

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

HELENA SANTOS VELOSO

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO REPROCESSAMENTO E DA
ADIÇÃO DE HALOISITA NAS PROPRIEDADES DO
POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) (PBS)**

BELO HORIZONTE

2016

HELENA SANTOS VELOSO

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO REPROCESSAMENTO E DA
ADIÇÃO DE HALOISITA NAS PROPRIEDADES DO
POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) (PBS)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2016

HELENA SANTOS VELOSO

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO REPROCESSAMENTO E DA
ADIÇÃO DE HALOISITA NAS PROPRIEDADES DO
POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) (PBS)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Aprovado em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Aline Bruna da Silva - Orientadora

Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa

Prof.^a Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força e luz e por ter permitido que este trabalho acontecesse da melhor maneira possível.

À minha família, por todo apoio e investimento para essa conquista e de muitas outras.

À minha orientadora, Prof.^a Aline Bruna, pelo apoio, confiança, paciência e ensinamentos neste trabalho.

Aos colegas de faculdade pelos momentos de descontração e aprendizado, em especial: Vinícius, Sthéfany, Rita, Camila, Augusto e Guilherme.

À Prof.^a Patrícia Patrício pelo fornecimento do polímero e por conceder a utilização da extrusora e da prensa para a realização deste trabalho.

À Prof.^a Rosario E. S. Bretas pela doação da haloisita.

Ao Prof. Alexandre Rangel pela ajuda com o ensaio de impacto.

Aos funcionários da infra-estrutura do Departamento de Engenharia de Materiais, pela ajuda com a preparação das amostras e pelas caracterizações.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados os efeitos do reprocessamento e da adição de 5% m de haloisita (HNT) (uma nanocarga com formato tubular oco) nas propriedades do polímero poli(succinato de butileno) (PBS). Amostras foram preparadas em uma extrusora monorosca através de três ciclos de processamento e posteriormente foram confeccionados corpos de prova a partir de placas poliméricas produzidas pelo processo de moldagem por compressão. As propriedades do PBS puro (material que não foi processado), do PBS/HNT 0 (reprocessado) e do nanocompósito PBS/HNT 5 (reprocessado) foram analisadas a partir de calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X, análise morfológica através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de tração e de impacto. Os resultados indicaram a presença de microvazios nas amostras de PBS/HNT 0 e de duas morfologias nas amostras de PBS/HNT 5; em relação ao comportamento térmico, as amostras apresentaram fenômeno de recristalização durante processo de aquecimento no DSC além da diminuição do percentual de cristalinidade em relação ao PBS puro; pela análise de difração de raios-X foi observado que não houve alteração da estrutura cristalina do PBS nem com o processamento nem com a adição da nanocarga. O nanocompósito apresentou diminuição da resistência à tração na ruptura e na resistência ao impacto, relacionada à degradação do polímero e a má dispersão da nanocarga na matriz.

Palavras-chave: PBS. HNT. Processamento. Nanocompósito. Degradação por hidrólise.

ABSTRACT

In this study the effects of reprocessing and the addition of 5%w of halloysite (HNT) (one nanoclay with hollow tubular format) on the properties of the polymer poly(butylene succinate) (PBS) were analysed. Samples were prepared on a single screw extruder through three processing cycles and subsequently testing specimens were prepared from polymeric plates produced by compression molding. The properties of neat PBS (material that has not been processed), the PBS/HNT 0 (reprocessed) and PBS/HNT 5 nanocomposite (reprocessed) were analysed through calorimetry differential scanning (DSC), X-ray diffraction, morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM) and tensile and impact tests. The results indicated the presence of microvoids in the PBS/HNT 0 samples and two morphologies in PBS/HNT 5 samples; in relation to the thermal behavior the samples showed recrystallization phenomenon during heating process in DSC and a decrease in the percentage of crystallinity compared to neat PBS; the X-rays diffraction analysis showed no change in the crystalline structure of PBS with the processing or with the addition of nanoclay. The nanocomposite exhibited reduced tensile strength at break and impact resistance, related to polymer degradation and poor dispersion of the nanoclay in the matrix.

Keywords: PBS. HNT. Processing. Nanocomposite. Degradation by hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Representação esquemática da condensação entre as folhas tetraédrica e octaédrica.....	18
Figura 02 - Representação esquemática das estruturas das lamelas dos argilominerais, a) Tipo 1:1 (T:O) e b) Tipo 2:1 (T:O:T).....	19
Figura 03 - Organização estrutural da haloisita e imagens de MET ilustrando seu formato nanotubular oco.	20
Figura 04 - Mudanças observadas na morfologia da haloisita: tubos (A), tubos com faces planas e furos cilíndricos internos (B), tubos com faces planas internas e externas (C), tubos desenrolados (D, E, F). A sequência de alterações na morfologia (A → B → C → D → E) é devido à desidratação da haloisita.	21
Figura 05 - Estrutura do Poli(succinato de butileno) (PBS).....	22
Figura 06 - Alguns artigos produzidos a partir de PBS.....	22
Figura 07 - PBS cristalizado a 90 °C e observado com um microscópio óptico polarizado....	23
Figura 08 - Estruturas cristalinas do PBS (a) forma α e (b) forma β	24
Figura 09 - Diagrama típico de difração de raios-X para a forma α do PBS.	25
Figura 10 - Curvas de DSC no processo de aquecimento para uma amostra de PBS resfriado a diferentes taxas. Os símbolos L e H mostram os picos de baixa e alta temperatura, respectivamente, e há um pico exotérmico entre eles. Uma seta na curva de DSC após taxa de resfriamento a 3 K min ⁻¹ indica um ombro de pico e a taxas maiores não há mais presença do pico L.....	26
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície degradada das amostras de PBS cristalizadas a temperaturas diferentes após hidrólise durante 9 dias: (a) totalmente fundidas, (b) isotermicamente cristalizada a 25 °C, (c) isotermicamente cristalizada a 60 °C e (d) totalmente fundida e moldada a 75 °C.....	28
Figura 12 - Representação dos diferentes tipos de nanocompósitos obtidos pela interação entre polímero/argila lamelar.....	30

Figura 13 - Possibilidades de dispersões de nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono em uma matriz polimérica.	31
Figura 14 - Nanotubos de carbono multicamadas bem dispersos em uma matriz de polipropileno.....	32
Figura 15 - Dispersão de nanotubos de carbono multicamadas e ruptura dos tubos.....	33
Figura 16 - Método de intercalação no estado fundido para um sistema com argilas modificadas.....	34
Figura 17 - Modificação do comportamento das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ devido ao aumento do número de partículas por unidade de volume.	36
Figura 18 - Representação esquemática dos estágios de percolação: (a) não há nenhum tipo de percolação, (b) percolação reológica, (c) percolação elétrica.	37
Figura 19 - Esquema de uma rede percolada de nanotubos de haloisita (HNT) e os segmentos amorfos (SS) e segmentos cristalinos (HS) da matriz de poliuretano termoplástico (TPU).	37
Figura 20 - Curva teórica para o cálculo da fração volumétrica crítica para percolação (ϕ_c, v) em função da razão de aspecto para cargas com formato cilíndrico aleatoriamente orientadas.....	38
Figura 21 - Materiais como fornecidos pelos fabricantes, à esquerda PBS (em pellet) e à direita HNT (em pó).	442
Figura 22 - Metodologia do trabalho.....	44
Figura 23 - Materiais após a terceira extrusão já cortados manualmente: a) PBS/HNT 0 e b) PBS/HNT 5.	53
Figura 24 - Aspecto visual das placas poliméricas.....	55
Figura 25 - Corpos de prova de tração e impacto: (a) PBS, (b) PBS/HNT 0 e (c) PBS/HNT 5.	56
Figura 26 - Análise termogravimétrica da nanocarga.	57
Figura 27 - Curvas do ensaio de DSC.	59
Figura 28 - Difractograma para a haloisita.....	65

Figura 29 - Difratoformas para as amostras de PBS e PBS/HNT 0.....	66
Figura 30 - Difratoforma para a amostra de PBS/HNT 5.	66
Figura 31 - Difratoformas para todas as amostras.	67
Figura 32 - Micrografias de MEV da (a) HNT natural e (b) HNT dispersa em ultrassom.....	68
Figura 33 - Micrografias de MEV das amostras: (a) PBS; (b) PBS/HNT 0; (c) e (d) PBS/HNT 5.....	69
Figura 34 - Micrografias de MEV de amostras de PBS/HNT 0: (a) região próxima à região de interesse que mostra que não há presença dos “caminhos/galhos”; (b), (c) e (d) são as regiões de interesse em que há presença dos “caminhos/galhos”.....	70
Figura 35 - Micrografias de MEV de amostra de PBS/HNT 5, mostrando a Região A.	71
Figura 36 - Gráficos de tensão x deformação das amostras.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Quantidade de carga utilizada e nomenclatura das amostras.	43
Tabela 02 - Condições de processamento do PBS utilizadas antes da secagem do material. ..	45
Tabela 03 - Condições de processamento do PBS utilizadas após a secagem do material.	46
Tabela 04 - Massa das amostras ao final da extrusão e a variação percentual da massa.	52
Tabela 05 - Dados para a confecção das placas.....	56
Tabela 06 - Dados do ensaio de DSC.	62
Tabela 07 - Resultados do ensaio de tração para as amostras.	73
Tabela 08 - Resultados do ensaio de impacto Izod.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DRX – Difração de raios-X

HNT – Haloisita

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PBS – Poli(succinato de butileno)

TGA – Análise termogravimétrica

WAXD - difração de raios-X de alto ângulo

Å - angström

L/D - comprimento/diâmetro

CP – corpos de prova

d_{HNT} - densidade da HNT

$\rho_{nanocompósito}$ = densidade do nanocompósito

d_{PBS} - densidade do PBS

ΔH_c - entalpia de cristalização

ΔH_f - entalpia de fusão da amostra

ΔH_f^0 - entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina

ϕ_{HNT} = fração da HNT

ϕ_{PBS} = fração de PBS

w - fração em peso da carga, para o caso de nanocompósitos

$\phi_{c,m}$ - fração mássica crítica para percolação

$\phi_{c,v}$ - fração volumétrica crítica para percolação

Xc - grau de cristalinidade

M_w / M_n – índice de polidispersidade

$M_{nanocomposito}$ = massa do nanocomposito

MPa – megapascal

μm – micrometro

nm – nanômetro

rpm – rotações por minuto

T_c - temperatura de cristalização

T_m - temperatura de fusão

T_g - temperatura de transição vítrea

T_{onset} – temperatura de início da decomposição

T_{endset} – temperatura final de decomposição

T_{m1} – temperatura do primeiro pico de fusão

T_{m2} – temperatura do segundo pico de fusão

$T_{pico\ exotermico}$ – temperatura do pico exotérmico

$T_{pico\ recristalizacao}$ – temperatura do pico de recristalização

V_{placa} = volume da placa (molde metálico)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.1.1 <i>Objetivos específicos</i>	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 INTRODUÇÃO AOS ARGILOMINERAIS	18
3.2 HALOSITA	19
3.3 POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) (PBS)	21
3.3.1 <i>Estruturas cristalinas do PBS</i>	23
3.3.2 <i>Comportamento térmico do PBS</i>	25
3.3.3 <i>Degradação por hidrólise do PBS</i>	27
3.4 ESTRUTURAS DOS NANOCOMPÓSITOS.....	29
3.4.1 <i>Estado de misturas e dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas</i>	30
3.4.2 <i>Métodos para obtenção de nanocompósitos poliméricos</i>	33
3.4.3 <i>Propriedades reológicas de nanocompósitos poliméricos e formação da rede percolada</i>	34
3.4.4 <i>Propriedades mecânicas em nanocompósitos poliméricos</i>	38
3.5 EFEITOS DO REPROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS E NANOCOMPÓSITOS	39
3.6 POLÍMEROS EM SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FÁRMACOS	41

4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS.....	42
4.2 MÉTODOS.....	43
4.2.1 <i>Definição das concentrações</i>	43
4.2.2 <i>Metodologia</i>	44
4.2.3 <i>Processamento</i>	45
4.2.3.1 Parâmetros de processo antes da secagem dos materiais	45
4.2.3.2 Parâmetros de processo após a secagem dos materiais	45
4.2.4 <i>Avaliação visual</i>	47
4.2.5 <i>Confeção dos corpos de prova</i>	47
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS E DAS AMOSTRAS	49
4.3.1 <i>Caracterização térmica</i>	49
4.3.2 <i>Difração de raios-X (DRX)</i>	49
4.3.3 <i>Caracterização morfológica</i>	50
4.3.4 <i>Caracterização mecânica</i>	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 PROCESSAMENTO	51
5.1.1 <i>Parâmetros de processo antes da secagem dos materiais</i>	51
5.1.2 <i>Parâmetros de processo após a secagem dos materiais</i>	51
5.2 AVALIAÇÃO VISUAL.....	52
5.3 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	56

5.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	57
5.4.1 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	57
5.4.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	58
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	65
5.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	68
5.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	72
5.7.1 <i>Ensaio de tração</i>	72
5.7.2 <i>Ensaio de impacto</i>	75
6 CONCLUSÕES.....	76
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXOS	82
ANEXO A – CURVAS DE DSC PARA O 1º AQUECIMENTO	83
ANEXO B – CURVAS DE DSC PARA O RESFRIAMENTO	84
ANEXO C – CURVAS DE DSC PARA O 2º AQUECIMENTO.....	85

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis com boas propriedades tem se tornado o foco de várias pesquisas ao redor do mundo na tentativa de solucionar o problema do acúmulo de resíduos sólidos. Além disso, tem-se o interesse em se reduzir a dependência de recursos fósseis para a fabricação de diversos produtos a partir do desenvolvimento de materiais poliméricos “verdes”, que podem ser reciclados ou degradados em ambiente controlado. Segundo Ferreira et al. (2014) os poliésteres alifáticos têm sido considerados como os materiais biodegradáveis mais competitivos do futuro, o que incentiva a pesquisa desses polímeros. Entre eles, o poli(succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático que pode ser sintetizado quimicamente a partir de biomônômeros de origem renovável, apresentando menores custos de produção em relação aos produtos similares provenientes do petróleo. Além disso, o PBS possui propriedades vantajosas, como boas resistências térmica e química e ainda excelente processabilidade. Dessa forma, representa uma opção interessante a diversas aplicações, como na produção de embalagens, filmes agrícolas, materiais biomédicos, produtos espumados e até materiais para a indústria automobilística.

Ainda segundo Ferreira et al. (2014) o uso de argila em nanocompósitos poliméricos tem sido bastante explorado no âmbito acadêmico e industrial devido ao fato de apresentarem melhores propriedades físicas e/ou químicas com a adição de uma pequena quantidade de carga, tais como aumento do módulo de Young, da estabilidade térmica e de barreira a gases, se comparado aos compósitos convencionais.

Nanocompósitos poliméricos correspondem a uma classe de materiais com matrizes poliméricas em que a fase dispersa é constituída por cargas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros. Um nanômetro (nm) é um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a 10^{-9} m. A área da “Nanociência e Nanotecnologia” é apoiada pelo alicerce de que as propriedades dos materiais, da maneira pelas quais as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material (ANADÃO et al., 2011; ZARBIN, 2007).

A preparação de nanocompósitos permite uma relação entre um elevado nível de desempenho, que resulta da sinergia entre os componentes, e baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, geralmente entre 3% e 5%, contra os 10% a 40% utilizados nos compósitos tradicionais. Quanto maior a razão de aspecto da carga inorgânica, maior a

área superficial de contato com a matriz polimérica e se as interações apresentarem um fator positivo, o reforço proporcionado será maior. Assim, novos materiais, com novas propriedades e possibilidades de utilização, sem que se altere sua composição química e/ou estrutura tridimensional, podem ser preparados através do controle do tamanho e da forma das partículas de materiais já conhecidos (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; ESTEVES et al., 2004; ZARBIN, 2007).

A haloisita (HNT), uma argila nanotubular, tem atraído recentemente a atenção da comunidade de pesquisa. Segundo Liu et al. (2014) devido à microestrutura tubular e a biocompatibilidade de nanotubos de haloisita, nanocompósitos polímero/HNT têm demonstrado bom encapsulamento de fármacos e habilidades de liberação prolongada, ganhando usos como suportes para engenharia de tecidos e sistemas de liberação controlada de fármacos. E segundo Adamopoulou (2012) polímeros biodegradáveis, como o PBS, encontram um amplo campo para utilização na entrega de fármacos, pois podem ser degradados na forma de produtos não tóxicos no interior do corpo. Além disso, apresentam propriedades importantes como biocompatibilidade, bioabsorção e resistência mecânica. De acordo com Brunner et al. (2011) sistemas em que é possível controlar a taxa de liberação enquanto protegem o fármaco carregado durante os estágios de regeneração dos tecidos são de fundamental importância para o desenvolvimento de novas estratégias na engenharia de tecidos. Poli(succinato de butileno) e seus copolímeros são relativamente recentes e eles ainda não foram estudados em detalhes como biomateriais para utilização em sistema de liberação controlada de fármacos, em comparação com outros poliésteres biodegradáveis sintéticos, tais como poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(ácido láctido-co-glicólico) (PLGA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL).

Nesse contexto foram avaliados os efeitos do reprocessamento e da adição de 5% m de HNT nas propriedades térmicas, estruturais, na morfologia e nas propriedades mecânicas do poli(succinato de butileno) (PBS).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do reprocessamento e da adição de 5% m de haloisita (HNT) nas propriedades térmicas, estruturais, na morfologia e nas propriedades mecânicas do polímero poli(succinato de butileno) (PBS) a partir de técnicas de processamento convencionais.

2.1.1 Objetivos específicos

- Determinar as condições ótimas de processamento para o PBS e para o nanocompósito PBS/HNT em uma extrusora monorosca;
- Avaliar as propriedades térmicas, estruturais, a morfologia e as propriedades mecânicas dos materiais processados, e estabelecer uma correlação entre estrutura e propriedades.

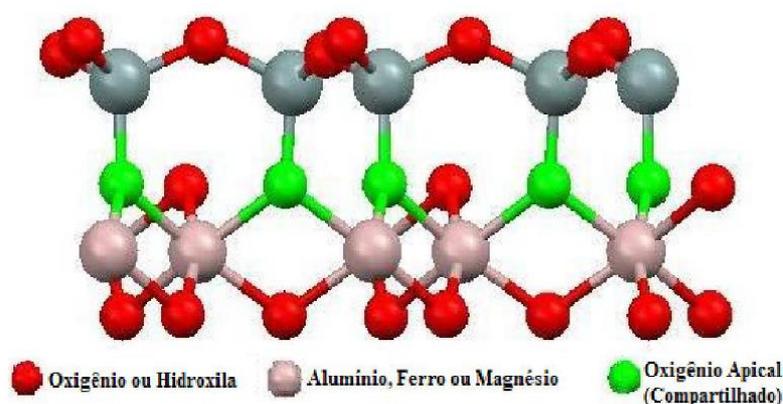
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Introdução aos argilominerais

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe ou Mg hidratados dependentes de duas unidades básicas. A primeira unidade consiste na organização espacial do cátion de Si^{+4} , como átomo central, coordenado a quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica. O compartilhamento entre os átomos promove uma organização bidimensional na forma de rede, formando uma folha tetraédrica (T) hexagonal contínua (COELHO e SANTOS, 2006; GARDOLINSKI et al., 2003; SANTOS, 1989 apud ZATTA, 2010, p.19).

A segunda unidade consiste na organização espacial de cátions metálicos, como o Al^{+3} , Fe^{+3} ou Mg^{+2} , no centro de um octaedro, hexacoordenados a átomos de oxigênio ou grupamentos hidroxila, formando uma folha octaédrica (O). O átomo de oxigênio presente na posição apical da folha tetraédrica torna-se a ponte para a união entre os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício da folha tetraédrica, de maneira covalente, como representado na Figura 01 (ZATTA, 2010).

Figura 01 - Representação esquemática da condensação entre as folhas tetraédrica e octaédrica.

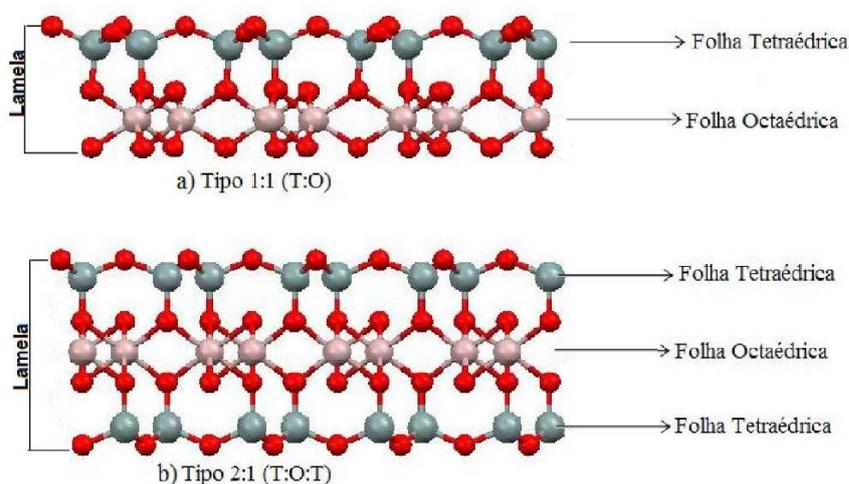


Fonte: ZATTA, 2010.

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina, sendo que estas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1, como ilustrado na Figura 02. Quando a estrutura de um argilomíneral apresenta apenas uma folha tetraédrica (T) e uma folha octaédrica (O) este é denominado argilomíneral do tipo 1:1 (T:O); quando há presença de duas folhas tetraédricas

e entre estas uma folha octaédrica, o argilomineral pertence ao tipo 2:1 (T:O:T) (COELHO e SANTOS, 2006; ZATTA, 2010).

Figura 02 - Representação esquemática das estruturas das lamelas dos argilominerais, a) Tipo 1:1 (T:O) e b) Tipo 2:1 (T:O:T).



Fonte: ZATTA, 2010.

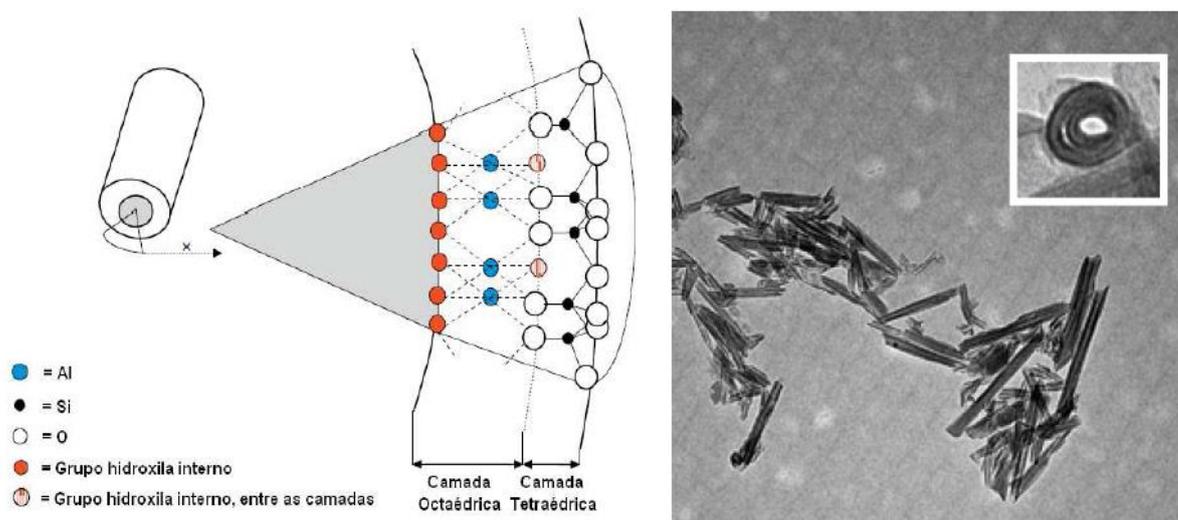
Os argilominerais do tipo 1:1 apresentam distância basal (distância na direção do eixo cristalográfico “c” entre um plano de átomos até a repetição do mesmo plano na lamela adjacente) em torno de 7 Å, determinada pela lei de Bragg, enquanto que para os do tipo 2:1 o valor é próximo a 10 Å, sendo que esses valores dependem do grau de hidratação e da espécie do cátion intercalado (ZATTA, 2010).

