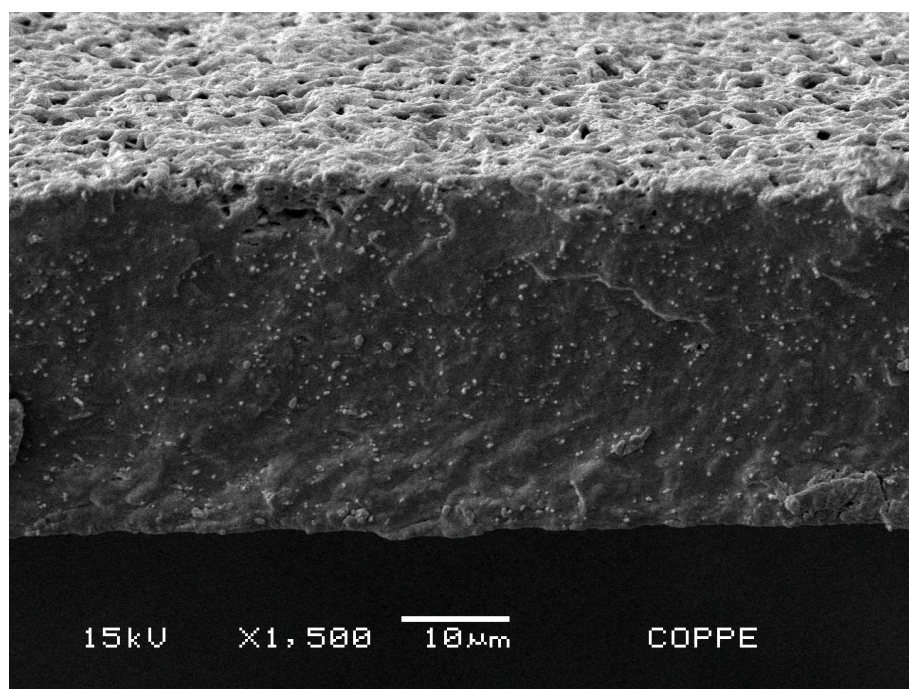


Figura 22 compósito com 3% atapulgita modificada

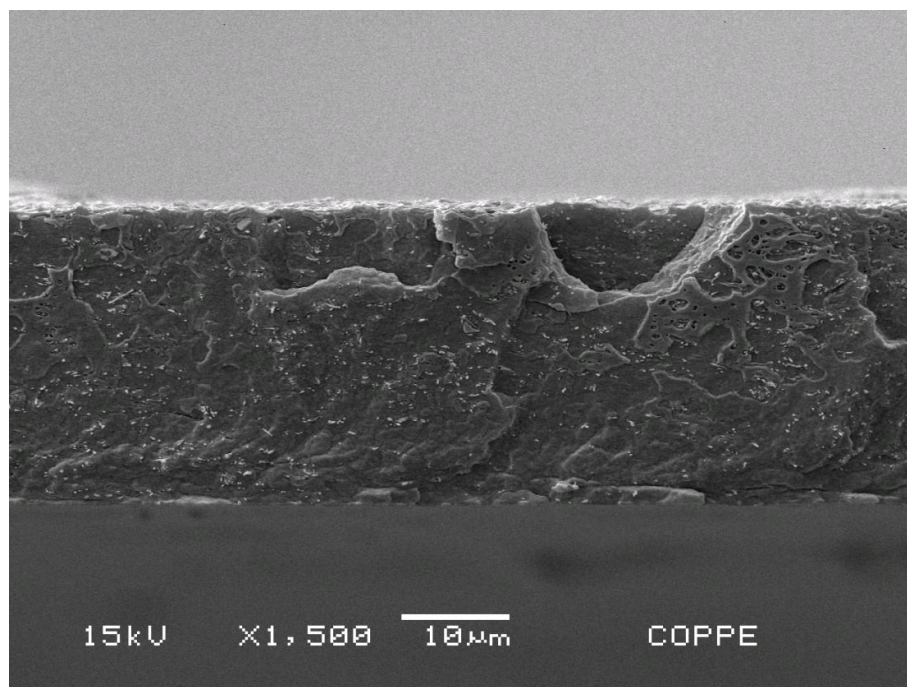


Figura 23 Compósito com 5% atapulgita modificada

5.3.4 Análise Termogravimétrica

A curva DTG referente à degradação térmica do filme de PHBV e dos compósitos PHBV/ATM é apresentada na Figura 24.

