

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas**

Anderson Maia Peres

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO E AMIDO TERMOPLÁSTICO COM  
DIFERENTES NANOESTRUTURAS BASEADAS EM NANOTUBOS DE  
HALOISITA E TiO<sub>2</sub>**

Belo Horizonte

2014

Anderson Maia Peres

**NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO E AMIDO TERMOPLÁSTICO COM  
DIFERENTES NANOESTRUTURAS BASEADAS EM NANOTUBOS DE  
HALOISITA E TiO<sub>2</sub>**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice.

Belo Horizonte

2014

P437n

Peres, Anderson Maia.

Nanocompósitos de polietileno e amido termoplástico com diferentes nanoestruturas baseadas em nanotubos de haloisita e TiO<sub>2</sub> [recurso eletrônico] / Anderson Maia Peres. - 2014.

1 recurso online (103 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 97-103.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Blendas poliméricas - Teses. 4. Termoplásticos - Teses. 5. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 6. Extrusão (Plásticos) - Teses. 7. Polietileno - Teses. 8. Nanotubos de dióxido de titânio - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia**  
**Metalúrgica, Materiais e de Minas**



Tese intitulada **"Nanocompósitos de Polietileno e Amido Termoplástico com Diferentes Nanoestruturas Baseadas em Nanotubos de Haloisita e  $TiO_2$ "**, área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pelo candidato **Anderson Maia Peres**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice  
Orientador - PhD (UFMG)

Prof. Raquel Santos Mauler  
Dr. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof. André Santarosa Ferlauto  
Dr. (UFMG)

Prof. Kássio André Lacerda  
Dr. (FUMEC)

Agda Aline Rocha de Oliveira  
Dra<sup>a</sup> (CNPq/UFMG)

Prof. Herman Sander Mansur  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 07 de março de 2014

## **AGRADECIMENTOS**

A Gracielle, pelo carinho e compreensão nos momentos difíceis.

Ao Lorenzo, a Nilla Cecília e a Alcía, como fonte de inspiração.

Ao meu pai Antônio e a minha mãe Nilza, meus irmãos André e Renata, minha madrinha Anediva e minhas tias Marlene e Divina pelo incentivo, confiança e ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus sobrinhos Giovanna, Samuel e Lucas pelos momentos de descontração.

Ao meu orientador Rodrigo Oréfice, pelos valiosos ensinamentos e contribuições, fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho e para a vida.

Ao professor André S. Ferlauto, Diego Alves e Erick Ávila, que me ajudaram e disponibilizaram o Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física para a realização de parte deste trabalho.

A todos os membros do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos e aos técnicos do departamento, em especial ao Túlio, Renata, Camila, Tadeu, Alberto, Lívio, Ruthe, Kássio, Giuliano, Ana Eliza, a Cida e a Patrícia.

A Caroline Pagnam por disponibilizar a sua câmara de fotodegradação.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro permitindo a realização dessa pesquisa e a todos que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

## RESUMO

As embalagens representam o maior consumo de plásticos transformados no Brasil e os polietilenos são os polímeros mais utilizados para este fim. Desta forma, grandes quantidades de resíduos podem ser geradas com o descarte inadequado desses materiais. Uma forma de combater este problema é o desenvolvimento de novos materiais que sejam capazes de biodegradar no meio ambiente sem gerar resíduos nocivos à saúde humana e ambiente. Sendo assim, este trabalho visa o desenvolvimento de novos materiais capazes de manter suas propriedades durante sua aplicação e que sejam posteriormente biodegradados ao serem descartados ao meio ambiente. Para isto, blendas de polietileno e amido termoplástico (50/50% em peso) foram inicialmente produzidas por rotas de processamento convencionais à polímeros com o intuito de ter propriedades mecânicas comparáveis ao polietileno puro. Em seguida, nanotubos de haloisita e nanoestruturas baseadas em  $\text{TiO}_2$ , como nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , nanotubos de titanato de hidrogênio e nanotubos de titânia foram dispersos na blenda de amido termoplástico/polietileno de baixa densidade. Portanto, considerando os diferentes tipos de nanoestruturas, o trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte consistiu na obtenção de nanocompósitos de amido termoplástico/polietileno de baixa densidade com nanotubos de haloisita nas concentrações de 2, 5 e 8% em peso. Como resultado principal foi observado que o nanocompósito contendo 8% em peso de nanotubos de haloisita apresentou ter melhores propriedades mecânicas sendo superior ao polietileno de baixa densidade em 29% no módulo de elasticidade e 9% na deformação na fratura. Na segunda parte foram sintetizados nanotubos de titanato de hidrogênio e nanotubos de titânia a partir de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial. Os materiais obtidos foram caracterizados e posteriormente incorporados à blenda de amido termoplástico/polietileno de baixa densidade nas concentrações de 0,2 e 2% em peso. As propriedades mecânicas foram avaliadas quanto ao teor das nanoestruturas, enquanto as propriedades térmicas, ópticas e de fotodegradação foram avaliadas quanto ao tipo de nanoestrutura para a concentração de 2% em peso. Os resultados demonstraram eficiência na conversão das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em nanotubos de titanato de hidrogênio e de titânia com elevada área superficial em relação ao material precursor. As propriedades mecânicas foram

superiores com a incorporação dos nanotubos de titanato de hidrogênio e de titânia em relação às nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . O nanocompósito contendo 0,2% em peso de nanotubos de titanato de hidrogênio representou um aumento de ~107% no módulo de elasticidade em comparação ao polietileno de baixa densidade. Já a incorporação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e dos nanotubos de titânia resultaram em maiores alterações nas propriedades mecânicas após fotodegradação do que amostras sem estes nanocomponentes, o que sugere a atuação destes na intensificação do processo de fotodegradação. Assim, novos materiais nanocompósitos foram obtidos por diferentes técnicas de processamento, tais como filmes prensados, extrudados e materiais injetados, e a incorporação dos nanomateriais na blenda de amido termoplástico/polietileno foi justificada com as melhorias nas propriedades observadas.

*Palavras-chave: polietileno; amido termoplástico; nanotubos de titânia; nanotubos de titanato; nanotubos de haloisita; blendas; nanocompósitos; extrusão.*

## ABSTRACT

Plastic bottles and bags are responsible for consuming the largest amount of plastics processed in Brazil and polyethylene is the most widely used polymer for this purpose. Thus, large quantities of waste are generated with the inappropriate disposal of such materials. One way to minimize this problem is the development of new materials that would be able to biodegrade in the environment without producing harmful waste to human health and environment. Thus, this study aims to develop new materials capable of maintaining their properties during their lifespan and subsequently biodegrade when properly discarded in the environment. For this, blends of thermoplastic starch and polyethylene (50/50% wt.) were initially produced by conventional routes in order to have comparable mechanical properties to pure polyethylene. Then, halloysite nanotubes and TiO<sub>2</sub> based nanostructures, such as TiO<sub>2</sub> nanoparticles, hydrogen titanate nanotubes and titania nanotubes were dispersed in thermoplastic starch/low density polyethylene blends. Therefore, considering the various types of nanostructures, the work was divided into two parts. The first part consisted in obtaining nanocomposites of thermoplastic starch/low density polyethylene with halloysite nanotube in concentrations of 2, 5 and 8% by weight. Results showed that the nanocomposite containing 8% by weight with halloysite nanotubes had higher mechanical properties than low density polyethylene 29% in modulus and 9% in elongation at fracture. In the second part, hydrogen titanate nanotubes and titania nanotubes were synthesized from commercial TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The materials were characterized and subsequently incorporated into thermoplastic starch/low density polyethylene blends at concentrations of 0.2 to 2% by weight. The mechanical properties of all the nanocomposites were evaluated, whereas thermal, optical and photodegradation properties were evaluated for nanocomposites containing 2% by weight of the nanocomponents. The results showed successful conversion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to hydrogen titanate and titania nanotubes with high surface area in relation to precursor material. The mechanical properties were higher with the incorporation of hydrogen titanate nanotubes and titania compared to TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The nanocomposite containing 0.2wt% of hydrogen titanate nanotubes was able to increase ~107 % the modulus in comparison with low density polyethylene. The incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

and titania nanotubes resulted in larger changes in the mechanical properties of the materials due to photodegradation. Thus, novel nanocomposites were obtained by different processing techniques, such as pressed films, extruded and injected materials, and the incorporation of nanomaterials in blends of thermoplastic starch/low density polyethylene was justified by the improvements in the observed properties.

*Keywords: polyethylene; thermoplastic starch; titania nanotubes; titanate nanotubes; halloysite nanotubes; blends; nanocomposites; extrusion.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Segmentação do mercado de plásticos transformados por aplicação em 2010. Fonte ABIPLAST (2010).	22
Figura 3.2	Segmentação do mercado de plásticos transformados por processo de produção em 2010. Fonte ABIPLAST (2010)	23
Figura 3.3	Consumo de polímeros termoplásticos em 2010 por tipo de resina (%). Fonte ABIPLAST (2010)	23
Figura 3.4	Importação e exportação de plásticos transformados de 2000 a 2010 em peso (mil toneladas). Fonte ABIPLAST (2010).	24
Figura 3.5	Importação e exportação de plásticos transformados de 2000 a 2010 em valor (US\$ Milhões). Fonte ABIPLAST (2010)	24
Figura 3.6	Representação esquemática das estruturas de PEBD e PEAD. Fonte SILVA (1999).	27
Figura 3.7	Estrutura química da (A) amilose e da (B) amilopectina. Fonte Katerine (2008)	28
Figura 3.8	Plastificantes utilizados. Fonte KASSEM <i>et al</i> (2012).	29
Figura 3.9	Representação esquemática do processo de extrusão do amido	30
Figura 3.10	Estrutura cristalina dos nanotubos de Haloisita. Fonte DU <i>et al</i> (2008).	32
Figura 3.11	Esquema da estrutura dos nanotubos de Haloisita. Fonte PASBAKHS <i>et al</i> (2010).	32
Figura 3.12	Estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> nas fases a) rutilo, b) anatase, c) brookita, d) bronze (B). Fonte YANG (2009).	34
Figura 3.13	Esquema mostrando a estrutura lamelar do titanato Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> . Fonte MORGADO Jr (2007)	35
Figura 3.14	Degradação do laranja de metileno por (a) nanopartículas de titânia, (b) nanotubos de titanato, (c) amostra sintetizada á 150°C, (d) amostra recozida á 300°C, e (e) amostra recozida à 500°C. Fonte SREEKANTAN e WEI (2010) adaptado	39
Figura 3.15	Comparação dos módulos elásticos de poliamida 6 pura (PA6) e seus compósitos com: 5% em peso de TiO <sub>2</sub> micrométrica (PA6/mTiO <sub>2</sub> ), 5% em peso	

de TiO <sub>2</sub> nanopartículas (PA6/nTiO <sub>2</sub> ) e 5% em peso de nanotubos de titanato (PA6/NT). Fonte KRALOVA <i>et al</i> (2010) . . . . .	47
Figura 5.1 Difratoograma de raios X para a haloisita. . . . .	57
Figura 5.2 Isotermas de adsorção e dessorção para os HNTs. . . . .	58
Figura 5.3 Distribuição de volume de poros BJH em dessorção para os HNTs. .59	
Figura 5.4 Micrografias obtidas por MEV das amostras de haloisita (a), blenda/8Hal (b), blenda/8Hal por elétrons retroespalhados (c) e da haloisita dispersa na fase do amido termoplástico (d). Setas verdes indicam a fase do amido termoplástico e setas vermelhas a fase do polietileno. . . . .	60
Figura 5.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva da haloisita (a), do nanocompósito na fase do amido termoplástico (b) e do nanocompósito na fase do polietileno (c). . . . .	62
Figura 5.6 Curvas Tensão versus Deformação para as amostras de polietileno, blenda e nanocompósitos contendo haloisita. . . . .	63
Figura 5.7 Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento real. . . . .	64
Figura 5.8 Gráfico de absorção de água em função do tempo de imersão. . . . .	65
Figura 5.9 Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento (a) e o segundo aquecimento (b) para as amostras de polietileno, blenda e nanocompósitos contendo 2, 5 e 8% de haloisita . . . . .	67
Figura 5.10 DMA para as amostras de PEBD, Blenda e 8Hal no modo de armazenamento. . . . .	68
Figura 5.11 DMA para as amostras de PEBD, Blenda e 8Hal no modo de amortecimento. . . . .	69
Figura 6.1 Difratoograma de raios X de (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H 500. . . . .	73
Figura 6.2 Espectro Raman de (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H 500. . . . .	74
Figura 6.3 Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H 500. . . . .	76
Figura 6.4 Distribuição de volume de poros BJH em dessorção para o P25 (a), para o TNT-H (b) e para o TNT-H500 . . . . .	77
Figura 6.5 Gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$ versus $hv$ para (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H500.. A estimativa da energia do bandgap pelas retas traçadas na parte linear da curva interpretando o eixo-x $((F(R).hv)^{1/2}=0)$ . . . . .	78

Figura 6.6	Espectros de Refletância Difusa para (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H500. ....	79
Figura 6.7	Curvas Tensão versus Deformação para as amostras de polietileno, blenda e nanocompósitos contendo (a) P25, (b) TNT500, (c) TNTH e curvas comparativas entre as concentrações de (d) 0,2 e (e) 2% entre estes materiais. . .	82
Figura 6.8	Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento (a) e o segundo aquecimento (b) para as amostras de PEBD, blenda, 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB . ....	84
Figura 6.9	DMA para as amostras de PEBD, blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB no modo de armazenamento. ....	85
Figura 6.10	DMA para as amostras de PEBD, blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB no modo de amortecimento. ....	85
Figura 6.11	Imagens de MEV do P25, dos TNTs-H e do TNT-H500 com tratamento térmico . ....	87
Figura 6.12	Imagens de MEV da blenda (a) e dos nanocompósitos 2P25B (b), 2TNTHB (c) e 2TNTH500 (d). ....	88
Figura 6.13	Mapeamento por EDS da presença do elemento químico oxigênio (a), (c) e (e) e para o titânio (b), (d) e (f) para as amostras 2P25, 2TNTHB e 2TNT500B respectivamente . ....	89
Figura 6.14	Espectros UV-visível para as amostras de PEBD, Blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNTH500B e 2TNTHB. A seta indica o comprimento de onda no qual a lâmpada, usada nos ensaios de fotodegradação, emite radiação com maior intensidade. ....	91
Figura 6.15	Espectro FTIR para a amostra de PEBD antes e após 200 horas de radiação UV. ....	92
Figura 6.16	Espectro FTIR para a amostra da Blenda antes e após 200 horas de radiação UV. ....	93
Figura 6.17	Espectro FTIR para a amostra 2P25B antes e após 200 horas de radiação UV. ....	93
Figura 6.18	Espectro FTIR para a amostra de 2TNTHB antes e após 200 horas de radiação UV. ....	94
Figura 6.19	Espectro FTIR para a amostra de 2TNT500B antes e após 200 horas de radiação UV. ....	94

Figura 6.20 Gráfico de Tensão versus Deformação para as amostras de PEBD, Blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNTHB e 2TNTH500B antes e após a radiação UV. .... 95

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Características mecânicas para dois tipos de polietilenos de alta densidade e para o polietileno de baixa densidade. Fonte DOAK (1986) . . . . .	26
Tabela III.2	Capacidade de adsorção de alguns materiais adsorventes. Fonte Nie <i>et al</i> (2010) . . . . .	42
Tabela IV.1	Materiais utilizados . . . . .	52
Tabela V.1	Área BET, volume de poros e tamanho médio de poros determinados por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> . . . . .	58
Tabela V.2	Dados do ensaio de tração para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos. . . . .	63
Tabela V.3	Constantes da Lei das Potências obtidas por reometria capilar. . . . .	64
Tabela V.4	Dados comparativos de DSC para as amostras de polietileno e as blendas durante o resfriamento e o segundo aquecimento. . . . .	66
Tabela VI.1	Área BET, volume de poros específico e tamanho médio de poros determinados por adsorção de N <sub>2</sub> . . . . .	78
Tabela VI.2	Dados do ensaio de tração para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos contendo P25, TNT500 e TNTH. . . . .	82
Tabela VI.3	Dados comparativos de DSC para as amostras de PEBD, blenda, 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB durante o resfriamento e o segundo aquecimento. . . . .	83
Tabela VI.4	Dados do ensaio de tração para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos contendo P25, TNT500 e TNTH. . . . .	95

## LISTA DE ABREVIÇÕES

UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
TPS	Amido termoplástico
PE	Polietileno
TNT's	Nanotubos de titanatos
PE-g-AM	Poli(etileno-graft-anidrido maléico)
PE-co-EVOH	Poli(etileno-co-álcool vinílico)
PE-co-AA	Poli(etileno-co-ácido acrílico)
PP	Polipropileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEAD	Polietileno de alta densidade
T	Temperatura
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
EAA	Etileno-ácido acrílico
MAH	Etileno-andidrido maleico
EVA	Etileno-álcool vinílico
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
MA	Anidrido maléico
PA6	Polianilina 6
P25	Dióxido de titânio comercial

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
3.1. Embalagens .....	22
3.2. Polietileno .....	25
3.3. Amido .....	27
3.4. Nanotubos de Haloisita .....	31
3.5. TiO <sub>2</sub> e Titanatos .....	33
3.6. Síntese dos nanotubos de titanato (TNT's) .....	35
3.7. Propriedade de fotocatalise do TiO <sub>2</sub> e TNT's .....	36
3.8. Propriedade de adsorção dos TNT's .....	39
3.9. Blendas de Polietileno/Amido termoplástico .....	42
3.10. Nanocompósitos .....	44
3.11. Biodegradação de polímeros .....	48
3.12. Envelhecimento Acelerado .....	50
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	52
4.1. Materiais .....	52
4.2. Técnicas de caracterização .....	53
4.2.1 Difração de raios X .....	53
4.2.2. Espectroscopia Raman .....	53
4.2.3. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio .....	53
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	53
4.2.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS .....	54
4.2.6. Calorimetria exploratória diferencial – DSC .....	54
4.2.7. Reometria Capilar .....	54

4.2.8. Absorção de água.....	55
4.2.9. Análise Dinâmico Mecânica – DMA.....	55
4.2.10. Propriedades Mecânicas no modo tração.....	55
4.2.11. Espectroscopia de I.V com transformada de Fourier – FTIR.....	56
<b>5. NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOTUBOS DE HALOISITA.....</b>	<b>56</b>
5.1. Parte experimental.....	56
5.1.1 Preparação das amostras.....	56
5.2. Resultados e discussão.....	57
5.2.1. Nanotubos de Haloisita.....	57
5.2.2. Morfologia e determinação dos componentes.....	59
5.2.3. Propriedades Mecânicas no modo tração.....	62
5.2.4. Reometria Capilar.....	63
5.2.5. Absorção de água.....	65
5.2.6. Análise térmica por DSC.....	65
5.2.7. Análise dinâmico mecânica (DMA).....	67
5.3. Conclusões.....	69
<b>6. NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOESTRUTURAS BASEADAS EM TiO<sub>2</sub>70</b>	<b>70</b>
6.1. Parte experimental.....	70
6.1.1 Síntese dos nanotubos de titanato de hidrogênio.....	70
6.1.2 Obtenção das nanoestruturas de titânia.....	70
6.1.3 Preparação dos nanocompósitos.....	71
6.2. Resultados e discussão.....	71
6.2.1 Difração de raios X.....	71
6.2.2. Espectroscopia Raman.....	73
6.2.3. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	75
6.2.4. Espectroscopia de refletância difusa (DRS).....	78
6.2.5 Propriedades mecânicas no modo tração.....	79

6.2.6. Análise térmica por DSC.....	82
6.2.7 Análise dinâmico mecânica .....	84
6.2.8 Morfologia e determinação dos componentes .....	86
6.2.9 Ensaio de Fotodegradação.....	90
6.3. Conclusões .....	95
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>97</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente o setor de embalagem apresenta-se como prioritário e vem adquirindo importância significativa na produção, distribuição e comercialização de produtos industrializados e *in natura*, destinados tanto ao mercado nacional quanto às exportações. O crescimento da urbanização implica em um aumento de consumo de produtos industrializados, conseqüentemente a quantidade de resíduos gerados também aumenta. Com o descarte inadequado destes resíduos, estes podem se acumular e afetar o meio ambiente, causando problemas de saúde pública.

A maior parte das embalagens é constituída de polímeros sintetizados pelo homem, sendo não renováveis e não biodegradáveis. Uma das alternativas mais ecológicas e economicamente viáveis para a diminuição de resíduos acumulados seria a utilização de matéria-prima proveniente da agricultura, por ser uma fonte renovável e biodegradável. Entre as matérias-primas vegetais mais utilizadas para a obtenção de materiais biodegradáveis pode-se destacar o amido, pela sua versatilidade e baixo custo.

Uma fonte rica em amido e em abundância na América do Sul é a mandioca, a qual pode ser utilizada como matéria-prima para embalagens. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca, sendo cultivada em todos os estados brasileiros. Esta grande disseminação da produção da mandioca ao longo do país implica em um material com baixo custo, além de empregabilidade. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais a partir do amido de mandioca passa a ser de interesse científico, ambiental e econômico.

O amido não é um polímero termoplástico por natureza e não pode ser processado como a maioria dos polímeros sintéticos. Sendo assim, plastificantes são utilizados para promover a processabilidade por técnicas de extrusão e injeção. Mesmo assim, o uso de 100% do amido plastificado não fornece embalagens flexíveis com propriedades necessárias para diversas aplicações. Portanto, uma das melhores formas de se obter embalagens flexíveis com ótimas propriedades mecânicas, de permeabilidade e de biodegradação é através da mistura de polietileno com o amido.

Blendas de amido termoplástico com polietileno podem ser formadas por processamentos que envolvam temperatura e cisalhamento. Misturas com diferentes

proporções entre estes dois materiais podem ser obtidas e estas indicam uma incompatibilidade inerente das características físicas e químicas das moléculas individuais. A hidrofília do amido associado a hidrofobia do polietileno implica na formação de uma interface com fraca interação. Uma fraca interação entre as duas fases compromete grande parte das propriedades a serem atendidas. O emprego de compatibilizantes durante a mistura é uma forma que vem sendo utilizada para favorecer a interação entre o amido termoplástico e polietileno. Existem diversos tipos de compatibilizantes que são, em geral, copolímeros. Estes copolímeros possuem grupos de moléculas específicas em sua estrutura química que são capazes de interagir tanto com o amido quanto o polietileno. A escolha do compatibilizante e a sua proporção certa na mistura podem fornecer propriedades próximas ou até superiores ao polímero sintético puro.