3.2 Haloisita

A haloisita (HNT), um dos argilominerais do grupo da caulinita, apresenta estrutura tubular oca, predominantemente, e o comprimento dos nanotubos varia entre 1 a 15 μm , enquanto o diâmetro interno possui dimensão geralmente na faixa de 10 a 150 nm. Possui fórmula de óxidos $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura cristalina é monoclinica (parâmetros de rede $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 8,9 \text{ \AA}$ e $c = 7,21 \text{ \AA}$ e ângulos entre os eixos cristalinos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 99,7^\circ$), sendo que ocorre a formação de uma camada externa octaédrica de SiO_4 e uma camada interna tetraédrica de Al_2O_3 , na proporção 1:1. Estas camadas são separadas por moléculas de água e a hidratação da HNT leva a uma estrutura com distância basal de 10 Å e a desidratação leva a uma estrutura com distância basal de 7 Å, denominada de metahaloisita,

sendo que a forma 10 Å passa a 7 Å com o aquecimento a 50 °C. A Figura 03 apresenta a organização estrutural da haloisita e também imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) ilustrando seu formato nanotubular oco (COELHO e SANTOS, 2006; MARINI, 2012; YUAN et al., 2008).

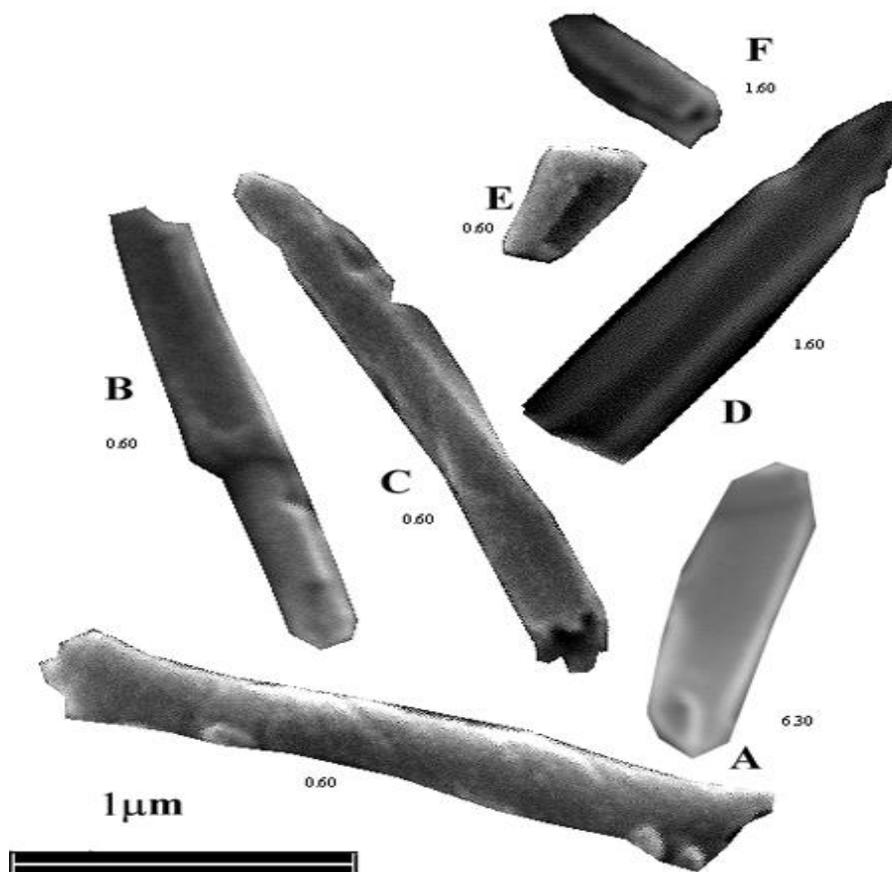
Figura 03 - Organização estrutural da haloisita e imagens de MET ilustrando seu formato nanotubular oco.



Fonte: MARINI, 2012.

A Figura 04 mostra algumas mudanças observadas na morfologia da haloisita em um perfil de intemperismo: tubos, tubos com faces planas e furos cilíndricos internos, tubos com faces planas internas e externas e tubos desenrolados na forma de placas. A correlação das formas com profundidade não é linear. A sequência de alterações na morfologia (A → B → C → D → E) é devido à desidratação da haloisita. Todas as formas ocorrem ao longo do perfil de intemperismo, mas as formas de transição entre tubos e placas são mais frequentemente observadas perto da superfície (OLIVEIRA et al, 2007).

Figura 04 - Mudanças observadas na morfologia da haloisita: tubos (A), tubos com faces planas e furos cilíndricos internos (B), tubos com faces planas internas e externas (C), tubos desenrolados (D, E, F). A sequência de alterações na morfologia (A → B → C → D → E) é devido à desidratação da haloisita.



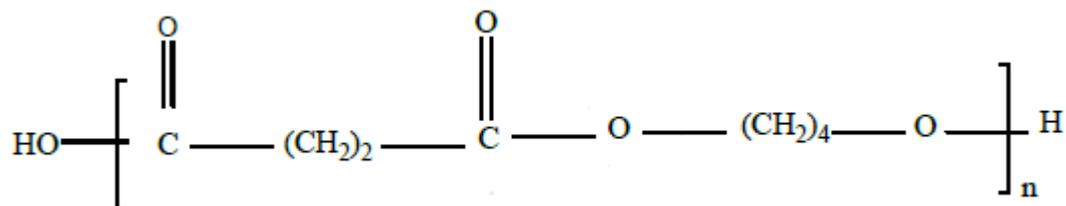
Fonte: OLIVEIRA et al., 2007.

3.3 Poli(succinato de butileno) (PBS)

O Poli(succinato de butileno) (PBS), cuja unidade de repetição está representada na Figura 05, é um poliéster alifático biodegradável, que pode ser sintetizado quimicamente por meio da policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico, ambos biomônômeros de origem renovável. O PBS possui propriedades vantajosas, como boas resistências térmica (estável até aproximadamente 200 °C) e química (estabilidade a solventes e outros produtos químicos) e ainda excelente processabilidade. Apresenta aplicações na produção de materiais biomédicos, filmes agrícolas, embalagens, produtos espumados e materiais para a indústria automobilística. A Figura 06 mostra alguns artigos produzidos a partir de PBS. A baixa

resistência ao impacto e rigidez limitam algumas de suas aplicações. A incorporação de materiais como cargas de reforço, por exemplo argila, sílica e nanotubos de carbono tem provado ser uma abordagem eficaz para melhorar o desempenho do PBS (FERREIRA et al., 2014; WU et al., 2014).

Figura 05 - Estrutura do Poli(succinato de butileno) (PBS).



Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

Figura 06 - Alguns artigos produzidos a partir de PBS.

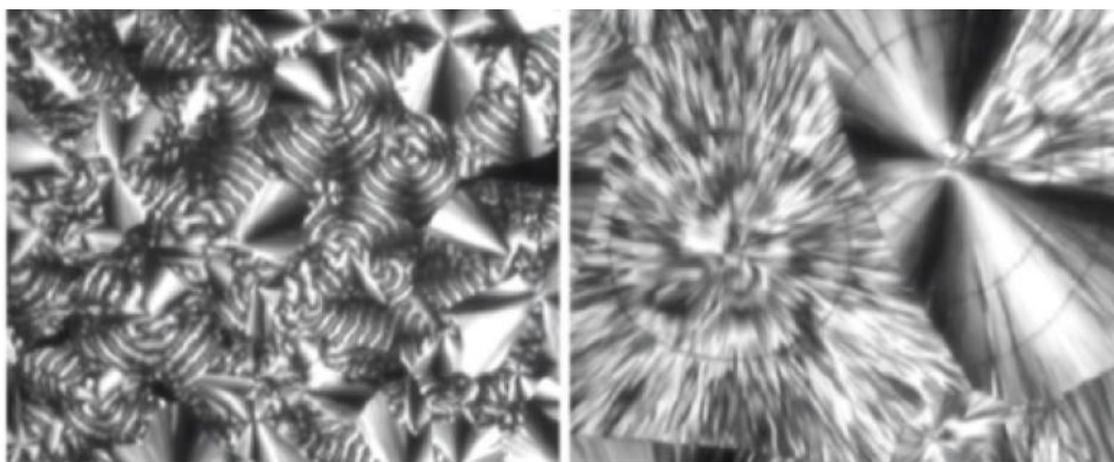


Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

O PBS é um termoplástico com temperatura de fusão (T_m) na faixa de 90 °C a 120 °C, baixa temperatura de transição vítrea (T_g) entre -45 °C a -10 °C e temperatura de cristalização (T_c) variando de 70 °C a 100 °C. O PBS apresenta degradação térmica quando extrudado a 200 °C, o que é representado pela diminuição da viscosidade com tempo prolongado de processamento. As temperaturas de degradação térmica do PBS são praticamente as mesmas em nitrogênio e ar. Suas propriedades mecânicas, tais como

resistência à tração, resistência ao impacto e flexibilidade e a sua biodegradabilidade dependem das estruturas do cristal e do grau de cristalinidade. Com relação ao comportamento de cristalização do PBS, a espessura das lamelas depende principalmente da temperatura de cristalização. Quando cristalizado a partir do estado fundido, formam-se esferulitos como apresentado na Figura 07 (ADAMOPOULOU, 2012).

Figura 07 - PBS cristalizado a 90 °C e observado com um microscópio óptico polarizado.



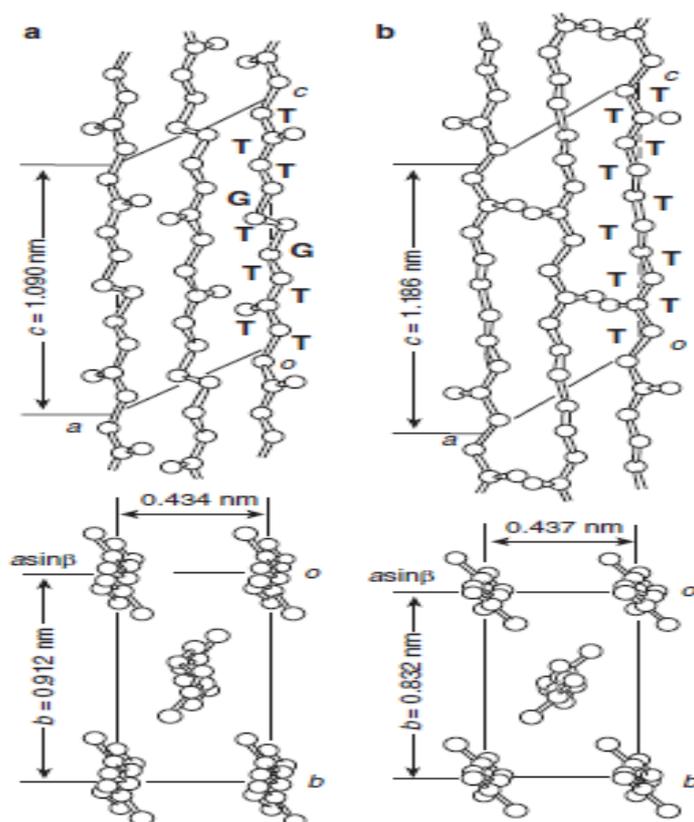
Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

3.3.1 Estruturas cristalinas do PBS

Os parâmetros da célula unitária podem ser determinados a partir dos padrões de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) dos cristais individuais, filmes ou fibras. O PBS tem duas estruturas cristalinas: formas α e β (Figura 08), dependendo das condições de cristalização. A forma α aparece quando o PBS é cristalizado a partir do estado fundido, enquanto a forma β ocorre sob tensão mecânica. Ambas as modificações pertencem ao sistema monoclinico. A célula unitária contém duas cadeias moleculares; as dimensões da célula para a forma α são $a = 0,523$ nm, $b = 0,912$ nm, c (eixo da fibra) = $1,090$ nm e $\beta = 123,9^\circ$; as dimensões da célula para a forma β são $a = 0,584$ nm, $b = 0,832$ nm, c (eixo da fibra) = $1,186$ nm e $\beta = 131,6^\circ$. A Figura 09 apresenta a análise de difração de raios-X (DRX) para a forma α , e os resultados obtidos mostram que o pico 2θ em $19,6^\circ$, $21,5^\circ$, $22,5^\circ$ e $28,8^\circ$ correspondem às deflexões (020), (021), (110) e (111), respectivamente (XU e GUO, 2010). As conformações da molécula para as formas α e β são $T_7GT\bar{G}$ e T_{10} , respectivamente, em que T , G e \bar{G} indicam *trans*, *gauche* e *gauche(-)*, respectivamente. A forma β apresenta uma

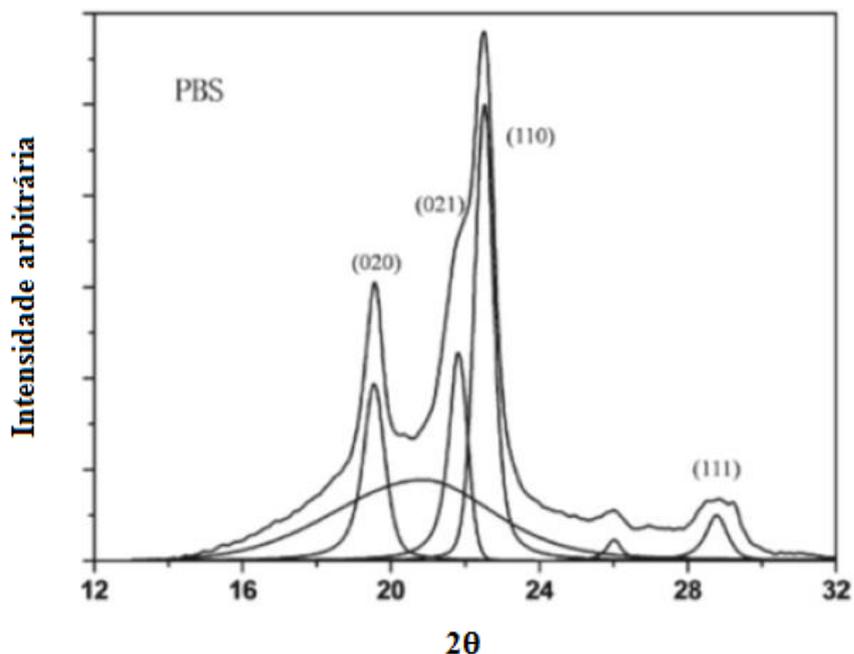
cadeia mais estendida do que a forma α e a transição de estado sólido entre as formas α e β é reversível sobre a aplicação ou liberação de tensão (ICHIKAWA et al., 1994; IHN et al., 1995; XU e GUO, 2010).

Figura 08 - Estruturas cristalinas do PBS (a) forma α e (b) forma β .



Fonte: XU e GUO, 2010.

Figura 09 - Diagrama típico de difração de raios-X para a forma α do PBS.



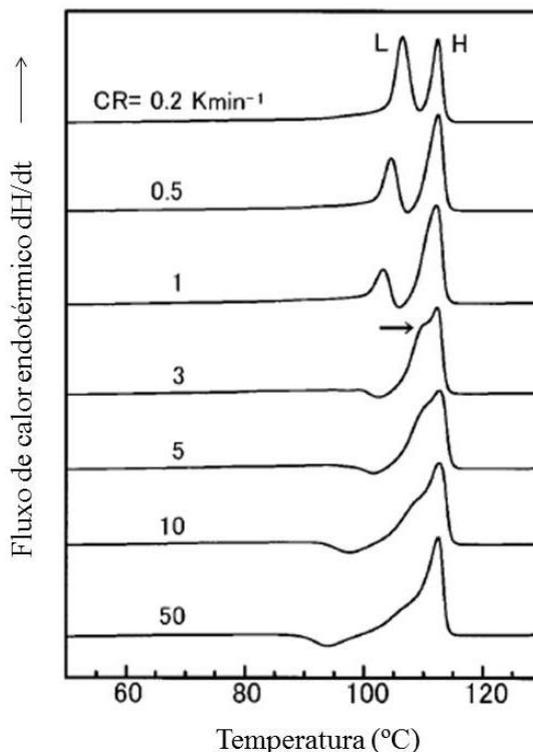
Fonte: XU e GUO, 2010.

3.3.2 Comportamento térmico do PBS

O comportamento térmico é um aspecto importante para a caracterização das propriedades físicas dos polímeros semicristalinos. No entanto, esse comportamento para o PBS foi reportado por apenas um pequeno número de pesquisadores.

Yasuniwa e Satou (2002) observaram duplos picos de fusão e um pico exotérmico entre eles durante aquecimento em análises de DSC para o PBS (Figura 10). Yoo e Im (1999) investigaram o comportamento de fusão de PBS cristalizado isotermicamente com diferentes análises de DSC e DRX e também identificaram os múltiplos picos de fusão (até três). Esses autores sugeriram a existência de dois tipos de cristalitos morfologicamente diferentes.

Figura 10 - Curvas de DSC no processo de aquecimento para uma amostra de PBS resfriado a diferentes taxas. Os símbolos L e H mostram os picos de baixa e alta temperatura, respectivamente, e há um pico exotérmico entre eles. Uma seta na curva de DSC após taxa de resfriamento a 3 K min^{-1} indica um ombro de pico e a taxas maiores não há mais presença do pico L.



Fonte: YASUNIWA E SATOU (2002).

Os autores anteriormente citados, como também Huang et al. (2016) e Qiu et al. (2004) têm explicado o duplo comportamento de fusão através do modelo de fusão-recristalização. De acordo com este modelo, os picos de baixa temperatura e de alta temperatura na curva de DSC são atribuídos à fusão de certa quantidade dos cristais originais e à fusão de cristais formados através do processo de fusão-recristalização durante o aquecimento, respectivamente. Então o pico exotérmico entre os duplos picos de fusão é atribuído à recristalização. Ocorre então um processo de fusão dos cristais originais, recristalização e fusão dos cristais recristalizados.

Na análise de múltiplos picos de polímeros semicristalinos por DSC durante aquecimento deve-se considerar se a amostra possui polimorfismo. A modificação no cristal de PBS (formas α e β) foi relatada por Ichikawa et al. (1994), conforme abordado na seção 3.3.1.

3.3.3 Degradação por hidrólise do PBS

Poliésteres alifáticos são conhecidos por degradarem por hidrólise. A degradação do PBS e seus copolímeros é benigna para o ambiente em comparação aos plásticos convencionais não degradáveis. Podem se degradar naturalmente em CO₂ e água por enzimas ou microorganismos após sua eliminação. A degradação do PBS pode ser dividida em degradação hidrolítica, degradação enzimática e biodegradação em condições ambientais, tais como lodo e adubo. A taxa de degradação do PBS e dos seus copolímeros é sensível à estrutura química (composição de copolímero, massa molar e a sua distribuição), grau de cristalinidade e às condições de degradação (microorganismos, temperatura, pH, umidade etc) (ADAMOPOULOU, 2012; XU e GUO, 2010).

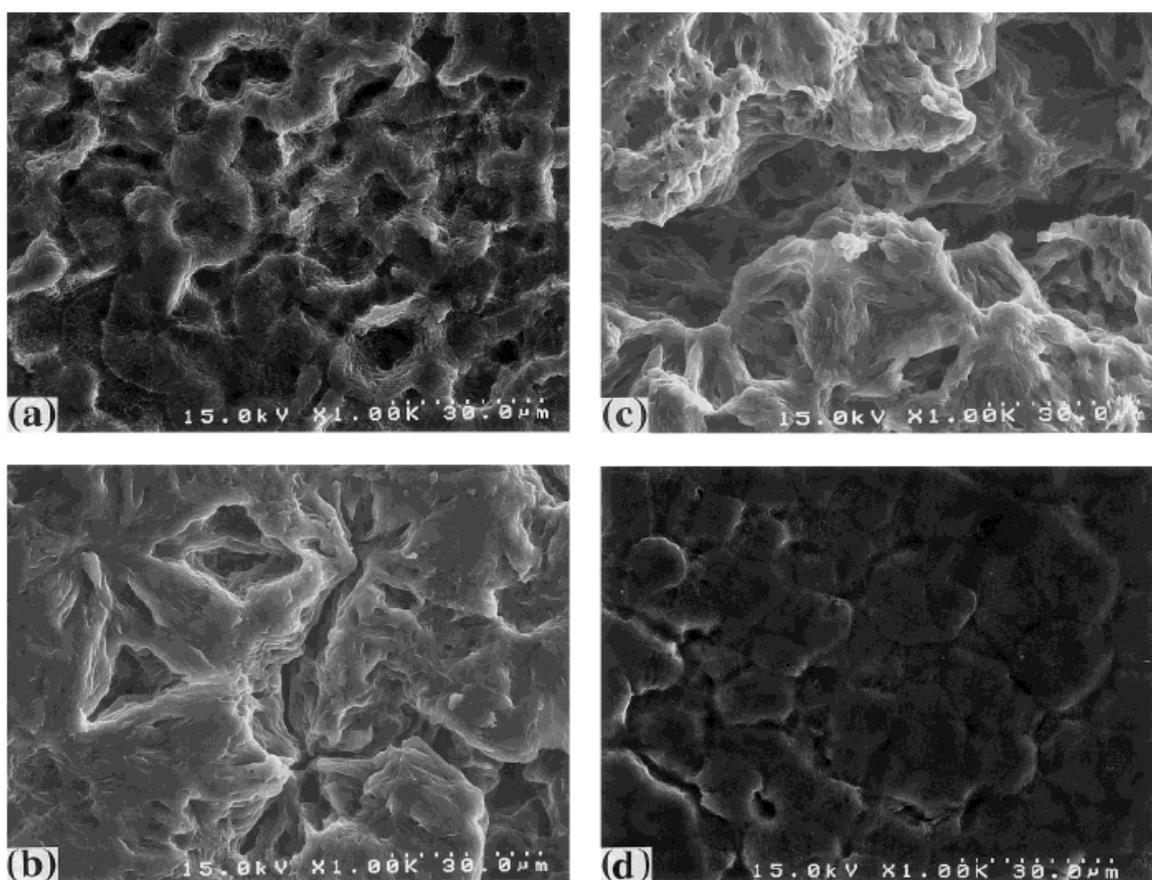
A degradação hidrolítica do PBS é também afetada pela história térmica, o que vai produzir uma morfologia polimérica diferente, a qual controla a difusão de água para dentro da matriz polimérica: a água penetra a uma velocidade mais elevada na região amorfa do que na região cristalina, o que resulta em uma taxa de hidrólise superior na região amorfa.