A degradação térmica do PHBV ocorreu em uma única etapa, conforme observado na curva DTG, que apresenta apenas um pico de perda de massa.

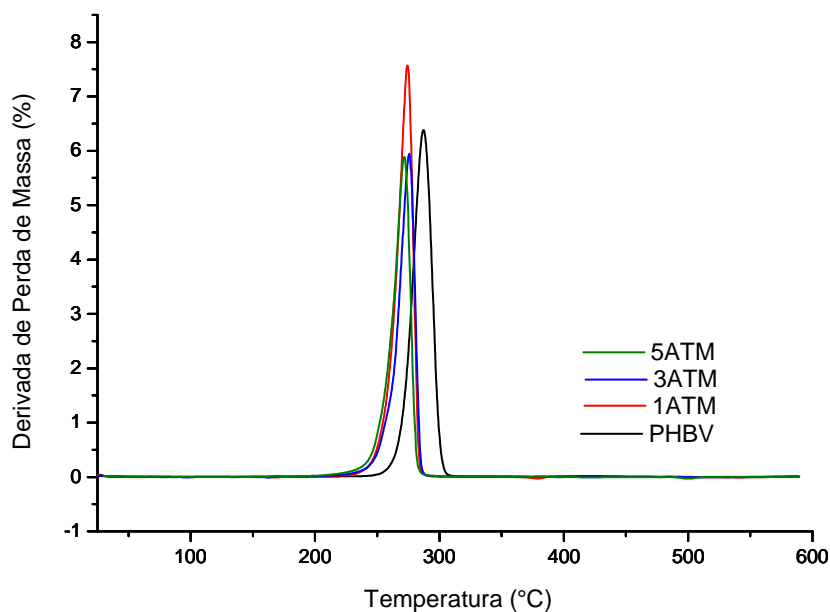


Figura 24 Curvas DTG referente à degradação térmica do PHBV e dos compósitos PHBV/ATM

A Tabela 9 exibe a temperatura de início da degradação térmica (T_{onset}), a temperatura final (T_{endset}) e a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) do filme de PHBV e dos compósitos com a argila modificada (PHBV/ATM).

Tabela 9 Valores de temperatura de início da degradação (T_{onset}), temperatura final (T_{endset}) e temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) para o filme de PHBV e compósitos PHBV/AT

Amostra	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
PHBV	285,9	276,8	294,9
1ATM	274,2	264,7	279,1
3ATM	275,7	265,5	280,6
5ATM	274,9	260,9	277,0

A modificação organofílica realizada na atapulgita, não proporcionou um aumento da estabilidade térmica do PHBV. Observa-se que a estabilidade térmica dos compósitos com atapulgita modificada diminuiu, em torno de 10°C , com a incorporação da argila.

Alguns autores observaram que as argilas organofílicas podem apresentar dois efeitos opostos na estabilidade térmica de nanocompósitos poliméricos: (i) um efeito de barreira ao transporte de massa de produtos voláteis gerados durante a decomposição, o que poderia melhorar a estabilidade térmica do material e (ii) um efeito catalítico na degradação da matriz polimérica, diminuindo, assim, a estabilidade térmica do nanocompósito (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

Vários mecanismos são propostos para explicar a diminuição na estabilidade térmica (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Um deles propõe que após os primeiros estágios da decomposição térmica, a argila pode acumular calor, agindo como uma fonte de calor, acelerando o processo de decomposição, em conjunto com o fluxo de calor externo. Além disso, os cátions alquilamônio presentes na argila organofílica, em especial na montmorilonita modificada, poderiam sofrer decomposição de acordo com a reação de eliminação de Hoffmann e o produto poderia catalisar a degradação do polímero. No caso dos filmes de PHBV/ATM, os resultados apresentados na Figura 25 poderiam ser explicados com base neste último mecanismo.