Recentemente, foi sugerida outra forma de se atacar o problema ambiental dos polímeros não degradáveis. Para isto, foi proposto o uso de agentes fotocatalíticos, sendo o  $\text{TiO}_2$  o mais utilizado, para acelerar processos de degradação dos polímeros. Como um fotocatalisador eficaz, as partículas de  $\text{TiO}_2$  são incorporadas na matriz do polímero. A interação da radiação UV no  $\text{TiO}_2$  disperso no polímero irá gerar radicais livres que podem iniciar um processo de quebra de ligações entre carbonos na cadeia principal degradando os polímeros. Além da cisão da cadeia principal, também podem ser formados grupos funcionais do tipo hidroxila e carbonila. Com o polímero fotodegradado, contendo cadeias mais curtas e grupos funcionais, esperava-se, então, que este se tornasse mais facilmente consumível por microorganismos, porém não é o que ocorre. A fotodegradação a partir de apenas polímeros sintéticos pode gerar fragmentos menores destes materiais que poderiam ficar no meio ambiente por diversos anos. Uma forma de ampliar a biodegradação através da fotodegradação é através da mistura de polímeros sintéticos com os polímeros naturais. Desta forma, blendas de amido termoplástico com polietileno compatibilizadas e possuindo partículas de  $\text{TiO}_2$  podem resolver este tipo de problema.

Ao mesmo tempo em que as partículas de  $\text{TiO}_2$  são utilizadas para a fotodegradação de polímeros, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de novos materiais com propriedades superiores a este. Neste caso, diversos nanocomponentes com diferentes morfologias de  $\text{TiO}_2$  do tipo lamelas,

nanotubos e nanopartículas estão sendo sintetizadas e avaliadas quanto à suas propriedades de bulk. Já se conhece que nanotubos de titanatos podem possuir propriedades fotocatalíticas superiores aos  $\text{TiO}_2$  convencionais, porém pouco se sabe sobre o conjunto das propriedades obtidas da inserção deste material em uma matriz polimérica.

Assim sendo, neste trabalho pretendeu-se produzir blendas de polietileno e amido contendo nanocomponentes, como nanopartículas e nanotubos baseados em minerais como haloisita e dióxido de titânio. Estes nanocomponentes poderiam hipoteticamente: favorecer a fotodegradação das poliolefinas e assim afetar a biodegradação da blenda; incorporar novas funcionalidades ao material, como a capacidade de adsorção de metais pesados, fotoatividade etc.; ampliar as propriedades mecânicas das blendas no sentido de aproximá-las àquelas do polietileno puro.

## 2. OBJETIVOS

- Produzir e avaliar blendas de amido termoplástico com polietileno de baixa densidade utilizando como compatibilizante PE-g-AM através de processamentos por extrusão, injeção e termoprensagem.
- Produzir e caracterizar nanocompósitos compatibilizados de amido termoplástico e polietileno com concentrações de 2, 5 e 8% em peso de nanotubos de haloisita.
- Sintetizar e caracterizar nanotubos de titanato de hidrogênio;
- Sintetizar e caracterizar nanoestruturas de titânia.
- Produzir e caracterizar nanocompósitos compatibilizados de amido termoplástico e polietileno com concentrações de 0,2 e 2% em peso com nanoestruturas baseadas em  $\text{TiO}_2$ .
- Avaliar o comportamento dos nanocompósitos obtidos quanto à fotodegradação por envelhecimento acelerado.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Embalagens

Os polímeros vêm sendo utilizados em quase todos os setores da economia como alternativa de substituição de outros materiais que possuem custo elevado e/ou propriedades inferiores a este (ROSA e PANTANO FILHO, 2003). A Figura 3.1 mostra os principais mercados de polímeros transformados no Brasil. Entre os principais destinos dos produtos transformados de plásticos, destaca-se o mercado de embalagens. Este tipo de produto é um dos mais visíveis para a população em geral, pois se trata de produtos manuseados todos os dias pela maioria dos brasileiros. Tais produtos podem ser embalagens flexíveis ou rígidas que contenham alimentos, bebidas, produtos de higiene, limpeza, cosméticos, químicos e industriais. Já o setor agrícola tem demonstrado um crescimento nos últimos anos, devido à maior disseminação do plástico no agronegócio (ABIPLAST, 2010).

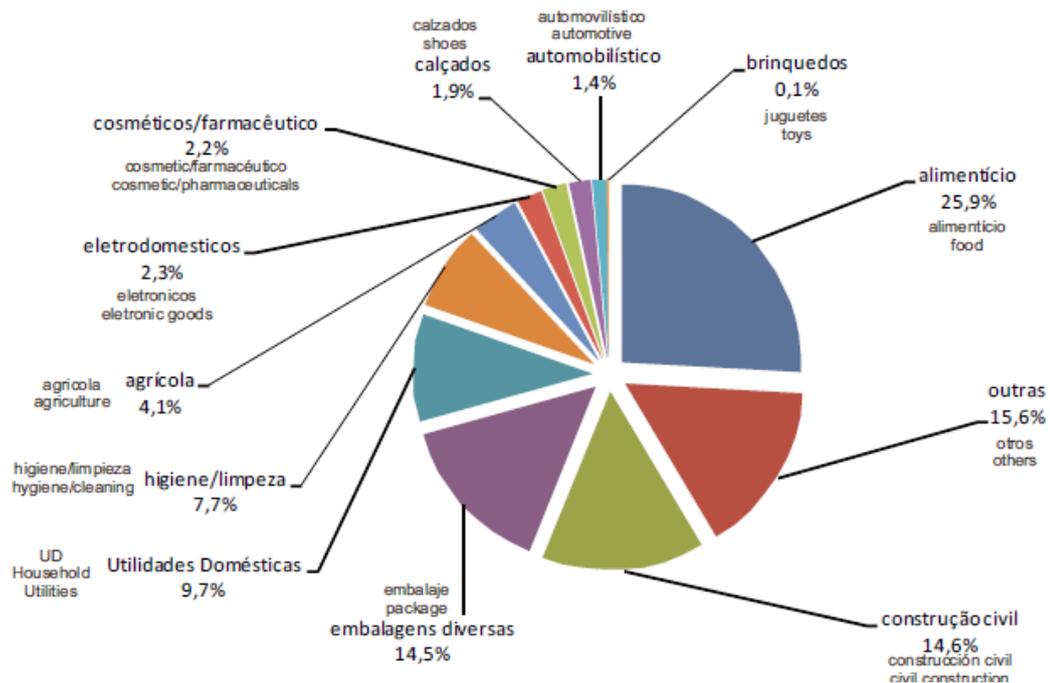


Figura 3.1 - Segmentação do mercado de plásticos transformados por aplicação em 2010. Fonte ABIPLAST (2010).

Os polímeros podem ser processados por diversas técnicas. Entre elas destacam-se os processamentos por extrusão, injeção, sopro, rotomoldagem e

termoformação à vácuo. Os plásticos transformados no mercado brasileiro em 2010 demonstram que a extrusão é a principal técnica utilizada, representando 57% da produção. Em seguida vem a injeção e por sopro, com 19% e 16% da produção respectivamente (Figura 3.2).

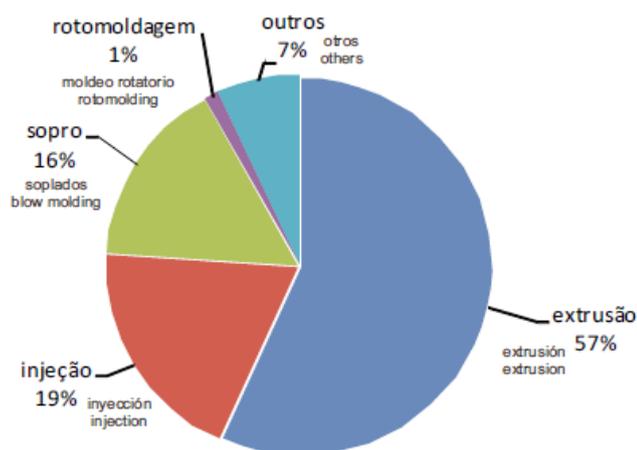


Figura 3.2 - Segmentação do mercado de plásticos transformados por processo de produção em 2010. Fonte ABIPLAST (2010).

A ABIPLAST (2010) demonstra que em 2010, os polietilenos representaram 39% de consumo dos polímeros termoplásticos no mercado brasileiro. Em seguida vem o consumo de polipropileno (PP) com 25% (Figura 3.3). Só estas duas resinas somam um total de 64% do mercado brasileiro.

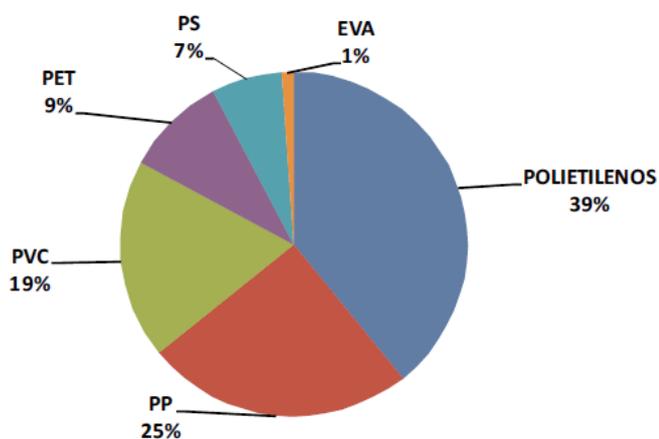


Figura 3.3 - Consumo de polímeros termoplásticos em 2010 por tipo de resina (%). Fonte ABIPLAST (2010).

A ABIPLAST (2010) também demonstrou que o consumo de plásticos termoformados aumentou consideravelmente desde 2000 até 2010 no Brasil. O balanço entre importação e exportação demonstra um déficit no mercado brasileiro em todos os anos (Figuras 3.4 e 3.5).



Figura 3.4 - Importação e exportação de plásticos transformados de 2000 a 2010 em peso (mil toneladas). Fonte ABIPLAST (2010).

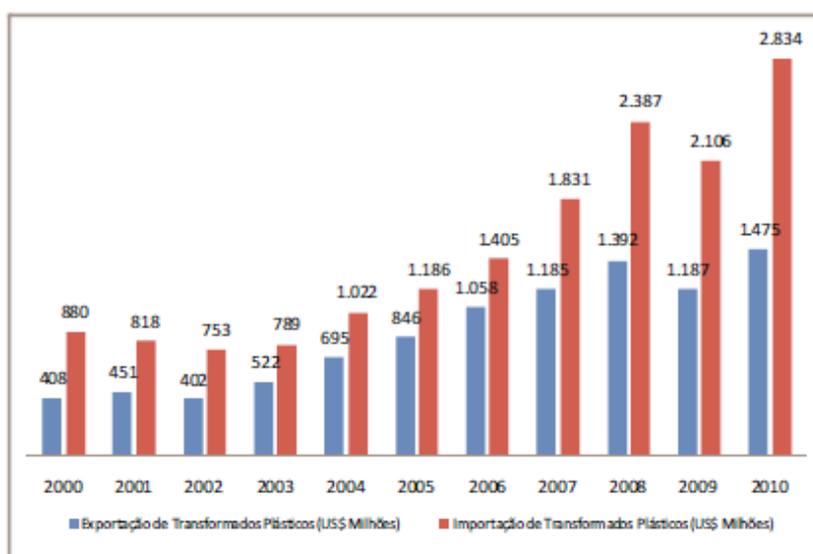


Figura 3.5 - Importação e exportação de plásticos transformados de 2000 a 2010 em valor (US\$ Milhões). Fonte ABIPLAST (2010).

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas na tentativa de substituir os polímeros sintéticos estáveis por polímeros biodegradáveis devido ao tempo longo de vida que os primeiros apresentam quando descartados no meio ambiente. Para a produção de embalagens biodegradáveis, os materiais de origem agrícola são muito utilizados. Entre estes materiais, o amido recebe atenção especial, pois tem baixo custo e possui propriedade de formar filmes e espumas quando gelatinizado e seco, dependendo do processo utilizado (FANG e HANNA, 2001; LORKS, 1998; GLENN e IRVING, 1995).

### 3.2. Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero semicristalino obtido pela polimerização do etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) na presença de catalisadores sob determinadas condições de pressão e temperatura. Ele apresenta cadeias ramificadas que determinam o grau de cristalização, as temperaturas de transições térmicas e parâmetros cristalográficos. As condições de obtenção deste material implicam em tipos diferentes de polietileno, caracterizados pelo grau de ramificações e peso molecular (DOAK, 1986).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero que apresenta maior número de ramificações gerando uma cristalinidade parcial em torno de 50 a 60% e cuja temperatura de fusão ( $T_m$ ) está entre 110 à 115°C. Ramificações longas no PEBD aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento (BILLMEYER, 1984). O PEBD possui propriedades como tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, baixa permeabilidade à água, estabilidade e baixo custo. Agentes oxidantes atacam lentamente o PEBD, enquanto solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam um inchamento em temperatura ambiente. Já em solventes polares, apresenta baixa solubilidade (DOAK, 1986). Quanto ao processamento, ele pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. As aplicações principais são em filmes para embalagens industriais, agrícolas e alimentícios (COUTINHO, 2003).

O polietileno de alta densidade (PEAD) já é um polímero que possui cadeias com maior grau de linearidade, o que caracteriza um empacotamento mais eficiente das cadeias poliméricas. Como consequência disto, ele possui uma cristalinidade

acima de 90%, uma resistência mecânica e uma temperatura de fusão superiores ao do PEBD (aproximadamente 132°C) (BILLMEYER, 1984). A Tabela III.1 mostra o efeito do peso molecular e das ramificações sobre as características mecânicas para dois tipos de PEAD's obtidos por sínteses diferentes e um PEBD.

Tabela III.1 – Características mecânicas para dois tipos de polietilenos de alta densidade e para o polietileno de baixa densidade. Fonte DOAK (1986).

Propriedade	PEAD Linear ~ 1 CH <sub>3</sub> /1000 carbonos		PEAD Ziegler, poucas ramificações, ~ 3 CH <sub>3</sub> /1000 carbonos		PEBD, altamente ramificado, 20 CH <sub>3</sub> / 1000 carbonos	
	5	11	6	0,9	7	1
Índice de fluidez (MFI)	5	11	6	0,9	7	1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,968	0,966	0,970	0,955	0,918	0,918
Limite de escoamento (MPa)	33	31	29	29	6,2	11,5
Deformação no limite de escoamento (%)	9	9	20	20	100	800
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30	8,5	10,5
Limite no Alongamento (%)	900	990	1000	1000	500	500
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900	500	400
Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	9	50	20	30	Não quebra	

O PEAD exibe baixa reatividade química, sendo insolúvel à temperatura ambiente e solúvel em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos sob altas temperaturas (MILES, 1965). Ele também apresenta características de degradação foto-oxidativa, capacidade de permeabilidade considerável a compostos orgânicos e baixa para a água e gases inorgânicos (DOAK, 1986; COUTINHO, 2003). O seu processamento pode ser por extrusão, moldagem por sopro e injeção. As aplicações do PEAD também são na área industrial, agrícola e alimentícia, porém o que o diferencia do PEBD é que ele é usado para fabricação de materiais mais rígidos e translúcidos, enquanto o PEBD é para produção de materiais mais flexíveis e transparentes (COUTINHO, 2003). A Figura 3.6 ilustra as estruturas do PEBD e PEAD.

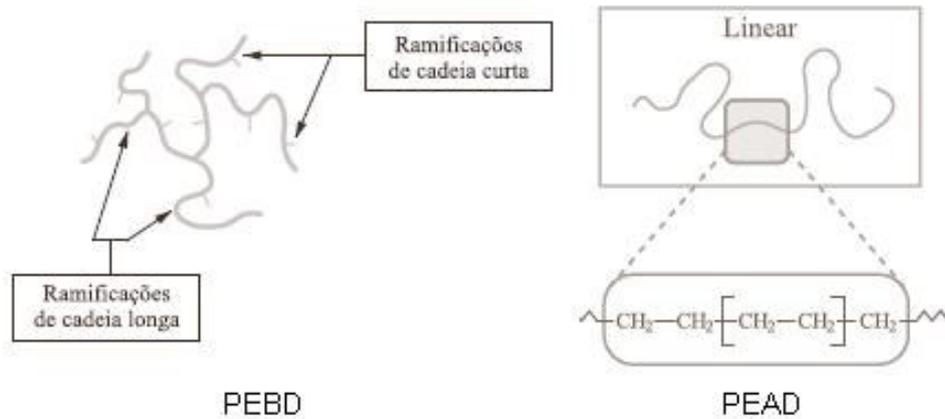


Figura 3.6 – Representação esquemática das estruturas de PEBD e PEAD. Fonte SILVA (1999).

O polietileno tem sido bastante utilizado no setor de embalagens devido as suas propriedades e custo. Porém, o uso intenso deste material implica em problemas ambientais, uma vez que este material não é biodegradável. Uma tentativa de minimizar este problema é o desenvolvimento de blendas de polímero inerte com polímeros biodegradáveis, por exemplo, a blenda de PE e amido termoplástico. Desta forma, o componente biodegradável exposto a compostagem é consumido por microorganismos, enquanto a fase inerte é reduzida em pedaços menores favorecendo a sua degradação e bioassimilação (CHANDRA e RUSTGI,1998).

### 3.3. Amido

O amido é uma das fontes mais abundantes de carboidratos. Ele é obtido principalmente a partir de cereais (trigo, milho, arroz etc.) e tubérculos (batata, mandioca etc.) Ele é armazenado em sementes ou raízes na forma de grânulos e representa a principal reserva de energia da planta. Dependendo da origem botânica da planta, os grânulos de amido podem ter diferentes formas (esfera, plaquetas polígono etc.) e tamanhos (0,5-175mm). Estes grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostas de macromoléculas lineares (amilose, Figura 3.7a) e ramificadas (amilopectina, Figura 3.7b) constituídas por unidades do tipo  $\alpha$ -(1,4)-D-glucopiranosose e com intercalações de  $\alpha$ -(1,6) nas ramificações. A quantidade amilose e amilopectina varia suas proporções de acordo a origem vegetal. A maioria

dos amidos nativos, tais como o de milho, de mandioca, de trigo e de batata, contém 20-30% de amilose. Existem amidos com um conteúdo de amilose alterado, como o amido “waxy”, com conteúdo de amilopectina maior que 99% (SCHLEMMER, 2007; CEREDA, 2001; TEIXEIRA, 2007).

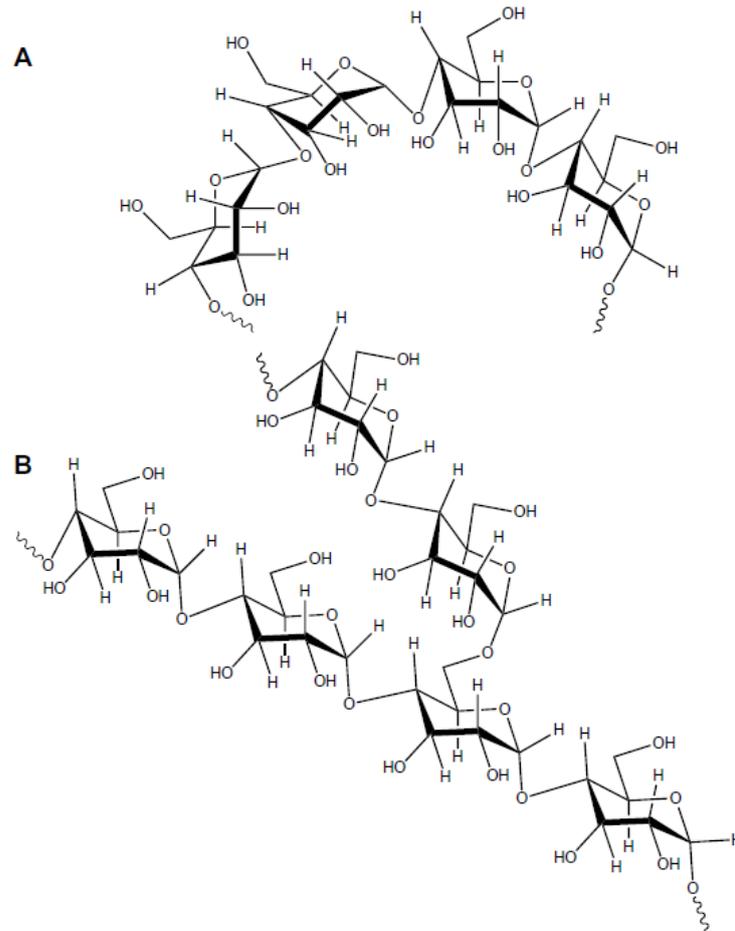


Figura 3.7 – Estrutura química da (A) amilose e da (B) amilopectina. Fonte KATERINE (2008).

As interações intermoleculares de pontes de hidrogênio existentes nas cadeias do amido implicam em uma temperatura de fusão superior a temperatura de degradação. Desta forma, é necessário o uso de plastificantes (água, sorbitol, glicerol etc.) no processamento do amido para que haja uma diminuição da temperatura de transição vítrea e de fusão. A Figura 3.8 mostra os plastificantes utilizados em comparação ao uso do glicerol (KASSEM *et al*, 2012).

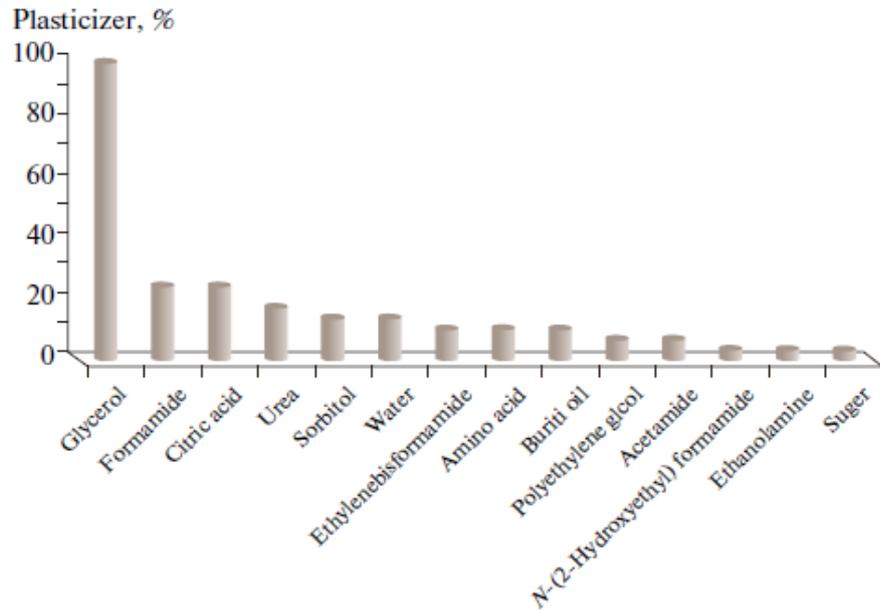


Figura 3.8 – Plastificantes utilizados. Fonte KASSEM *et al* (2012).