A degradação por hidrólise de uma matriz polimérica pode acontecer através dos seguintes mecanismos: (i) superficial ou heterogênea e (ii) erosão homogênea. No primeiro caso, a água é absorvida pelo polímero e a clivagem hidrolítica do éster ocorre na superfície da matriz do polímero. Isto gera fragmentos de cadeia que têm grupos ácidos finais. Inicialmente, a degradação do polímero na superfície é mais rápida do que a entrada de água para o interior do polímero, o que resulta em degradação principalmente exterior e não na parte interior da matriz. Ocorre a diminuição da massa molar, juntamente com um aumento na polidispersidade, M_w / M_n , e a perda de massa do polímero. Depois de um curto período de tempo, a difusão de água é relativamente rápida em comparação com a degradação do polímero. Fenômenos de difusão/reação, que envolvem água, produtos solúveis de degradação de baixa massa molar e a parte interior do polímero governam a degradação neste primeiro caso. No segundo caso, de erosão homogênea, o polímero degrada-se lentamente e a difusão de água para o sistema é mais rápida do que a degradação do polímero. Como resultado todo o sistema hidrata-se rapidamente e quando há alteração em oligômeros, eles são clivados por toda parte. Ambas as vias podem ocorrer nos polímeros degradáveis (CHOUZOURI e XANTHOS, 2007).

Cho et al. (2001) avaliaram o efeito da morfologia cristalina no comportamento de degradação hidrolítica de amostras de PBS cristalizadas em temperaturas diferentes. A parte central dos esferulitos e linhas incidentes esferulíticas são degradadas em primeiro lugar,

seguida por outras partes dos esferulitos (Figura 11). Os autores constataram também que uma amostra cristalizada isotermicamente a 60 °C, a qual teve um composto de esferulito com menos fibrilas densamente empacotadas, teve uma taxa de degradação mais elevada em comparação com uma amostra totalmente fundida, apesar de cristalinidade semelhante. Este resultado indica que a estrutura interna do esferulito desempenhou um papel importante na degradação hidrolítica.

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície degradada das amostras de PBS cristalizadas a temperaturas diferentes após hidrólise durante 9 dias: (a) totalmente fundidas, (b) isotermicamente cristalizada a 25 °C, (c) isotermicamente cristalizada a 60 °C e (d) totalmente fundida e moldada a 75 °C.



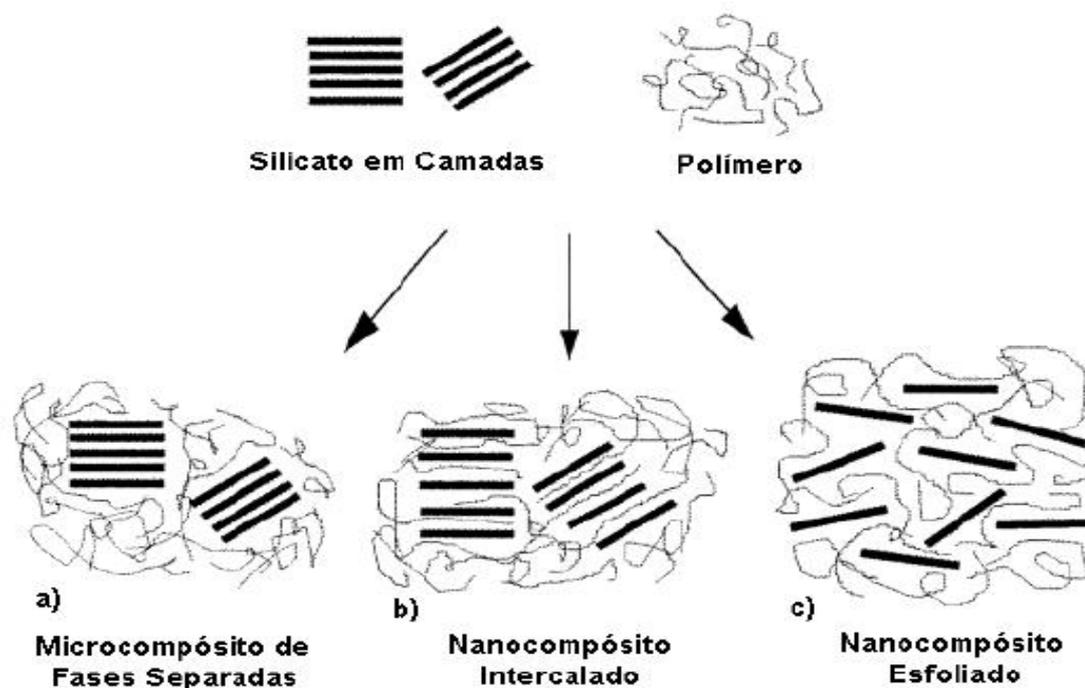
Fonte: CHO et al. 2001.

3.4 Estruturas dos nanocompósitos

Existem algumas razões para o interesse em se trabalhar com nanocompósitos. Em primeiro lugar, como as dimensões do material diminuem, o tamanho das falhas é reduzido e assim são obtidas melhores perspectivas de reforço. Em segundo lugar, como o reforço é menor em tamanho, há um aumento da relação entre superfície e volume de modo que a área da interface entre matriz e reforço é maior em um nanocompósito, o que conduz a uma melhor transferência de esforço. É possível dividir os tipos de reforços usados em nanocompósitos em três classes principais: nanopartículas (negro de fumo, nanosílica), nanoplacas (argilas em camadas, grafeno) e nanotubos (haloisita, nanotubos de carbono) (YOUNG e LOVEL, 2011).

Tendo em vista a natureza dos componentes utilizados e o método de preparação, podem ser obtidos três tipos principais de nanocompósitos, quando uma argila em camadas, por exemplo, está associada a um polímero. A Figura 12 representa os estados de distribuição e dispersão encontrados nesses nanocompósitos. Na representação da Figura 12.a tem-se um microcompósito de fases separadas, que ocorre quando o polímero não é capaz de se intercalar entre as folhas do silicato, nesse caso as propriedades do material situam-se na mesma faixa daquelas observadas nos compósitos tradicionais. A Figura 12.b mostra a situação onde uma única cadeia de polímero estendida (e às vezes mais de uma) é intercalada entre as camadas de silicato, nesse caso a estrutura obtida forma um nanocompósito intercalado, apresentando uma morfologia bem ordenada de multicamadas. Quando as camadas de silicato são completa e uniformemente dispersas em uma matriz polimérica contínua o resultado é uma estrutura esfoliada ou delaminada, como mostrado na Figura 12.c (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Figura 12 - Representação dos diferentes tipos de nanocompósitos obtidos pela interação entre polímero/argila lamelar.



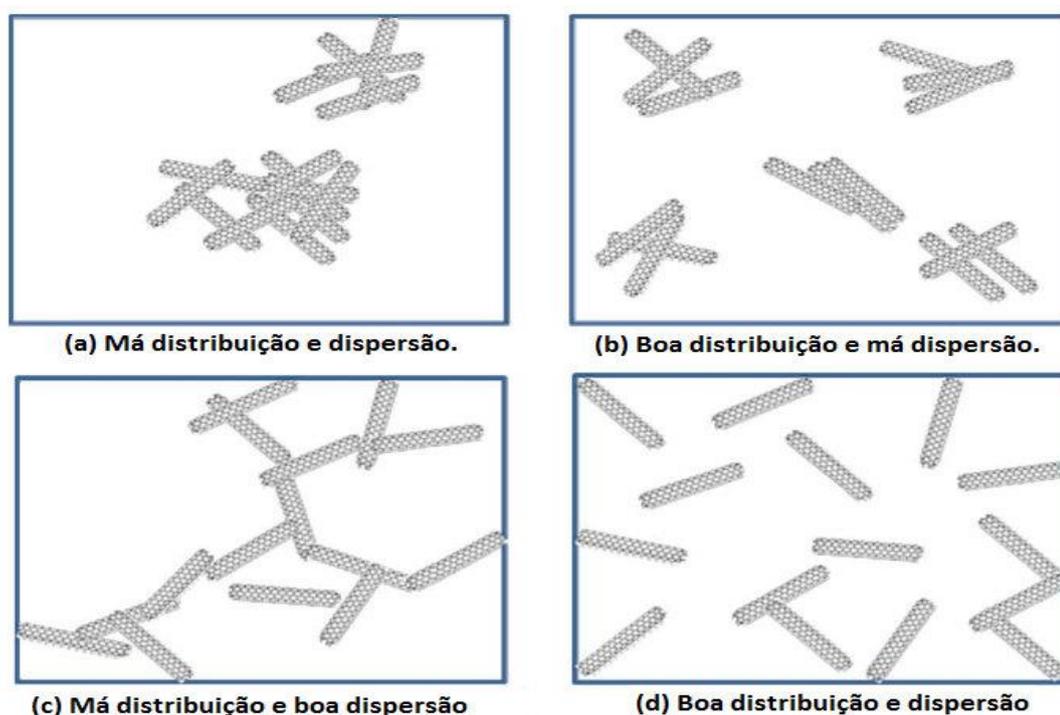
Fonte: ALEXANDRE e DUBOIS, 2000.

Apesar dos conceitos de intercalação e esfoliação não serem os mais relacionados para o caso de nanocargas de outras geometrias, como a haloisita com formato tubular, o conceito de dispersão e distribuição da carga é aplicável, observando que uma estrutura otimizada dependerá da quebra dos aglomerados da nanocarga e sua distribuição homogênea pela matriz polimérica (MARINI, 2012).

3.4.1 Estado de misturas e dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas

Métodos de processamento específicos são necessários quando há misturas de polímeros com cargas, pigmentos e aditivos, os quais devem ser adequadamente dispersos e distribuídos. Durante a mistura são aplicadas forças sobre o fluido polimérico. Estas são geradas pelo cisalhamento ou tensões mecânicas. O fluido transfere as forças para os aglomerados da mistura, que se quebram. O que interfere na intensidade dessas forças transferidas, e, portanto, na eficácia da dispersão, é a viscosidade da matriz polimérica. A Figura 13 mostra esquematicamente possíveis disposições de nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono em uma matriz polimérica (MANRICH, 2005).

Figura 13 - Possibilidades de dispersões de nanofibras metálicas e/ou nanotubos de carbono em uma matriz polimérica.



Fonte: AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2009.

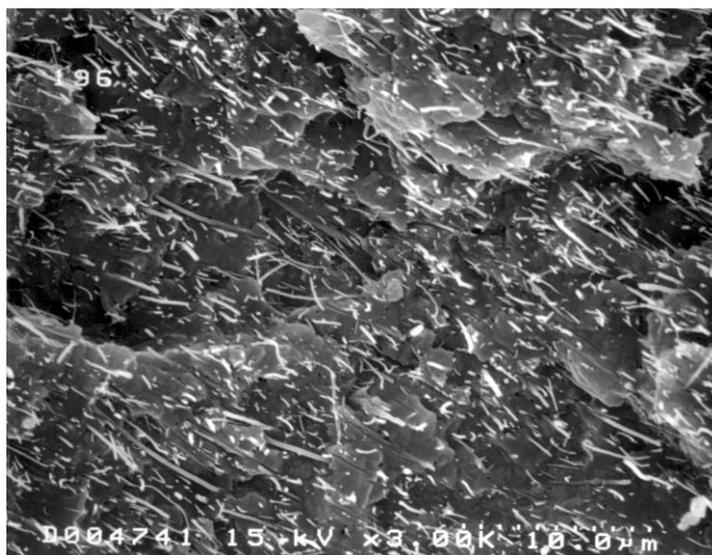
Considerando-se uma matriz com baixa viscosidade tem-se a configuração representada pela sequência $a \rightarrow b \rightarrow d$, em que inicialmente é gerada boa distribuição, porém má dispersão. Somente após algum tempo de cisalhamento tem-se um perfil de boa distribuição e dispersão. Pela sequência $a \rightarrow c \rightarrow d$ utiliza-se alta viscosidade da matriz e são obtidas má distribuição e boa dispersão. Novamente, após algum tempo de cisalhamento, obtém-se o perfil de boa distribuição e dispersão. Pela sequência $a \rightarrow d$ é atingida de maneira rápida a mistura com boa distribuição e dispersão, pois se utiliza inicialmente alta viscosidade para ocorrer a dispersão e em seguida baixa viscosidade para uma boa distribuição.

Um método bastante eficiente para a dispersão e distribuição de cargas em matrizes poliméricas por mistura no estado fundido é o processamento em extrusora de rosca dupla. Roscas de extrusão sem zonas específicas de mistura não favorecem uma boa mistura. Dessa forma, o uso de dispositivos de mistura torna-se necessário quando se deseja boa homogeneidade (MANRICH, 2005).

A dispersão de nanotubos em matrizes poliméricas tem sido investigada como um meio de obtenção de novos materiais de engenharia avançados. Andrews et al. (2002) avaliaram a dispersão de nanotubos de carbono multicamadas (MWNTs) em matrizes

poliméricas, a fim de se produzir aumentos na resistência e módulo do nanocompósito. A dispersão foi conseguida utilizando-se um misturador de cisalhamento e foi determinada quantitativamente através de microscopia óptica. A Figura 14 mostra nanotubos de carbono multicamadas bem dispersos em uma matriz de polipropileno. A imagem foi obtida da superfície de fratura do nanocompósito.

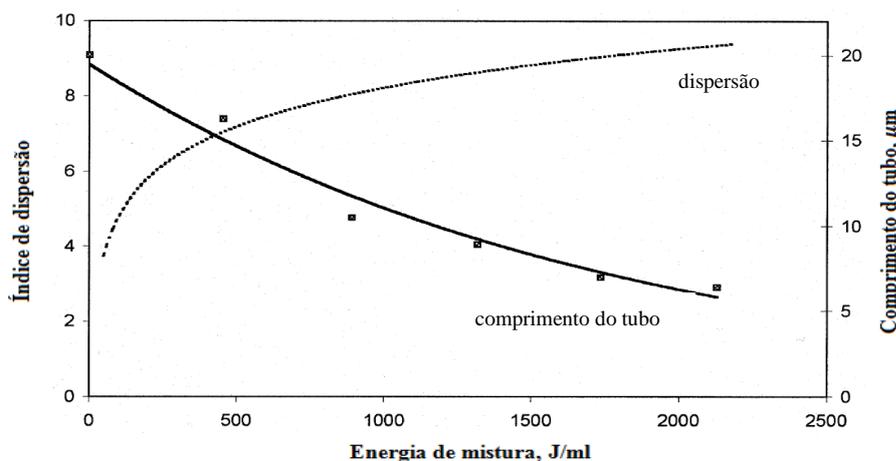
Figura 14 - Nanotubos de carbono multicamadas bem dispersos em uma matriz de polipropileno.



Fonte: ANDREWS et al., 2002.

Andrews et al. (2002) investigaram os fatores que afetam a dispersão dos nanotubos durante o processo de mistura. A Figura 15 mostra que algumas quebras ocorrem e que o comprimento médio do tubo diminui com o aumento da energia de mistura no sistema. No entanto, a taxa com que o comprimento médio do tubo diminui é reduzida à medida que o material é disperso através da matriz e a distância de separação entre os tubos aumenta. Assim, a quebra dos tubos pode não ser um problema sério e uma boa dispersão pode ser alcançada com uma redução aceitável no comprimento do tubo.

Figura 15 - Dispersão de nanotubos de carbono multicamadas e ruptura dos tubos.



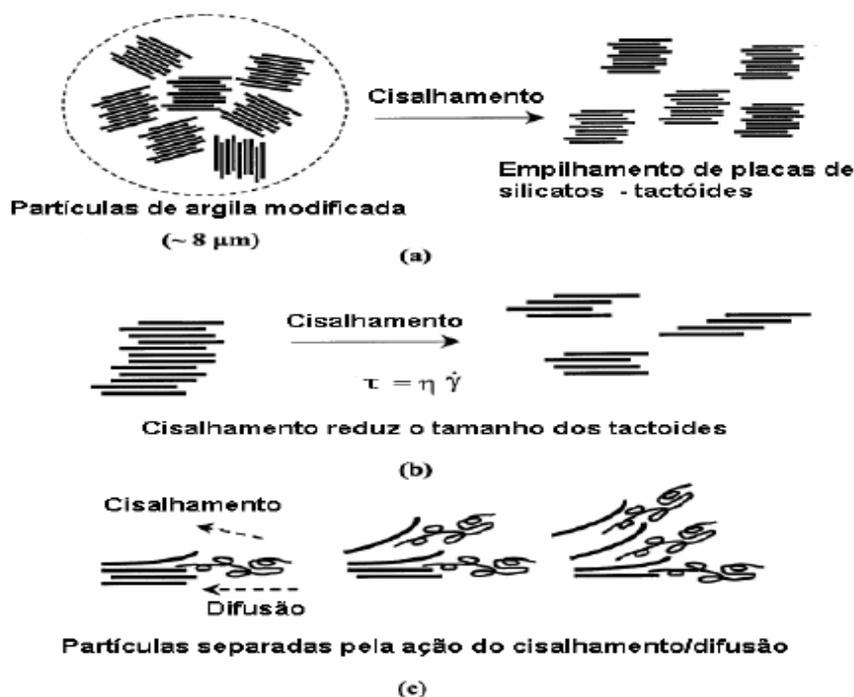
Fonte: ANDREWS et al., 2002.

3.4.2 Métodos para obtenção de nanocompósitos poliméricos

Segundo Tjong (2006) em se tratando de matrizes termoplásticas é possível obter nanocompósitos de polímero-argila por três métodos: polimerização *in situ*, intercalação do polímero por solução e intercalação no estado fundido. Na polimerização *in situ* a nanocarga é imersa em uma solução de monômero e em seguida tem-se o processo de polimerização com a adição de um iniciador. No método de intercalação do polímero por solução a nanocarga e o polímero são dispersos em um solvente orgânico polar, obtendo-se uma estrutura intercalada.

Na técnica de intercalação no estado fundido, a nanocarga é diretamente dispersa no polímero fundido. Durante o processo de mistura, o nível de tensões exercido pelo polímero sobre a nanocarga é um fator importante a ser considerado, os quais auxiliam na quebra dos aglomerados. Há uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas através da nanocarga. Este método apresenta vantagens como o baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos. A Figura 16 mostra as etapas envolvidas na obtenção de um nanocompósito com argila lamelar, em que é possível fazer uma analogia para a dispersão de cargas com formato tubular, como a haloisita, em uma matriz polimérica.

Figura 16 - Método de intercalação no estado fundido para um sistema com argilas modificadas.



Fonte: BEATRICE, 2008.

3.4.3 Propriedades reológicas de nanocompósitos poliméricos e formação da rede percolada

O estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos é de fundamental importância para a compreensão da relação entre sua estrutura e propriedades, bem como das suas características de processabilidade. Polímeros fundidos apresentam comportamento viscoelástico, que é resultado da combinação da relaxação das suas macromoléculas e do desemaranhamento entre elas. As propriedades reológicas de polímeros fundidos medidas em regime oscilatório de cisalhamento de pequena amplitude fornecem informações importantes a respeito das suas propriedades viscoelásticas. É observado que quando solicitados com aplicação de uma tensão (ou deformação) de pequena amplitude e frequência ω , a resposta do material à solicitação será uma oscilação com a mesma frequência ω , mas fora de fase com a deformação (ou tensão) (BRETAS e D'ÁVILA, 2010). A relação entre a tensão de cisalhamento e a deformação de cisalhamento é denominada de módulo complexo de cisalhamento, G^* , e é expressa através da equação:

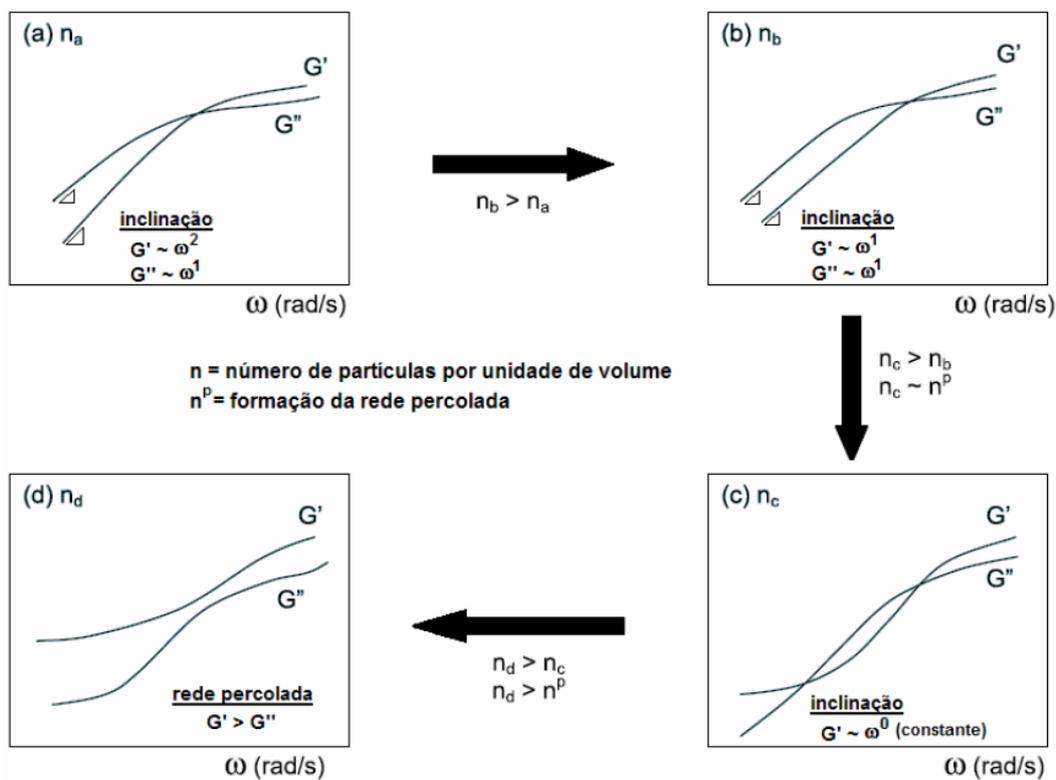
$$G^* = \frac{\tau_{yx}(t)}{y_{yx}(t)} = \frac{\tau_0}{y_0} e^{i\delta} = \left[\frac{\tau_0}{y_0} \cos \delta \right] + i \left[\frac{\tau_0}{y_0} \sin \delta \right] = G' + iG'' \quad (1)$$

Na Equação (1), τ_0 é a amplitude da tensão de cisalhamento, y_0 é a amplitude de deformação e δ é o ângulo de defasagem em relação à deformação. Enquanto o módulo de armazenamento, G' , é associado à componente em fase com a deformação e está relacionado à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo, o módulo de perda em cisalhamento, G'' , é associado à componente fora de fase com a deformação e está relacionado à contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo (BEATRICE, 2008).