5.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura 25 mostra a curva DSC para o filme de PHBV e para os compósitos com atapulgita modificada durante o segundo aquecimento. As curvas foram deslocadas uma em relação à outra para melhor visualização das transições.

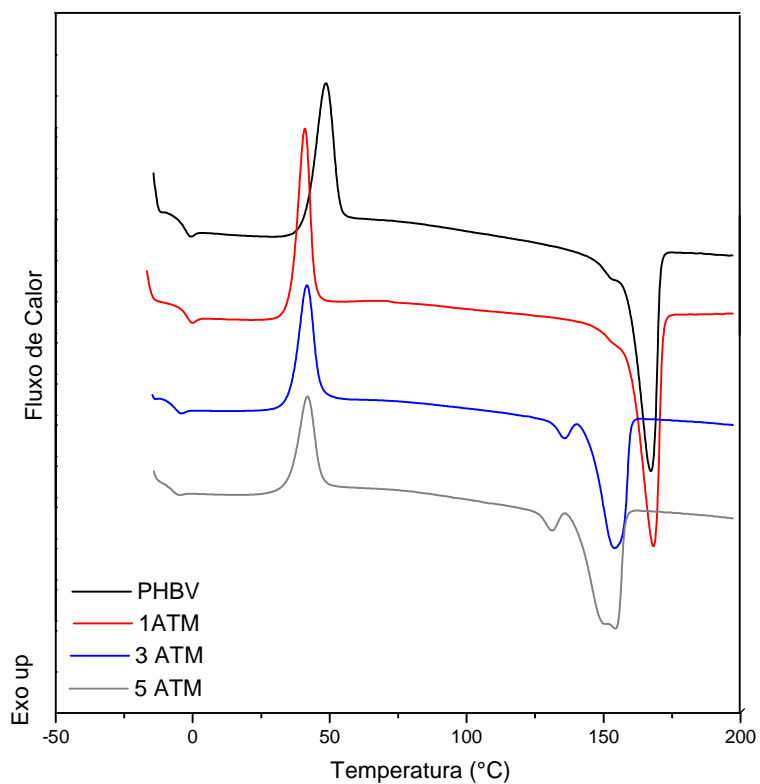


Figura 25 Curvas DSC referentes ao segundo aquecimento dos compósitos com atapulgita modificada

A temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f), e grau de cristalinidade (X_c) dos filmes de PHBV/ATM são apresentados na Tabela 10. Os parâmetros térmicos foram obtidos a partir da curva DSC referente ao segundo aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 10 Parâmetros térmicos obtidos da curva DSC do segundo aquecimento dos filmes de PHBV com atapulgita modificada

Amostra	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	1°T _f (°C)	1°ΔH _f (J/g)	2°T _f (°C)	2°ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PHBV	-2,03	46,15	-39,42	168,58	69,00	--	--	53,7
	±0,53	±1,82	±6,34	±1,01	±8,81			±7,5
1ATM	-1,65	40,91	-32,36	168,24	58,85	--	--	40,7
	±0,37	±0,01	±0,34	±0,01	±2,60			±1,8
3ATM	-5,59	41,82	-32,36	135,83	3,46	154,43	57,11	42,8
	±0,26	±0,13	±1,37	±0,23	±0,01	±0,70	±3,55	±2,5
5ATM	-6,61	41,98	-22,12	130,91	3,36	154,29	47,63	36,8
	±0,01	±0,13	±4,63	±0,13	±0,64	±0,01	±5,98	±4,8

A temperatura de cristalização do PHBV apresentou resultado semelhante ao obtido para os compósitos PHBV/AT com o teor de atapulgita maior que 3%. A presença da atapulgita modificada induziu a cristalização do PHBV a menores temperaturas, atuando como um agente nucleante, para todas as composições de PHBV/ATM.