Quando os grânulos de amido são aquecidos em água, a sua natureza semicristalina e arquitetura 3D são gradualmente interrompidas, resultando na transformação de fase a partir de uma estrutura ordenada granular em um estado desordenado em água, que é conhecido como "gelatinização". Gelatinização é um processo irreversível, que inclui, em função do tempo/temperatura, inchaço granular, fusão cristalina (perda de birrefringência) e solubilização molecular. Uma gelatinização completa do amido sob condições menos cisalhantes requer o excesso de água (>63% para o amido de milho ceroso). Se a concentração de água é limitada, a gelatinização completa não irá ocorrer no intervalo de temperatura usual. No entanto, quando a temperatura aumenta, as moléculas de amido irão adquirir maior mobilidade e, eventualmente, as regiões cristalinas serão desestruturadas. O processo de gelatinização com um baixo teor de água pode ser mais precisamente definida como a "fusão" do amido. Já quando existe um cisalhamento maior, o comportamento de gelatinização/fusão do amido é bastante diferente. Tem sido demonstrado que o cisalhamento pode melhorar a desestruturação dos grânulos de amido em excesso de água e a fusão dos cristalitos com água limitada. O significado destes estudos é que a maioria das técnicas de processamento de polímeros de amido envolve o tratamento por cisalhamento. No processamento por extrusão, forças de cisalhamento podem fisicamente rasgar os grânulos de amido, permitindo

uma transferência mais rápida da água para as moléculas interiores. Portanto, durante a extrusão, a perda de cristalinidade não é apenas causada pela penetração de água, mas pela ruptura mecânica de ligações moleculares devido aos campos intensos de cisalhamento no interior da extrusora. (XIE *et al*, 2012)

Quando o amido é misturado com um plastificante e submetido à pressão, cisalhamento e temperaturas na faixa de 90°C, o amido se transforma em um material fundido. Nesse fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado de amido termoplástico (TPS). O processamento deste material pode ser por rota úmida ou por processos termomecânicos convencionais de polímeros sintéticos. A extrusão é uma das técnicas amplamente utilizada para o processamento de polímeros à base de amido (Figura 3.9), e suas vantagens incluem capacidade de lidar com polímeros de alta viscosidade na ausência de solventes, grande flexibilidade operacional e controle do tempo e do grau da mistura (XIE *et al*, 2012).

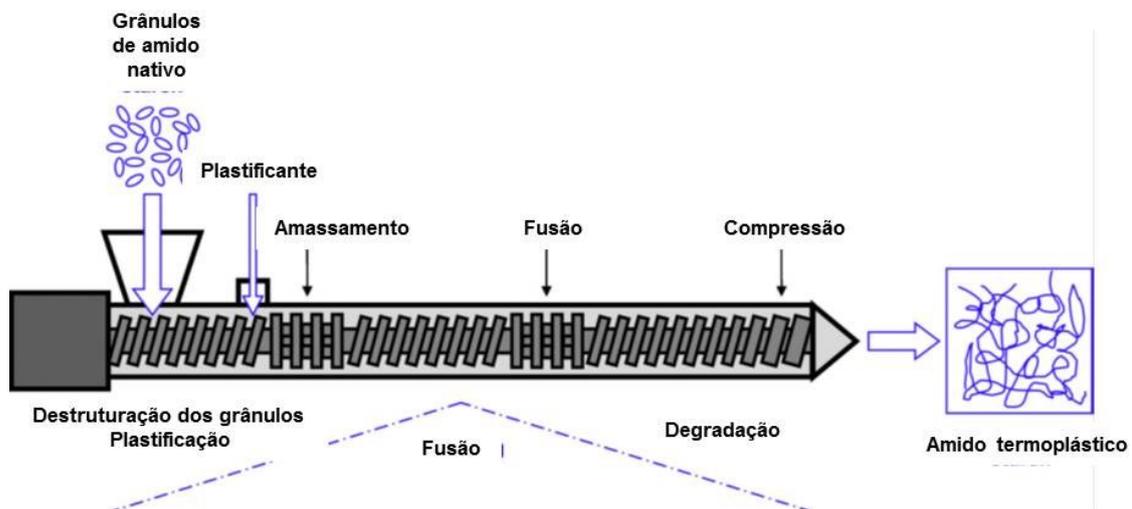


Figura 3.9 – Representação esquemática do processo de extrusão do amido. Fonte XIE *et al* (2012) adaptado.

As propriedades mecânicas do amido termoplástico são modificadas com o tempo devido a uma reorganização molecular, que é dependente do processamento e das condições de armazenamento. Quando as amostras são armazenadas abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), as amostras são submetidas a um envelhecimento físico que causa uma densificação do material. Quando  $T > T_g$ , as

amostras sofrem retrogradação, ou seja, há um aumento de cristalinidade. O envelhecimento físico é observado para materiais com conteúdo inferior a 25% em peso de plastificante. Este fenômeno provoca um endurecimento e uma diminuição da tensão na ruptura. Já a retrogradação é um fenômeno lento, mas induz a uma variação das propriedades mecânicas do amido termoplástico. As propriedades mecânicas também dependem fortemente da proporção de amilose e amilopectina. Amidos ricos em amilopectina são dúcteis, enquanto os ricos em amilose têm maior módulo de elasticidade e menor deformação na ruptura.

Estudos evidenciam que o processamento em extrusora mono-roscas, normalmente em condições normais de processamento, não favorece o rompimento de todos os grânulos de amido. Segundo as pesquisas, os materiais termoplásticos à base de amido e de plastificantes, obtidos por processamento em extrusora dupla-roscas, mostraram-se bastante flexíveis e transparentes, o que indica que a estrutura supramolecular dos grânulos foi destruída em uma percentagem apreciável durante o processamento com esta extrusora. De acordo com a literatura, foi observado que o material processado em extrusora dupla-roscas é bem mais homogêneo que o processado em uma extrusora mono-roscas. Ambos têm predominantemente estrutura amorfa e apresentam boa flexibilidade, porém os dois tipos de processamento apresentam faixas de forças cisalhantes diferentes, levando a estruturas bem distintas (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Outras técnicas de processamento, tais como a injeção, são frequentemente combinadas com extrusão.

### 3.4. Nanotubos de Halóisita

A halóisita é um argilo-mineral pertencente à família dos filossilicatos do grupo do caulim, que possui uma composição química semelhante à da caulinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n=0$  para a forma desidratada (espaçamento basal de 7Å) e  $n=2$  para a forma hidratada (espaçamento basal de 10Å) (YURI *et al*, 2008).

A estrutura cristalina consiste em uma folha de átomos de silício em coordenação tetraédrica com quatro átomos de oxigênio e uma folha de átomos de alumínio em coordenação octaédrica com dois átomos de oxigênio e quatro moléculas de água (Figura 3.10) (DU *et al*, 2008).

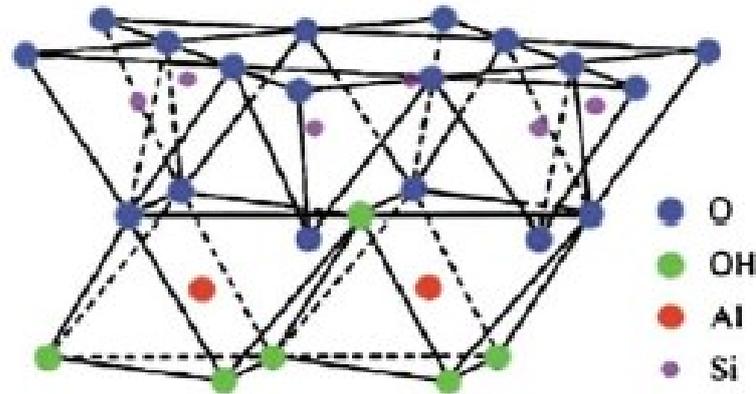


Figura 3.10 – Estrutura cristalina dos nanotubos de Haloisita. Fonte DU *et al* (2008).

Dependendo da região de extração, a haloisita pode adotar morfologias do tipo multitubular, em placas, em esferas e em prismas alongados. Além de uma variação no diâmetro externo de 30 à 50nm, de 1 à 30nm no diâmetro interno e comprimentos entre 100 à 2000nm. A morfologia multitubular oca com diferentes comprimentos é a estrutura mais encontrada (RAWTANI e AGRAWAL, 2012; SANTOS, TOLEDO e SANTOS, 2009; DU, GUO e JIA, 2010).

O arranjo estrutural em multicamadas da haloisita demonstra que muitos dos grupos hidroxilas estão voltados para o interior do tubo e já em sua superfície externa predominam os grupos siloxanos (O-Si-O) e alguns grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) expostos nas bordas e defeitos dos tubos (Figura 3.11) (PASBAKHSH *et al*, 2010).

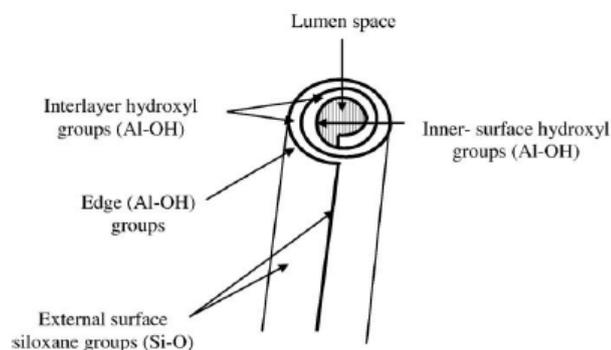


Figura 3.11 – Esquema da estrutura dos nanotubos de Haloisita. Fonte PASBAKHSH *et al* (2010).

Devido as suas características estruturais juntamente com sua alta razão de aspecto e biocompatibilidade, os nanotubos de haloisita vem sendo utilizados em

diversas áreas de pesquisas. Algumas de suas aplicações vão desde a fabricação de nanocompósitos visando melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas, à sistemas de liberação controlada de agentes ativos e remoção de contaminantes e poluentes (PRASHANTHA, LACRAMPE e KRAWCZAK, 2011; TANG *et al.*, 2012; AGUZZI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2012).

### 3.5. TiO<sub>2</sub> e Titanatos

O titânio é quarto metal e o nono elemento mais abundante da crosta da Terra, sendo as titânias (TiO<sub>2</sub>), o principal composto desse elemento. Devido as propriedades químicas, ópticas, elétricas, baixa toxicidade e custo, as titânias têm sido utilizadas em diversas aplicações, tais como pigmentos em fabricação de tintas, polímeros, cosméticos e recobrimentos em geral, em superfícies anti-embaçantes e auto-limpantes, sensores de gás, células solares, próteses, catálise heterogênea e purificação ambiental (ALVES, 2009).

As titânias e o titanatos lamelares são constituídos de unidades básicas (os octaedros de TiO<sub>6</sub>) conectados entre si por vértices e arestas e se arranjando de variadas maneiras no espaço dando origem a diferentes polimorfos de TiO<sub>2</sub> e distintas formas de titanatos lamelares. Os quatro polimorfos mais conhecidos do TiO<sub>2</sub> são o anatásio e rutilo (tetragonais), a brookita (ortorrômbica) e o TiO<sub>2</sub>(B) (monoclínica) (YANG, 2009). As estruturas são apresentadas na Figura 3.12.

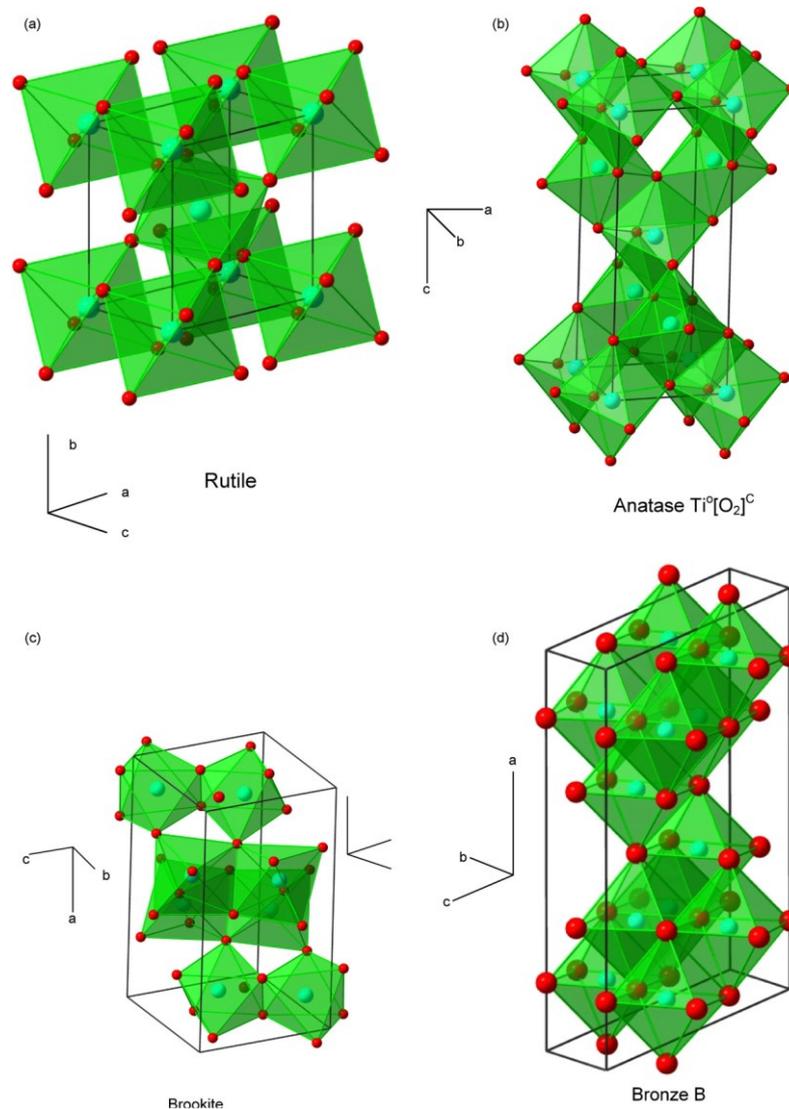


Figura 3.12 - Estrutura cristalina do  $TiO_2$  nas fases (a) rutilo, (b) anatase, (c) brookita, (d) bronze (B). Fonte YANG (2009).

Os titanatos podem ser derivados do  $TiO_2$ , adicionando-se a sua estrutura átomos de outros elementos (em geral metais alcalinos). A maioria dos titanatos possui uma estrutura lamelar na qual os octaedros  $TiO_6$  se arranjam formando camadas compactas, sendo que cátions dos metais alcalinos se acomodam entre tais camadas. Assim, a separação entre as camadas é definida pelo tamanho do cátion (MORGADO Jr, 2007). Um exemplo de uma estrutura lamelar de um titanato é mostrado na Figura 3.13, correspondente a fase  $Na_2Ti_3O_7$ . Neste caso, os octaedros formam camadas em “zigzague” e a distância interlamelar é  $\sim 0.84nm$ . Devido a sua estrutura lamelar, a troca iônica nos titanatos é bastante facilitada. Por exemplo,

pode-se obter um titanato protônico do tipo  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a partir do titanato de sódio. Nesta mudança, a distância interlamelar se reduz para  $\sim 0.79\text{nm}$ .

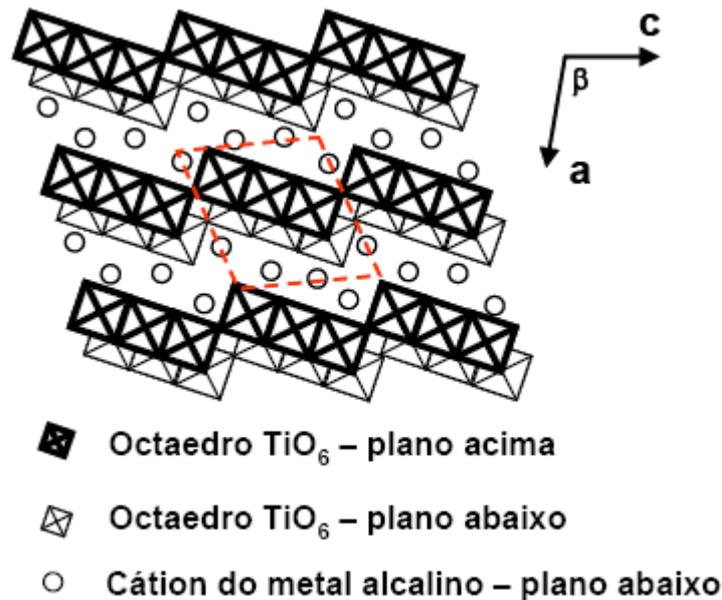


Figura 3.13: Esquema mostrando a estrutura lamelar do titanato  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Fonte MORGADO Jr (2007).

### 3.6. Síntese dos nanotubos de titanato (TNT's)

A síntese controlada de materiais inorgânicos com tamanho e morfologia específica é um aspecto importante no desenvolvimento de novos materiais em muitos campos, tais como materiais avançados, catálise, medicina, eletrônica, cerâmicas, pigmentos, cosméticos etc. Desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991, materiais nanoestruturados unidimensionais (nanotubos, nanofitas, nanofios e nanobastões) têm atraído considerável atenção devido às suas geometrias distintas, novas propriedades físicas e químicas e potenciais aplicações em numerosas áreas como eletrônicos em nanoescala e fotônica.  $\text{TiO}_2$  nanoestruturados são de grande interesse para aplicações em células solares, fotocatalisadores, sensores de gás e dispositivos semicondutores, onde o tamanho dos poros e morfologia são cruciais. Os nanotubos de óxido de titânio são de particular interesse, uma vez que eles possuem uma área de superfície maior e maior atividade (ALVES, 2009).

Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  e de titanatos podem ser sintetizadas por vários métodos, tais como o método sol-gel, síntese por combustão, deposição eletroquímica, deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), anodização, tratamento hidrotérmico e irradiação por microondas. Alguns destes métodos de síntese geralmente conduzem à formação de nanocristais esféricos ou similares (BAVYKIN *et al*, 2006).

A produção de nanotubos de titânia por síntese hidrotérmica é realizada por reação de partículas de dióxido de titânio em solução aquosa alcalina em um sistema de autoclave com temperatura e pressão controlada. As partículas são misturadas em solução aquosa alcalina com 2.5-20M em temperatura de 20-110°C por ~20h na autoclave (MORGADO Jr, 2007).

Para a síntese, alguns dos parâmetros que afetam o processo de formação dos nanotubos de titanato são as matérias-primas iniciais ( $\text{TiO}_2$  comercial, recém-preparado, amorfo, cristalino), sonificação, temperatura hidrotérmica, duração do tratamento, concentração da solução alcalina e processos de pós-tratamentos (processo de lavagem, neutralização do material produzido e calcinação). O rendimento do processo, a morfologia, a estrutura cristalina e a área superficial específica dos materiais resultantes são extremamente sensíveis aos parâmetros do processo (ALVES, 2009; BAVYKIN *et al*, 2006).

### 3.7. Propriedade de fotocatalise do $\text{TiO}_2$ e TNT's

Muitos esforços têm sido focados nos semicondutores fotocatalíticos devido suas aplicações no meio ambiente como purificação de ar e desinfecção de águas. Entre diversos tipos de óxidos semicondutores fotocatalíticos, a titânia é o mais importante fotocatalisador devido suas propriedades de inércia química e biológica, ter forte poder oxidante, baixa toxicidade e grande estabilidade. É relatado que o desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  é fortemente influenciado pela fase cristalina, tamanho da partícula, estrutura dos poros e da superfície (LINSEBIGLER *et al*, 1995; WANG *et al*, 2006).

Recentemente, a síntese de titanatos e  $\text{TiO}_2$  nanoestruturados se tornou um dos temas de pesquisa mais importantes em nanotecnologia, devido às suas microestruturas únicas e potenciais aplicações. Kasuga *et al* (1999) preparou com

êxito nanotubos de titanato através de um simples tratamento hidrotérmico de partículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  em soluções aquosas de NaOH. Sob as condições otimizadas, os nanotubos atingiram mais de  $400\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial específica. Estes materiais apresentaram aplicações promissoras em fotocatalise, eletrocatalise, célula fotovoltaica. Infelizmente, os nanotubos de titanato preparados pelo método hidrotérmico, sem qualquer pós-tratamento, mostraram ter baixas propriedades de atividade fotocatalítica (MORGADO Jr, 2007).

Diversos trabalhos foram publicados relacionando as atividades fotocatalíticas dos TNT's obtidos pelo método hidrotérmico em função de diferentes tipos de percussores ( $\text{TiO}_2$  amorfo, anatase, rutilo, misturas das duas fases como P25, etc.), das condições de reação aplicadas (temperatura, tempo, etc.), do pós tratamento hidrotérmico e do pós tratamento térmico. A calcinação dos TNT's vem sendo bastante utilizada, pois aumenta a fotoatividade destes materiais consideravelmente (HOU, *et al*, 2011; YU, *et al*, 2006; YU *et al*, 2009).

MOZIA (2010) avaliou o efeito de diferentes temperaturas de calcinação nas atividades fotocatalíticas em relação à degradação do corante Acid Red 18 em comparação ao  $\text{TiO}_2$  comercial P25. Ele observou que os TNT's sem pós tratamento térmico não apresentam fotoatividade. Já os TNT's com pós tratamento térmico apresentaram um aumento na fotoatividade em função da temperatura de calcinação entre 400 e 600°C. Esta melhora na fotoatividade foi justificada devido ao crescimento de cristais na fase anatase.

YU *et. al.* (2006) avaliaram as atividades fotocatalíticas dos nanotubos de titanato antes e depois da calcinação na presença de acetona no ar. Os resultados indicaram que a 400-600°C as amostras de nanotubos calcinados mostraram uma maior atividade fotocatalítica do que o  $\text{TiO}_2$  comercial P25. Especialmente, a 400 e 500°C, a atividade fotocatalítica do nanotubos calcinados ultrapassaram o P25 por um fator de cerca de 3,0 vezes. Isto foi atribuído a uma área de superfície específica e volume de poros maiores. Com o aumento da temperatura de calcinação de 700-900°C, a atividade fotocatalítica foi diminuindo devido à formação da fase rutilo, da sinterização e do crescimento de cristalitos de  $\text{TiO}_2$  e com a diminuição da área de superfície específica e do volume de poros.

XIAO *et al* (2010) avaliaram a influência da calcinação em filmes de nanotubos de titanatos quanto a morfologia e na fotodegradação do laranja de metila. Eles observaram que a morfologia, a estrutura cristalina e a atividade fotocatalítica é fortemente dependente da temperatura de calcinação. Com o aumento da temperatura de calcinação de 300 para 900°C, a morfologia passou de nanotubo para nanofolhas e depois para nanorod. Os nanotubos calcinados em 500°C apresentaram a mais alta atividade fotocatalítica para a degradação do laranja de metila, justificada pelo aumento da fase anatase e da grande área de superfície específica.

XIONG *et al* (2011) avaliaram a adsorção e a fotocatalise do azul de metileno nos nanotubos de titanatos em comparação a partículas de TiO<sub>2</sub>. Eles observaram uma maior adsorção e fotocatalise por parte dos TNT's em relação ao TiO<sub>2</sub>.