O cruzamento entre as curvas de G' (armazenamento de energia) e G'' (perda de energia) em função da frequência ω pode dar uma boa dica sobre a formação de uma rede percolada em nanocompósitos contendo argila. Esta rede é promovida pela elevada área superficial da argila, sendo o resultado dos contatos físicos envolvendo matriz e carga dispersa, que restringem a relaxação das cadeias poliméricas sob cisalhamento. Usualmente, para polímeros fundidos puros na zona terminal (ou seja, quando ω tende a 0), a inclinação da curva $G'(\omega)$ é igual a 2 (G' é proporcional a ω^2) e a inclinação da curva $G''(\omega)$ é igual a 1 (G'' é proporcional a ω^1). Porém, quando é obtida uma estrutura percolada, o nanocompósito se comporta como um pseudosólido em que $G'(\omega) > G''(\omega)$ e os módulos tendem a zero na zona terminal. Assim, a mudança de declividade das curvas com a adição de nanocarga fornece um dado sobre a formação da rede percolada (BEATRICE, 2008; MARINI et al., 2014).

Segundo Zhao et al. (2005) o aumento da quantidade de nanocarga começa a modificar o comportamento das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ em relação ao da matriz polimérica. O que ocorre é uma redução da declividade da curva de $G'(\omega)$ na zona terminal, que se altera de 2 para 1, aumentando-se aqui o nível de dispersão. Quando é alcançado o limite para formação da rede tridimensional percolada, $G'(\omega) \sim \omega^0$ e ocorre um duplo cruzamento com a curva de $G''(\omega)$. O módulo de $G'(\omega)$ passa a ser sempre maior que o módulo de $G''(\omega)$ após a formação da estrutura percolada. O nanocompósito passa a ter um comportamento mais elástico, sendo denominado de pseudosólido. Este processo está esquematizado na Figura 17.

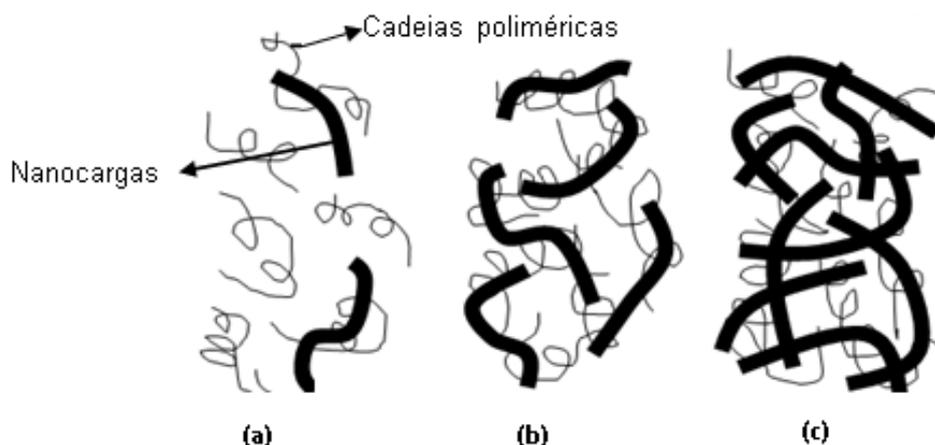
Figura 17 - Modificação do comportamento das curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ devido ao aumento do número de partículas por unidade de volume.



Fonte: BEATRICE, 2008.

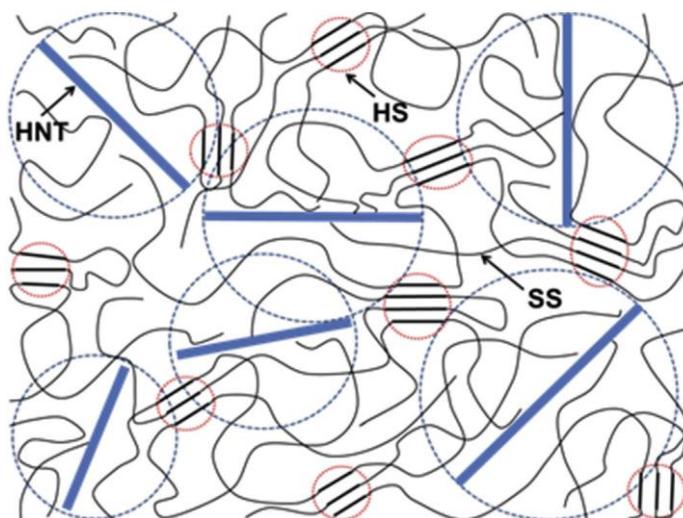
Nanocompósitos que exibem uma rede percolada apresentam melhoras nas propriedades à medida que se utilizam teores elevados de nanocargas acima de uma determinada concentração crítica, com distribuição homogênea das cargas. Para que seja atingido o limite de percolação reológica, a distância entre nanocargas deve ser menor que o raio de giro médio das cadeias poliméricas. A média de raio de giro das cadeias poliméricas no estado fundido é estimada ser maior que 10 nm. Para que haja percolação reológica (Figura 18) as nanocargas devem estar interconectadas pelos novelos aleatórios das cadeias poliméricas, o que, conseqüentemente, restringe o movimento destas, como o exemplo observado na Figura 19 para um arranjo de HNT/TPU. Como é dificultada a mobilidade e a relaxação das cadeias poliméricas, é observado um comportamento pseudosólido para o material (HUANG et al., 2003; MARINI, 2012; XIE et al., 2005).

Figura 18 - Representação esquemática dos estágios de percolação: (a) não há nenhum tipo de percolação, (b) percolação reológica, (c) percolação elétrica.



Fonte: SANTOS, 2013.

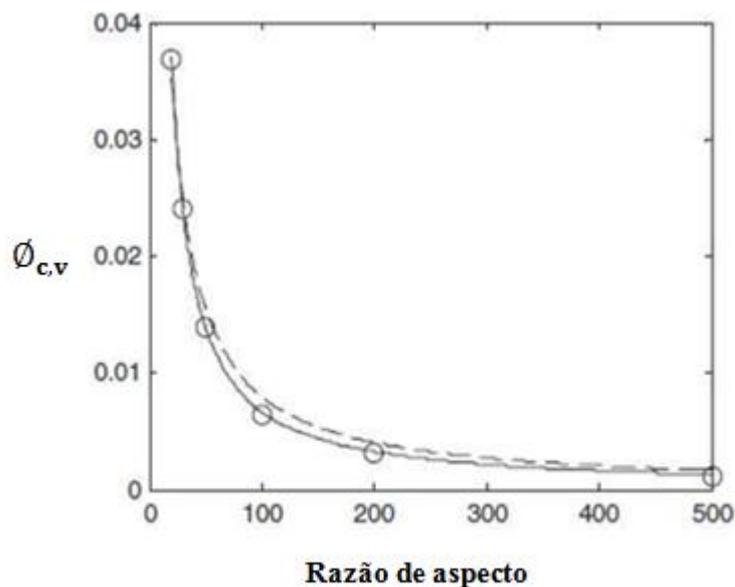
Figura 19 - Esquema de uma rede percolada de nanotubos de haloisita (HNT) e os segmentos amorfos (SS) e segmentos cristalinos (HS) da matriz de poliuretano termoplástico (TPU).



Fonte: MARINI et al., 2014.

Estudos sobre fenômenos de percolação levam em consideração principalmente a geometria da partícula, sua razão de aspecto e orientação. De maneira geral, verifica-se uma redução exponencial da fração volumétrica crítica para percolação ($\phi_{c,v}$) com o aumento da razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro) da nanocarga. Assim, pequenas variações no L/D podem gerar grandes variações em $\phi_{c,v}$. A Figura 20 apresenta uma curva teórica para o cálculo da fração volumétrica crítica para percolação em função da razão de aspecto para cargas com formato cilíndrico aleatoriamente orientadas (ZHENG et al., 2007).

Figura 20 - Curva teórica para o cálculo da fração volumétrica crítica para percolação ($\phi_{c,v}$) em função da razão de aspecto para cargas com formato cilíndrico aleatoriamente orientadas.



Fonte: ZHENG et al., 2007.

Utilizando-se a curva da Figura 20 e o valor médio de razão de aspecto para a nanocarga, chega-se a um determinado valor de fração volumétrica crítica para percolação ($\phi_{c,v}$), o qual deve ser convertido para fração mássica crítica para percolação ($\phi_{c,m}$), obtido a partir das densidades dos materiais (no caso deste trabalho, as densidades do PBS, d_{PBS} , e da HNT, d_{HNT}), conforme Equação 2. Esse valor de $\phi_{c,m}$ servirá como parâmetro inicial para definir a concentração de nanocarga a ser estudada.

$$\phi_{c,m} = \frac{\phi_{c,v}}{d_{PBS}/d_{HNT}} \quad (2)$$

3.4.4 Propriedades mecânicas em nanocompósitos poliméricos

Jordan et al. (2005) avaliaram uma série de trabalhos publicados em que o interesse era o comportamento mecânico de nanocompósitos. Os estudos mostraram a existência de tendências, baseadas na natureza semicristalina ou amorfa da matriz polimérica, bem como nas interações entre carga e matriz. Foi observado que o módulo elástico aumenta com a presença de uma maior fração volumétrica da carga e com a diminuição do tamanho das

partículas desta. Há uma fração volumétrica crítica na qual se verifica aglomeração da carga, com conseqüente queda no valor do módulo para alguns sistemas.

As interações entre carga e matriz também têm influência sobre o comportamento mecânico dos nanocompósitos. Em se tratando de polímeros altamente cristalizáveis, o aumento no módulo com a diminuição do tamanho da carga é mais evidente em sistema com baixa interação entre a matriz e a fase dispersa. Entretanto, de maneira geral, o módulo não é muito afetado pela natureza da matriz ou pelas interações entre carga e matriz.

Quando o sistema apresenta boas interações entre fase dispersa e matriz há um aumento nos valores de tensão de escoamento e tensão na ruptura se comparados aos valores observados na matriz polimérica pura. As interações interfaciais entre carga e matriz apresentam um importante papel na transferência de tensões e dessa forma nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Com o decréscimo do tamanho da partícula para a faixa de nanômetros, a fração volumétrica da região interfacial aumenta de maneira significativa. Uma melhoria no comportamento mecânico deve ser observada desde que interações interfaciais positivas estejam presentes (ZENG et al., 2010).

3.5 Efeitos do reprocessamento nas propriedades de polímeros e nanocompósitos

Durante o processamento materiais poliméricos podem ser sujeitos a um ou vários ciclos e dessa maneira torna-se necessário avaliar os efeitos do reprocessamento nas suas propriedades. As reações químicas que ocorrem durante o processamento do polímero fundido são incontroláveis e podem ser induzidas por elevadas temperaturas, reações com o oxigênio ou a umidade, e cisalhamento, podendo alterar a estrutura das cadeias e as propriedades do material processado. Os trabalhos existentes sobre reprocessamento de polímeros e nanocompósitos envolvem principalmente estudos com poliolefinas, poli(tereftalato de etileno) (PET), poliamida 12 e as matrizes indicam diminuições nas propriedades mecânicas com os ciclos de extrusão, que são consistentes com a degradação. É importante ressaltar que a degradação de um sistema de polímero/nanocompósito é extremamente difícil de analisar porque depende não só das características dos componentes puros, mas também das possíveis interações entre polímero e argila e entre os seus produtos de degradação (ABAD et al., 2004; RUSSO et al., 2007).

Para a maioria dos polímeros o principal problema que surge durante as operações de reprocessamento é a redução da massa molar devido à quebra de ligações moleculares. Assim podem ocorrer mecanismos de degradação como cisão da cadeia principal ou reticulação. O número de operações de reprocessamento e os níveis de tensões mecânicas que são impostas ao polímero também afetam a extensão de degradação e as propriedades finais. Por exemplo, Russo et al. (2007) avaliaram o efeito de várias extrusões nas propriedades de nanocompósitos de nylon 6. Os resultados mostraram que o reprocessamento pode modificar a morfologia do nanocompósito afetando o grau de esfoliação e as propriedades mecânicas. A entidade estrutural e o resultado das modificações são altamente dependentes da degradação da matriz, da quantidade de silicato, número e tipo de reprocessamento.

Mendes et al. (2011) avaliaram o comportamento de vários *grades* de polietileno de alta e baixa densidade submetidos a operações de moldagem por injeção contínua. O estudo confirmou a coexistência de dois mecanismos distintos de degradação, de reticulação e cisão de cadeia, que ocorrem devido a reações termooxidativas surgidas durante as diferentes fases de moldagem por injeção. A importância relativa destes dois mecanismos depende da estrutura do material e das condições de processamento utilizadas. Foi concluído que o reprocessamento se realizado sob condições bem controladas levará a pequenas perdas de propriedades do material.

Spinacé e De Paoli (2001) discutiram as propriedades mecânicas do poli(tereftalato de etileno) (PET) reprocessado em uma extrusora monorosca, após cinco ciclos de extrusão. Após o terceiro ciclo de processamento, as propriedades mecânicas foram substancialmente reduzidas e a cristalinidade do PET diminuiu. Além disso, eles observaram que após cinco ciclos não foram constatadas mudanças na temperatura de início de perda de massa; portanto as amostras eram termicamente estáveis. No entanto, o aumento do índice de fluidez e a concentração de grupos terminais carboxílicos indicaram certo grau de degradação mecanoquímica. Já Chrysostomou e Hashemi (1996) avaliaram a influência do reprocessamento por moldagem por injeção nas propriedades do policarbonato. Verificou-se que o reprocessamento não afetava a resistência à tração, resistência à flexão e módulo de flexão do material. Parâmetros de fratura, tais como tenacidade à fratura e a resistência do material à propagação de trincas também não mostraram variação com o número de ciclos de reprocessamento, embora ambos fossem fortemente dependentes da largura da amostra.

3.6 Polímeros em sistemas de liberação controlada de fármacos

A liberação controlada de fármacos e agentes bioativos é de extrema importância no campo da medicina e para a engenharia de tecidos (Brunner et al., 2011).

Os avanços na ciência dos polímeros têm levado ao desenvolvimento de vários sistemas de liberação controlada de fármacos, como os estudos de Brunner et al. (2011), Liechty et al. (2010) e Pillai e Panchagnula (2001). Segundo Adamopoulou (2012) polímeros biodegradáveis encontram um amplo campo para utilização na liberação de fármacos, pois podem ser degradados a monômeros não tóxicos no interior do corpo. Além disso, apresentam propriedades importantes como biocompatibilidade, bioabsorção e resistência mecânica. São amplamente usados como estruturas de poros na engenharia de tecidos porque eles apresentam uma alta taxa de degradação e que pode ser ajustada. O PBS é um material promissor no que se refere ao reparo de ossos e cartilagens. Apresenta melhor processabilidade do que o poliácido láctico (PLA). Para instrumentos e materiais médicos o PBS é usado como uma resina em várias misturas.

Nanocompósitos com a adição de HNT são promissores veículos para sistema de liberação controlada de fármacos. Estudos já foram relatados mostrando a aplicação de HNT's para esse tipo de sistema, como Ghebaur et al. (2012), Levis e Deasy (2002) e Liu et al. (2014). Além disso, os HNT's foram supostamente biocompatíveis, o que reforça a ideia de serem utilizados para liberação de fármacos. Pode-se controlar a taxa de liberação do fármaco no organismo em polímeros revestidos com HNT's carregados com fármaco em sua estrutura tubular.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Nanotubos de haloisita (HNT's, especificação #685445, da Sigma-Aldrich), sem tratamento orgânico, foram utilizados como nanocarga “unidimensional”. Segundo o fabricante, o material apresenta área superficial de $64,66 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro interno médio de 15 nm, diâmetro externo médio de 50 nm e comprimento médio de $2 \text{ }\mu\text{m}$ e densidade de $2,53 \text{ g/cm}^3$.

Como matriz foi utilizado o Poli(succinato de butileno) (PBS) (referência: PBE 003 BB, da Natureplast) com densidade de $1,27 \text{ g/cm}^3$ e temperatura de fusão compreendida entre $110\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 21 apresenta os materiais, como fornecidos pelos fabricantes.

Figura 21 - Materiais como fornecidos pelo fabricante, à esquerda PBS (em pellet) e à direita HNT (em pó).



Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2 Métodos

4.2.1 Definição das concentrações

A fração volumétrica crítica para percolação ($\phi_{c,v}$) da nanocarga utilizada nesse trabalho foi calculada a partir dos estudos de ZHENG et al. (2007), conforme discutido na seção 3.4.3. Utilizando-se a curva presente na Figura 20 e a razão de aspecto (L/D) média de 40 para a HNT, dado fornecido pelo fabricante, chega-se a um valor de $\phi_{c,v}$ de aproximadamente 0,0175 %v, o que corresponde a uma fração mássica crítica para percolação ($\phi_{c,m}$) de 0,035 (ou 3,5 %m), de acordo com a Equação 2.

Esse valor serviu como parâmetro inicial para definir a concentração de nanocarga a ser estudada. Foi utilizada fração de carga superior ao da concentração teórica, neste caso foi escolhida a concentração de 5% m/m de nanocarga para a obtenção do nanocompósito de PBS/HNT. Foram, portanto, estudadas três razões: 100/0 (amostra denominada PBS, que não foi processada na extrusora), 100/0 (amostra denominada PBS/HNT 0, que foi processada na extrusora) e 95/5 (amostra denominada PBS/HNT 5). A Tabela 01 resume a quantidade de carga utilizada e a nomenclatura das amostras para este trabalho.

Tabela 01 - Quantidade de carga utilizada e nomenclatura das amostras.

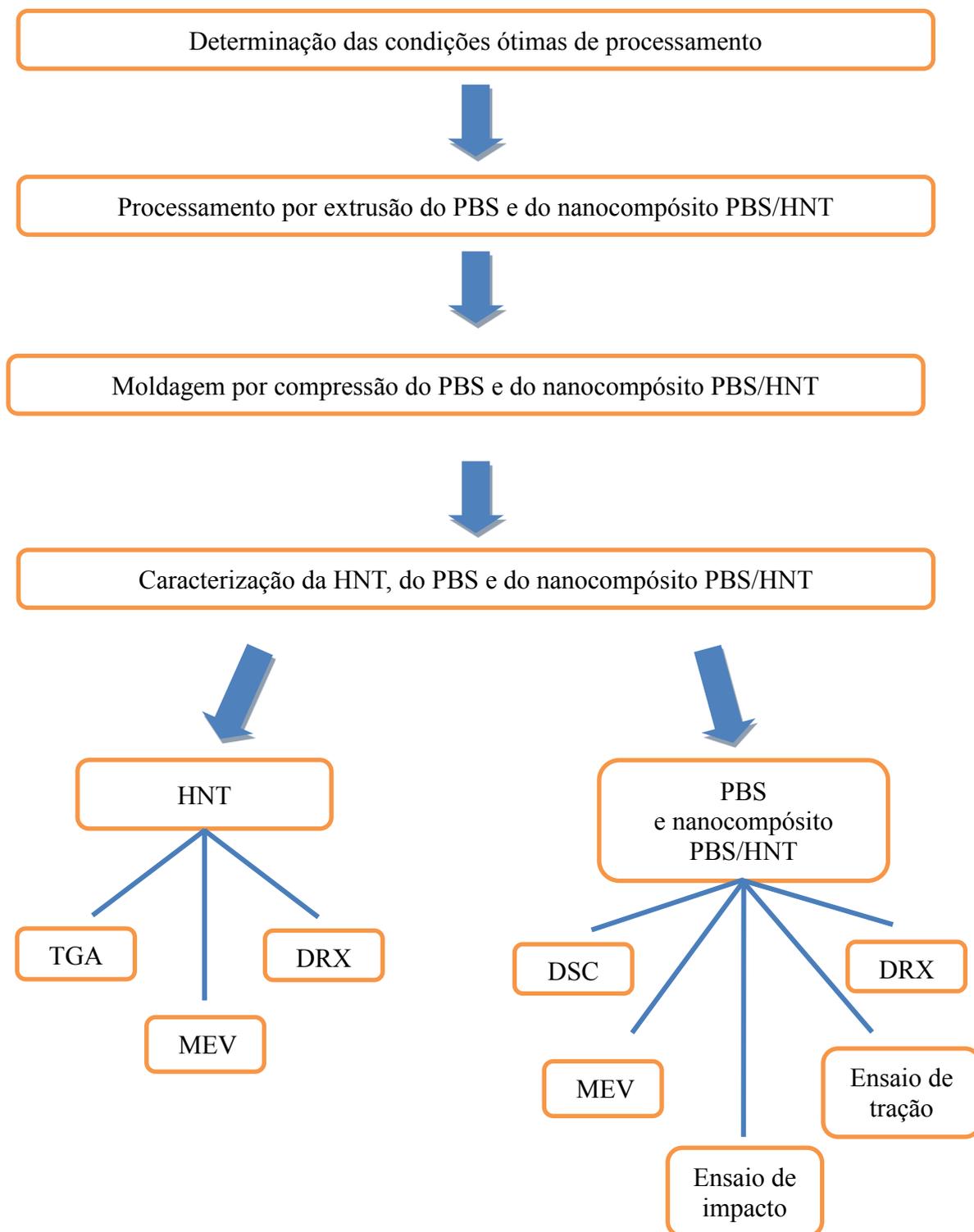
Amostra	Quantidade de HNT (%m/m)
PBS	0
PBS/HNT 0	0
PBS/HNT 5	5

Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2.2. Metodologia

A Figura 22 ilustra a metodologia desenvolvida neste trabalho.

Figura 22 - Metodologia do trabalho.



Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2.3 Processamento

4.2.3.1 Parâmetros de processo antes da secagem dos materiais

O processamento do PBS e do nanocompósito foi realizado em uma extrusora monorosca Thermo Scientific, modelo HAAKE PolyLab QC com razão $L / D = 25$ e diâmetro do parafuso de 19,05 mm.

Os parâmetros de extrusão utilizados no processamento foram determinados com auxílio da literatura – Adamopoulou (2012), Wu et al. (2014) – e também de maneira empírica, variando as condições de processo para obtenção de uma condição ótima. Inicialmente foram avaliadas as condições de processamento para a matriz de PBS sem a secagem do material, variando-se a velocidade de rotação da rosca e temperatura das zonas de alimentação, de compressão, de controle de vazão/dosagem e temperatura da matriz. As condições estudadas são apresentadas na Tabela 02.

Tabela 02 - Condições de processamento do PBS utilizadas antes da secagem do material.

Condição	T zona 1 (°C)	T zona 2 (°C)	T zona 3 (°C)	T matriz (°C)	Rotação (rpm)	Resultado
1	88	120	125	130	30	X
2	88	120	125	130	20	√
3	88	120	125	130	40	X

Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2.3.2 Parâmetros de processo após a secagem dos materiais

Antes do processamento a HNT, na forma de pó, foi seca a 150 °C durante 16h em uma estufa com circulação de ar da marca CIENLAB. Os pellets de PBS foram secos na mesma estufa a 80 °C por 12h.

Após a secagem tornou-se necessário elevar as temperaturas das zonas para processamento, sendo estudadas as condições apresentadas na Tabela 03.

Tabela 03 - Condições de processamento do PBS utilizadas após a secagem do material.

Condição	T zona 1 (°C)	T zona 2 (°C)	T zona 3 (°C)	T matriz (°C)	Rotação (rpm)	Resultado
1	120	130	140	150	20	X
2	130	135	140	150	30	X
3	130	140	150	160	20	X
4	130	140	150	160	30	√
5	140	150	160	170	20	√

Fonte: Produzido pelo Autor.

Após o estudo e análise e com as condições de processamento definidas, os materiais foram pesados individualmente com o auxílio de uma balança digital – Bel M 4102 classe II com precisão de duas casas decimais – de acordo com as formulações propostas na Tabela 01. Cada amostra totalizou 150g. Após a pesagem os materiais foram inseridos no funil de alimentação da extrusora.