A entalpia de cristalização das amostras diminuiu com a incorporação da atapulgita modificada em relação ao polímero puro, sendo mais significativo para PHBV/5ATM.

A temperatura de transição vítrea dos compósitos com 1% de atapulgita modificada não apresentou mudanças significativas em relação ao filme de PHBV. Para os compósitos com teores de atapulgita de 3 e 5% observou-se uma diminuição da temperatura de transição vítrea. Na literatura são encontrados resultados semelhantes para nanocompósitos de polipropileno/atapulgota (WANG; SHENG, 2005) e para compósitos de náilon 6/atapulgota contendo mais de 4% de argila (PAN *et al*, 2006), em que a temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos diminui com o aumento do teor de argila em relação ao polímero puro. Qualquer fator que promova uma diminuição da mobilidade molecular, ocasionando a rigidez das cadeias poliméricas levará a um aumento da temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO, 2003). No entanto, com base nestes trabalhos, podemos supor que nos filmes PHBV/3ATM e PHBV/5ATM, a presença de aglomerados maiores de argila pode ter se tornado um fator determinante, enfraquecendo o efeito de restrição das cadeias decorrente da interação carga-matriz e, portanto, reduzindo a T_g dos compósitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compósitos de PHBV/ATM exibem uma diminuição no grau de cristalinidade em relação ao filme de PHBV. No entanto, não houve variação do grau de cristalinidade em função do teor da argila.

A temperatura de fusão do PHBV nos compósitos diminuiu em relação ao filme de PHBV, com o acréscimo da atapulgita modificada. Observou-se, porém, que o compósito contendo 1% de argila não apresentou modificações na temperatura de fusão.

Nos filmes com 3 e 5 % de argila modificada observa-se que há a formação de duas populações de cristais distintas, evidenciadas pela presença de dois picos endotérmicos, sugerindo a formação de cristais com maiores imperfeições e/ou cristais menores, que fundiram em temperaturas menores. Resultado semelhante a este é descrito na literatura (WANG *et al*, 2005), sendo o primeiro pico de fusão, a menores temperaturas, atribuído a nucleação homogênea do PHBV e o segundo pico, a maiores temperaturas, atribuído a nucleação heterogênea do PHBV.

A presença da argila modificada promoveu um decréscimo na temperatura de degradação do PHBV ao mesmo tempo em que ocasionou uma diminuição na temperatura de fusão. A Tabela 11 apresenta a diferença entre as temperaturas de degradação e as temperaturas de fusão.

Tabela 11 Diferença entre as temperaturas de degradação (T_{pico}) e as temperaturas de fusão (T_f)

Amostra	T_{pico} (°C)	T_f (°C)	$T_{pico} - T_f$ (°C)
PHBV	285,9	168,6	117,3
1ATM	274,2	168,2	106,0
3ATM	275,7	154,4	121,3
5ATM	274,9	154,3	120,6

Observa-se que para compósitos com teor de 1% de argila a diferença entre a temperatura de degradação e a temperatura de fusão diminuiu 11°C, indicando uma diminuição na faixa de temperatura de processamento. Quando a faixa entre a temperatura de fusão e a temperatura de degradação é muito próxima desfavorece ao processamento (WANG *et al*, 2005).

Para compósitos com teores de 3 e 5% de argila, a diferença entre a temperatura de degradação e a temperatura de fusão aumentou em relação ao polímero puro, porém ainda permanecendo estreita a janela de processamento. A incorporação de 3 e 5% de atapulgita

modificada possivelmente acarretará uma pequena melhoria nas condições de processamento do PHBV. Desta forma, a atapulgita se apresenta como um material natural, de baixo custo, que pode ser utilizado para reduzir o custo de produção do PHBV e melhorar as suas propriedades.