LEE *et al* (2011) avaliaram as atividades fotocatalíticas dos TNT's controlando as condições de calcinação em função do tempo e tipo de atmosfera em intervalos de 400 à 500°C. Eles observaram que aumentando o tempo e temperatura de calcinação, os TNT's apresentavam fase anatase e em altas temperaturas e longos tempos e os nanotubos se transformavam em nanopartículas. A calcinação em 475°C por 30min em O<sub>2</sub> manteve a forma nanotubular com alta área superficial e alta capacidade fotocatalítica de uma solução aquosa de 4-chlorophenol.

SREEKANTAN e WEI (2010) obtiveram nanotubos de titânia e titanatos com várias morfologias de superfície e estruturas cristalinas através do método hidrotérmico e após um tratamento térmico. A síntese de TiO<sub>2</sub> em 150°C mostrou o melhor comportamento fotocatalítico para a degradação do laranja de metileno devido à alta área superficial dos nanotubos obtidos e da presença da fase anatase. Eles também compararam a fotodegradação da solução aquosa do laranja de metileno na presença das nanopartículas e nanotubos com diferentes áreas de superfície e cristalinidade, como é mostrada na Figura 3.14.

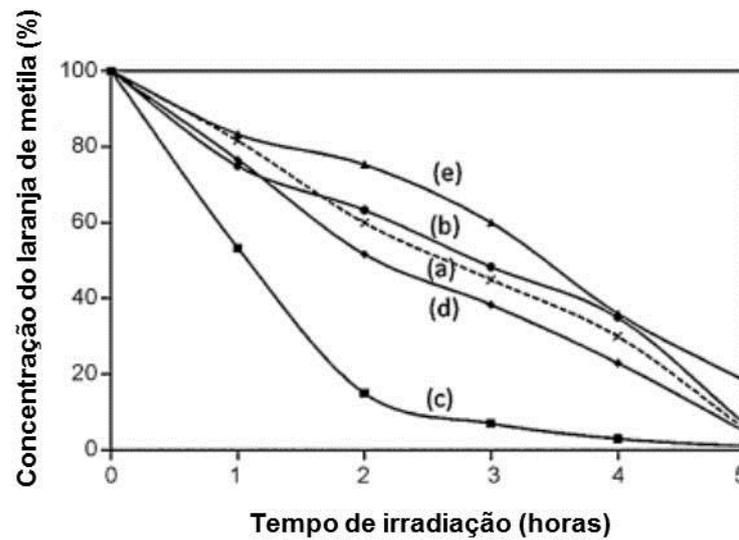


Figura 3.14 – Degradação do laranja de metileno por (a) nanopartículas de titânia, (b) nanotubos de titanatos, (c) amostra sintetizada á 150°C, (d) amostra recozida á 300°C, e (e) amostra recozida á 500°C. Fonte SREEKANTAN e WEI (2010) adaptado.

JING *et al* (2011) investigaram nanopartículas de titânia produzidas pelo processo sol-gel e nanotubos de titânia obtidos pelo processo de microondas em relação a atividade bactericida. A análise foi realizada no escuro e com irradiação UV na presença da bactéria *Escherichia coli*. Os resultados obtidos demonstraram que ambas as nanopartículas quanto os nanotubos de titânia possuem altas atividades bactericidas contra a *Escherichia coli*.

Vários estudos têm sido realizados com grande interesse para aumentar a eficiência fotocatalítica dos TNT's para a sensibilidade à luz visível. Algumas formas de modificação do band gap dos  $\text{TiO}_2$  passam pela obtenção de tamanhos de partículas específicos, manipulação das vacâncias de oxigênio e dopagem com metais de transição e íons tais como F, S, B e N (LI *et al*, 2012; PENG *et al*, 2010; DONG *et al*, 2012).

### 3.8. Propriedade de adsorção dos TNT's

A poluição por metais pesados tem se tornado uma preocupação de saúde pública de todo o mundo. Níveis elevados de metais pesados podem causar impactos prejudiciais ao meio ambiente e colocar a saúde humana em risco. Os

metais pesados tais como chumbo, cádmio, arsênio, cobre e níquel são persistentes na natureza, e podem ser tóxicos e cancerígenos (NIU *et al*, 2009; LIU *et al* 2009).

A exposição ao chumbo, por exemplo, pode causar danos severos ao sistema nervoso, ao rim, ao sistema reprodutor, ao fígado e ao cérebro de animais e humanos. Eles são introduzidos no ambiente por diversas aplicações industriais. Assim, sua presença em corpos d'água apresenta efeitos nocivos nos seres humanos e nos ecossistemas aquáticos (XIONG *et al* 2010).

Muitas tecnologias têm sido empregadas para a eliminação dos metais pesados em solução aquosa, tais como a precipitação química, troca iônica, separação por membrana, adsorção e eletrólise. No entanto, estes processos apresentam algumas desvantagens, incluindo a baixa eficiência do tratamento para íons de metais pesados em pequenas quantidades, alto custo operacional e o difícil pós-tratamento devido à produção de lamas tóxicas. Em contraste, a adsorção pode ser o melhor custo-benefício para a remoção de metais pesados devido a uma variedade de vantagens tais como a facilidade de operação, a alta eficiência sobre uma vasta gama de concentrações e baixa poluição secundária com uma operação de regeneração apropriada.

A chave para o processo de adsorção consiste na seleção do adsorvente adequado. Apesar de várias substâncias, tais como carvão ativado, zeólita, argila, quitosana, cinzas e lignina, têm sido utilizadas como adsorventes nos últimos anos, elas ainda possuem alguns problemas em suas aplicações, incluindo as impurezas nos adsorventes, cinética lenta de adsorção, baixas capacidades de adsorção e complexa regeneração. Conseqüentemente, materiais alternativos com altas taxas e capacidades de sorção de metais pesados são particularmente desejados.

Nos últimos anos, os nanotubos de titanato (TNT's) sintetizados pelo método hidrotérmico têm demonstrado especial interesse. Estes nanotubos possuem características como elevadas áreas superficiais específicas e volumes de poro, além de possuírem propriedades de troca iônica. Particularmente, os TNT's possuem muitos grupos funcionais hidroxila em sua superfície. Todos os prótons destes grupos hidroxila podem ser facilmente trocados por íons alcalinos ou por metais pesados em soluções aquosas. Além disso, o método hidrotérmico é muito simples, com alto rendimento e com soluções alcalinas reutilizáveis, podendo ser

produzido em escala industrial. Portanto, os TNT's possuem um grande potencial para adsorção de metais pesados.

O arsênio é um constituinte comum da crosta terrestre e em meio aquoso ele se apresenta como arsênio inorgânico na forma arsenato As(V) e arsenito As(III). NIU *et al.* (2009) investigaram a eficiência de adsorção de arsênio pelos TNT's. Eles assumiram que em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  (ponto de carga zero), os TNT's possuem grande potencial de adsorção dos ânions de arsênio, além de que o arsênio adsorvido pode ser dessorvido em solução de NaOH de forma eficiente e rápida.

XIONG *et al.* (2010) avaliaram a viabilidade dos TNT's como eficientes adsorventes para a remoção de Pb(II) e Cd(II) de soluções aquosas. Os efeitos de várias condições operacionais, tais como tempo de contato, pH e a dosagem do adsorvente foram sistematicamente estudadas. As cinéticas e as isothermas da adsorção foram também analisadas para revelar os mecanismos de adsorção. A taxa de adsorção de cada íon metálico foi muito rápida nos primeiros 5min., e o equilíbrio de adsorção foi atingido depois de 180min. A quantidade máxima de Pb(II) e Cd(II) adsorvido foi no intervalo de pH 5.0-6.0 nos valores de 520,83 e 238,61mgg<sup>-1</sup>, respectivamente. O resultado de dessorção mostrou que mais do que 80% de Pb(II) e 85% de Cd(II) adsorvidos nos TNT's podem ser dessorvidos usando 0,1M HCl depois de 3h.

LIU *et al.* (2009), examinaram o potencial de remoção de íons de Cu(II) em solução aquosa pelos TNT's. Eles avaliaram a relação entre a alteração da microestrutura dos TNT's causadas pela variação da quantidade de sódio e a capacidade de remoção dos íons Cu(II). Eles obtiveram uma capacidade de adsorção de 120mg/g em pH 5 e concluíram que a capacidade de remoção dos íons de Cu(II) aumenta à medida que aumenta a quantidade de sódio nos TNT's.

O níquel é um dos poluentes mais presentes no ambiente e é bastante encontrado em águas residuais de processos industriais e na agricultura. A presença de níquel em água potável acima do limite permitido (0,02mg/L) pode causar problemas de saúde como anemia, diarreia, hepatite e disfunção do sistema nervoso central. Desta forma, SHENG *et al.* (2011) avaliaram a adsorção de Ni(II) de soluções aquosas pelos TNT's. Eles observaram que a adsorção aumenta com o aumento do valor do pH até  $\text{pH} < 6.0$  e mantém alto nível de adsorção até  $\text{pH} > 6.0$ .

Também observaram que a adsorção é dependente da força iônica para valores baixos de pH e independente para altos valores de pH.

CHEN *et al* (2010) avaliaram a remoção de íons de chumbo de soluções aquosas por TNT's preparados pelo método hidrotérmico por microondas. Três diferentes amostras de TNT's foram obtidas com diferentes intensidades e energias de irradiação por microondas e observaram que a capacidade de adsorção dos TNT's não aumenta linearmente em função das energias e intensidades das radiações por micro-ondas. O efeito do pH na solução foi avaliado e concluíram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH nas soluções, sendo a adsorção máxima de 220mg/g em pH 6.

NIE e TEH (2010) avaliaram a adsorção de Pb(II) pelos TNT's e obtiveram uma capacidade de adsorção de 3,752mmol/g e uma rápida dessorção por uma solução salina saturada de EDTA. Na Tabela III.2 eles compararam o resultado obtido de adsorção com outros tipos de adsorvedores.

Tabela III.2 – Capacidade de adsorção de alguns materiais adsorventes. Fonte NIE e TEH (2010).

<b>Adsorvente</b>	<b>Capacidade de Adsorção (mmol/g)</b>
Fibras de carbono ativadas	0,147
Resinas Comerciais (Amberlite200)	1,700
Amido de milho	0,139
Casca de arroz	0,039
Quitosana	0,200
Zeólitas naturais	0,970
Argilas caulinitas	0,045
Açúcar da polpa da beterraba	0,356
Resíduos de talo de uva	0,241
Fibras de titanatos	1,350
Nanotubos de titanatos	3,752

### 3.9. Blendas de Polietileno/Amido termoplástico

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. Elas podem ser miscíveis, apresentando apenas uma fase e uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ou podem ser imiscíveis, apresentando um sistema

heterogêneo de duas fases com temperaturas de transições vítreas individuais para cada polímero. Blendas imiscíveis podem ser compatíveis ou incompatíveis. A incompatibilidade é causada pela fraca adesão interfacial e compromete em especial as propriedades mecânicas da blenda.

Blendas poliméricas de amido e polietileno possuem baixa adesão interfacial devido a característica de hidrofília do amido e hidrofobia do polietileno. Desta forma, vários trabalhos têm sido realizados para melhorar a compatibilização destas blendas, tais como a modificação do amido, a modificação do polietileno e/ou a introdução de agentes de compatibilização (SHUJUN *et al*, 2005).

Os compatibilizantes podem ser copolímeros do tipo etileno-ácido acrílico (EAA), etileno-anidrido maleico (MAH), etileno-álcool vinílico (EVA), etc. Embora a compatibilização seja melhorada entre as misturas, a degradação do material final é reduzida pela adição de compatibilizantes. De todos os compatibilizantes, o EVA é o que possui maior característica de hidrofília restringindo sua aplicação em alguns casos. Já o EAA é um ótimo compatibilizante entre o amido e o polietileno, mas só em altas concentrações, o que diminui a biodegradação da blenda. O MAH é o compatibilizante mais utilizado e efetivo nas blendas de amido e polietileno, porém seu alto custo restringe seu uso (SHUJUN *et al*, 2005).

ST-Pierre *et al* (1997) reportaram um processo de mistura de blendas de TPS/PE combinando uma extrusão por extrusora dupla-rosca e mono-rosca. O TPS foi preparado na extrusora mono-rosca e depois misturado com o PE na extrusora dupla-rosca. A morfologia da blenda de TPS/PE mostrou características de blendas imiscíveis com o tamanho de partícula aumentando à medida que aumentava a quantidade de TPS na mistura. As propriedades mecânicas tiveram redução no módulo de elasticidade, na deformação e na tensão de força máxima em função da concentração do TPS.

SHUJUN *et al* (2005) preparou blendas de TPS/LLDPE em extrusora mono-rosca com e sem compatibilizante MAH. Ele observou que as blendas de TPS/LLDPE com MAH mostraram melhores propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e reológicas em comparação as blendas sem MAH, atribuindo estes efeitos a melhor compatibilização na presença do MAH.

CHANDRA e RUSTGI (1997) avaliaram a modificação de uma blenda de polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) com amido. Inicialmente o anidrido

maleico (MA) foi grafitizado no PEBDL em xileno utilizando peróxido de dicumila (DCP) como um iniciador. Em seguida, amido de milho em várias concentrações (entre 10 e 60%) foi misturado com MA-g-PEBDL em um reômetro de torque. As mesmas composições de PEBDL não modificado e amido também foram preparados para estudos comparativos. O torque gerado durante a mistura foi relatado em função do conteúdo do amido. Sendo assim, eles observaram que o torque diminuiu com o aumento do teor de amido para as composições a partir de 10 até 50% e aumentou para uma concentração de 60% de amido. Quanto às propriedades mecânicas, eles observaram que a tensão de deformação e o módulo de elasticidade aumentaram e o alongamento percentual diminuiu à medida que o teor de amido aumentava nas misturas. A absorção de água das misturas aumentou com o aumento do teor de amido. Já a biodegradabilidade das misturas de MA-g-PEBDL/amido foi estudada em dois ambientes. O primeiro em solo ambiente durante um período de 6 meses e o segundo misturados com inóculo de fungos (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens* e *Pullularia pullulans*) durante 28 dias. As amostras que continham mais do que 30% de amido suportaram o crescimento dos fungos. As blendas expostas ao solo do ambiente degradaram mais do que com os fungos isolados.

ERMOLOVICH e MAKAREVICH (2006) observaram que ao adicionar amido no polietileno, a fluidez da mistura fundida diminui consideravelmente, caracterizando um aumento da viscosidade em função do aumento da concentração de amido na mistura com o polietileno. Já, ao adicionar à esta mistura um polietileno grafitizado com ácido itacônico, a fluidez desta mistura aumentou consideravelmente ao ponto de serem facilmente processados em extrusoras.

### 3.10. Nanocompósitos

Os compósitos são materiais formados a partir da mistura de dois ou mais componentes com distintas composições, estruturas e propriedades, separados por uma interface. O objetivo de combinar diferentes materiais é para produzir um único material com propriedades superiores às dos componentes unitários, podendo ser este para fins estruturais, ópticos, eletrônicos, biomédicos, térmicos, etc. Os constituintes geralmente são uma fase matriz, que pode ser metálica, cerâmica ou

polimérica, e uma fase dispersa, que pode ser um material particulado, filamentar (ou fibroso) e/ou uma nanoestrutura (ou nanocomponente). Um nanocomponente é um material que possui uma de suas dimensões inferiores a 100nm. Quando se utiliza de um nanocomponente disperso em uma matriz, este é chamado de nanocompósito. Um compósito tem como principal vantagem a possibilidade de obtenção de combinações incomuns de propriedades que não podem ser alcançadas por materiais puros. Tais combinações dependem dos parâmetros do sistema escolhido, como tipo, forma, concentração dos componentes e de suas propriedades interfaciais. Como desvantagem pode-se citar, por exemplo, a dificuldade de processamento, quando comparada com a síntese de materiais únicos. (ORÉFICE *et al*, 2006; CALLISTER Jr, 2002)

As propriedades dos nanocompósitos só serão atingidas caso ocorram os processos de intercalação e/ou esfoliação. O processo de intercalação consiste na inserção das cadeias poliméricas por entre as camadas dos aglomerados dos nanocomponentes. Já na esfoliação, os aglomerados estão totalmente dispersos e interagindo individualmente com as cadeias poliméricas. Caso aconteça um desses processos, os materiais obtidos apresentarão melhorias em suas propriedades, como por exemplo, aumento do módulo de elasticidade, aumento na resistência mecânica e resistência ao calor, aumento da impermeabilidade para gases e líquidos, manutenção da transparência ótica em polímeros vítreos, melhora na biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis, etc (RABELLO, 2000; PETERS, 1988).

A formação de um nanocompósito polimérico pode ocorrer através de procedimentos termomecânicos usados em processamentos de polímeros tradicionais. Os nanocomponentes podem ser inseridos em uma matriz termoplástica seguindo o seguinte procedimento (ORÉFICE, 2006):

- a) Aquecimento do polímero até sua fusão ou plastificação através de misturador termomecânico ou extrusora;
- b) Mistura dos nanocomponentes ao polímero fundido ou plastificado em misturador mecânico ou extrusora;
- c) Moldagem do polímero fundido ou plastificado contendo os nanocomponentes através de pressão e temperatura utilizando injetora, extrusora de sopro, termoformação à vácuo etc.

Nanocompósitos utilizando amido têm sido bastante pesquisados devido à possibilidade de desenvolvimento de materiais renováveis e biodegradáveis e de baixo custo. Contudo, o amido termoplástico possui limitações quanto a sua solubilidade em água e baixas propriedades mecânicas. Para resolver estes problemas, certos polímeros sintéticos e partículas inorgânicas são adicionados ao amido termoplástico, conferindo a este novo material propriedades ideais a diversas aplicações. Como exemplo, pode-se citar a incorporação de polietileno de baixa densidade e argilo-silicatos para a formação de um compósito com melhores propriedades de barreira, mecânicas e térmicas. Porém, detalhes quanto à compatibilidade entre os materiais devem ser observados, uma vez que o polietileno é um material hidrofóbico, o amido termoplástico é hidrofílico e argila apresenta caráter hidrofílico também (NING *et al*, 2007; KATERINE *et al*, 2008; NING *et al*, 2010).

Compósitos de polietileno/TiO<sub>2</sub> foram preparados no estado fundido e observou-se que a adição de TiO<sub>2</sub> aumenta a viscosidade do compósito e melhora a dispersão, promovendo aumento nas propriedades mecânicas (WANG *et al*, 2006). TiO<sub>2</sub> nas fases rutilo e anatase foram utilizadas para a obtenção de nanocompósitos e não foram observadas diferenças consideráveis nas propriedades mecânicas e morfológicas, exceto para o alto aumento do módulo de elasticidade para o nanocompósito contendo a fase anatase (DENIS *et al*, 2011).

KRALOVA *et al* (2010) avaliaram compósitos de poliamida 6 (PA6) com micropartículas de TiO<sub>2</sub> (PA6/mTiO<sub>2</sub>), nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (PA6/nTiO<sub>2</sub>) e com nanotubos de titanato (PA6/TNT's) através de mistura por extrusão com concentrações de 5% em peso das partículas. Em seguida as amostras obtidas foram injetadas e caracterizadas quanto às propriedades mecânicas. De acordo esta análise o nanocompósito PA6/TNT exibiu um aumento de 35% no módulo de elasticidade, enquanto o PA6/nTiO<sub>2</sub> teve um aumento de 14% e o PA6/mTiO<sub>2</sub> de 9% apenas (Figura 3.15).

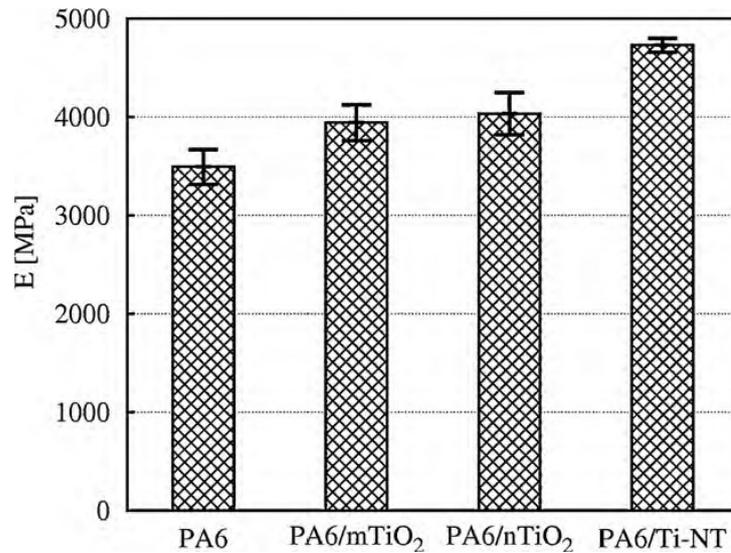


Figura 3.15 - Comparação dos módulos elásticos de poliamida 6 pura (PA6) e seus compósitos com: 5% em peso de TiO<sub>2</sub> micrométrica (PA6/mTiO<sub>2</sub>), 5% em peso de TiO<sub>2</sub> nanopartículas (PA6/nTiO<sub>2</sub>) e 5% em peso de nanotubos de titanato (PA6/NT). Fonte KRALOVA *et al* (2010).

Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm investigado o desenvolvimento de embalagens ativas, que podem oferecer funções tais como a regulação de umidade e/ou atividade antimicrobiana. Isto porque a aplicação direta de substâncias antibacterianas sobre a superfície dos alimentos tem sido limitada devido ao fato de que alguns dos agentes ativos podem se difundir rapidamente para dentro da massa de alimentos. O dióxido de titânio é bastante utilizado em diversas aplicações como material autodesinfetante e autolimpante. O TiO<sub>2</sub> foi aprovado pela U. S. Food and Drug Administration (FDA) para uso em contato com alimentos. Efeitos bactericidas e fungicidas de TiO<sub>2</sub> sobre *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Penicillium expansum* têm sido relatados. Radicais OH são cerca de mil ou talvez dez mil vezes mais eficazes para inativação da *E. coli* do que desinfetantes comuns, tais como o cloro, ozônio e dióxido de cloro. Diversos trabalhos têm sido realizados com recobrimentos ou incorporação de TiO<sub>2</sub> em embalagens de alimentos. (XING *et al*, 2012)

XING *et al* (2012) obtiveram nanocompósitos de polietileno com TiO<sub>2</sub> e observaram que as nanopartículas foram uniformemente dispersas. Eles avaliaram o efeito bactericida e observaram uma melhor efetividade para a *S. aureus* depois de 60min de irradiação UV. Observaram também melhores propriedades mecânicas

para os filmes e modificação nas propriedades de transmissão de vapor de água em comparação aos filmes sem o TiO<sub>2</sub>.

ZAN *et al* (2006) mostrou que a incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em filmes de polietileno promoveu a degradação fotocatalítica na presença de iluminação solar ou UV no meio ambiente com alta eficiência.

Existem pouquíssimos trabalhos publicados acerca das propriedades de fotodegradação de polímeros com nanoestruturas de TNT, sendo que os poucos existentes mediram a propriedade de bulk e não de filmes/peças.