O procedimento de adição dos materiais, PBS na forma de grãos e HNT na forma de pó, no funil de alimentação, foi realizado da seguinte maneira: camadas intercaladas de pellet (PBS) e pó (HNT) foram adicionadas ao funil fechado, garantindo que a última camada fosse sempre de pellet, até finalizar o material. Essa metodologia resultou em uma mistura mais homogênea e com uma quantidade menor de HNT retida na rosca e nas paredes da extrusora.

Após a inserção dos materiais em forma de camadas no funil, o mesmo foi completamente aberto dando início à alimentação do material à extrusora para a confecção do nanocompósito. Ao final da primeira extrusão, o material obtido em forma de tarugo foi cortado manualmente em forma de grânulos com o auxílio de uma tesoura e então reprocessado. Este procedimento foi realizado mais duas vezes, totalizando três extrusões. O reprocessamento foi necessário para proporcionar uma melhor mistura e homogeneidade do nanocompósito. O número de vezes que o material foi reprocessado foi determinado através da inspeção visual do extrudado. É importante ressaltar que tanto o início como o final do extrudado não foram descartados com o intuito de não se modificar a proporção dos materiais no nanocompósito. Todos os procedimentos realizados para a confecção do nanocompósito foram realizados para o processamento do PBS puro.

4.2.4 Avaliação visual

Os materiais extrudados obtidos ao final de cada etapa do processamento e as placas moldadas pela técnica de compressão a quente foram avaliados visualmente a fim de se verificar se a mistura estava ocorrendo de maneira homogênea.

4.2.5 Confeção dos corpos de prova

Foram obtidos corpos de prova (CP) para as amostras de PBS, PBS/HNT 0 e para o nanocompósito PBS/HNT 5 para a realização dos ensaios de tração e impacto. Após a terceira extrusão os materiais foram novamente cortados manualmente em forma de grânulos para a confecção de placas e posterior confecção dos corpos de prova. As placas foram moldadas por compressão a quente utilizando a prensa hidráulica Solab com aquecimento SL 11. Três placas de cada amostra foram confeccionadas, para isso foram utilizados dois moldes metálicos tripartidos de dimensões (9,84 x 14,92 x 0,122)cm e (8 x 8 x 0,297)cm e folhas de kapton como desmoldante.

O material, na forma de pellet, foi disposto em um molde aberto e submetido à temperatura de 150 °C. Realizou-se um procedimento de degasagem, a fim de se evitar o surgimento de bolhas no produto final. O procedimento usado foi o seguinte: aplicou-se pressão igual a 0,67 MPa para a placa fina e 1,53 MPa para a placa grossa por 3 minutos, a pressão foi aliviada e em seguida aplicou-se pressão igual a 1,34 MPa para a placa fina e 3,06 MPa para a placa grossa, novamente por 3 minutos, seguida por alívio da pressão e nova aplicação e alívio, 0,67 MPa para a placa fina e 1,53 MPa para a placa grossa por 3 minutos. Após a degasagem o material foi submetido à pressão igual a 2,68 MPa para a placa fina e 6,12 MPa para a placa grossa, e permaneceu nestas condições por 40 minutos. Após esse período a prensa foi desligada e o material mantido sob pressão de 2,68 MPa para a placa fina e 6,12 MPa para a placa grossa por 1 hora, sendo em seguida aliviada a pressão e a placa retirada para resfriar à temperatura ambiente e posterior desmoldagem. Esses parâmetros foram determinados de maneira empírica.

A quantidade de material necessária para a fabricação de cada placa foi determinada a partir de cálculos. A densidade do nanocompósito foi calculada a partir da Equação 3 e posteriormente calculou-se a massa necessária de cada amostra a partir da Equação 4.

$$\rho_{nanocomposito} = (\rho_{PBS} * \rho_{HNT}) / (\rho_{PBS} * \phi_{PBS} + \rho_{HNT} * \phi_{HNT}) \quad (3)$$

Em que:

$\rho_{nanocompósito}$ = densidade do nanocompósito

ρ_{PBS} = densidade do PBS

ρ_{HNT} = densidade da HNT

ϕ_{PBS} = fração de PBS

ϕ_{HNT} = fração de HNT

$$M_{nanocompósito} = \rho_{nanocompósito} * V_{placa} \quad (4)$$

Em que:

$M_{nanocompósito}$ = massa do nanocompósito

$\rho_{nanocompósito}$ = densidade do nanocompósito

V_{placa} = volume da placa (molde metálico)

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram cortados a partir da placa com espessura 1,22 mm, com o auxílio de um molde metálico, nas dimensões do corpo de prova, e uma prensa hidráulica tipo Manley Division HP-25. O molde metálico foi posicionado sobre a placa polimérica e este conjunto foi apoiado na base da prensa. Na sequência foi aplicada pressão sobre o conjunto até obter o corte. Foram obtidos entre cinco e sete corpos de prova a partir de cada placa.

Os corpos de prova para o ensaio de impacto foram cortados a partir da placa com espessura 2,97 mm (foram confeccionadas 2 placas por amostra) com o auxílio de uma guilhotina tipo Newton modelo TM 10, resultando em 14 corpos de prova por amostra. As dimensões dos corpos de prova obtidos foram $(11,54 \pm 0,37)$ mm x $(2,82 \pm 0,04)$ mm.

4.3 Caracterizações dos materiais e das amostras

4.3.1 Caracterização térmica

A estabilidade térmica da haloisita foi avaliada através de ensaio de análise termogravimétrica (TGA), utilizando o equipamento SHIMADZU DTG-60H. Amostra de cerca de 8 mg foi aquecida a partir de 30 °C a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

O comportamento de fusão e o grau de cristalinidade (X_c) do PBS, do PBS/HNT 0 e do nanocompósito PBS/HNT 5 foram determinados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Amostras de cerca de 8-10 mg foram pesadas em uma balança de precisão tipo BEL. O equipamento utilizado para análise foi o DSC-60 SHIMADZU. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio, com fluxo do gás de 50 ml/min. Para esta análise foi realizado um aquecimento a uma taxa de 10 °C/min, desde 30 °C até 150 °C, com uma isoterma de 3 min em 150 °C, seguido por um resfriamento a 5 °C/min, de 150 °C a 30 °C, com uma isoterma de 5 min a 30 °C e um segundo aquecimento a 10 °C/min, de 30 °C até 150 °C.

O grau de cristalinidade (X_c) foi obtido através da Equação 5:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times (1-w)} \times 100\% \quad (5)$$

Onde: ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina e w é a fração mássica da carga, para o caso de nanocompósitos.

O ΔH_f^0 para o PBS é assumido como sendo igual a 110,5 J/g (Xu et al., 2008).

4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras foi avaliada por difração de raios-X (DRX). A análise foi conduzida no equipamento XRD-7000 SHIMADZU. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 5° e 100°, a uma taxa de 2°/min. Os dados obtidos no ensaio foram trabalhados no software Origin 8.

4.3.3 Caracterização morfológica

A morfologia da haloisita e das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

As amostras para análise de PBS, PBS/HNT 0 e nanocompósito PBS/HNT 5 foram extraídas das placas moldadas por compressão e em seguida crio-fraturadas em nitrogênio líquido. As superfícies de fratura criogênica foram recobertas com uma fina camada de ouro para a análise. As imagens foram obtidas com voltagem de aceleração de 15kV.

4.3.4 Caracterização mecânica

O PBS, PBS/HNT 0 e o nanocompósito PBS/HNT 5 foram caracterizados quanto a sua resistência mecânica através de ensaios de tração e de impacto.

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios, marca Shimadzu®, modelo: Autograph AG-X Plus (carga máxima 10kN). A velocidade do ensaio foi de 50 mm/min realizado à temperatura ambiente. A largura da região útil e a espessura de cada corpo de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro Digimess, de resolução 0,05 mm. Os valores obtidos foram resultado da média aritmética de cinco medidas realizadas em diferentes regiões ao longo da região útil. O comprimento útil dos corpos de prova foi o mesmo, sendo equivalente a 25 mm de acordo com a norma ASTM-D638-08. Os dados obtidos durante o ensaio foram captados pelo software Trapezium X e em seguida trabalhados e analisados nos softwares Excel e Origin 8.

O ensaio de impacto Izod foi conduzido no equipamento de impacto modelo XJ-25Z/50Z. Com o objetivo de minimizar o erro da largura e espessura dos corpos de prova seis medidas foram realizadas com o auxílio de um paquímetro Digimess, resolução 0,05 mm, em diferentes regiões do corpo de prova e então a média aritmética dos valores foi obtida. O pêndulo utilizado no ensaio foi de 1J e a velocidade foi de 3,5 m/s de acordo com a norma ISO 180. Os dados obtidos no ensaio foram trabalhados nos softwares Excel e Origin 8. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Processamento

5.1.1 Parâmetros de processo antes da secagem dos materiais

De posse dos dados apresentados na Tabela 02 da seção 4.2.3.1, para as condições 1 e 3 foi observado que a plastificação do PBS não ocorria de maneira adequada, parte do material não era completamente fundido. Além disso, o material apresentava uma coloração amarelada ao sair da matriz, possivelmente devido à degradação por hidrólise do PBS, resultado da combinação de umidade, cisalhamento e temperatura. A condição 2 apresentou bons resultados de plastificação. Dessa forma, os parâmetros utilizados inicialmente para o processamento do PBS e do nanocompósito PBS/HNT foram os definidos conforme a condição 2: temperaturas das zonas de alimentação, compressão, dosagem e da matriz de 88 °C, 120 °C, 125 °C e 130 °C, respectivamente, e velocidade de rotação da rosca de 20 rpm. Os materiais então foram secos nas condições descritas na seção 4.2.3.2.

5.1.2 Parâmetros de processo após a secagem dos materiais

Após a secagem do PBS este foi extrudado conforme a condição 2, porém, ao se processar o material nas condições estabelecidas viu-se que a plastificação não ocorria de maneira adequada, tendo-se em vista que antes da secagem a água pode ter atuado como plastificante, facilitando o processamento, por isso o material poderia ser processado em temperaturas mais baixas. Após a secagem tornou-se necessário elevar as temperaturas das zonas para processamento, sendo estudadas as condições apresentadas na Tabela 03 da seção 4.2.3.2.

Para as condições 1, 2 e 3 observou-se que o material apresentava muitas irregularidades em sua superfície, com várias regiões de estrangulamento, além de bolhas em algumas regiões em sua extensão. As condições 4 e 5 se mostraram com melhor plastificação do material, porém optou-se em se utilizar a condição 5 com uma rotação de 20 rpm devido à melhor condição de manuseio ao se retirar o material da extrusora. Dessa forma, as condições ótimas de processamento foram definidas como: temperaturas das zonas de alimentação, compressão, dosagem e da matriz de 140 °C, 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente, e velocidade de rotação da rosca de 20 rpm.

A Tabela 04 apresenta o resultado da pesagem das amostras após a última extrusão e o percentual de variação da massa, em que pode ser observado que houve diminuição da massa das amostras. Isso indica que durante o processamento ocorreu perda de material, devido à aderência nas paredes do barril e/ou na rosca da extrusora.

Tabela 04 - Massa das amostras ao final da extrusão e a variação percentual da massa.

Condição	Massa inicial	Massa após a 3 ^a extrusão	Varição da massa (%)
PBS/HNT 0	150g	142g	-5,3
PBS/HNT 5	150g	136g	-9,3

Fonte: Produzido pelo Autor.

5.2 Avaliação visual

A avaliação visual do nanocompósito extrudado, PBS/HNT, ao final de cada ciclo de processamento permitiu verificar se a HNT estava sendo incorporada ao PBS de maneira homogênea. Foi possível observar que após a primeira extrusão, o extrudado apresentou textura áspera devido à incorporação da HNT (em pó). À medida que o nanocompósito foi sendo reprocessado, os extrudados apresentaram uma textura menos áspera, indicando maior homogeneidade da mistura. A HNT se dispersou de maneira mais uniforme deixando de se concentrar em apenas algumas das partes do extrudado. A Figura 23 apresenta os materiais após a terceira extrusão já cortados manualmente para posterior confecção das placas.

Figura 23 - Materiais após a terceira extrusão já cortados manualmente: (a) PBS/HNT 0 e (b) PBS/HNT 5.

(a) PBS/HNT 0



(b) PBS/HNT 5

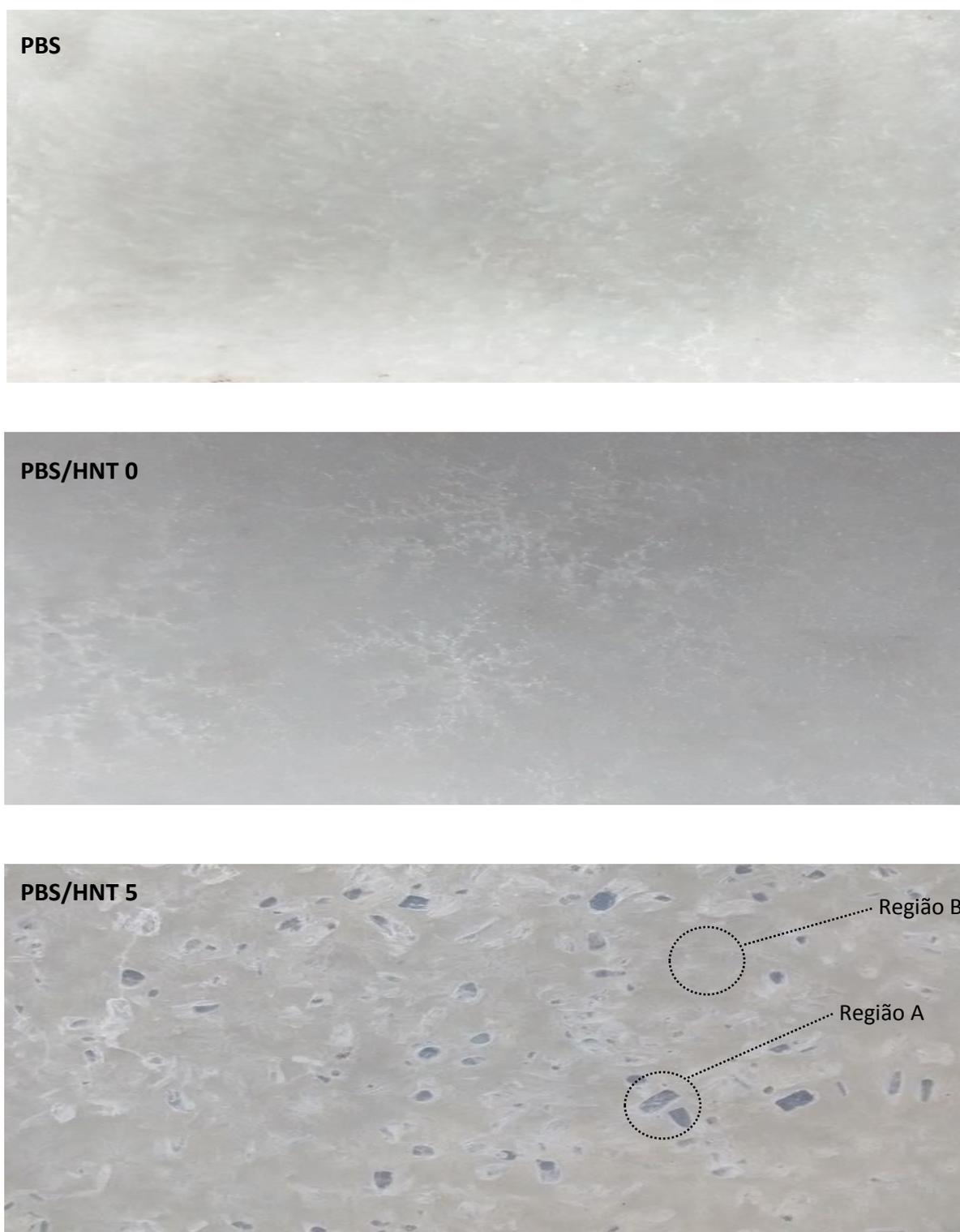


Fonte: Produzido pelo Autor.

Após a confecção das placas poliméricas uma nova avaliação visual foi realizada. As placas para o ensaio de tração e de impacto da amostra de PBS, não processado, apresentaram uniformidade por toda a sua extensão. As placas de PBS/HNT 0, material processado, também apresentaram aspecto uniforme em toda a sua extensão, porém apresentaram também várias regiões com aspecto semelhante a “dendritas”, formando “caminhos/galhos”, visíveis a olho nu. Já a placa de PBS/HNT 5 não se apresentou de forma homogênea com a HNT distribuída por toda extensão, diferente do que pôde ser observado nos pellets. Tanto a placa para o ensaio de tração quanto as placas para o ensaio de impacto apresentaram regiões distintas, uma em que é possível visualizar uma região transparente (a qual foi chamada de Região A), de formato retangular, e outra região, em que a HNT estaria aparentemente dispersa no PBS (a qual foi chamada de Região B). Dessa forma, é possível concluir que as placas de PBS/HNT 5 apresentaram duas morfologias bem distintas. Além dessas observações, verificou-se que as placas de PBS/HNT 0 e PBS/HNT 5 se apresentavam bem frágeis, o que pode ser um indicativo de degradação, provavelmente por hidrólise. Após essa constatação, as amostras foram armazenadas junto com sílica gel, para protegê-las da umidade do ambiente, até às posteriores caracterizações.

A Figura 24 apresenta fotos das placas, correspondentes a cada condição estudada nesse trabalho.

Figura 24 - Aspecto visual das placas poliméricas.



Fonte: Produzido pelo Autor.

5.3 Confeção dos corpos de prova

Os resultados obtidos a partir dos cálculos realizados com as Equações 3 e 4 para a confecção das placas são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05 - Dados para a confecção das placas.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Massa Placa fina (g)	Massa Placa grossa (g)
PBS	1,27	22,74	24,14
PBS/HNT 0	1,27	22,74	24,14
PBS/HNT 5	2,41	43,16	44,85

Fonte: Produzido pelo Autor.

Os corpos de prova de tração e impacto obtidos após a confecção das placas são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Corpos de prova de tração e impacto: (a) PBS, (b) PBS/HNT 0 e (c) PBS/HNT 5.

(a) PBS



(b) PBS/HNT 0



(c) PBS/HNT 5



Fonte: Produzido pelo Autor.

Devido à fragilidade dos corpos de prova, optou-se por não fazer entalhe para o ensaio de impacto.

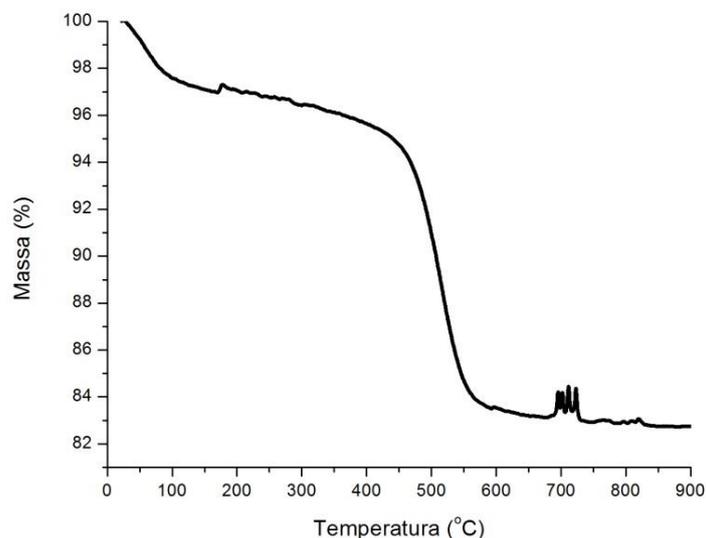
5.4 Caracterização térmica

5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da nanocarga foi avaliada através de TGA. A Figura 26 apresenta o resultado.

São analisadas 3 regiões principais de perda de massa: a primeira até aproximadamente 86 °C, pode ser atribuída à água adsorvida na superfície da argila, uma segunda entre 200 a 455 °C, indicando perda de água estrutural e uma terceira acima de 455 °C, onde se verifica o processo de desidroxilação dos grupos estruturais AlOH (YUAN et al., 2008). Como citado na seção 3.3.3, a taxa de degradação do PBS é sensível à umidade. Levando-se em consideração a presença de grupos OH na argila formando água estrutural e que não foi eliminada durante a secagem da nanocarga, esta água pode ter desencadeado o processo de degradação por hidrólise do PBS.

Figura 26 - Análise termogravimétrica da nanocarga.



Fonte: Produzido pelo Autor.

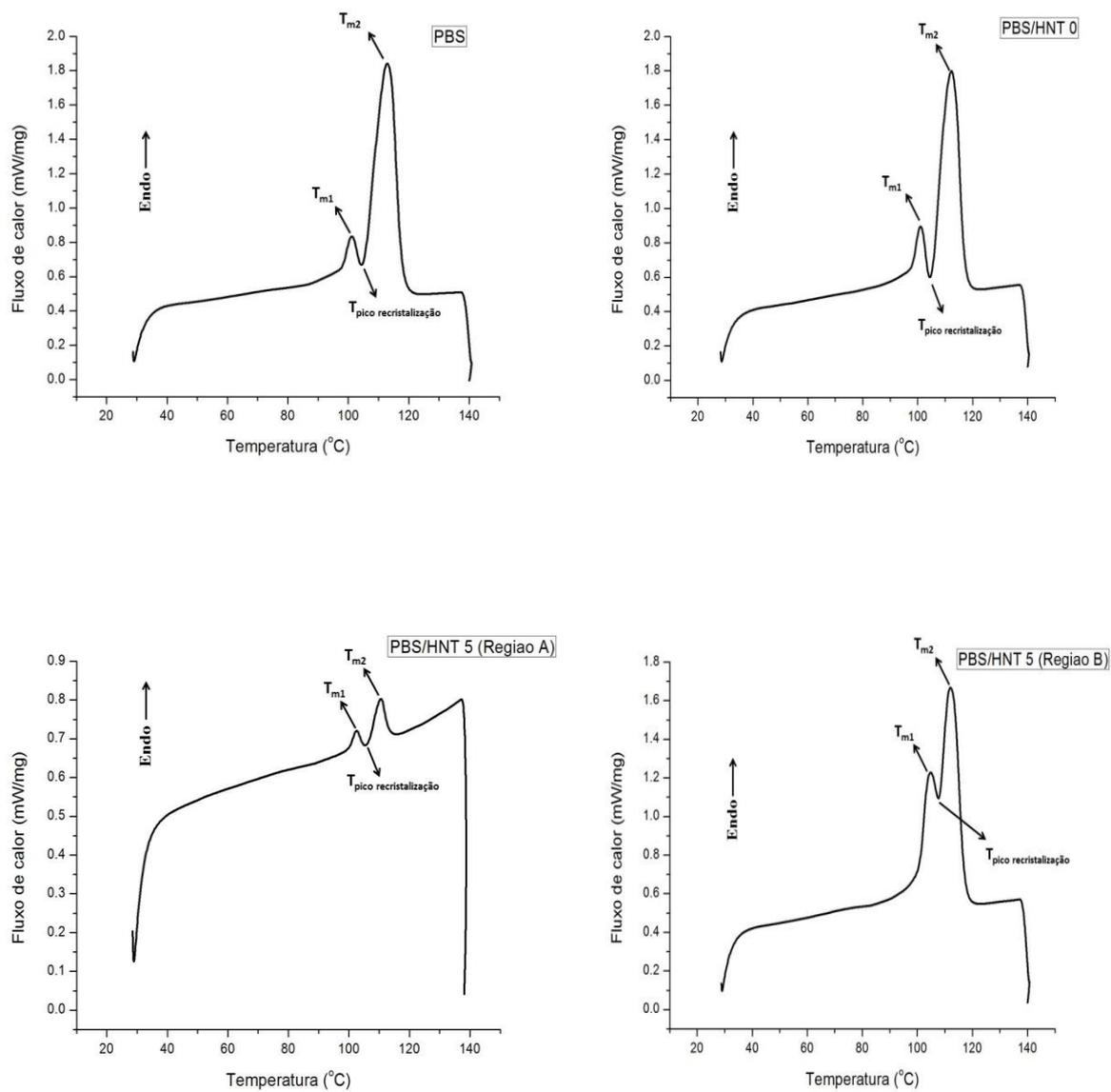
5.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Medidas de DSC foram realizadas para avaliar os efeitos do processamento e da adição da nanocarga no comportamento de fusão e cristalização do PBS, durante aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento.