5.4 Ressonância Magnética Nuclear para compósitos PHBV/AT e PHBV/ATM

A ressonância magnética nuclear é um importante método para obter informações a respeito da mobilidade molecular através de medidas do tempo de relaxação spin-rede (SILVA *et al*, 2009). A restrição dos movimentos das cadeias poliméricas da fase cristalina e da fase amorfa aumenta o tempo de relaxação (PAOLI, 2009). Neste estudo, a ressonância magnética nuclear do estado sólido foi utilizada para obter informações sobre a mobilidade molecular dos nanocompósitos. A Tabela 12 exibe valores de tempo de relaxação (T_1H) para os filmes dos compósitos PHBV/atapulgota.

Tabela 12 Tempo de relaxação do filme de PHBV e compósitos de PHBV

Amostra	T_1H (ms) 1 exponencial
PHBV	462 ± 3
PHBV - 1AT	450 ± 1
PHBV - 3AT	474 ± 2
PHBV - 5AT	477 ± 0
PHBV - 1ATM	469 ± 1
PHBV - 3ATM	513 ± 4
PHBV - 5ATM	468 ± 2

Para os compósitos obtidos com a atapulgita natural, pode-se observar que a presença de 1% de atapulgita na matriz do PHBV reduziu o tempo de relaxação T_1H quando comparado ao filme de PHBV. Este fato pode ser um indício de que as fibras de AT tenham se localizado entre as cadeias de PHBV, afastando-as. Esse afastamento pode ter dificultado a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ordenação e o empacotamento das cadeias, o que levou a um menor grau de cristalinidade (Tabela 6). Possivelmente, não foi verificada redução na Tg (Tabela 6) devido à diferença de sensibilidade associada às análises de DSC e RMN. Além disso, o decréscimo no tempo de relaxação pode estar associado a uma maior dispersão da AT.

Por outro lado, para teores de 3% e 5% de atapulgita foi verificado um aumento no tempo de relaxação, o que pode indicar que houve uma maior interação entre a AT e as cadeias de PHBV, ao contrário do observado para os filmes PHBV/1AT. Os grupos hidroxila presentes na superfície da atapulgita podem formar ligações de hidrogênio com segmentos da cadeia do polímero e este tipo de interação pode restringir a mobilidade molecular (PAN; CHEN, 2007), aumentando o tempo para que as moléculas voltem ao seu estado estável após uma sollicitação, ou seja, aumentando a rigidez da cadeia polimérica. Esta hipótese de interação corrobora com a ideia da ação da atapulgita como agente nucleante sugerida pelos resultados de DSC (Item 5.2.5).

Os compósitos com 1% e 5% de AT modificada (PHBV/1ATM e PHBV/5ATM, respectivamente) apresentaram tempo de relaxação com valores próximos do PHBV, sendo um indicativo que não houve uma boa dispersão da argila na matriz. No caso dos filmes PHBV/5ATM, este resultado corrobora a hipótese de formação de aglomerados apresentada nas discussões dos resultados de DSC deste compósito (Item 5.3.5), justificando a diminuição da Tg em relação aos filmes de PHBV. No entanto, esta explicação não é coerente para os filmes com 1% ATM, visto que não houve variação significativa em sua Tg em comparação com o PHBV.

Comparando os tempos de relaxação spin-rede dos compósitos verifica-se que o filme PHBV/3ATM apresentou o maior tempo de relaxação. Esta grande variação nos tempos de relaxação pode estar relacionada à restrição da mobilidade molecular devido a uma forte interação carga-matriz, o que indicaria uma boa dispersão da ATM na matriz polimérica. Este resultado de RMN não está de acordo com a diminuição da temperatura de transição vítrea destes compósitos em relação ao PHBV, verificada pela análise de DSC. O mecanismo como a adição de atapulgita afeta a mobilidade das cadeias do PHBV precisa ser melhor estudado em futuros trabalhos.

6 CONCLUSÕES

Os resultados de FTIR e do estudo da interação da argila com solvente apolar, comprovaram a modificação organofílica utilizando cloreto de hexadecil trimetil amônio.