### 3.11. Biodegradação de polímeros

A norma da ASTM D883 – Terminologia Padrão Relacionada aos Plásticos define que:

- Plástico compostável é um plástico que sofre degradação biológica durante a compostagem produzindo dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa, a uma taxa consistente com outros conhecidos materiais compostáveis e não deixa visualmente resíduos distinguíveis ou tóxicos.
- Plástico degradável é um plástico destinado a sofrer uma alteração significativa na sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando em perda de algumas propriedades que podem variar conforme medidas por métodos de ensaios padrões apropriados para o plástico e da aplicação em um período que determina a sua classificação.
- Plástico biodegradável é um plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de ocorrência natural de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas.

Para que ocorra a biodegradação é necessário que sejam considerados os parâmetros físicos, químicos e biológicos do meio onde ocorrerá as reações. Tais como a temperatura, a pressão, a ação mecânica dos ventos, chuva e neve, alagamentos, ação da luz, a composição química da água, do ar e do solo, a ação dos animais, vegetais e dos microrganismos. Desse modo, a biodegradação não é resultado de uma simples ação de microrganismos, isto porque, para que os microrganismos atuem é necessário um meio que os favoreça.

A biodegradação de um polímero deverá ocorrer no meio onde ele terá o seu destino após descarte e não necessariamente degradar durante sua aplicação. Sendo assim, um bom método de avaliação da biodegradação de um polímero deve levar em consideração o ambiente onde ele será descartado (RAGHAVAN, 1995).

A ASTM, através do comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente, tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros. Os métodos mais utilizados são:

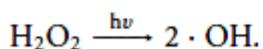
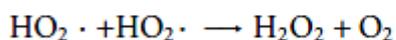
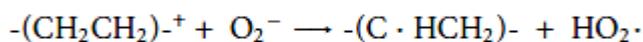
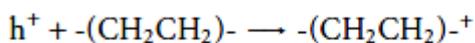
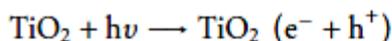
- ASTM D-5209-92: Método Padrão para Determinação da Biodegradação Aeróbica de Materiais Plásticos na Presença de Efluentes de Esgoto.
- ASTM D5210-92: Método Padrão para Determinação da Biodegradação Anaeróbica na Presença de Efluentes de Esgoto.
- ASTM D5511-11: Método Padrão para Determinação da Biodegradação na Presença de Materiais Sólidos Grandes sob Digestão Anaeróbica.
- ASTM D5338-11: Método Padrão para Determinação da Biodegradação Aeróbica sob Condições de Compostagem Controlada.

A norma da ASTM D6400-04 – Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis - tem como objetivo estabelecer padrões para a identificação de produtos e materiais plásticos que tiveram sua compostagem de forma satisfatória em instalações de compostagem aeróbicas comerciais e municipais. Produtos que satisfazem os requisitos desta norma são rotulados como "compostáveis", em conformidade com as orientações emitidas pela Comissão de Comércio Federal. Segundo esta norma, um produto ou material plástico irá desintegrar-se durante a compostagem de tal modo que quaisquer resíduos remanescentes desse plástico não serão facilmente distinguíveis dos outros materiais orgânicos no produto acabado. Além disso, o produto ou material plástico não deve ser encontrado em quantidades significativas durante a triagem antes da distribuição final do composto. Desta forma, ela estabelece que haverá desintegração se após doze semanas em uma compostagem controlada, não mais do que 10% do peso original seco do plástico permaneça após crivagem num crivo de 2,0 mm. Sendo assim, os materiais retirados após a compostagem, que não passarão pelo crivo, não poderiam ser considerados compostáveis.

A norma da ASTM G160-12 – Método padrão que avalia a susceptibilidade microbiana de materiais não metálicos por aterro em solo em laboratório – tem como objetivo avaliar a susceptibilidade microbiana de materiais quando estes estão em contato com o ambiente natural do solo sob condições de utilização. A susceptibilidade microbiológica pode afetar uma grande variedade de propriedades, tais como mudança na coloração do material, perda de peso e redução da resistência à tração ou à flexão. A norma prevê que este ensaio deva ser realizado após algum ensaio simulando uma exposição ao meio ambiente, como por exemplo o ensaio por envelhecimento acelerado.

### 3.12. Envelhecimento Acelerado

A reação do filme de polietileno puro sob radiação ultravioleta (UV) ocorre via absorção direta de fótons pela macromolécula do polietileno para criar estados excitados e, em seguida, passar por cisão de cadeia, ramificação, ligações cruzadas e reações de oxidação. Em compósitos contendo TiO<sub>2</sub> na matriz de polietileno, a fotodegradação do polietileno acontece principalmente na superfície do filme onde os elétrons e buracos combinam com as moléculas de oxigênio adsorvidas ou íons hidroxil para produzirem espécies reativas de oxigênio (O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou ·OH) para a degradação do polietileno. O esquema abaixo ilustra as espécies de oxigênio ativas que iniciam a reação de degradação atacando as cadeias poliméricas vizinhas. O processo se estende pelo interior da matriz do polietileno por meio da difusão das espécies reativas de oxigênio. As reações sucessivas levam a quebra da cadeia principal com incorporação de oxigênio gerando grupos carbonila e carboxila (ZHAO *et al*, 2008).



O processo de fotodegradação leva a formação de grupos C=O de diversos tipos de funções orgânicas (cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos ou ésteres). As vibrações da ligação C=O aparece no espectro de infravermelho na região de 1700 a 1750 $\text{cm}^{-1}$ . Sendo assim, o ensaio de intemperismo pode ser avaliado por espectroscopia por infravermelho (KUPPER *et al*, 2004; PAOLI, 2009).

O comportamento mecânico de polímeros pode ser influenciado pela sua estrutura química, grau de cristalinidade, massa molar, presença de plastificante, teor de umidade e presença de agentes de reforço. O processo de fotodegradação pode atacar todas estas variáveis, com maior ou menor intensidade, dependendo de cada tipo de formulação para a composição do polímero (PAOLI, 2009). Desta forma, a variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de fotodegradação (Al-SALEM, 2009). A norma ASTM D3826 – Método padrão para determinação do ponto final de degradação para o polietileno e para o polipropileno degradáveis utilizando o ensaio tração – tem como objetivo estabelecer padrões de ensaio para a determinação do ponto final de degradação (ponto frágil) para filmes finos de polietileno e ou polipropileno utilizando o ensaio de tração. A avaliação é feita pelo acompanhamento do alongamento à ruptura durante o processo de fotodegradação de acordo a norma ASTM D5208 (Método padrão para exposição de plásticos fotodegradáveis por radiação ultravioleta). O material é considerado degradado ao ponto frágil quando 75% ou mais das amostras de teste têm o alongamento na fratura de 5% ou menos. De acordo com a regulamentação da EPA 40 CFR Part 238, um material de polietileno ou polipropileno não pode ser considerado como fotodegradável quando testado de acordo com ASTM D5208, se uma exposição de mais de 250 horas de luz pelo ciclo A é necessária para produzir ponto final degradação de acordo com prática D3826. O ciclo A refere-se a ciclos de 20 horas de luz à 50°C e 4 horas de condensação na ausência de luz.

TIDJANI (2000) investigou o envelhecimento do polietileno linear de baixa densidade por condições aceleradas e por naturais. Ele observou que em condições aceleradas o alongamento na fratura é mantido até uma absorbância de 0,075 em 1715 $\text{cm}^{-1}$  medido por FTIR. Acima de 0,075 de absorbância, o alongamento na fratura diminuiu consideravelmente para valores muito baixos.

KUPPER *et al* (2004) e GULMINE *et al* (2003) avaliaram as modificações químicas que ocorreram durante o envelhecimento do polietileno por fotodegradação utilizando a espectroscopia por infravermelho. As amostras foram expostas a radiação UV e de arco de xenon em diferentes ciclos de duração e temperatura. Eles observaram que as principais modificações químicas foram a formação de carbonilas e que ao variar o material do cristal na reflexão total atenuada (ATR) foi possível analisar as camadas distintas a partir da superfície.

NADDEO *et al* (2001) avaliaram filmes de polietileno linear de baixa densidade por envelhecimento acelerado expostos a uma câmara de UV a 60°C em função do tempo. Eles observaram que, a 150h de irradiação, obtiveram um índice de carbonila de 0,3 que corresponde ao ponto de degradação com total fragilidade do material.

#### 4. METODOLOGIA

##### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados estão listados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Materiais utilizados.

<b>Materiais</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Especificação</b>
Polietileno de baixa densidade	Quattor	EI-1630
Amido de mandioca	Amidos Naviraí	Native T
Glicerina	Labsynth	Glicerina P.A. – A.C.S
Poli(etileno-grafit-anidrido maléico) (PEgAM)	Sigma-Aldrich	456632
TiO <sub>2</sub>	Evonik Industries	Aeroxide TiO <sub>2</sub> P 25
Hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich	221465
Nanotubos de Haloisita	Naturalnano	HNT-SM1

## 4.2. Técnicas de caracterização

### 4.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro de raios X modelo PW 3710 (Philips) com alvo de cobre ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) e equipado com filtro de Ni. Foram feitas varreduras a partir de  $2\theta=3$  até 80 com uma taxa de  $0,06^\circ\text{min}^{-1}$ .

### 4.2.2. Espectroscopia Raman

O espectrômetro Raman LABRAM-HR 800, Horiba/Jobin Yvon, é equipado com um Laser HeNe (632,8nm), 8 mW de potência incide na amostra por um microscópio Olympus BX-41 (objetiva 100x). A luz espalhada recolhida (pelo mesmo microscópio) após passar por um filtro notch (que rejeita a linha do laser) e por uma rede de difração (600g/mm) é detectada por uma CCD (charge couple device) resfriada a nitrogênio líquido. O tempo de aquisição foi de 10s e para aumentar a razão sinal/ruído o número de aquisições foi de 15 vezes.

### 4.2.3. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As análises de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento da Micromeritics Instrument Corporation modelo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2020. Estas análises permitiram a obtenção das medidas de área superficial pelo método BET e do volume de poros e tamanho médio de poros pelo método BJH para os nanomateriais.

### 4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Inspect S50 para as análises morfológicas das amostras da blenda, dos nanocompósitos e para os nanomateriais. Para isto, amostras da blenda e dos nanocompósitos foram fraturadas em nitrogênio líquido (fratura criogênica), enquanto os nanomateriais foram depositados sobre uma fita de carbono sobre um

*stub*. Em seguida estas amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro através de um metalizador SPI Supplies/D2 Diode Sputtering System e levadas ao microscópio eletrônico de varredura.

#### 4.2.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

Um espectrômetro de energia dispersiva EDAX Genesys acoplado ao microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para uma análise qualitativa da identificação da distribuição das fases de polietileno, amido termoplástico e dos nanocomponentes.

#### 4.2.6. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

As análises de DSC dos materiais foram obtidas utilizando um equipamento EXSTAR DSC/7020 sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Com o objetivo de apagar a história térmica dos materiais e obter as temperaturas de fusão e cristalização e o calor de fusão, foi realizado um primeiro aquecimento no intervalo de 25°C à 150°C, seguido de resfriamento até -50°C e um novo aquecimento até 150°C.

A porcentagem de cristalinidade foi calculada através da equação abaixo.

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1-\phi)\Delta H_m} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

Onde  $\Delta H_c$  é o calor de fusão medido,  $\phi$  é a fração do amido termoplástico e dos nanocomponentes se houver e  $\Delta H_m$  é o calor de fusão de um material 100% cristalino. Neste caso, assumiu-se o calor de fusão de 289Jg<sup>-1</sup> de um polietileno linear de baixa densidade (GUO *et al*, 2009).

#### 4.2.7. Reometria Capilar

As propriedades reológicas das amostras foram avaliadas usando um reômetro capilar CEAST SR20. Para as análises, foi utilizado um capilar razão

L/D=30, com temperatura do barril de 150°C e taxas de cisalhamento no intervalo entre 10s<sup>-1</sup> a 10000s<sup>-1</sup>. Utilizou-se a correção de Rabinowitsch para ajustar o desvio do comportamento Newtoniano. As amostras foram mantidas por 24h a 50°C em uma estufa para a eliminação de água absorvida antes de cada análise. Os dados de viscosidade foram ajustados de acordo o modelo de Lei das Potências (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

#### 4.2.8. Absorção de água

Ensaio de absorção de água em filmes prensados foram realizados seguindo a norma ASTM D570 (Método de teste padrão para absorção de água em plástico). Para isto foram obtidas amostras com 76,2mm de comprimento por 25,4 mm de largura a partir dos filmes prensados. Em seguida, estas amostras foram colocadas em uma estufa a 50°C por 24h, depois foram resfriadas em um dessecador e imediatamente pesadas. Posteriormente, estas amostras foram imersas em água por um período de 2, 4, 6, 8, 10, 24, 48 e 172h para só depois serem pesadas. O cálculo do aumento da massa devido à absorção foi realizado de acordo a equação abaixo:

$$\text{aumento da massa, \%} = \frac{\text{massa molhada} - \text{massa condicionada}}{\text{massa condicionada}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

#### 4.2.9. Análise Dinâmico Mecânica – DMA

As análises foram realizadas em um equipamento DMS6100 Exstar. Amostras dos materiais foram prensadas de acordo a norma ASTM D4703 e cortadas nas dimensões de 50 x 10mm e espessura de aproximadamente 0,70mm. Em seguida elas foram submetidas a uma deformação senoidal no modo flexão, no intervalo de – 90 a 90°C, com força dinâmica de 2,0 N, amplitude de deformação de 10µm, em frequência de oscilação de 10Hz e com uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

#### 4.2.10. Propriedades Mecânicas no modo tração

As propriedades mecânicas das amostras avaliadas quanto ao módulo de elasticidade (E), à resistência à tração ( $\sigma$  F. Máxima) e ao alongamento na ruptura ( $\xi$ ) foram obtidas através de uma máquina de ensaio universal no modo tração (EMIC-DL3000) seguindo a norma da ASTM D638 ou ASTM D882. Os corpos de provas para os ensaios foram obtidos por injeção ou por termoprensagem e reportados com o valor médio e desvio padrão para 5 ensaios para cada amostra.

#### 4.2.11. Espectroscopia de I.V com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram coletados em um espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Nicolet6700 através da técnica ATR (Reflexão Total Atenuada). Cada espectro das amostras foram obtidos com 64 varreduras e uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ .

## 5. NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOTUBOS DE HALOISITA

### 5.1. Parte experimental

#### 5.1.1 Preparação das amostras

Neste trabalho foram preparadas blendas de TPS/PEBD (50/50% em peso) sendo o TPS composto por 70% de amido de mandioca e 30% de glicerina em peso. Também foi utilizado o compatibilizante PEGAM na proporção de 1% em peso em relação ao TPS/PEBD. A partir desta formulação para a obtenção da blenda, três séries de nanocompósitos de TPS/PEBD contendo nanotubos de silicato do mineral haloisita com concentrações de 2%, 5% e 8% em peso foram produzidos. Para comparação uma amostra de PEBD também foi preparada.

Os materiais foram processados através de processamento no estado fundido, utilizando uma mini extrusora dupla rosca corrotante razão L/D=40 com perfil de temperatura da zona de alimentação até a matriz de 110/120/120/120/130/130/130/140°C e com uma rotação de 100rpm. Em seguida, as amostras foram peletizadas e moldadas por injeção em uma injetora JETMASTER –

JN 35E. A temperatura do canhão foi mantida a 140°C e o molde sem aquecimento. Os corpos de prova foram obtidos do tipo I seguindo a norma ASTM D638.

## 5.2. Resultados e discussão

### 5.2.1. Nanotubos de Haloisita

A haloisita pode ser classificada de acordo com o grau de hidratação e morfologia das partículas. A Figura 5.1 mostra o difratograma de raios X da haloisita. Pode-se dizer que a distância basal para o pico basal 003 determinada pela lei de Bragg para a haloisita é 7,38Å (haloisita-7Å) determinando que a haloisita utilizada neste trabalho encontra-se desidratada antes de qualquer processamento.

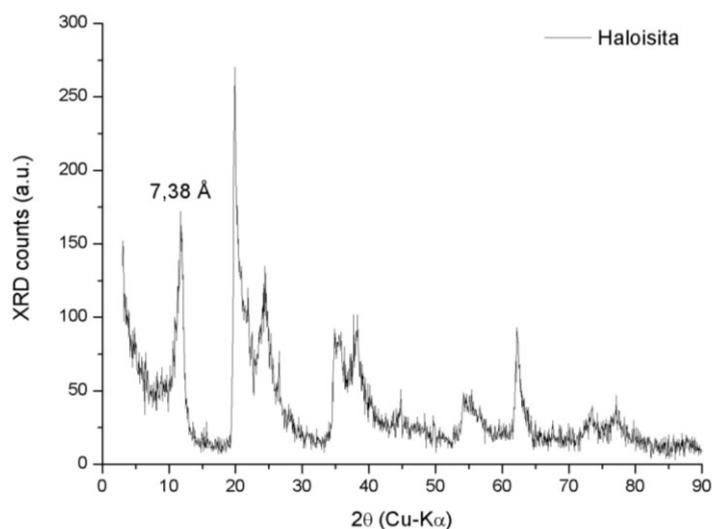


Figura 5.1 - Difratograma de raios X para a haloisita.

As estruturas porosas dos HNTs foram avaliadas pelas isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 5.2. De acordo com a IUPAC as curvas obtidas assemelham-se a isotermas do tipo IV que é uma característica de sólidos mesoporosos e possui histerese do tipo H1, característico de poros cilíndricos com extremidades abertas.

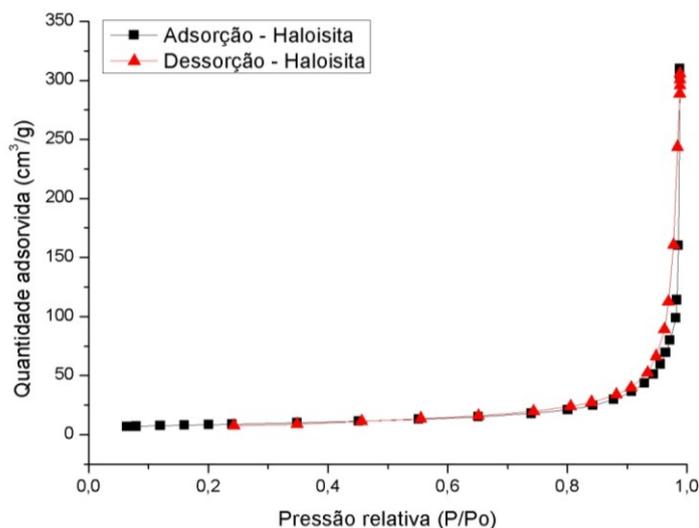


Figura 5.2 - Isotermas de adsorção e dessorção para os HNTs.

A curva de distribuição de mesoporos usando o método de BJH a partir das isotermas de  $N_2$  em dessorção é mostrada na Figura 5.3. Uma distribuição de poros pode ser observada na faixa entre 8,5 a 1500Å. O volume de poros nesta faixa e o tamanho médio de poros são apresentados na Tabela V.1. O pico na região abaixo de 8,5Å é supostamente devido ao espaço entre as camadas dos nanotubos enquanto o pico acima de 1500Å provavelmente se deve ao espaço interpartícula gerado pela agregação dos nanotubos.

Tabela V.1 – Área BET, volume de poros e tamanho médio de poros determinados por adsorção/dessorção de  $N_2$ .

Amostra	Área BET ( $m^2.g^{-1}$ )	Volume de poros ( $cm^3.g^{-1}$ )	Tamanho médio de poros (Å)
HNT	29,0	0,479	500

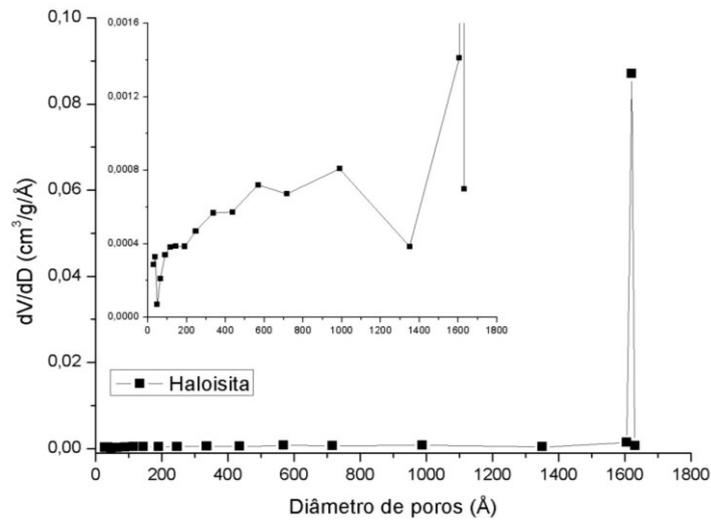


Figura 5.3 – Distribuição de volume de poros BJH em dessorção para os HNTs.

Du *et al* (2008) determinaram a área superficial de nanotubos de haloisita por BET e obtiveram um valor de  $50,45\text{m}^2/\text{g}$  e uma distribuição de poros próxima de 2nm e 25nm atribuídos a mesoporos devido a defeitos de superfície e do diâmetro interno dos tubos respectivamente.

### 5.2.2. Morfologia e determinação dos componentes

A Figura 5.4 mostra as imagens obtidas por MEV da haloisita em seu estado natural e do nanocompósito contendo 8% de haloisita na matriz de polietileno/amido termoplástico. Através da Figura 5.4(a) observa-se o formato tubular da haloisita com diferentes diâmetros e comprimentos. A Figura 5.4(b) demonstra a disposição das fases do amido termoplástico (setas verdes) entre as fases do polietileno (setas vermelhas). Tal identificação é mais bem visualizada com o contraste obtido das fases pela imagem de elétrons retroespalhados (Figura 5.4(c)). Como se observa, a característica granular do amido não é mais observada devido à destruturação ocasionada pela plastificação durante o processamento termomecânico. A Figura 5.4(d) mostra somente a região rica em amido termoplástico onde se observa a distribuição da haloisita nesta fase após fratura criogênica. A haloisita apresenta uma dispersão preferencial na região do amido termoplástico como também pode estar presente na interface entre esta fase e a fase rica em polietileno.