A Figura 27 apresenta as curvas de DSC obtidas no ensaio para o 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento.

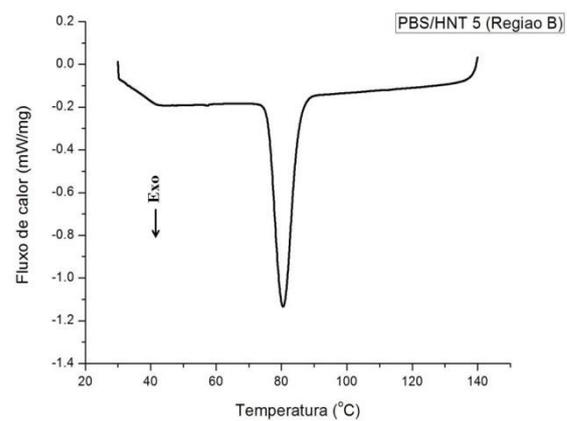
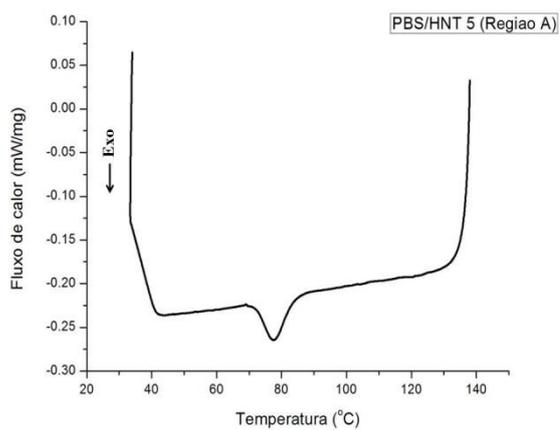
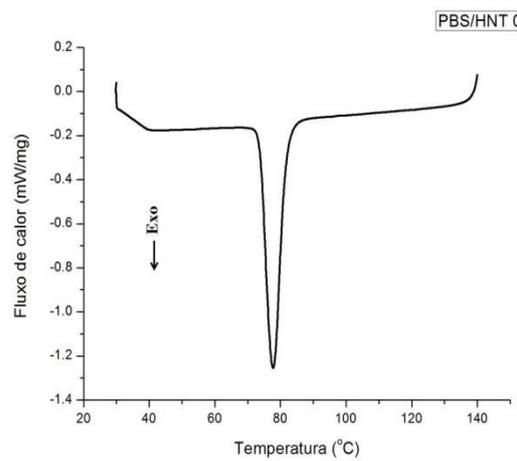
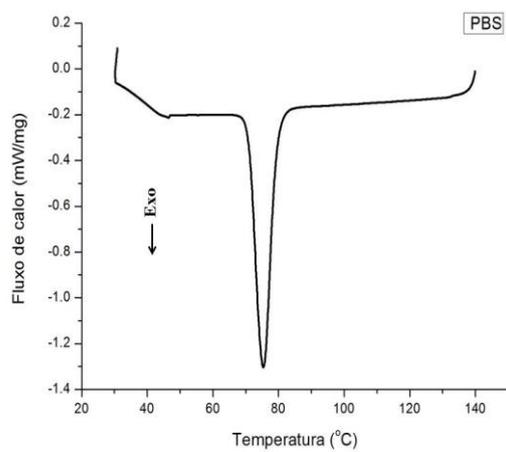
Figura 27 - Curvas do ensaio de DSC.

a) Curvas do 1º aquecimento



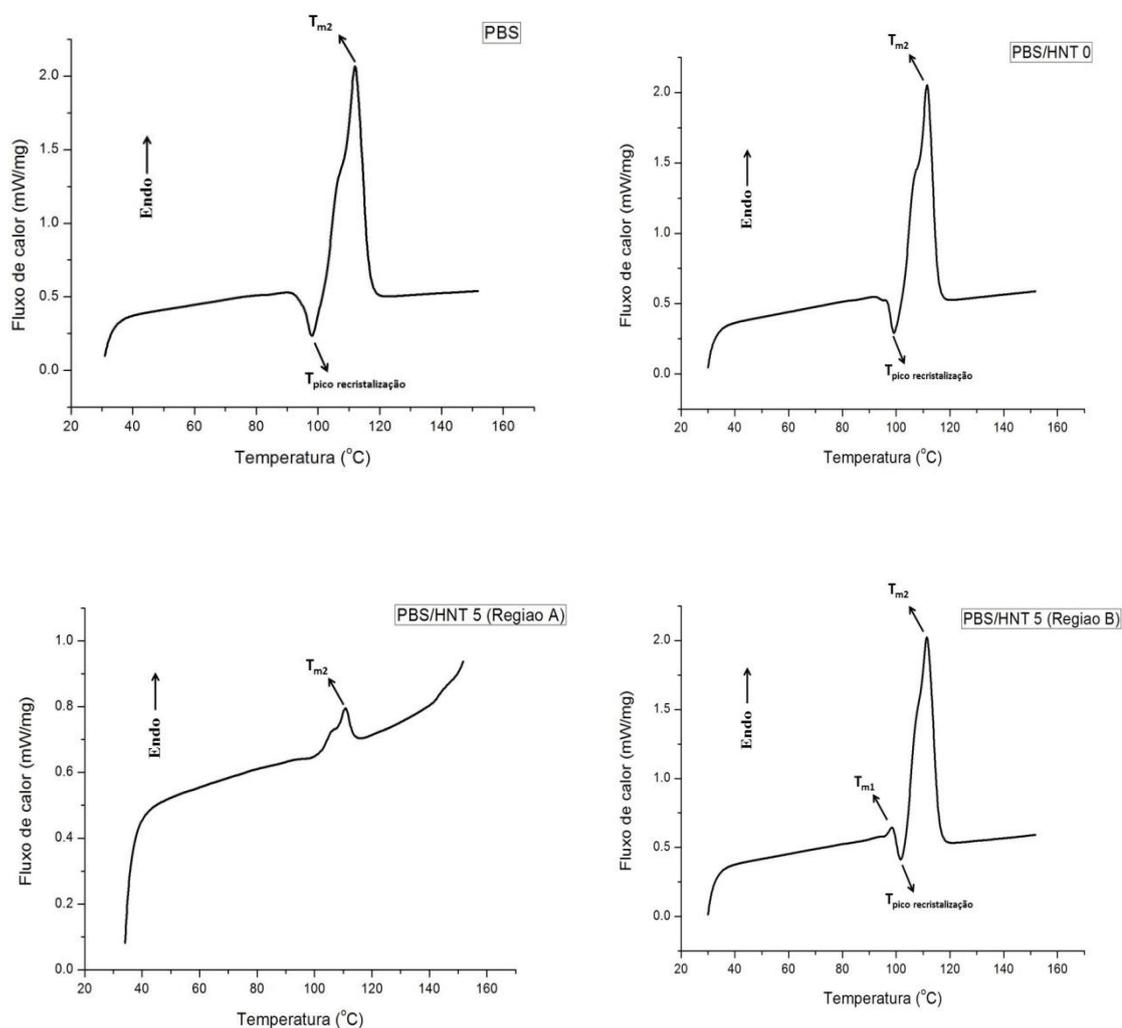
Fonte: Produzido pelo Autor.

b) Curvas do resfriamento



Fonte: Produzido pelo Autor.

c) Curvas do 2º aquecimento



Fonte: Produzido pelo Autor.

A Tabela 06 apresenta os valores obtidos dos parâmetros de ensaio para o DSC das curvas do 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento. O percentual de cristalinidade foi calculado a partir da Equação 5.

Tabela 06 - Dados do ensaio de DSC.

a)

1ºAquecimento						
Amostras	T_{m1} (°C)	ΔH_f (J/g) (T_{m1})	T_{pico} recristalização (°C)	$T_{m2, pico}$ (°C)	ΔH_f (J/g) (T_{m2})	Xc (%)
PBS	101,1	4,1	104,4	112,9	61,5	55,7
PBS/HNT 0	101,1	6,7	104,4	112,2	59,1	53,5
PBS/HNT 5 (Região A)	102,3	0,8	105,4	110,4	2,9	2,8
PBS/HNT 5 (Região B)	104,7	8,1	107,7	111,9	27,5	26,2

Assumindo $\Delta H_f^0,_{PBS} = 110,5$ J/g.

b)

Resfriamento		
Amostras	T_{pico} exotérmico (°C)	ΔH_c (J/g)
PBS	75,5	78,1
PBS/HNT 0	77,8	72,6
PBS/HNT 5 (Região A)	77,6	3,7
PBS/HNT 5 (Região B)	80,4	74,7

c)

2ºAquecimento					
Amostras	T_{m1} (°C)	T_{pico} recristalização (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_f (J/g) (T_{m2})	Xc (%)
PBS	---	97,8	111,9	98,0	88,7
PBS/HNT 0	---	99,2	111,5	85,1	77,0
PBS/HNT 5 (Região A)	---	---	110,6	4,4	4,2
PBS/HNT 5 (Região B)	98,3	101,7	111,4	77,4	73,7

Assumindo $\Delta H_f^0,_{PBS} = 110,5$ J/g.

Fonte: Produzido pelo Autor.

A partir da análise dos gráficos e da tabela anteriores para o 1º aquecimento é observada a presença de dois picos de fusão e um pico exotérmico para todas as amostras, corroborando com o que foi abordado na seção 3.3.2. Os autores Huang et al. (2016), Qiu et al. (2004), Yasuniwa e Satou (2002) e Yoo e Im (1999) explicam esse comportamento através do modelo de fusão-recristalização, analisado nesta mesma seção.

Com base nos dados apresentados na Tabela 06, referentes ao 1º aquecimento, para o PBS e para o PBS/HNT 0, observa-se que o processamento não altera o comportamento de fusão do PBS durante o aquecimento. Ao analisar os valores de entalpia de fusão e cristalinidade de maneira mais minuciosa, é constatado que há uma leve redução de cristalinidade em relação ao PBS com o processamento.

Já a análise para o PBS/HNT 5 durante o 1º aquecimento precisa de uma maior atenção, pois é constatado que as Regiões A e B apresentam comportamentos diferentes. Em relação ao PBS e ao PBS/HNT 0, é observado que a temperatura T_{m2} , a qual corresponde à reorganização dos cristais com alta estabilidade térmica, tende a se deslocar em direção a uma temperatura mais baixa para ambas as regiões. Além disso, observa-se para a Região A uma acentuada redução da cristalinidade em relação ao PBS, de 55,7% para 2,8%, e em relação ao PBS/HNT 0, de 53,5% para 2,8%. Esse resultado corrobora com a análise visual, pois as placas prensadas apresentaram transparência nessa região (seção 5.2). Já para a Região B também foi observada uma considerável redução na cristalinidade em relação ao PBS, de 55,7% para 26,2%, e em relação ao PBS/HNT 0, de 53,5% para 26,2%.

Esse comportamento não era esperado, e não foi observado nas pesquisas bibliográficas, portanto deve ser melhor explorado, avaliando outras concentrações de PBS/HNT para determinar sua origem.

A partir da análise da Figura 27 e da Tabela 06 pode ser visto que houve um aumento nas temperaturas do pico exotérmico, referente à cristalização, em comparação com o PBS, não processado: de 75,5 °C para 77,8 °C para o PBS/HNT 0; de 75,5 °C para 77,6 °C para o PBS/HNT 5 (Região A); e de 75,5 °C para 80,4 °C para o PBS/HNT 5 (Região B). Porém o mesmo comportamento não é observado para as entalpias de cristalização.

Analisando as curvas da Figura 27 e os dados apresentados na Tabela 06, referentes ao 2º aquecimento, observa-se que o evento da primeira fusão começa a ser anulado. O desaparecimento do pico endotérmico T_{m1} , de baixa temperatura, pode ser explicado pela fusão e recristalização ocorrendo de maneira simultânea. Porém para a Região B do PBS/HNT 5 ele ainda foi observado, indicando que possivelmente a presença da haloisita levou à formação de cristais menos perfeitos, que fundem a uma menor temperatura. O que se

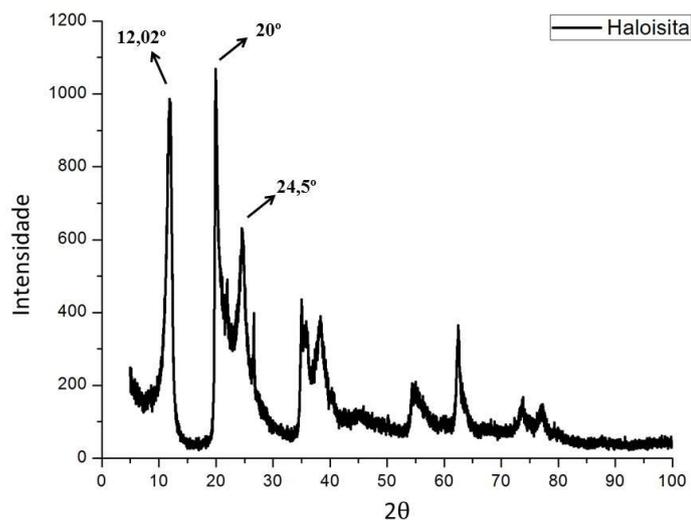
observa agora é que há um pico de recristalização antes de atingir a temperatura de fusão T_{m2} para as amostras (tem-se apenas reorganização de cristais mais estáveis termicamente), exceto para a Região B do PBS/HNT 5, que apresenta esse pico entre os duplos picos de fusão, retomando aqui o modelo da fusão-recristalização. Após o 2º aquecimento é observada uma tendência da Região B apresentar comportamento mais próximo do material puro e do material processado, como pode ser analisado pelo acentuado aumento na cristalinidade, de 26,2% para o 1º aquecimento para 73,7% para o 2º aquecimento. Após o 2º aquecimento observou-se aumento nas entalpias de fusão e na cristalinidade em relação ao 1º aquecimento para todas as amostras, porém o mesmo comportamento de redução da cristalinidade em relação ao PBS puro é observado tanto para o material processado quanto para a adição de HNT.

De maneira geral, é possível observar a partir da análise dos gráficos de DSC que não há uma diferença significativa entre os picos do primeiro e segundo aquecimento para o PBS e PBS/HNT 0, indicando que o processamento não alterou o comportamento de fusão do PBS. Houve uma pequena redução no grau de cristalinidade com o processamento. Já a presença da haloisita causou uma acentuada variação no comportamento de fusão do PBS, pois as Regiões A e B apresentaram comportamentos diferentes em relação ao PBS não processado e processado, com uma acentuada redução no grau de cristalinidade para o 1º aquecimento. Já para o 2º aquecimento é observado que a Região B tende a apresentar comportamento de fusão mais próximo do PBS puro e do PBS/HNT 0, porém a Região A ainda apresenta comportamento não previsto, devendo ser melhor analisado.

5.5 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma para a haloisita é mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Difratograma para a haloisita.

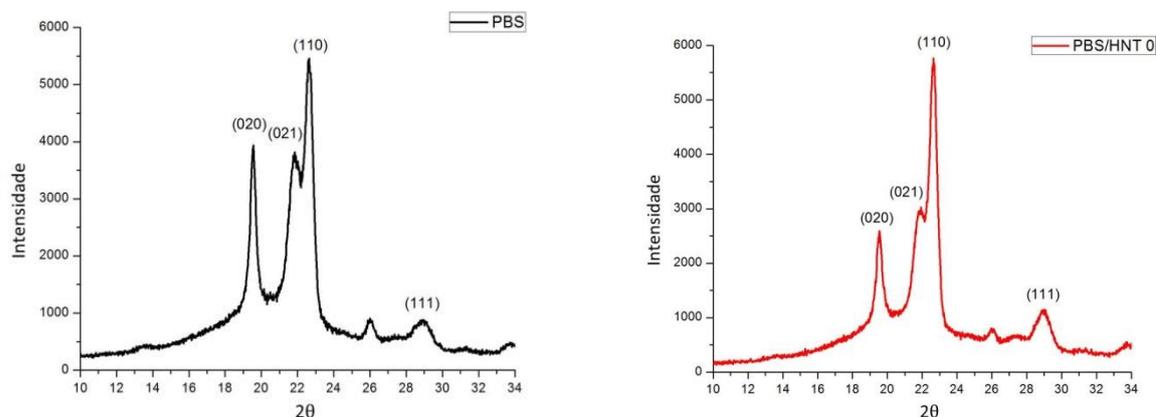


Fonte: Produzido pelo Autor.

Para a haloisita na forma de pó tem-se picos 2θ por volta de $12,02^\circ$, 20° e $24,5^\circ$ que correspondem ao plano (001), à banda 02,11 e ao plano (002), característicos da haloisita 7\AA , conforme relatado por Ismail et al. (2008). Há ausência de um pico $2\theta \sim 8,8^\circ$ atribuído à forma 10\AA da haloisita, segundo Bordeepong et al. (2011).

Os difratogramas para as amostras de PBS e PBS/HNT 0 são mostrados na Figura 29.

Figura 29 - Difratogramas para as amostras de PBS e PBS/HNT 0.

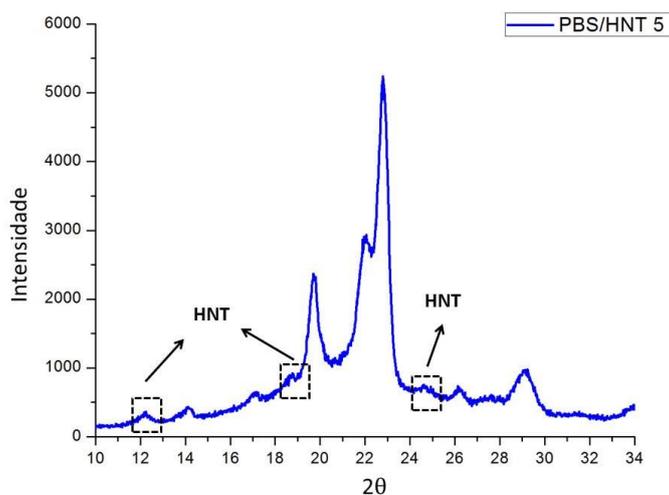


Fonte: Produzido pelo Autor.

Para o PBS não processado tem-se os picos 2θ por volta de $19,5^\circ$, $21,8^\circ$, $22,6^\circ$ e $28,8^\circ$ e estes são correspondentes aos planos (020), (021), (110) e (111), respectivamente, conforme observado por Xu e Guo (2010). Para o PBS/HNT 0, processado, tem-se os mesmos picos característicos ao PBS não processado. Ambas as difrações estão de acordo com a forma cristalina α do PBS, conforme relatado por Ichikawa et al. (1994).

O difratograma para a amostra de PBS/HNT 5 é mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Difratograma para a amostra de PBS/HNT 5.

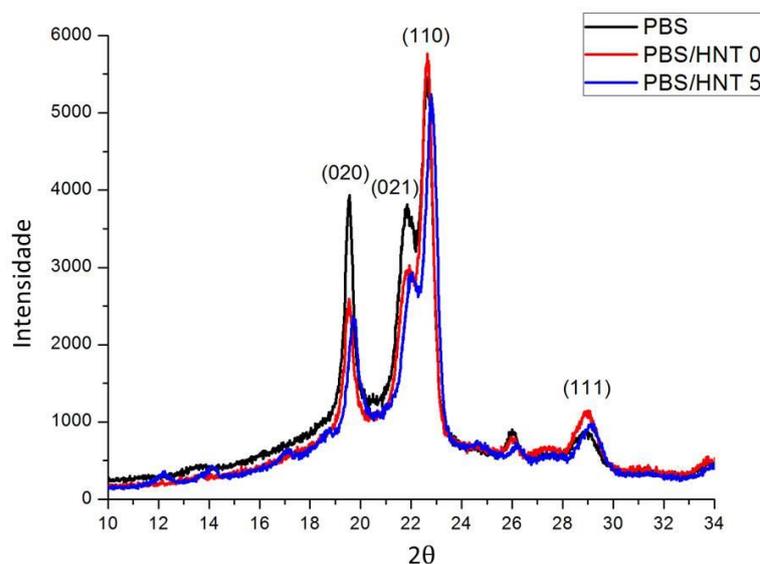


Fonte: Produzido pelo Autor.

Na análise do difratograma para o PBS/HNT 5 tem-se um pico $2\theta \sim 12,16^\circ$, que corresponde ao plano (001), um pico $2\theta \sim 18,74^\circ$ que corresponde à banda 02,11, e um terceiro pico $2\theta \sim 24,6^\circ$ referente ao plano (002), confirmando assim a presença de haloisita no material, corroborando com Ismail et al. (2008) e Bordeepong et al. (2011). Já os picos 2θ para o PBS/HNT 5 por volta de $19,6^\circ$, $21,9^\circ$, $22,7^\circ$ e $29,08^\circ$ correspondem aos planos (020), (021), (110) e (111), respectivamente, e são característicos ao PBS, de acordo com Xu e Guo (2010). A difração está de acordo com a forma cristalina α do PBS, conforme relatado por Ichikawa et al. (1994).

A Figura 31 apresenta os difratogramas para todas as amostras.

Figura 31 - Difratogramas para todas as amostras.



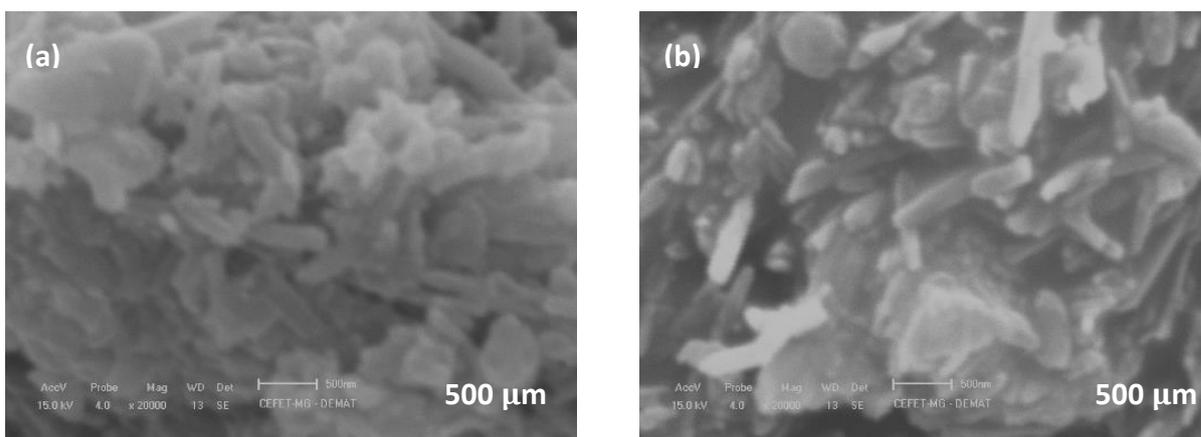
Fonte: Produzido pelo Autor.