Foram obtidos filmes translúcidos de compósitos PHBV/atapulgita (modificada e não-modificada), com espessura média de 0,03 mm, pelo método de intercalação via solução.

A atapulgita natural distribuiu-se homogeneamente na matriz do polímero. Observou-se a presença de feixes de atapulgita com diâmetros sub-micrométricos, orientados longitudinalmente à superfície externa do filme. A incorporação de mais de 3% de atapulgita modificada levou à formação de aglomerados grandes, sendo observada a distribuição com orientação aleatória dos feixes de ATM na matriz de PHBV.

A presença de atapulgita sem modificação não alterou significativamente as propriedades térmicas do PHBV. Com exceção dos filmes de PHBV/1AT, também não houve variação significativa no grau de cristalinidade das amostras. A incorporação da argila sem modificação ao polímero não refletiu em uma melhoria nas condições de processamento.

Modificações mais significativas nas propriedades do PHBV foram observadas para os compósitos preparados com a atapulgita modificada. Estes filmes apresentaram redução na temperatura de transição vítrea em relação ao PHBV. Apesar dos compósitos de PHBV/ATM terem apresentado menor estabilidade térmica do que os demais, para filmes com teores de 3% e 5% de argila, a diferença entre a temperatura de degradação e a temperatura de fusão aumentou em relação ao polímero puro, indicando um ligeiro aumento na janela de processamento do PHBV. Foi observada redução no grau de cristalinidade dos filmes na presença da atapulgita modificada.

A atapulgita natural em concentrações maiores que 3% e a atapulgita modificada em todos os teores avaliados possivelmente atuaram como agente nucleante, facilitando a formação dos cristais de PHBV a temperaturas mais baixas.

Análises de Ressonância Magnética Nuclear demonstram a ocorrência de interação molecular entre o PHBV e a atapulgita em todos os compósitos produzidos, sendo que a interação carga-matriz foi mais intensa nos filmes contendo 3% atapulgita modificada (PHBV/3ATM).

CONCLUSÕES

Os compósitos de PHBV/atapulgita modificada com teores maiores que 3% apresentaram um discreto aumento na janela de processamento e menor cristalinidade em relação ao PHBV, tornando-os candidatos potenciais para a produção de artigos descartáveis biodegradáveis.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PHBV/atapulgita.
- ✓ Avaliação da dispersão da atapulgita na matriz do PHBV, através de análise de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos.
- ✓ Estudo da velocidade de crescimento dos esferulitos.
- ✓ Preparo de compósitos de PHBV/atapulgita utilizando o método de intercalação no estado fundido, pois o mesmo não necessita de solventes orgânicos, sendo menos agressivo ao meio ambiente e mais compatível com os processos de produção empregados na indústria.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blend of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**. v. 47, p. 89-144, 1998.

ANDERSON, A.J.; DAWES, E.A. Occurrence, Metabolism, Metabolic Role, and Industrial Uses of Bacterial Polyhydroxyalkanoates. **Microbiological Reviews**. v. 54, n.4, p. 450-472, dez. 1990.

ARAGÃO, G.; SQUIO, C. Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3-hidroxibutirato) e poli(3-hidroxibutirato-co-valerate) por bactérias. **Química Nova**. v. 27, p. 615-622, 2004.

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

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

BRUZAUD, S.; BOURMAUD, A. Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hidroxibutirato-co-valerate) nanocomposites. **Polymer Testing**. v. 26, p. 652-659, 2007.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro. LTC, 2002.

CANEVAROLO, S. (Coord). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CHEN, C.-H. Effect of attapulgite on the cristalization behavior and mechanical properties of poly(butylene succinate) nanocomposites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 1411-1414, 2008.

CHEN, D.; PENG, Z.; LIU, Q. Nonisothermal crystalization behavior of poly (ϵ -caprolactone)/attapulgite nanocomposites by DSC analysis. **Polymer Engineering and Science**. v. 47, p. 460-466, 2007.