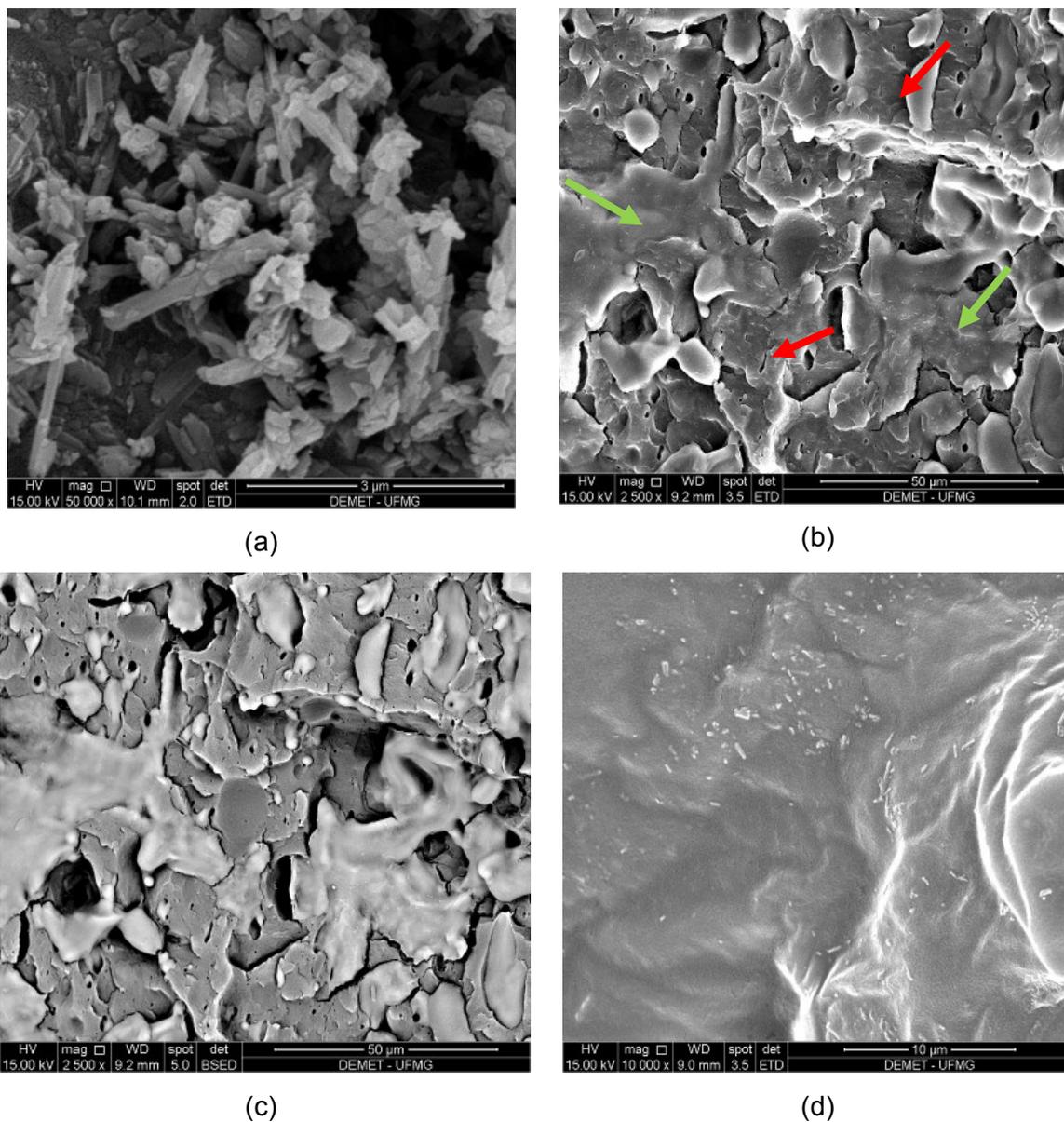
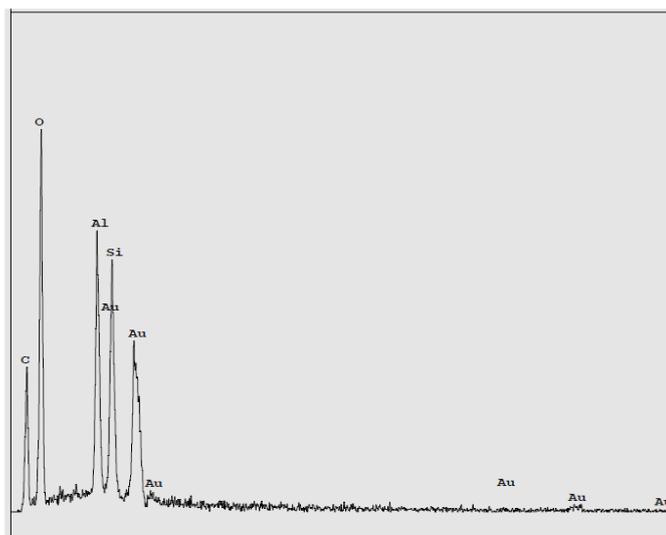
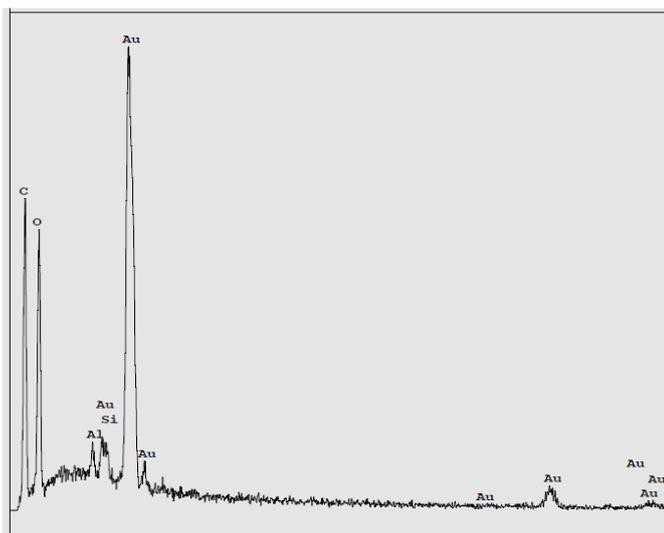


Figura 5.4 – Micrografias obtidas por MEV das amostras de haloisita (a), blenda/8Hal (b), blenda/8Hal por elétrons retroespalhados (c) e da haloisita dispersa na fase do amido termoplástico (d). Setas verdes indicam a fase do amido termoplástico e setas vermelhas a fase do polietileno.

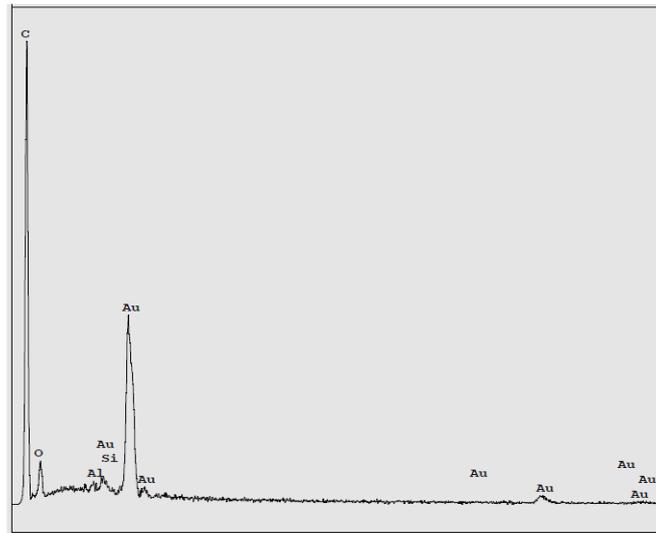
Os espectros de EDS obtidos da amostra de haloisita (Figura 5.5(a)) e da fratura criogênica do nanocompósito contendo 8% de haloisita na fase do amido termoplástico (Figura 5.5(b)) e na fase do polietileno (Figura 5.5(c)) demonstram a presença principal da haloisita na fase do amido termoplástico identificadas pelas intensidades das reflexões dos elementos químicos O, Al e Si.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5 – Espectroscopia de Energia Dispersiva da haloisita (a), do nanocompósito na fase do amido termoplástico (b) e do nanocompósito na fase do polietileno (c).

### 5.2.3. Propriedades Mecânicas no modo tração

A Figura 5.6 e Tabela V.2 mostram as curvas e os resultados das propriedades mecânicas obtidas durante os ensaios de tração para o polietileno de baixa densidade, para a blenda de polietileno/amido termoplástico e para os nanocompósitos contendo 2, 5 e 8% de haloisita. Como se observa, a inserção de 2 e 5% de haloisita na blenda não influenciou nos módulos de elasticidade e na resistência à tração, porém fez com que o alongamento na fratura diminuísse. Este efeito de diminuição no alongamento na fratura também é observado para a concentração de 8%, porém este teve um aumento de 57% no módulo de elasticidade e de 7,5% na resistência à tração em comparação à blenda. Desta forma, observa-se que o alongamento na fratura diminui à medida que a concentração de haloisita aumenta. Como a diminuição das propriedades mecânicas na blenda é causada pela inserção do amido termoplástico, visto em comparação com o polietileno puro, e dada a identificação da haloisita na fase do amido termoplástico, a interação da haloisita com o amido termoplástico e/ou na interface com o polietileno é o fator principal para a melhoria nas propriedades mecânicas da blenda. Comparando-se as propriedades mecânicas do nanocompósito contendo

8% de haloisita com o polietileno, observou-se um aumento de ~29% no módulo de elasticidade e de ~9% na deformação na fratura.

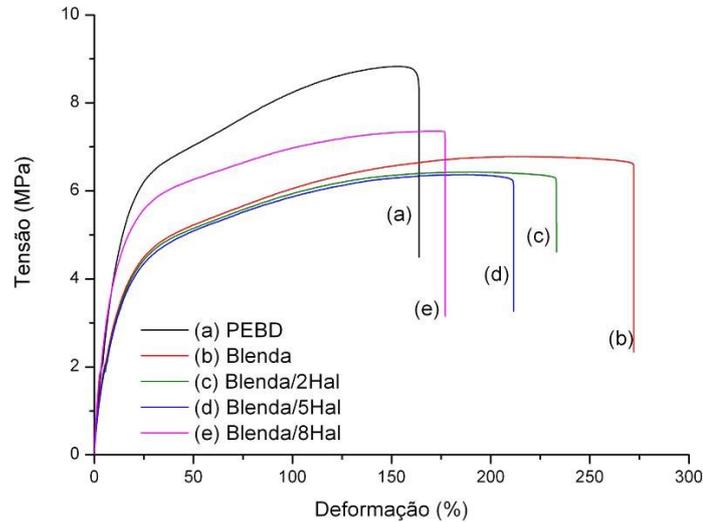


Figura 5.6 – Curvas Tensão versus Deformação para as amostras de polietileno, blenda e nanocompósitos contendo haloisita.

Tabela V.2 – Dados do ensaio de tração para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos.

Amostra	$\sigma$ F. Máxima (MPa)	$\xi$ (%)	E (MPa)
PEBD	$8,8 \pm 0,1$	$163,0 \pm 3,0$	$62,0 \pm 2,0$
Blenda	$6,8 \pm 0,1$	$272,0 \pm 4,0$	$51,0 \pm 1,0$
Blenda2%Hal.	$6,5 \pm 0,2$	$232,0 \pm 5,0$	$48,0 \pm 3,0$
Blenda5%Hal.	$6,5 \pm 0,2$	$210,0 \pm 3,0$	$50,0 \pm 2,0$
Blenda8%Hal.	$7,3 \pm 0,2$	$177,0 \pm 4,0$	$80,0 \pm 5,0$

#### 5.2.4. Reometria Capilar

A Figura 5.7 mostra a influência da adição do amido termoplástico como também a influência da adição dos HNTs nas viscosidades das amostras a 150°C. A adição do amido termoplástico faz com que a viscosidade aumente em relação ao PEBD puro, criando uma barreira ao deslocamento das cadeias poliméricas do PEBD. Esta variação na viscosidade pode causar uma necessidade de modificação nos parâmetros de processamento para obtenção de produtos já definidos para o processamento do polietileno. O que também pode justificar uma variação nas propriedades mecânicas.

As amostras demonstraram uma dependência com a Lei das Potências sobre a taxa de cisalhamento. Os valores dos índices da Lei das Potências (Tabela V.3) são menores que 1, o que implica que as amostras possuem características pseudoplásticas. Como é observado, a adição do amido termoplástico aumenta a característica de pseudoplasticidade do polietileno. Já adição dos HNTs diminui a pseudoplasticidade da blenda. O índice de consistência indica o grau de resistência do fluido diante o escoamento, ou seja, quanto maior o valor de K mais viscoso será o fluido. Da mesma maneira, observa-se na Tabela V.3 que a adição do amido termoplástico ao PEBD implica no aumento do índice de consistência. Com a adição dos HNTs à blenda, o índice de consistência é menor para a menor proporção de HNT adicionada à composição.

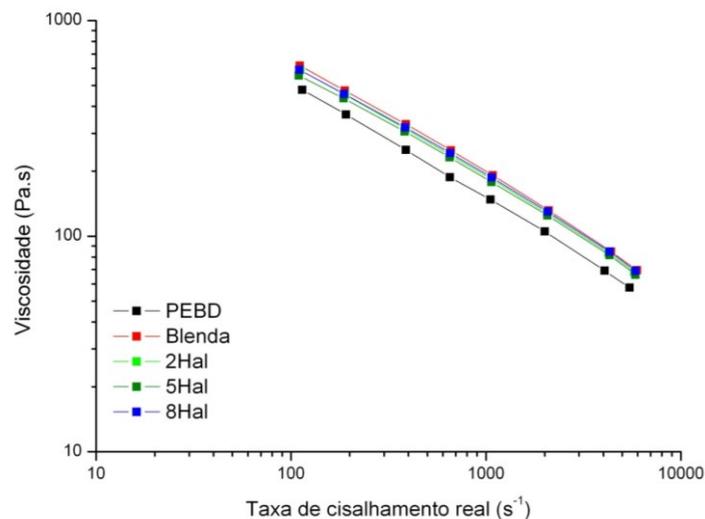


Figura 5.7 – Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento real.

Tabela V.3 – Constantes da Lei das Potências obtidas por reometria capilar.

Amostra	Coefficiente de consistência (K) (Pa.s <sup>n</sup> )	Índice da Lei das Potências (n)	Viscosidade para taxa de cisalhamento verdadeira $\eta = \gamma^{n-1}$ (Pa.s)
PEBD	5904	0,445	$5904 \gamma^{-0,555}$ (R <sup>2</sup> =0,995)
Blenda	8527	0,426	$8527 \gamma^{-0,574}$ (R <sup>2</sup> =0,997)
2Hal	7250	0,435	$7250 \gamma^{-0,559}$ (R <sup>2</sup> =0,997)

5Hal	7769	0,436	$7769 \gamma^{-0,565}$ ( $R^2=0,999$ )
8Hal	7811	0,441	$7811 \gamma^{-0,564}$ ( $R^2=0,999$ )

### 5.2.5. Absorção de água

O ensaio de absorção em água foi utilizado para simular a capacidade de absorção dos filmes, como também avaliar a estabilidade destes em meio hidrofílico. O gráfico da Figura 5.8 representa os valores de absorção de água em função do tempo de imersão para as amostras. Para todas as amostras, houve uma absorção em torno de 14% nas primeiras 10 horas de ensaio, demonstrando que mesmo com a adição dos HNTs a absorção é comandada pela presença do amido termoplástico em maior proporção. Após as 10 horas iniciais, acontece uma diminuição do valor medido para a absorção, mas que na verdade o que acontece é a lixiviação do amido termoplástico para a água, comprovada visivelmente pelas partículas dispersas no meio aquoso. Logo após 48 horas de ensaio há uma estabilização tanto da absorção quanto da lixiviação. A adição de HNT implicou em uma diminuição na lixiviação do amido termoplástico para o meio aquoso.

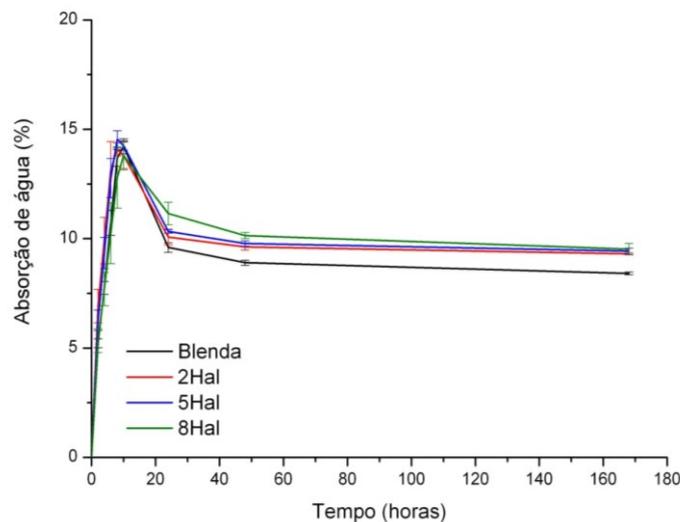


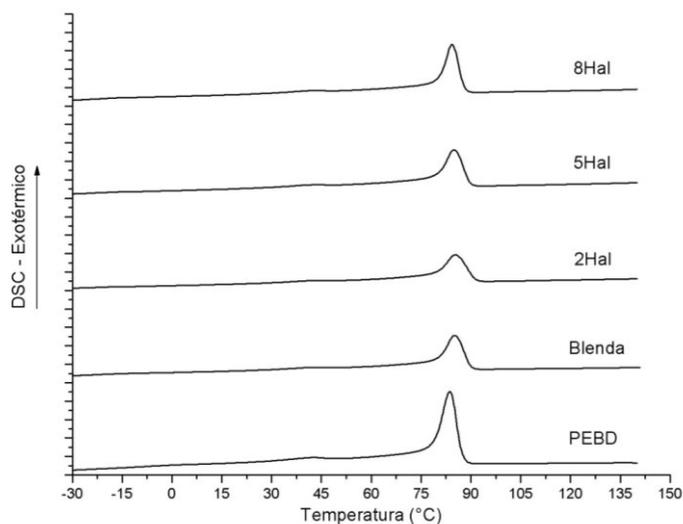
Figura 5.8 – Gráfico de absorção de água em função do tempo de imersão.

### 5.2.6. Análise térmica por DSC

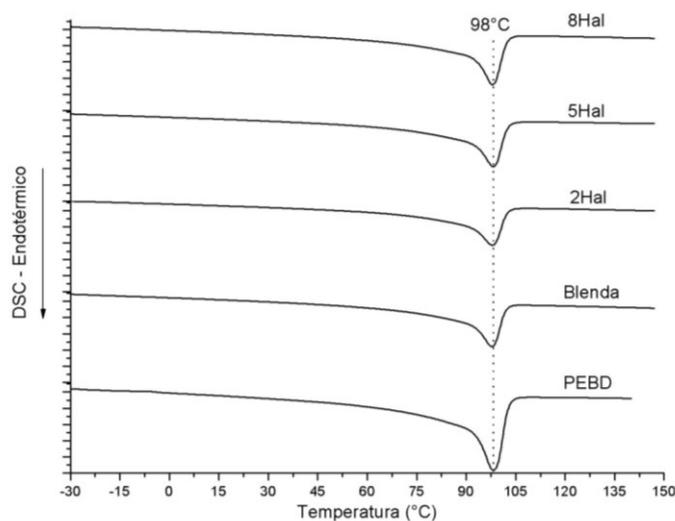
As análises de DSC foram realizadas para avaliar a influência do amido termoplástico e dos HNTs no comportamento térmico das amostras. A Figura 5.9(a e b) mostram as curvas de DSC obtidas durante o resfriamento e durante o aquecimento respectivamente. As temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ), os calores de fusão ( $\Delta H_m$ ) e os valores calculados de cristalinidade para todas as amostras são mostrados na Tabela V.4. A variação de  $1^\circ\text{C}$  da  $T_c$  das amostras de polietileno em relação a  $T_c$  das blendas está dentro da margem de resolução do equipamento que é  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Avaliando-se a cristalinidade, observou-se que o calor de fusão diminuiu com a adição do amido termoplástico em relação ao polietileno puro, conseqüentemente a cristalinidade também diminuiu em torno de 4%. Com a incorporação dos HNTs observa-se um aumento na cristalinidade à medida que o teor de HNTs também aumenta. Este aumento pode ser justificado devido a presença dos HNTs induzirem a formação de núcleos cristalinos.

Tabela V.4 – Dados comparativos de DSC para as amostras de polietileno e as blendas durante o resfriamento e o segundo aquecimento.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_c</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_m</math> (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
PEBD	84	98	62	~21
Blenda	85	98	24	~17
2Hal	85	98	28	~20
5Hal	85	98	30	~23
8Hal	84	98	31	~25



(a)



(b)

Figura 5.9 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento (a) e o segundo aquecimento (b) para as amostras de polietileno, blenda e nanocompósitos contendo 2, 5 e 8% de haloisita.

### 5.2.7. Análise dinâmica mecânica (DMA)

A análise dinâmica mecânica (DMA) pode ser descrita como uma análise da resposta de uma força oscilatória aplicada à uma amostra. Este tipo de análise vem sendo bastante utilizada para o estudo de relaxação em polímeros, de forma a obter a temperatura de transição vítrea e os módulos durante o aquecimento.

A Figura 5.10 e 5.11 mostram as curvas do módulo de armazenamento e do módulo de amortecimento ( $\tan\delta$ ) para o PEBD, para a Blenda e para o nanocompósito 8Hal. Observa-se que o módulo de armazenamento varia em função do aumento da temperatura. A adição dos HNTs causou um aumento no módulo de armazenamento devido à restrição dos segmentos de cadeias poliméricas provocados pela incorporação dos nanocomponentes e devido ao aumento na cristalinidade como demonstrado por DSC. A blenda e o nanocompósito 8Hal apresentaram uma primeira transição na temperatura de  $-55^{\circ}\text{C}$  atribuída ao glicerol. A segunda transição é referente à  $T_g$  do amido, a qual é dependente do teor de plastificante. Corradini *et al.* mostraram que  $T_g$  do amido diminui de  $32^{\circ}\text{C}$  à  $-4^{\circ}\text{C}$  quando o teor de glicerol aumentou de 22 para 40%. Com a incorporação dos HNTs a  $T_g$  do amido termoplástico foi deslocado para temperaturas mais altas juntamente com a transição  $\alpha$  do PEBD. O módulo de amortecimento para o PEBD demonstra as transições na temperatura próxima de  $0^{\circ}\text{C}$  e a transição próxima à temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ . A transição  $\alpha$  está relacionada a movimentos ocorridos na região cristalina do polímero, enquanto a transição  $\beta$  está relacionada ao movimento das ramificações. Ambas as transições são influenciadas pela cristalinidade das amostras.

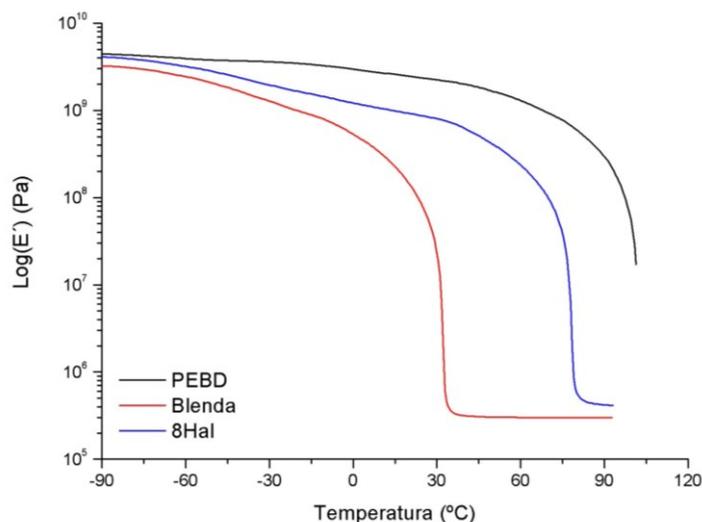


Figura 5.10 – DMA para as amostras de PEBD, Blenda e 8Hal no modo de armazenamento.