É possível observar que não houve alteração da estrutura cristalina do PBS nem com o processamento nem com a adição da nanocarga. A análise da intensidade dos picos indica também que houve redução da cristalinidade, corroborando com o que foi observado na análise de DSC. Contudo, cabe ressaltar que a análise da cristalinidade das amostras por difração de raios-X foi feita apenas de forma qualitativa e que a afirmação da redução da cristalinidade através dessa técnica só poderia ser realizada através do cálculo das áreas dos picos cristalinos e da banda amorfa.

5.6 Caracterização morfológica

Para comprovar seu formato, a nanocarga foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 32 são apresentados exemplos de micrografias obtidas para a HNT, sem modificação orgânica. Na primeira imagem ela se apresenta de forma natural e na outra imagem o material foi suspenso em solução com álcool e em seguida levado a um dispositivo de ultrassom (Digital Ultrasonic Cleaner Kondortech) para ocorrer a dispersão e quebra dos aglomerados de partículas, a fim de se verificar o formato dos nanotubos. A tendência de aglomeração das cargas dificultou a visualização do formato tubular da haloisita, nessa análise foram observados apenas feixes de nanocarga aglomerada, indicando que esta não é a melhor análise para avaliar a morfologia dessa carga, uma análise por microscopia eletrônica de transmissão seria mais adequada. Assim, utilizou-se o dado fornecido pelo fabricante, isto é, valor de L/D médio igual a 40.

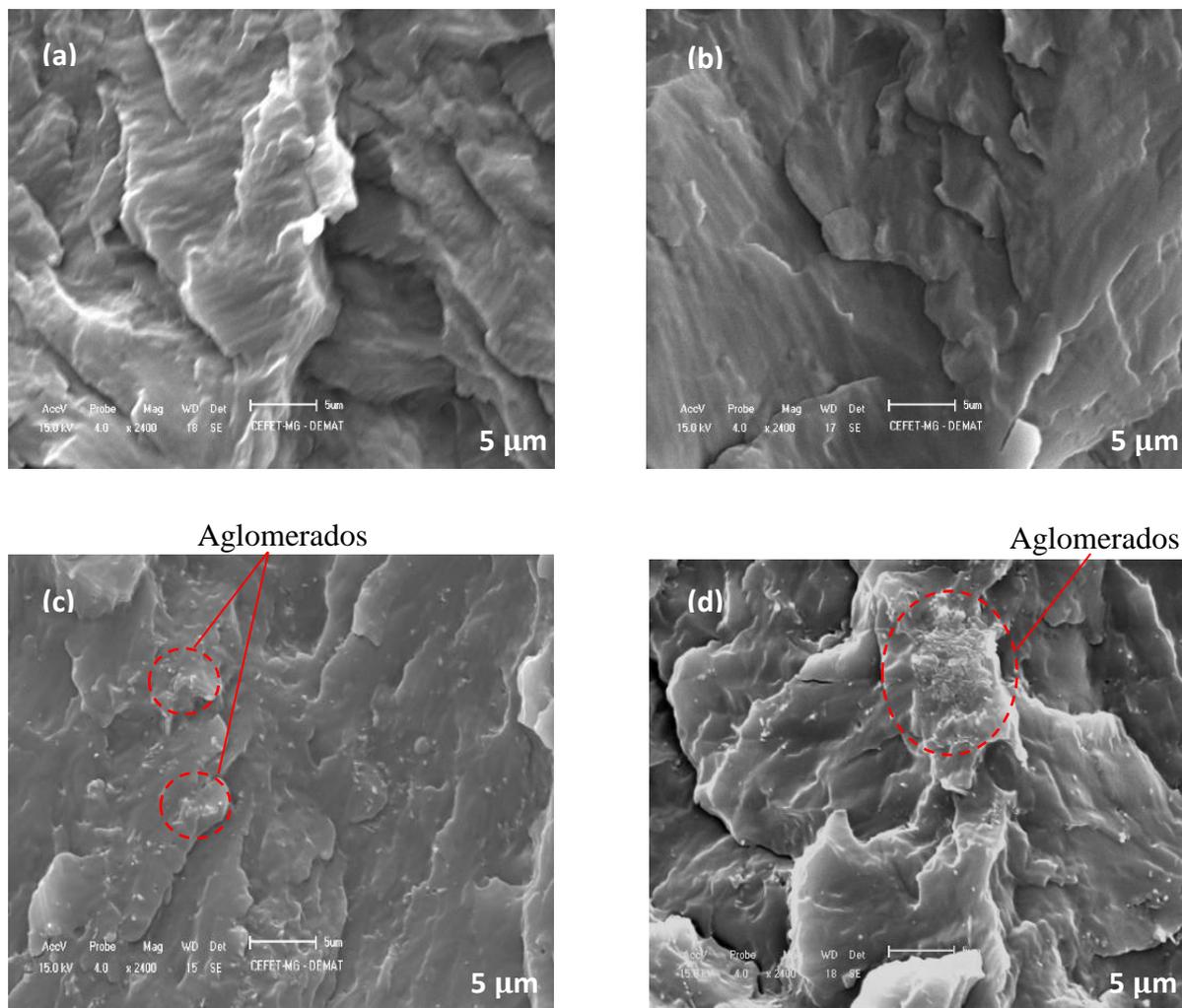
Figura 32 - Micrografias de MEV da (a) HNT natural e (b) HNT dispersa em ultrassom.



Fonte: Produzido pelo Autor.

O estado de distribuição da nanocarga na matriz foi avaliado através de MEV após a fratura criogênica das amostras. A Figura 33 apresenta micrografias para as amostras de PBS, PBS/HNT 0 e PBS/HNT 5.

Figura 33 - Micrografias de MEV das amostras: (a) PBS; (b) PBS/HNT 0; (c) e (d) PBS/HNT 5.

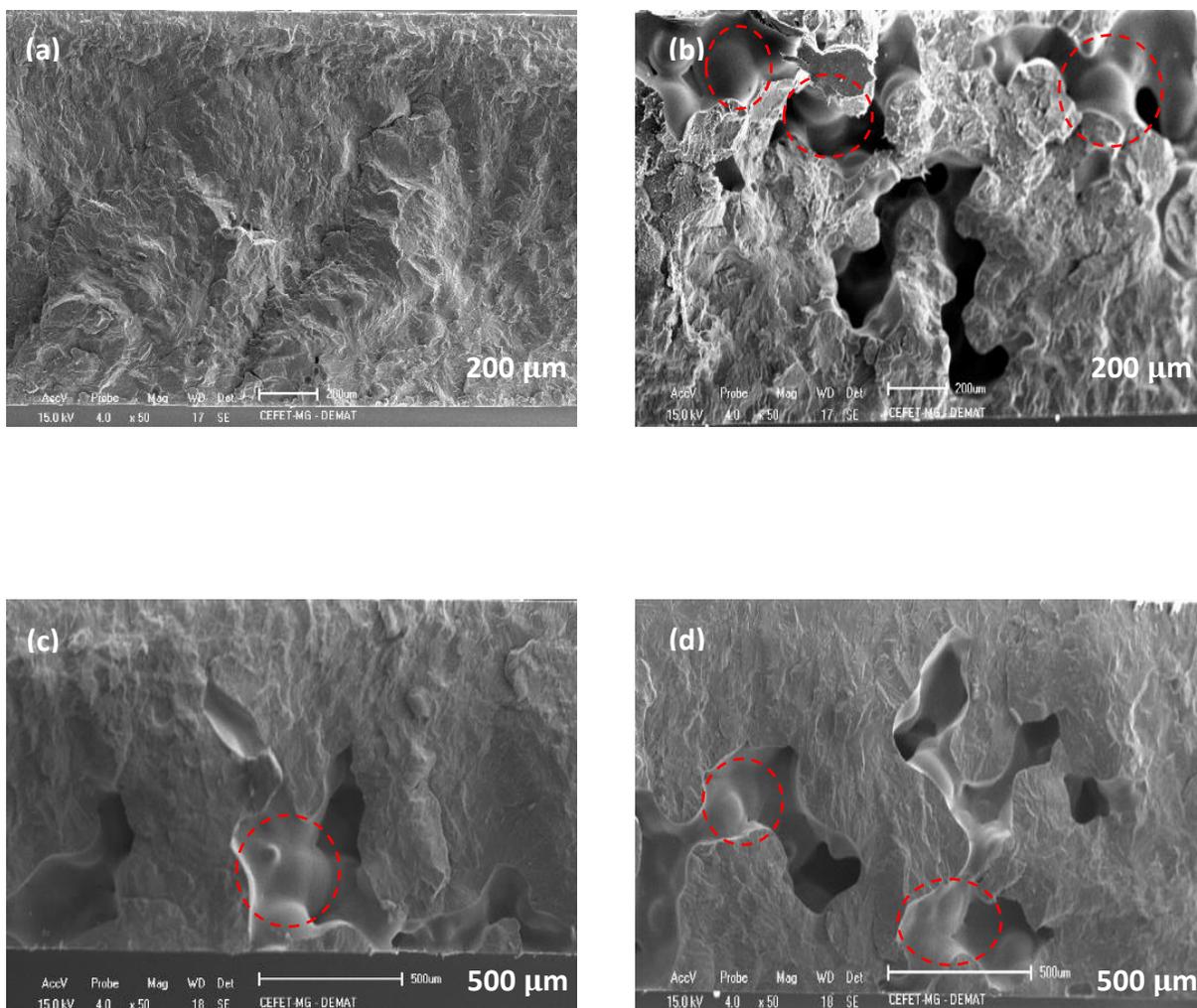


Fonte: Produzido pelo Autor.

As micrografias de MEV para o PBS/HNT 5 mostram uma boa distribuição da nanocarga pela matriz polimérica, porém com a presença de aglomerados (destacados em vermelho na Figura 33.c e Figura 33.d), mostrando que o processo de dispersão não foi totalmente efetivo, como já era esperado, devido ao fato de se ter utilizado uma extrusora monorosca, a qual não apresenta um eficiente poder de mistura.

Na tentativa de se entender o que seriam as regiões com aspecto semelhante a “dendritas”, formando “caminhos/galhos”, visíveis a olho nu, nas superfícies das placas para o ensaio de tração e impacto do PBS/HNT 0 foram feitas análises de MEV após a fratura criogênica na região de interesse. A Figura 34 apresenta as micrografias para esta região retiradas de uma das placas de PBS/HNT 0.

Figura 34 - Micrografias de MEV de amostras de PBS/HNT 0: (a) região próxima à região de interesse que mostra que não há a presença dos “caminhos/galhos”; (b), (c) e (d) são as regiões de interesse em que há a presença dos “caminhos/galhos”.



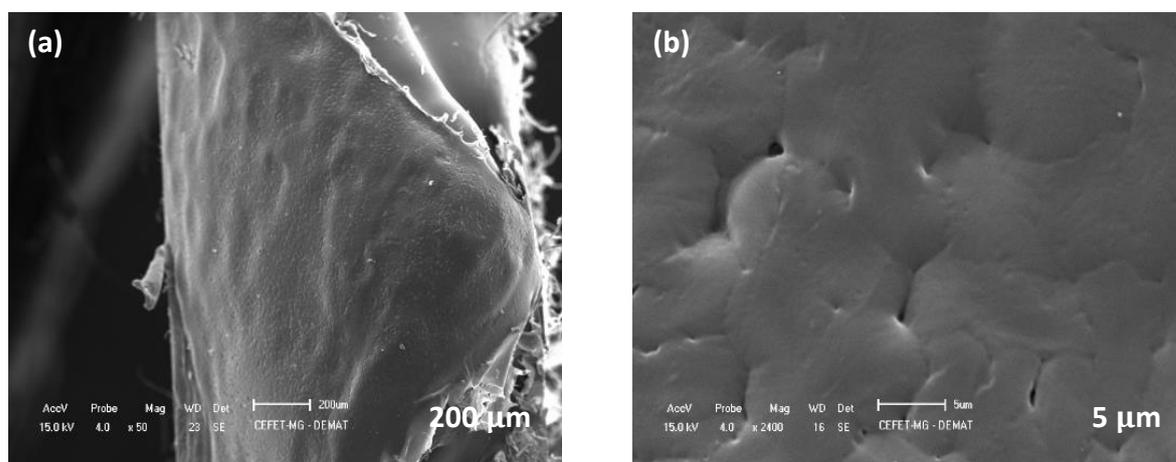
Fonte: Produzido pelo Autor.

Como é possível observar estas regiões de “dendritas” apresentam-se como microvazios que podem estar relacionados com a degradação do material após o processamento devido à presença de umidade. Cho et al. (2001) avaliaram o efeito da morfologia cristalina no comportamento de degradação hidrolítica de amostras de PBS cristalizadas em temperaturas diferentes e observaram que a parte central dos esferulitos e linhas incidentes esferulíticas são degradadas em primeiro lugar, seguido por outras partes dos esferulitos e concluíram que a estrutura interna do esferulito desempenhou um papel importante na degradação hidrolítica. Observando-se as imagens de MEV têm-se regiões que podem ser esferulíticas (destacadas em vermelho na Figura 34.b, Figura 34.c e Figura 34.d), levantando a possibilidade de que as regiões observadas podem ser resultado de degradação.

Acredita-se que a degradação ocorreu preferencialmente nestes locais, porém não é possível afirmar a hipótese levantada. Análises complementares, como microscopia óptica poderiam ajudar a esclarecer o que ocorre, por exemplo, definindo se as estruturas observadas nessas regiões são esferulitos.

Também na tentativa de se entender o que seria a Região A observada nas placas de PBS/HNT 5 foram obtidas imagens de MEV mostradas na Figura 35.

Figura 35 - Micrografias de MEV de amostra de PBS/HNT 5, mostrando a Região A.



Fonte: Produzido pelo Autor.

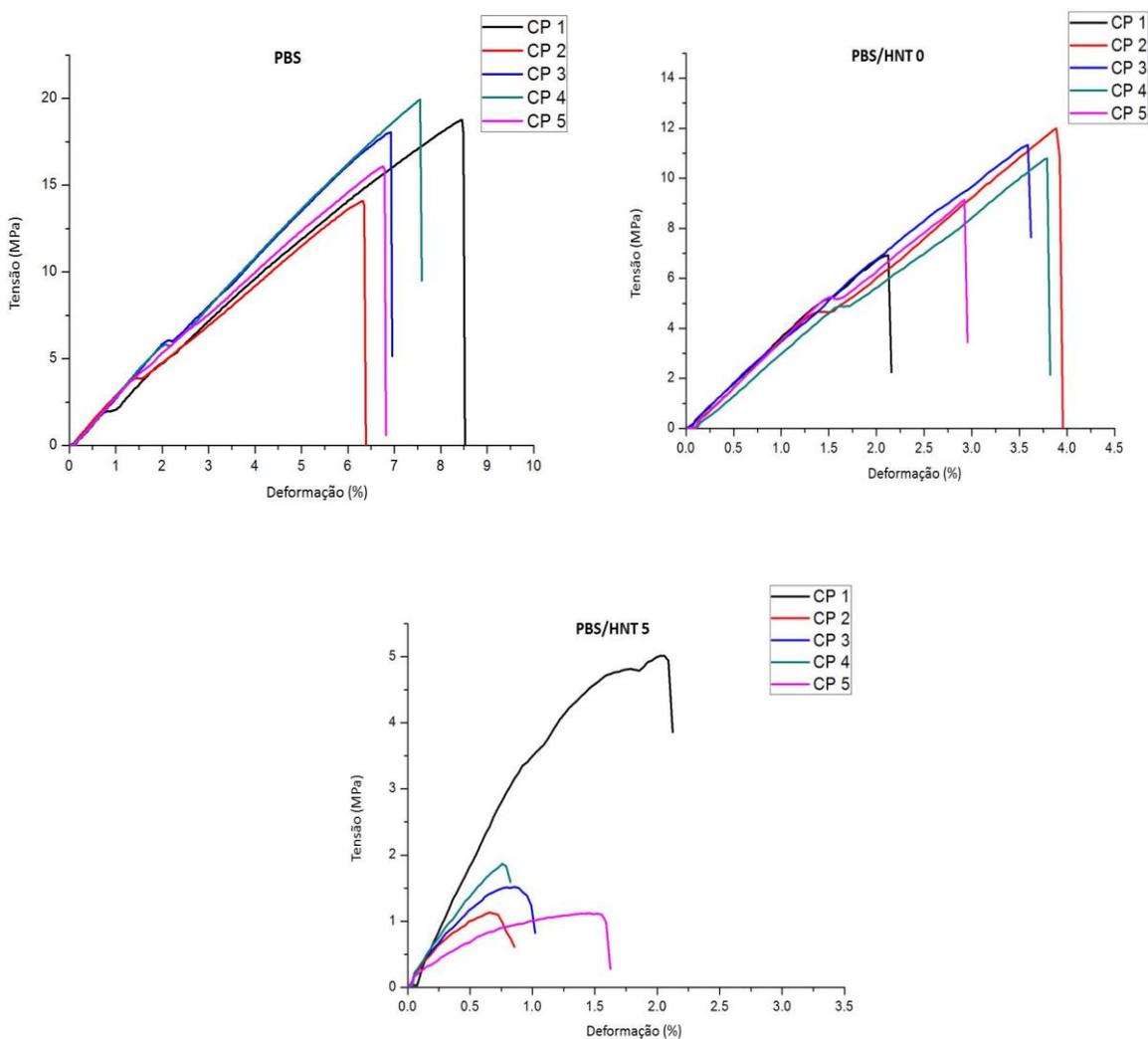
Da mesma maneira infere-se a partir destas imagens que a morfologia observada pode referir-se a de esferulitos grandes. Apenas com imagens de microscopia óptica é que poderia ser confirmado que estas regiões se tratam de esferulitos.

5.7 Caracterização mecânica

5.7.1 Ensaio de tração

Os comportamentos de tensão versus deformação das amostras são apresentados na Figura 36. Foram obtidas as médias de 5 corpos de prova por amostra.

Figura 36 - Gráficos de tensão x deformação das amostras.



Fonte: Produzido pelo Autor.

A Tabela 07 apresenta os dados obtidos a partir da análise dos gráficos apresentados na Figura 36.

Tabela 07 - Resultados do ensaio de tração para as amostras.

Amostra	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PBS	17,4 ± 2,3	7,2 ± 0,8	269,6 ± 83,5
PBS/HNT 0	10,0 ± 2,0	3,3 ± 0,7	361,0 ± 18,0
PBS/HNT 5	2,1 ± 1,6	1,2 ± 0,6	245,2 ± 103,4

Fonte: Produzido pelo Autor.

Na Tabela 07 é observado que para o PBS a resistência à tração na ruptura equivale a 17,4 MPa e para o PBS/HNT 0 equivale a 10,0 MPa. Verifica-se que houve uma redução de 42,5% no valor da tensão máxima na ruptura em relação ao PBS. Além disso, o alongamento na ruptura para o PBS/HNT 0 se comparado ao PBS também apresentou uma queda, sendo esta correspondente a 54,2%. Já o módulo de elasticidade para o PBS/HNT 0 aumentou em 33,9% se comparado ao valor apresentado para o PBS. Para o PBS/HNT 5 é observado que este apresentou um valor de resistência à tração na ruptura equivalente a 2,1 MPa e que houve uma queda significativa no valor da resistência à tração na ruptura em relação ao PBS correspondente a 87,9% e em relação ao PBS/HNT 0 essa queda foi de 79,0%. O alongamento na ruptura se comparado ao PBS e ao PBS/HNT 0 sofreu quedas de 83,3% e 63,6%, respectivamente. O módulo de elasticidade para o PBS/HNT 5 reduziu tanto em relação ao valor apresentado para o PBS e para o PBS/HNT 0, sendo que estas reduções foram de 9,1% e 32,1%, respectivamente. É importante ressaltar que a discrepância apresentada pelos dados pode estar associada a fatores como a diferença das dimensões entre os corpos de prova ou à presença de defeitos induzidos pelo método de preparação dos corpos de prova, além mesmo da degradação que foi constatada nas amostras. No entanto, ao considerar o erro, as medidas se encontram alinhadas no que tange aos valores pelo menos para o PBS e para o PBS/HNT 0 em relação ao módulo de elasticidade.

A presença dos microvazios observados por MEV no PBS/HNT 0 pode ter afetado os resultados encontrados para a resistência à tração na ruptura e o alongamento na ruptura, tornando estes menores em relação ao PBS. Além disso, o processamento em si também foi um fator que contribuiu para a redução dos valores de propriedades mecânicas para o

PBS/HNT 0 em comparação ao PBS. Como já foi destacado Abad et al. (2004) observaram para o polietileno de alta densidade (HDPE) que após cinco ciclos de extrusão houve redução das propriedades de tração devido à cisão das cadeias de polímero que suportavam o material durante o reprocessamento. Spinacé e De Paoli (2001) discutiram as propriedades mecânicas do poli(tereftalato de etileno) (PET) reprocessado em uma extrusora monorosca, após cinco ciclos de extrusão. Após o terceiro ciclo de processamento, as propriedades mecânicas foram substancialmente reduzidas e a cristalinidade do PET diminuiu.

Segundo Zeng et al. (2010) quando o sistema apresenta boas interações entre nanocarga e matriz há um aumento nos valores de tensão de escoamento e tensão na ruptura se comparados aos valores observados na matriz polimérica pura, pois as interações interfaciais positivas apresentam um importante papel na transferência destas tensões e dessa forma nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Como foi observada através das imagens de MEV, a nanocarga apresentou aglomerados e não houve uma boa dispersão desta. Assim, ela atua dentro da matriz polimérica como concentradora de tensão, não promovendo o reforço.

5.7.2 Ensaio de impacto

A Tabela 08 apresenta os valores obtidos no ensaio de impacto Izod. Para a análise de dados, os resultados mais discrepantes foram removidos e foram obtidas as médias de 10 corpos de prova por amostra.

Tabela 08 - Resultados do ensaio de impacto Izod.

Amostra	Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²)
PBS	14,8 ± 5,2
PBS/HNT 0	5,2 ± 2,6
PBS/HNT 5	4,1 ± 1,5

Fonte: Produzido pelo Autor.

Os resultados demonstram que tanto o processamento quanto a adição de haloisita conferem uma redução na resistência ao impacto em relação ao PBS puro.

Com base nos dados apresentados na Tabela 08 a amostra de PBS apresenta 14,8 kJ/m² de resistência ao impacto. Ao compararmos a amostra de PBS/HNT 0 com o PBS puro observa-se que houve uma redução de 64,9% na resistência ao impacto. Para a amostra de PBS/HNT 5 houve uma redução de 72,3% na resistência ao impacto em relação ao PBS puro, e uma redução de 21,2% em relação ao PBS/HNT 0.