CHEN, G.; et al. Structure and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/clay nanocomposites. **Journal of Material Science Letters**. v. 21, p. 1587-1589. 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHENG, M-L.; SUN, Y-M. Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions. **Polymer**. v. 50, p. 5298-5307, 2009.
- CHOI, W.; et al. Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 525-520, 2003.
- COELHO, A.; SANTOS, P. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**. v. 30, p. 146-152, 2004.
- DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v. 28, p. 1-63, 2000.
- FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**. v. 29, n.4, 2006.
- FROST, R.; MENDELOVICI, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 294, p. 47-52, 2006.
- GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. **Clay Minerals**. v. 31, p. 443-453, 1996.
- HADEN, W. *Attapulgite: Properties and Uses*. in "Proceedings of the 10th National Conference on Clays and Clay Minerals," E. Ingerson, Ed., p. 284, Pergamon Press, New York, 1963.
- HADEN, W.; SCHWINT, I. Attapulgite: its properties and applications. **Industrial Engineering Chemistry**, 59 (9), 58-69, 1967.
- HASIRCI, V.; et al. Bone generation on PHBV matrices: an in vitro study. **Biomaterials**. v. 24, p. 4999-5007, 2003.
- HERMIDA, E.B.; YASHCHUK, O.; MIYAZAKI, S.S. Changes in the mechanical properties of compression moulded samples of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) degraded by *Streptomyces omiyaensis* SSM 5670. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 267-271, 2009.
- JIANG, L.; et al. Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing. **Journal of Composite Materials**. v. 42, n. 24, p. 2629-2645, 2008.
- KÖSE, G.; et al. Macroporous poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrices for bone tissue engineering. **Biomaterials**. v. 24, p. 1949-1958, 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LAI, M.; et al. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. **Polymer International**. v. 53, p. 1479-1484, 2004.
- LUZ, A.; ALMEIDA, S. Atapulgita e sepiolita. **CETEM**, p.201-215, 2005.
- MANO, E.; MENDES, L. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1999.
- OLIVEIRA, C. Caracterização tecnológica de atapulgitas do Piauí. **CETEM**, v. 1, p. 49-56, 2004.
- PAN, B.; et al. A study on attapulgit reinforced PA6 composites. **Polymer Testing**. v. 25, p. 384-391, 2006.
- PAN, H.; CHEN, D.; Preparation and characterization of waterborne polyurethane/attapulgit nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3766-3772, 2007.
- PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2009.
- PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- PEREIRA, K.; RODRIGUES, M.; VENEZUELA DIAZ, F. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 2, p. 1-8, 2007.
- QIU, Z.; IKEHARA, T.; NISHI, T. Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends. **Polymer**. v. 44, p. 7519-7527, 2003.
- RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- ROSA, D.S.; LOTTO, N.T.; LOPES, D.R.; GUEDES, C.G.F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). **Polymer Testing**. v.23, p.3-8, 2004.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1989.
- SHEN, L.; et al. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgit nanocomposites and studies on their percolated structure. **Polymer**. v. 46, p. 5758-5766, 2005.
- SILVA, L.; et al. Characterization of pp/regenerated tire-rubber blends using próton spin-lattice relaxation time. **Polymer Testing**. v. 28, p. 53-56, 2009.
- SILVA, L.; GOMEZ, J. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 1732-1743, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SINGH, S.; et al. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. **Composites**. v. 39, p. 875-886, 2008.

SQUIO, C.R.; ARAGÃO, G.M.F. Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis Poli(3-hidroxibutirato) e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) por bactérias. **Química Nova**. v. 27, n.4, p.615-622, 2004.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p.1503-1555, 2000.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. Degradation of microbial polyesters. **Biotechnology Letters**, v. 26, p. 1181–1189, 2004.

WANG, L.; SHENG, J. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgitite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 6243-6249, 2005.

WANG, S.; et al. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 87, p. 69-76, 2005.

ZHU, M-F.; et al. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, n. 18, 2009.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)