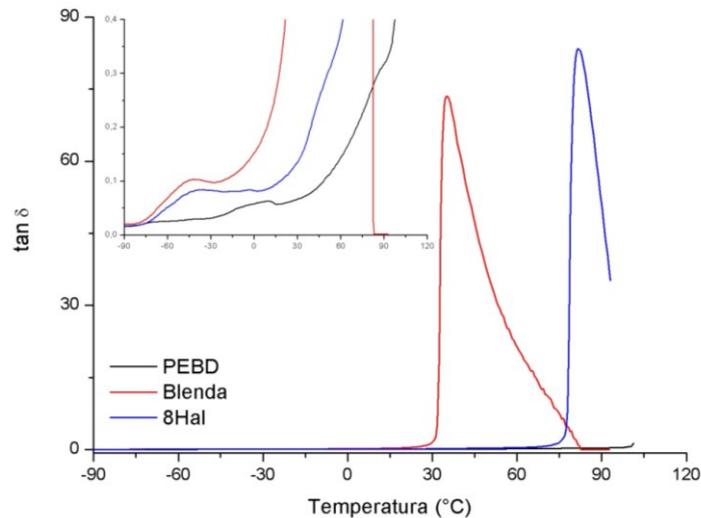


Figura 5.11 – DMA para as amostras de PEBD, Blenda e 8Hal no modo de amortecimento.

### 5.3. Conclusões

A haloisita utilizada nesta parte do trabalho se encontrou no estado de desidratação, com características de materiais mesoporosos, com área de  $29\text{m}^2/\text{g}$  e formato tubular com diferentes diâmetros e comprimentos.

Nanocompósitos foram obtidos com a incorporação de nanotubos de haloisita na matriz da blenda de amido termoplástico/polietileno por extrusão. Depois de obtidos, estes materiais demonstraram também uma capacidade de serem termoformados por processamento por injeção. Estes dois tipos de processamento habilitam a estes materiais a serem processados industrialmente.

O nanocompósito contendo 8% em peso de haloisita apresentou ter melhores propriedades mecânicas sendo superior ao PEBD puro em 29% no módulo de elasticidade e 9% na deformação na fratura.

A presença preferencial da haloisita na fase do amido termoplástico foi visualizada por MEV e comprovada por EDS.

A adição do amido termoplástico na matriz do polietileno elevou a viscosidade do material final e não apresentou modificação considerável com a incorporação dos nanotubos de haloisita.

Os materiais apresentaram absorção de água em torno de 14% nas 10 horas iniciais e uma estabilidade maior para períodos mais longos para a amostra com 8%

de haloisita. Esta capacidade de absorção pode tornar possível a incorporação de fármacos, pesticidas e nutrientes para que sejam liberados posteriormente.

Estes resultados demonstram o potencial dos nanotubos de haloisita para a melhoria das propriedades na blenda de amido termoplástico/polietileno. Esta melhoria implica diretamente na capacidade desse novo material poder ser utilizado em algumas aplicações em substituição ao polietileno de baixa densidade. Tais aplicações podem ser em embalagens descartáveis e filmes utilizados na agricultura como, por exemplo, em ensacamento de frutos e sacos para plantio.

## **6. NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOESTRUTURAS BASEADAS EM TiO<sub>2</sub>**

### **6.1. Parte experimental**

#### **6.1.1 Síntese dos nanotubos de titanato de hidrogênio**

Os nanotubos de titanato de hidrogênio foram sintetizados através do método hidrotérmico. Para isto, 2g de TiO<sub>2</sub> P25 foram suspensos em 200ml de NaOH 10M e transferido para um recipiente de teflon. Este recipiente foi posto sobre uma chapa aquecedora e submetida a um processo de refluxo a 110°C durante 72 horas. Após o tempo decorrido, o produto resultante do refluxo foi lavado em uma solução de HCl 0,1M até pH próximo de 2 por centrifugação. Ao atingir este pH o material foi novamente lavado com água destilada até pH 7 e levado à estufa durante 24 horas à 50°C para secagem dos materiais. Este procedimento foi repetido várias vezes para que se pudesse obter materiais suficientes para a produção das nanoestruturas de titânia e dos nanocompósitos.

#### **6.1.2 Obtenção das nanoestruturas de titânia**

Nanoestruturas tipo nanobastões e nanotubos de titânia foram obtidas através da calcinação dos nanotubos de titanato de hidrogênio. Para isto os TNTs-H foram calcinados à 500°C em atmosfera ambiente durante 1 hora com uma taxa de aquecimento de 15°C/min. Estes materiais foram designados como TNTH500.

### 6.1.3 Preparação dos nanocompósitos

Blendas de TPS/PEBD (50/50% em peso) sendo o TPS composto por 70% de amido de mandioca e 30% de glicerina em peso compatibilizada com PEgAM na proporção de 1% em peso em relação ao TPS/PEBD foram produzidas. Nanocompósitos contendo 0,2 e 2% em peso dos nanomateriais TiO<sub>2</sub> P25, TNT-H e TNT-H500 foram incorporados a formulação da blenda. Uma amostra de PEBD também foi preparada para comparação das propriedades em relação aos nanocompósitos.

Os materiais foram processados utilizando uma mini extrusora dupla rosca corrotante razão L/D=40 com perfil de temperatura da zona de alimentação até a matriz de 110/120/120/120/130/130/130/140°C e com uma rotação de 100rpm. Em seguida, as amostras foram peletizadas e prensadas utilizando uma prensa termohidráulica seguindo a norma ASTM D4703 (Método padrão para moldagem por compressão de materiais termoplásticos para obtenção de corpos de prova, placas e filmes). Cada amostra foi prensada com uma pressão de 200psi por um tempo de 10 minutos à 140°C de aquecimento.

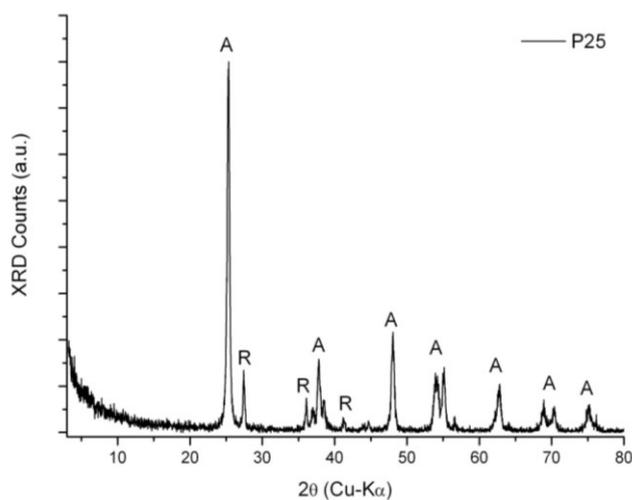
## 6.2. Resultados e discussão

### 6.2.1 Difração de raios X

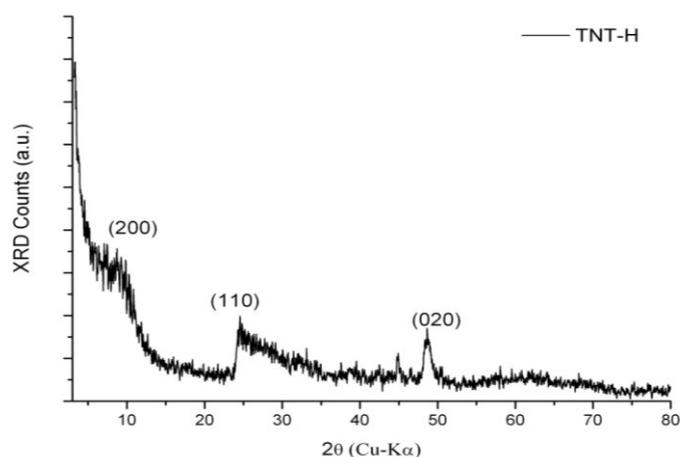
A Figura 6.1 mostra as estruturas cristalinas avaliadas por difração de raios X (DRX) das amostras do P25, TNT-H e TNT-H 500. O difratograma do P25 (Figura 6.1(a)) demonstra a presença de duas fases presentes, a anatase e o rutilo. Após a síntese pelo processo hidrotérmico, nenhuma destas estruturas cristalinas do P25 é observada (Figura 6.2(b)), sugerindo que todo este material foi convertido no TNT-H. Alguns trabalhos observaram que o padrão de difração dos TNTs-H podem ser atribuídos à estrutura monoclinica do H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> após troca iônica pelo processo de lavagem do titanato de sódio em solução de HCl. As reflexões no plano (200) em valores de 2θ próximos de 10° são provenientes do espaçamento interlamelar dos TNTs. Sendo assim, os TNTs-H obtidos apresentaram um espaçamento interlamelar na ordem de 0,90nm. Nanotubos de titanato de sódio apresentam reflexões nos

planos (200) e (211) com maior intensidade em relação aos nanotubos de titanato de hidrogênio. A troca iônica entre os íons sódio e hidrogênio leva a modificações das intensidades nas reflexões destes planos, servindo como indicação do processo de troca iônica. Os TNTs-H sintetizados apresentaram uma baixa intensidade no plano (200) sugerindo um baixo teor de sódio. Este resultado está de acordo com resultados publicados na literatura.

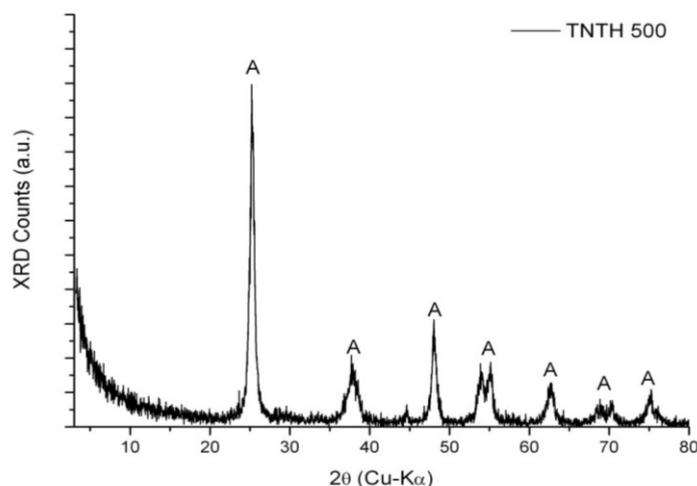
A estrutura cristalina das amostras de TNT-H calcinadas à 500°C demonstrou uma transformação térmica para a fase anatásio, como mostra a Figura 6.3(c). Esta transformação é dependente da temperatura de aquecimento, da taxa de aquecimento, do tipo de atmosfera e do tipo de nanotubo de titanato.



(a)



(b)

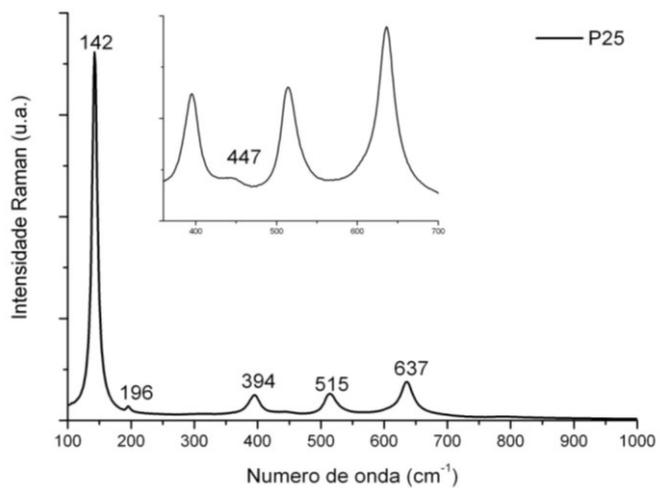


(c)

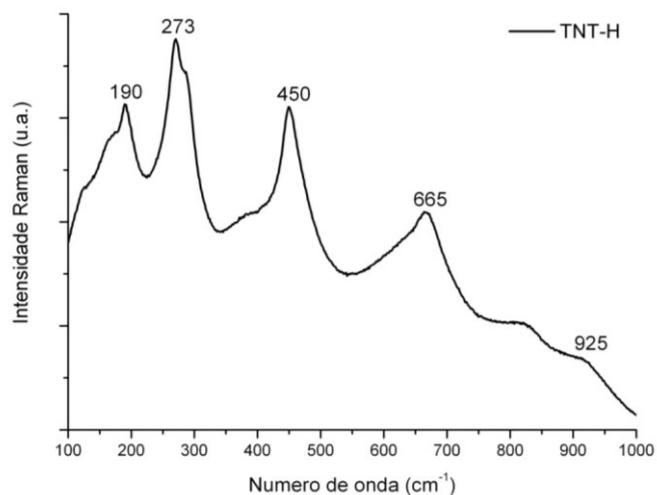
Figura 6.1 - Difratoograma de raios X de (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H 500.

### 6.2.2. Espectroscopia Raman

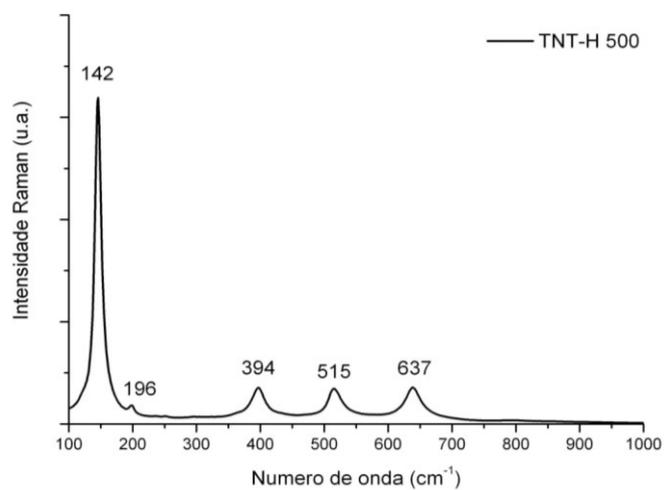
Os espectros Raman do P25, dos TNTs-H e dos TNTs-H 500 podem ser visualizados na Figura 6.2. As bandas Raman observadas para o P25 (Figura 6.2(a)) são consistentes com as fases anatásio com posições em 142, 196, 394, 515 e 639 $\text{cm}^{-1}$  e para o rutilo em 447 $\text{cm}^{-1}$ . De acordo a literatura (Bavykin et. al, 2006), os TNTs-H possuem bandas Raman em 190 e 280 $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas aos modos relacionados às vibrações de octaedros  $\text{TiO}_6$  que interagem fortemente com os contra-íons  $\text{H}^+$  (ligação H-O-Ti), bandas em 450 e 655 $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos relacionados as vibrações de octaedros  $\text{TiO}_6$  que interagem com outros octaedros presentes na estrutura (ligações Ti-O-Ti) e a banda em 925 $\text{cm}^{-1}$ , referente a vibração do octaedro  $\text{TiO}_6$  não compartilhado no qual a ligação Ti-O estaria dirigida ao espaçamento interlamelar ou para a superfície exterior dos nanotubos. A diferença entre os espectros Raman para as amostras P25 e para os TNTs-H comprova novamente a eficiência da síntese dos TNTs-H. De maneira análoga, o espectro Raman da amostra TNT-H 500 demonstra a conversão das estruturas dos TNTs-H para a fase anatásio.



(a)



(b)

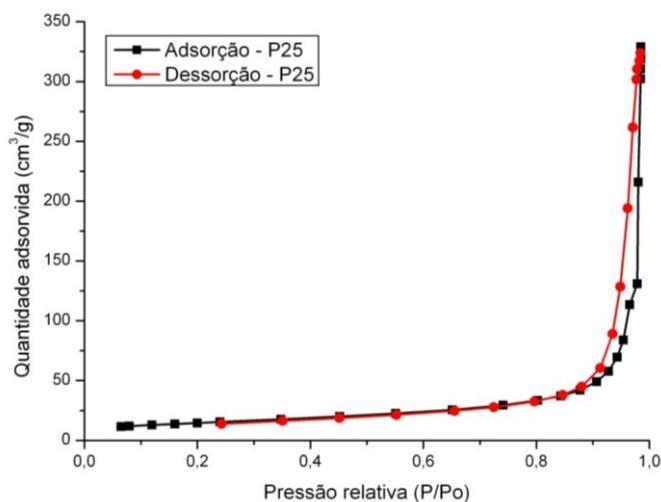


(c)

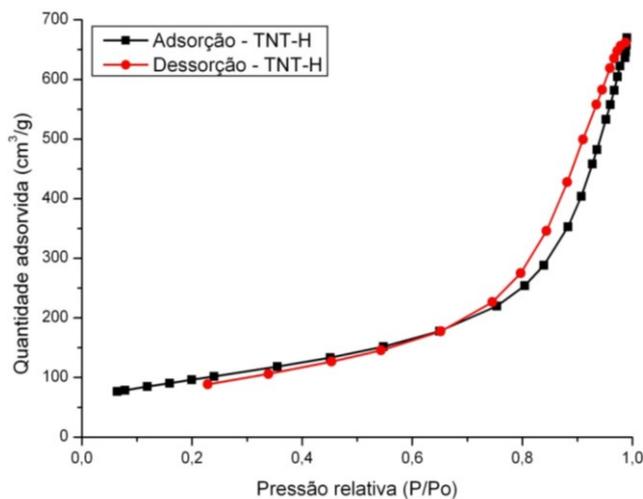
Figura 6.2 – Espectro Raman de (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H 500.

### 6.2.3. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

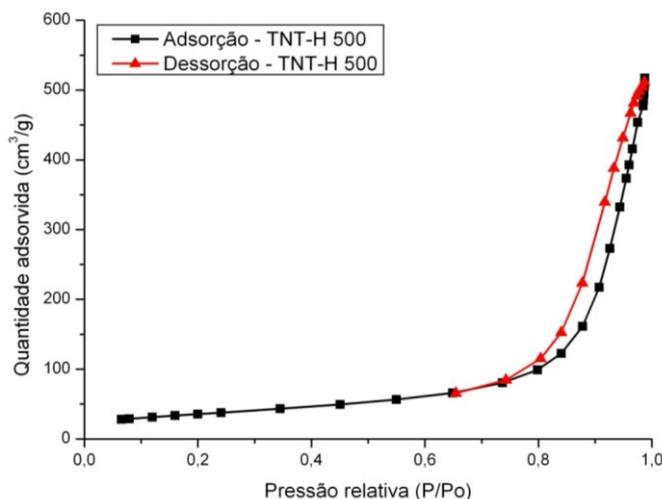
As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para as amostras P25, TNT-H e TNT-H 500 foram avaliadas como mostra a Figura 6.3. As análises demonstram que ambas as amostras exibem histerese típica de sólidos mesoporosos do tipo IV. A pequena fração de nitrogênio adsorvido na região de baixa pressão relativa  $P/P_0$  indica a ausência de microporos ( $\phi < 20\text{\AA}$ ). A isoterma do P25 (Figura 6.3(a)) apresentou perfil de histerese do tipo H1 de acordo com a classificação IUPAC. Este tipo de histerese é caracterizado por ter uma curva de adsorção e uma de dessorção praticamente verticais e paralelas, sendo observada em materiais mesoporosos com uma distribuição de poros muito estreita e aglomerados de partículas esféricas de tamanho uniforme. Já as isotermas do TNT-H e do TNT-H 500 (Figura 6.3(b) e (c), respectivamente), apresentam uma mistura de histerese do tipo H1 e H3. A histerese do tipo H3 é típica de materiais lamelares com poros flexíveis do tipo fenda.



(a)



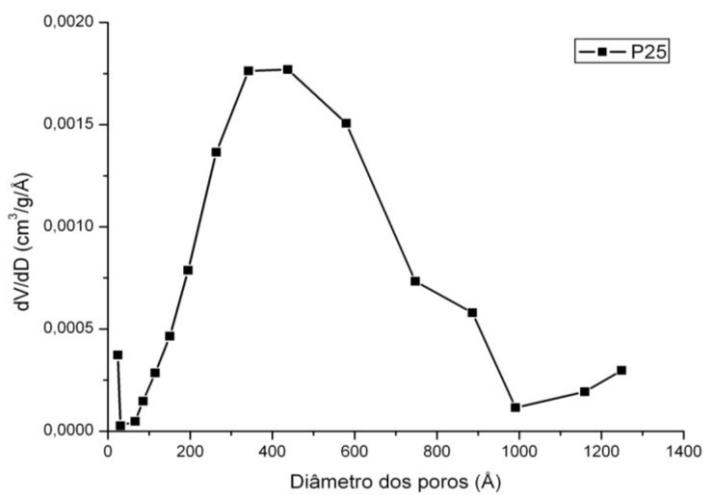
(b)



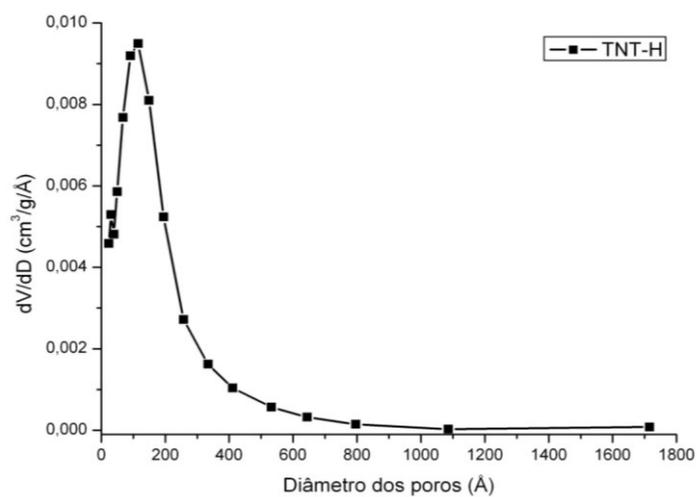
(c)

Figura 6.3 – Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para as amostras (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H 500.