A justificativa para a diminuição da resistência ao impacto em relação à amostra de PBS pode ser atribuída à formação de microvazios, como foi observado através das imagens de MEV, reduzindo a tenacidade do material. Além disso, a diminuição da resistência ao impacto com a adição da nanocarga pode ser atribuída à aglomeração e má dispersão desta, como também foi observado através das imagens de MEV. Com isso a carga atua dentro da matriz polimérica como concentradora de tensão, pontos que diminuem a tenacidade do material, ao invés de absorver o impacto gerado e evitar o início de fissuras.

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do reprocessamento e da adição de 5%*m* de haloisita (HNT) nas propriedades térmicas, estruturais, na morfologia e nas propriedades mecânicas do polímero poli(succinato de butileno) (PBS) a partir de técnicas de processamento convencionais.

Foi verificado que as amostras de PBS processado e do nanocompósito se apresentavam bem frágeis, o que pode ser um indicativo de degradação, provavelmente por hidrólise. Dessa forma, a presença de umidade no ambiente de trabalho e o reprocessamento na extrusora, associado à temperatura, podem ter desencadeado o processo de degradação do material. Além disso, levando-se em consideração a presença de grupos OH na argila formando água estrutural e que não foi eliminada durante a secagem da nanocarga, esta água pode ter desencadeado o processo de degradação por hidrólise da matriz de PBS no nanocompósito.

Foi verificada também a ocorrência do fenômeno de recristalização durante processo de aquecimento pela técnica de DSC, além da diminuição do percentual de cristalinidade das amostras em comparação ao PBS puro. O processamento não alterou o comportamento de fusão do PBS puro, porém o comportamento de fusão observado para o nanocompósito não era esperado, e não foi observado nas pesquisas bibliográficas devendo ser melhor explorado, avaliando outras concentrações de PBS/HNT para determinar sua origem.

O nanocompósito apresentou diminuição da resistência à tração na ruptura e na resistência ao impacto, relacionada à degradação do polímero e a má dispersão da nanocarga na matriz.

Mesmo com uma redução nas propriedades mecânicas, estudos com a haloisita dispersa em uma matriz de PBS podem ser abordados para sistemas de liberação controlada de fármacos, tendo-se em vista o potencial de biocompatibilidade e biodegradabilidade que estes materiais apresentam e ao fato da haloisita não alterar a estrutura do polímero, à boa processabilidade e à incorporação da haloisita na matriz de PBS, o que representa um avanço.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros ou até mesmo continuidade do presente estudo é sugerida uma análise aprofundada sobre o processo de degradação da matriz de PBS e sobre o seu comportamento de fusão, a fim de se entender como controlar este processo e assim obter as melhores condições e parâmetros para o seu processamento em extrusora monorosca. Além disso, a realização da mistura do polímero com a nanocarga com o auxílio de um Haake antes da adição dos materiais à extrusora pode auxiliar no processo de dispersão e homogeneização do material em pó pela matriz polimérica. E como já foi citado, mesmo com uma redução nas propriedades mecânicas, observadas neste trabalho, estudos com a haloisita dispersa em uma matriz de PBS são sugeridos para sistemas de liberação controlada de fármacos, assim, pode-se avaliar no futuro a incorporação de haloisita carregada com fármacos na matriz de PBS.

REFERÊNCIAS

- ABAD, M. J. et al. Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 92, p. 3910-3916, 2004.
- ADAMOPOULOU, E. **Poly (butylene succinate): a promising biopolymer**. 2012. 137f. Tese. Department of Industrial Management and Tecnology. School of Chemical Engineering, Athens.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, vol. 28, p. 1-63, 2000.
- AL-SALEH, M.; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductivite composites. **Carbon**, v. 47, p. 2-22, 2009.
- ANADÃO, P. et al. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros**, vol. 21, n° 5, p. 443-452, 2011.
- ANDREWS, R. et al. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. **Macromolecular Materials and Engineering**, vol. 287, p. 395-403, 2002.
- BEATRICE, C. A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. 2008. 229f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- BORDEEPONG, S. et al. Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand. **Songklanakarín J. Sci. Technol.**, vol. 33, n° 5, p. 599-607, 2011.
- BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 ed. São Carlos: EdUFSCar, 2010. 275p.
- BRUNNER, C. T. et al. Performance of biodegradable microcapsules of poly(butylene succinate), poly(butylene succinate-co-adipate) and poly(butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol. 84, p.498-507, 2011.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, vol. 30, n° 1, p. 146-152, 2007.
- CHO, K. et al. Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 79, p. 1025-1033, 2001.
- CHOUZOURI, G.; XANTHOS, M. Degradation of aliphatic polyesters in the presence of inorganic fillers. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, vol. 23, p. 19-36, 2007.

- CHRYSOSTOMOU, A.; HASHEMI, S. Influence of reprocessing on properties of polycarbonate. **Journal of Materials Science**, vol. 31, p. 5573-5582, 1996.
- ESTEVEES, A. C. C. et al. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, vol. 27, nº 5, p. 798-806, 2004.
- FERREIRA, L. P. et al. Preparo de nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização in situ. **Polímeros**, vol. 24, nº 5, p. 604-611, 2014.
- GARDOLINSKI, J. E. et al. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, vol. 26, nº 1, p. 30-35, 2003.
- GHEBAUR, A. et al. New polymer-halloysite hybrid materials-potential controlled drug release system. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 436, p. 568– 573 2012.
- HUANG, Y. et al. Composition dependence of the thermal behavior, morphology and properties of biodegradable PBS/PTMO segment block copolymer. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed**, vol. 31, p. 219-226, 2016.
- HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, vol. 63, p. 2223-2253, 2003.
- ICHIKAWA, Y. et al. Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate). **Polymer**, vol. 35, nº15, p. 3338-3339, 1994.
- IHN, K. J. et al. Structure and morphology of poly(tetramethylene succinate) crystals. **Macromolecules**, vol. 28, p. 2460-2464, 1995.
- ISMAIL, H. et al. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. **Polymer Testing**, vol. 27, p. 841–850, 2008.
- JORDAN, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites – a review. **Materials Science and Engineering A**, vol. 393, p. 1-11, 2005.
- LEVIS, S. R.; DEASY, P.B. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. **International Journal of Pharmaceutic**, vol. 243, p. 125–134, 2002.
- LIECHTY, W. B. et al. Polymers for drug delivery systems. **Annu Rev Chem Biomol Eng.**, p. 149–173, 2010.
- LIU, M. et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, p. 1498-1525, 2014.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARINI, J. **Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6**. 2012. 281f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MARINI, J. et al. Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids. **Polymer**, vol. 55, 20 ed., p. 5226-5234, 2014.

MENDES, A. A. et al. Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 1125-1133, 2011.

OLIVEIRA, M. T. G. et al. Coexistence of halloysite and kaolinite – a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, vol. 79, n^o4, p. 665-681, 2007.

PILLAI, O.; PANCHAGNULA, R. Polymers in drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, vol. 5, p. 447–451, 2001.

QIU, Z. et al. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate). **Polymer Journal**, vol. 36, n^o8, p. 642-646, 2004.

RUSSO, G. M. et al. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 92, p. 1925-1933, 2007.

SANTOS, J. P. F. **Obtenção de estruturas de nanocompósitos poliméricos híbridos condutores**. 2013. 202f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. In: ZATTA, Leandro. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. p. 19.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 80, p. 20-25, 2001.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, vol. 53, p. 73-197, 2006.

WU, W. et al. Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube. **Polymer Composites**, vol. 35, p. 847-855, 2014.

XIE, X.-L. et al. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, vol. 49, p. 89-112, 2005.

XU, J.; GUO, B.-H. Microbial succinic acid, its polymer poly(butylene succinate), and applications. **Plastics from bacteria: natural functions and applications**, vol. 14, p. 347-388, 2010.

XU, Y. et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 109, p. 1881–1889, 2008.

YASUNIWA, M.; SATOU, T. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 40, p. 2411-2420, 2002.

YOO, E.S.; IM, S.S. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol. 37, p. 1357-1366, 1999.

YOUNG, R. J.; LOVEL, P. A. **Introduction to polymers**. 3 ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2011.

YUAN, P. et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 112, p. 15742-15751, 2008.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, vol. 30, n^o6, p. 1469-1479, 2007.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. 2010. 99f. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ZENG, Q. et al. Interfacial interactions in clay-based polymer nanocomposites: effect of surfactant. **Advanced Materials Research**, vols. 129-131, p. 607-611, 2010.

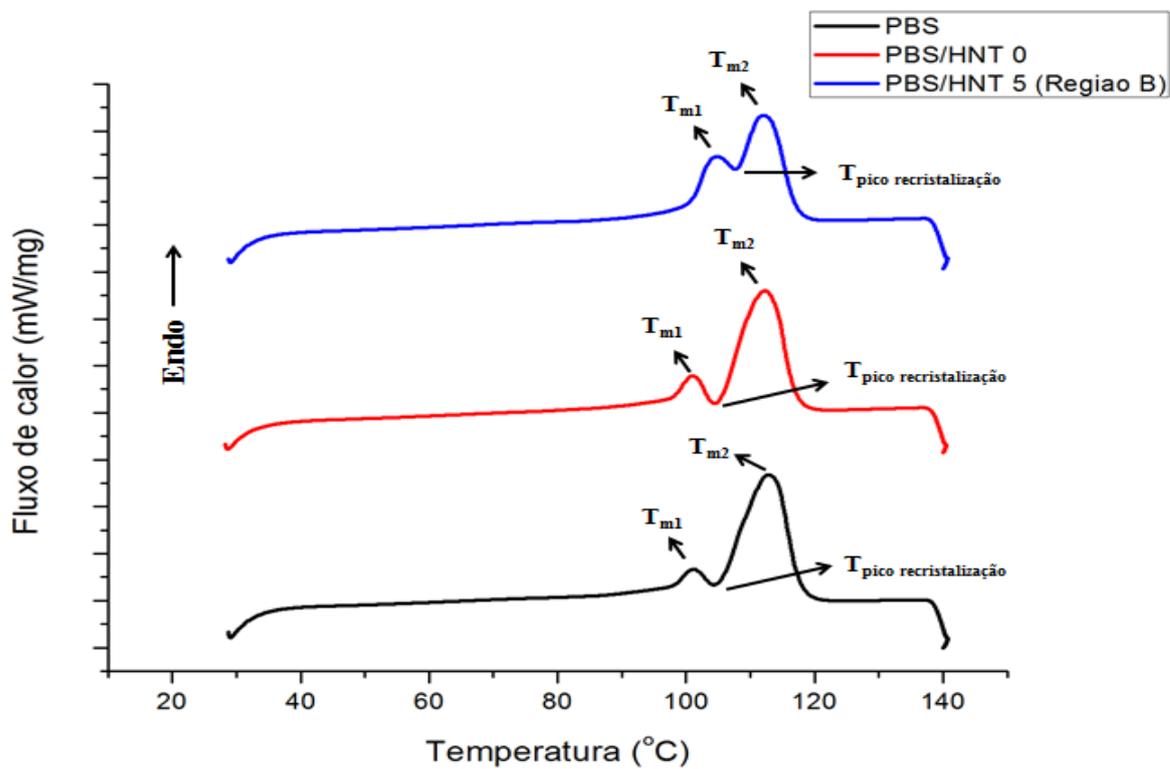
ZHAO, J. et al. Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, vol. 46, 20 ed., p.8641-8660, 2005.

ZHENG, X. et al. A strategy for dimensional percolation in sheared nanorod dispersions. **Advanced Materials**, vol. 19, p. 4038-4043, 2007.

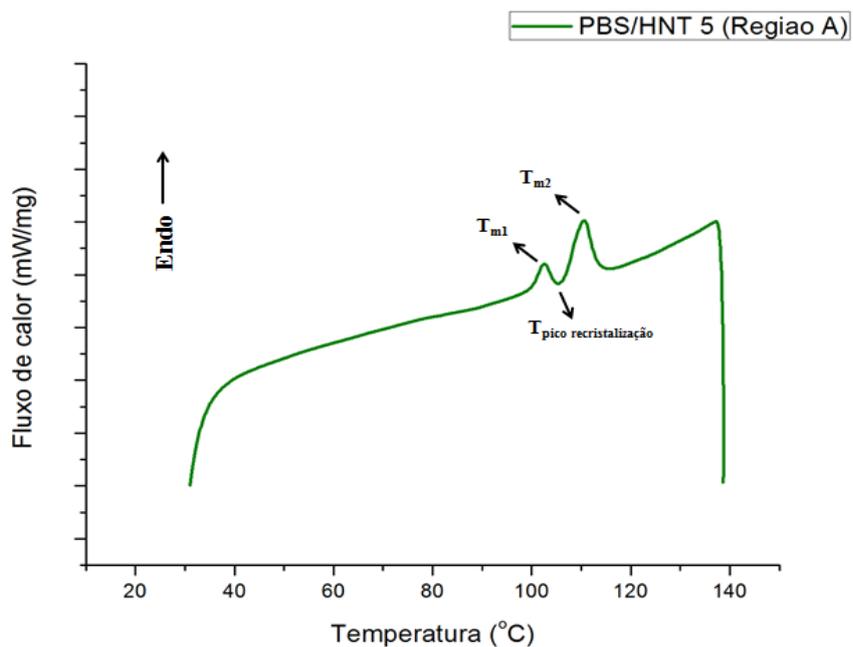
ANEXOS

ANEXO A – Curvas de DSC para o 1º aquecimento

a) Amostra de PBS, PBS/HNT 0 e PBS/HNT 5 (Região B)



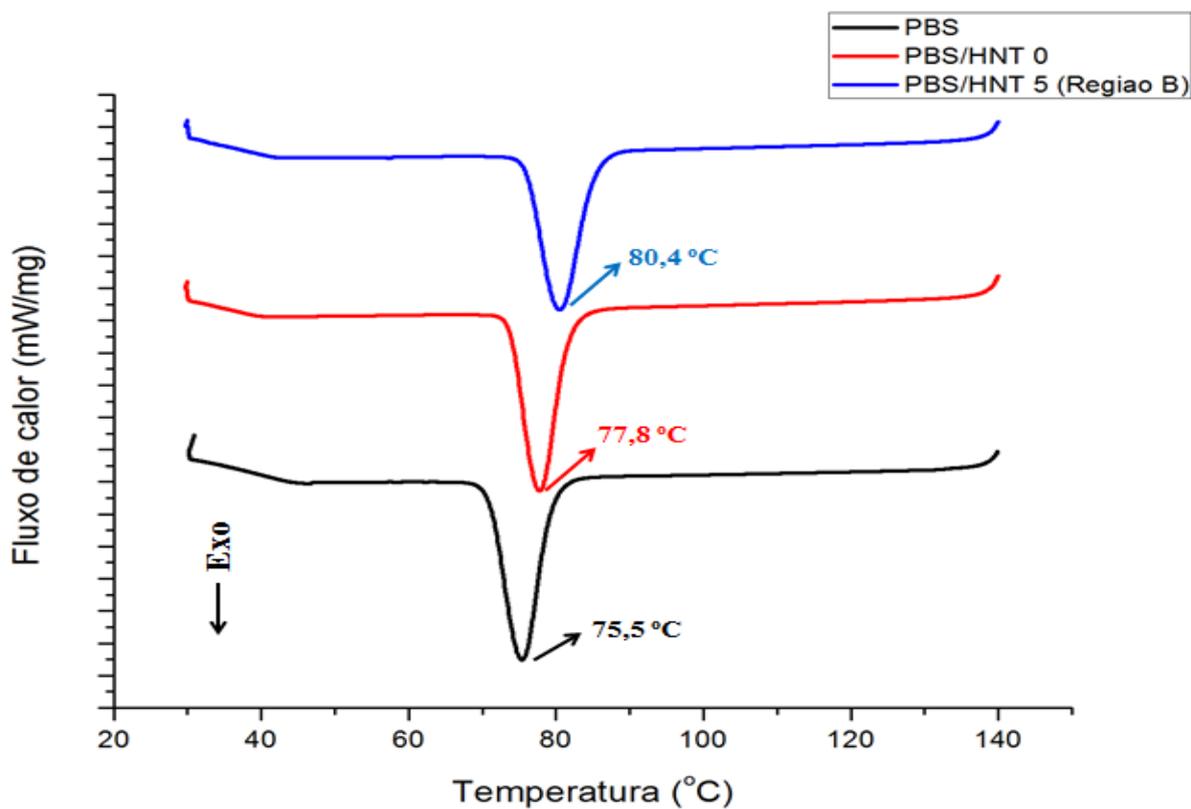
b) Amostra de PBS/HNT 5 (Região A)



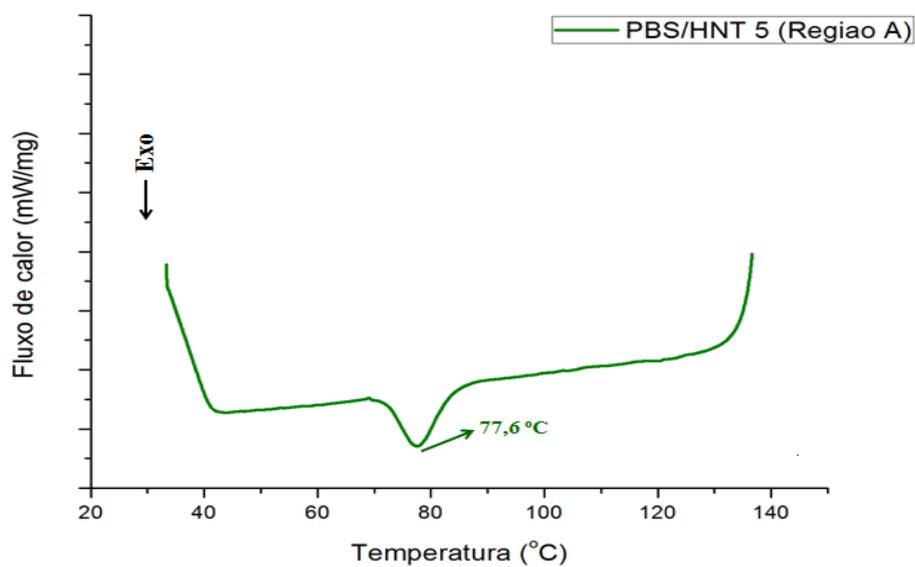
Fonte: Produzido pelo Autor.

ANEXO B – Curvas de DSC para o resfriamento

a) Amostra de PBS, PBS/HNT 0 e PBS/HNT 5 (Região B)



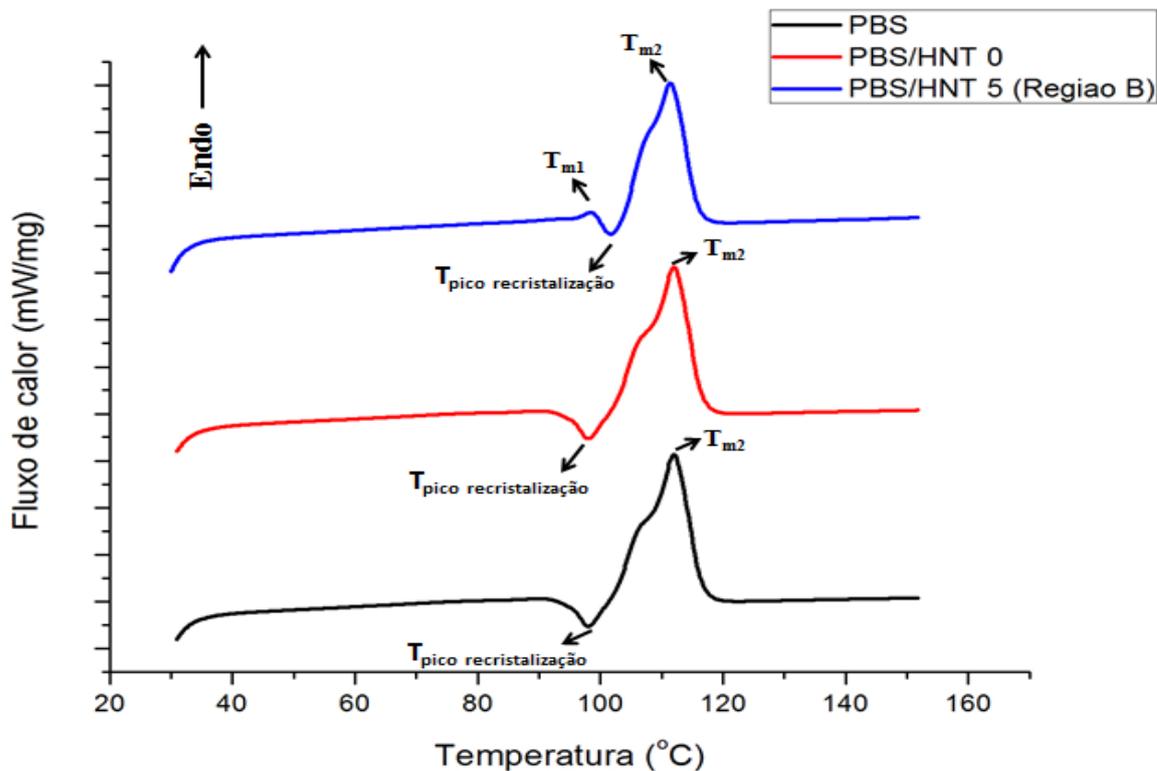
b) Amostra de PBS/HNT 5 (Região A)



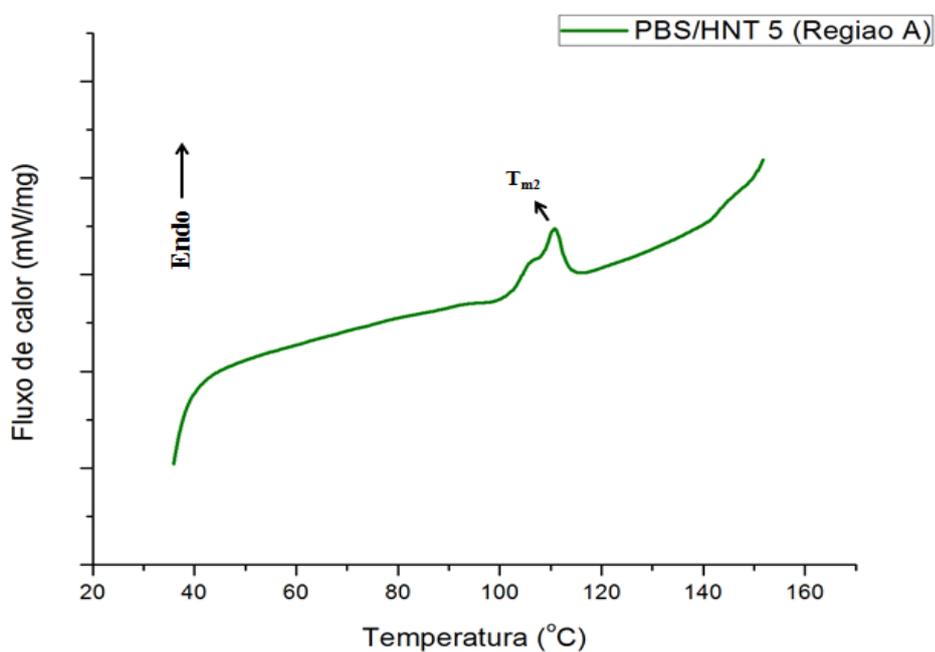
Fonte: Produzido pelo Autor.

ANEXO C – Curvas de DSC para o 2º aquecimento

a) Amostra de PBS, PBS/HNT 0 e PBS/HNT 5 (Região B)



b) Amostra de PBS/HNT 5 (Região A)



Fonte: Produzido pelo Autor.