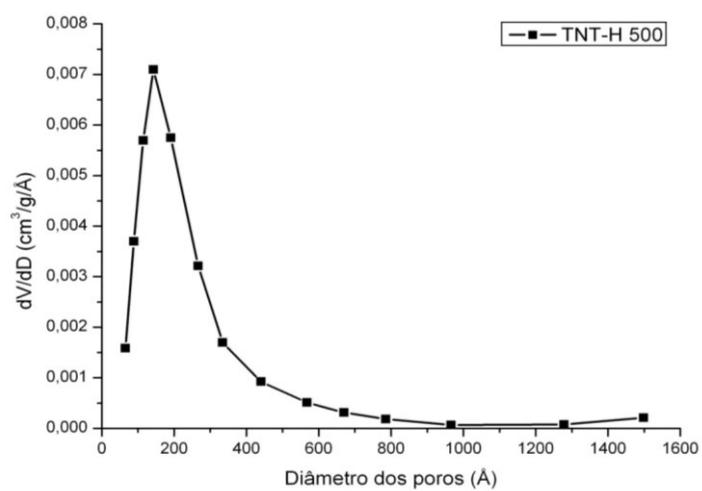
A distribuição de mesoporos obtida pelo método BJH a partir das isothermas de  $N_2$  no ramo de dessorção é mostrado na Figura 6.4. A distribuição dos mesoporos para ambas as amostras pode ser atribuída ao espaço entre as partículas devido à agregação, já que as partículas do P25 podem ser consideradas esferas maciças, os TNTs-H possuírem diâmetros interno abaixo de 5nm e os TNTs-H500 terem estruturas tubulares.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.4 – Distribuição de volume de poros BJH em dessorção para o P25 (a), para o TNT-H (b) e para o TNT-H500.

A Tabela VI.1 mostra os valores das áreas específicas para cada material determinadas por BET, volume de poros e tamanho médio de poros. Como pode ser observado, o TNT-H possui uma área ( $m^2/g$ ) em torno de 562% maior do que o P25. Já o TNT-H500 possui uma área de 144% maior do que o P25 e 170% menor do que o TNT-H.

Tabela VI.1 – Área BET, volume de poros específico e tamanho médio de poros determinados por adsorção de  $N_2$ .

Amostra	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume de poros ( $cm^3/g$ ) 8,5 - 1500Å	Tamanho médio de poros (Å)
P25	52	0,50	386
TNT-H	344	1,046	116
TNT-H 500	127	0,804	186

#### 6.2.4. Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

Medidas de espectroscopia de refletância difusa na região de UV-vis (DRS) foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu UV-2600 em temperatura ambiente e utilizando o sulfato de bário como padrão de refletância. O coeficiente de absorção foi expresso pela função  $F(R)$  de Kubelka-Munk (DEBEILA *et al*, 2005) assumindo gap de energia indireto.

A Figura 6.5 demonstra que o P25 absorve energia a partir de 3,58eV devido à absorção de fótons com energia maior ou igual a energia do gap do dióxido de titânio. Já os TNTs-H absorvem a partir de 3,56eV, enquanto os TNTs-H500 absorveram a partir de 3,40eV. Esse deslocamento red-shift observado no TNT-H500 é esperado uma vez que ao aumentar a temperatura no tratamento térmico em atmosfera oxidativa, a absorção ocorrerá para valores mais baixos do gap de energia (BAVYKIN *et al*, 2006; Morgado, 2007). A Figura 6.6 mostra as bandas de absorção com maior intensidade indicadas pelas setas. Vale ressaltar que para a amostra TNT-H500, ela absorve com maior intensidade em 300 e 227nm.

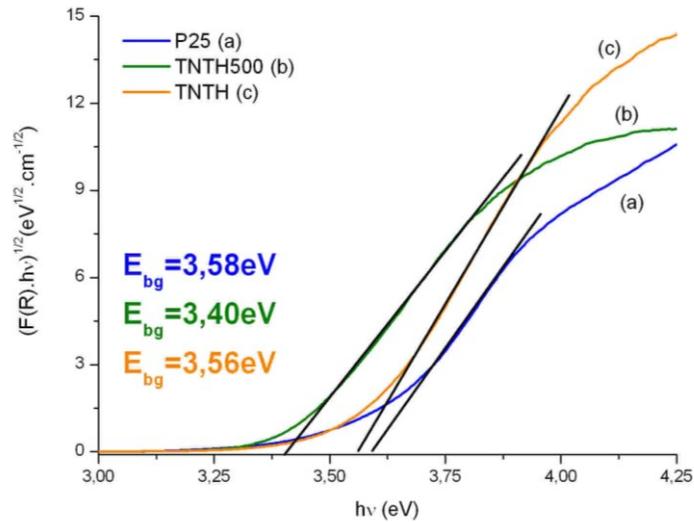


Figura 6.5 – Gráfico de  $(F(R).hv)^{1/2}$  versus  $hv$  para (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H500. A estimativa da energia do bandgap pelas retas traçadas na parte linear da curva interceptando o eixo-x ( $(F(R).hv)^{1/2}=0$ )

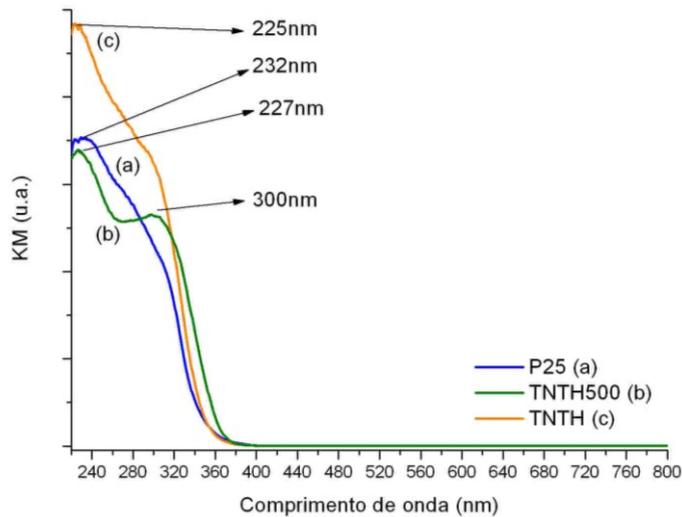
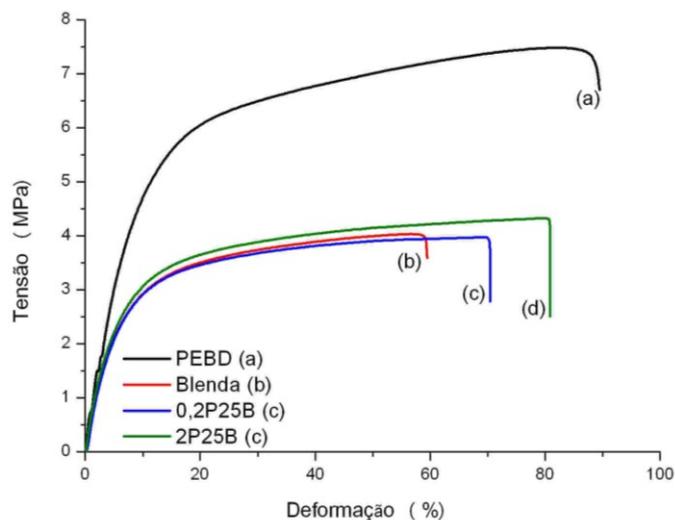


Figura 6.6 – Espectros de Refletância Difusa para (a) P25, (b) TNT-H e (c) TNT-H500.

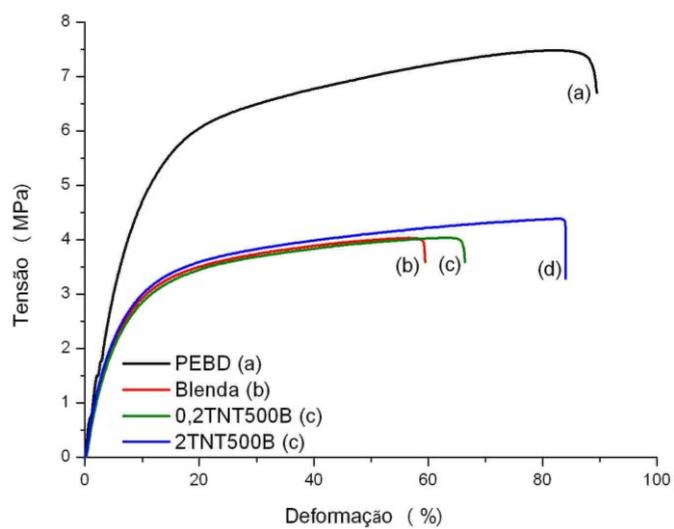
### 6.2.5 Propriedades mecânicas no modo tração

Os resultados das propriedades mecânicas obtidos durante os ensaios de tração são mostrados na Figura 6.7(a)-(e) e Tabela VI.2. Como se pode observar, a incorporação dos nanomateriais fez com que o alongamento na fratura fosse maior do que na blenda pura, porém em ambos os casos esse aumento não foi superior ao PEBD puro. O material que apresentou o maior aumento em relação à blenda foi o TNT500B (~44%). Em relação à resistência à tração, observa-se que para todas as

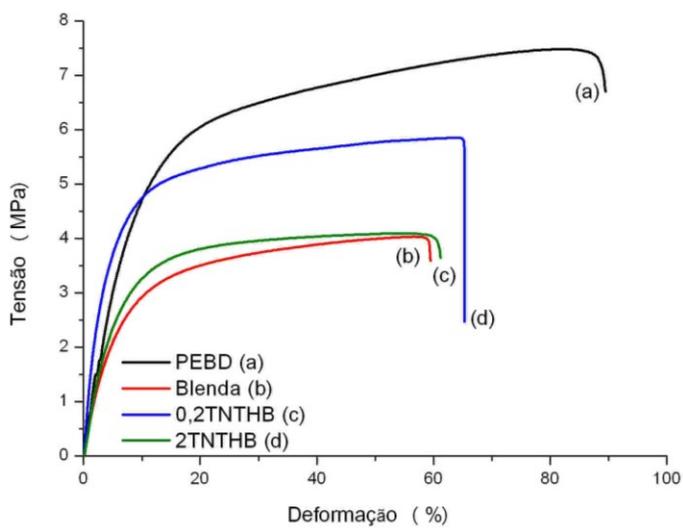
amostras também não houve um aumento em relação ao PEBD puro, enquanto em relação à blenda, os valores se mantiveram praticamente os mesmos, exceto para o TNTHB, que apresentou um aumento de ~41%. Já para o módulo de elasticidade dos materiais, a blenda apresentou valor próximo ao PEBD puro, que representa uma característica ótima para o uso deste material em aplicações em substituição ao PEBD. Com a incorporação de 0,2% em peso de P25 ou TNT500 acontece uma diminuição do módulo de elasticidade. Incorporando 2% em peso o módulo de elasticidade aumenta. Desta forma, espera-se que com o aumento ainda maior da incorporação destes nanomateriais haja um aumento no módulo de elasticidade também, visto que estes materiais possuem menor área superficial por grama de amostra. Este efeito pode não ser observado para o TNTH, já que ele possui uma alta área superficial por grama de amostra, o que pode implicar em um limite de dispersão na matriz, observado nos valores dos módulos de elasticidade para as concentrações de 0,2 (135MPa) e 2% (73MPa). Sendo assim, materiais com altas áreas superficiais por grama de amostra fornecem propriedades de reforço em matrizes poliméricas em baixas concentrações desde que sejam bem dispersas. Caso não haja dispersões ideais destes nanomateriais, os aglomerados podem implicar em defeitos na estrutura da matriz impossibilitando melhoria nas propriedades mecânicas. Em comparação ao PEBD puro, o TNTH em concentração de 0,2% representou um aumento de ~107% no módulo de elasticidade, tornando-o apto para aplicações em embalagens e filmes em geral.



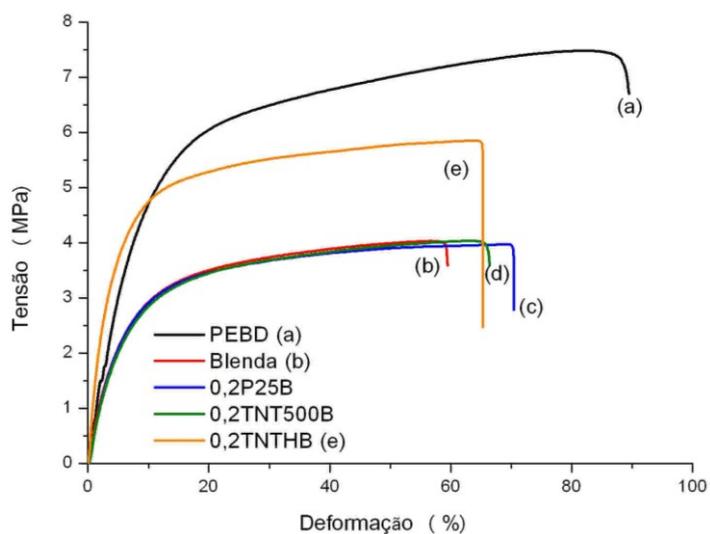
(a)



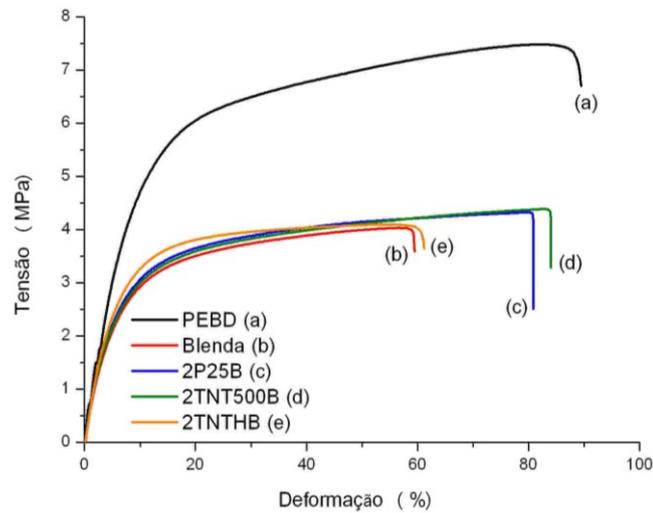
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.7 – Curvas Tensão versus Deformação para as amostras de polietileno, blenda e nanocompósitos contendo (a) P25, (b) TNT500, (c) TNTH e curvas comparativas entre as concentrações de (d) 0,2 e (e) 2% entre estes materiais.

Tabela VI.2 – Dados do ensaio de tração para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos contendo P25, TNT500 e TNTH.

Amostra	$\sigma$ F. Máxima (MPa)	$\xi$ (%)	E (MPa)
PEBD	7,5 ± 0,2	93,0 ± 8,0	65,0 ± 5,0
Blenda	4,1 ± 0,1	59,0 ± 5,0	64,0 ± 3,0
2P25B	4,2 ± 0,2	81,0 ± 7,0	63,0 ± 4,0
0,2P25B	3,9 ± 0,2	71,0 ± 5,0	55,0 ± 3,0
2TNT500B	4,2 ± 0,2	85,0 ± 7,0	68,0 ± 6,0
0,2TNT500B	4,0 ± 0,2	66,0 ± 4,0	60,0 ± 0,2
2TNTHB	4,0 ± 0,2	62,0 ± 10,0	73,0 ± 0,2
0,2TNTHB	5,8 ± 0,5	66,0 ± 2,0	135,0 ± 10

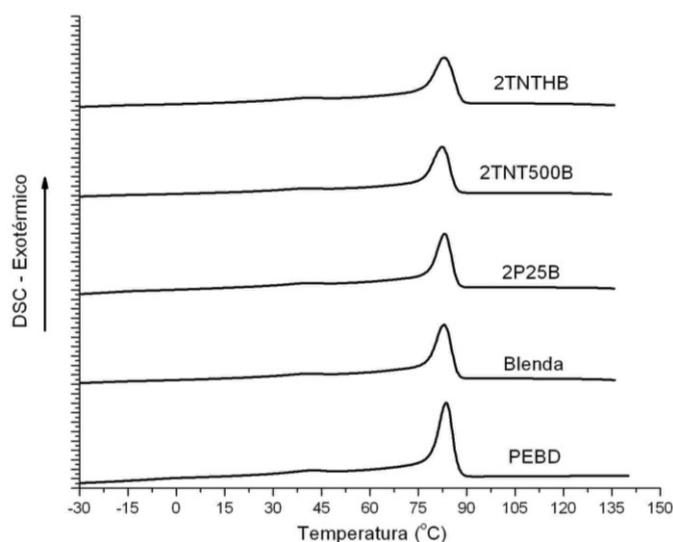
#### 6.2.6. Análise térmica por DSC

As curvas de DSC obtidas durante o resfriamento e durante o aquecimento são mostradas na Figura 6.8(a) e a Figura 6.8(b). A Tabela VI.3 mostra as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ), os calores de fusão ( $\Delta H_m$ ) e os valores calculados de cristalinidade para todas as amostras. A adição do amido termoplástico e dos nanomateriais, não acarretou nenhum deslocamento das

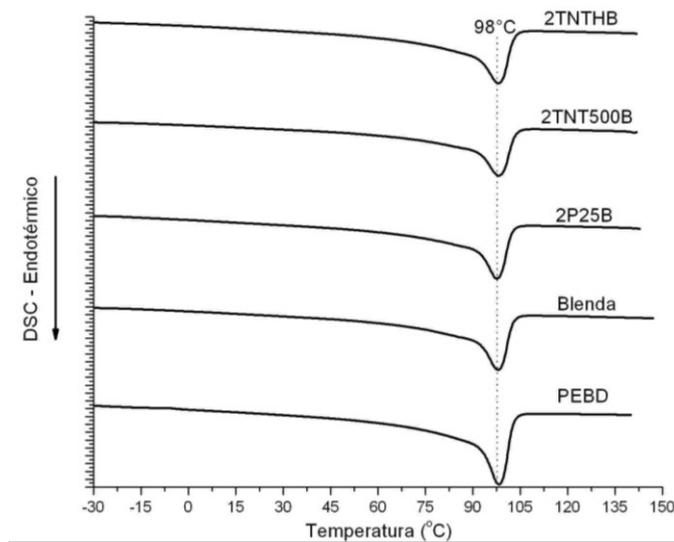
temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ) nas amostras, como pode ser observado e determinado pela resolução do equipamento ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Já para a cristalinidade, observa-se que o calor de fusão diminuiu com a adição do amido termoplástico em relação ao polietileno puro, implicando em uma diminuição da cristalinidade em torno de 1%. Como pode ser observada também, a incorporação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  causaram uma diminuição na cristalinidade em  $\sim 2\%$  em relação à blenda, enquanto os nanotubos de titanato de hidrogênio e de titânia aumentaram em 1% a cristalinidade em relação ao PEBD puro. Esse aumento da cristalinidade para o caso dos nanotubos de titanato de hidrogênio e dos nanotubos de titânia pode ter sido causado devido a estes nanomateriais possuírem uma maior área superficial, favorecendo assim a formação de núcleos cristalinos.

Tabela VI.3 – Dados comparativos de DSC para as amostras de PEBD, blenda, 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB durante o resfriamento e o segundo aquecimento.

Amostra	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	Cristalinidade (%)
PEBD	84	98	62	$\sim 21$
Blenda	83	98	28	$\sim 20$
2P25B	83	98	25	$\sim 18$
2TNT500B	83	98	30	$\sim 22$
2TNTHB	83	98	30	$\sim 22$



(a)



(b)

Figura 6.8 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento (a) e o segundo aquecimento (b) para as amostras de PEBD, blenda, 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB.

### 6.2.7 Análise dinâmico mecânica

Análise mecânica dinâmica (DMA) é utilizada para obter informações sobre o movimento molecular e estrutura com foco na interação interfacial entre os nanocomponentes presentes em nanocompósitos.

A curva do módulo de armazenamento é mostrada na Figura 6.9 para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB. Observa-se que à temperatura ambiente as curvas dos módulos de armazenamento para as amostras 2TNT500B e 2TNTHB se assemelham ao PEBD. Em relação à blenda a incorporação dos nanomateriais elevaram consideravelmente os valores dos módulos de armazenamento para valores superiores ao material puro. Isto é causado pela restrição do movimento das cadeias poliméricas e da presença dos nanomateriais com alta razão de aspecto.

A Figura 6.10 mostra a curva do módulo de amortecimento para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB. O PEBD possui transições típicas chamadas de  $\beta$  relacionada ao movimento das ramificações e  $\alpha$  relacionada a movimentos ocorridos na região cristalina do polímero. Estas transições são visualizadas nas temperaturas próximas de 0 e 90°C

respectivamente. A presença do amido termoplástico no polietileno formando a blenda faz com que duas novas transições apareçam. A primeira transição, observada na temperatura de  $-55^{\circ}\text{C}$  é atribuída a transição vítrea ( $T_{\beta}$ ) do glicerol. A segunda é referente à temperatura de transição vítrea ( $T_{\alpha}$ ) da fase rica em amido, a qual é dependente do teor de plastificante. Esta transição não foi observada para a blenda produzida. Já com a incorporação dos nanomateriais a primeira transição foi deslocada para temperaturas superiores, enquanto a segunda transição não pôde ser distinguida devido a presença da transição  $\beta$  do PEBD.

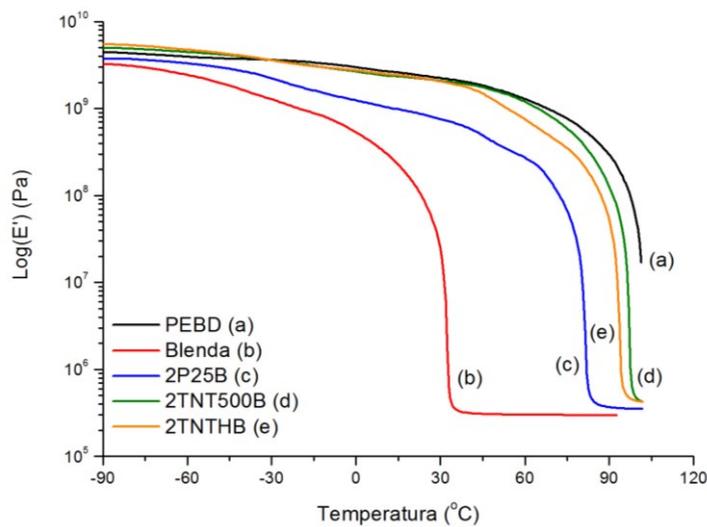


Figura 6.9 – DMA para as amostras de PEBD, blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB no modo de armazenamento.

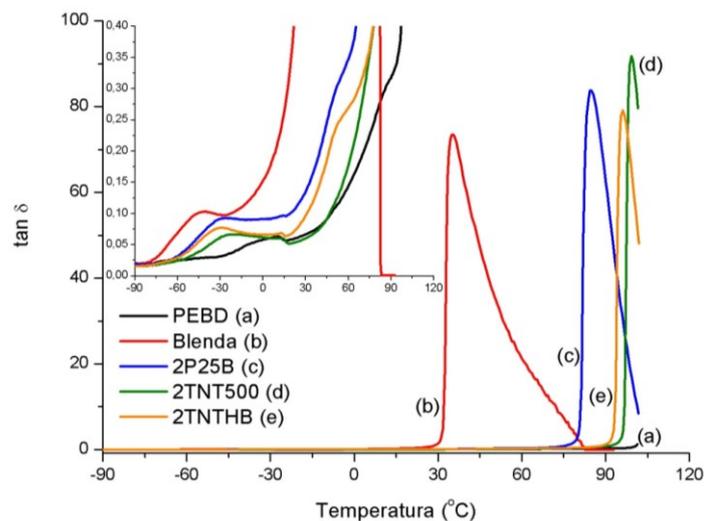
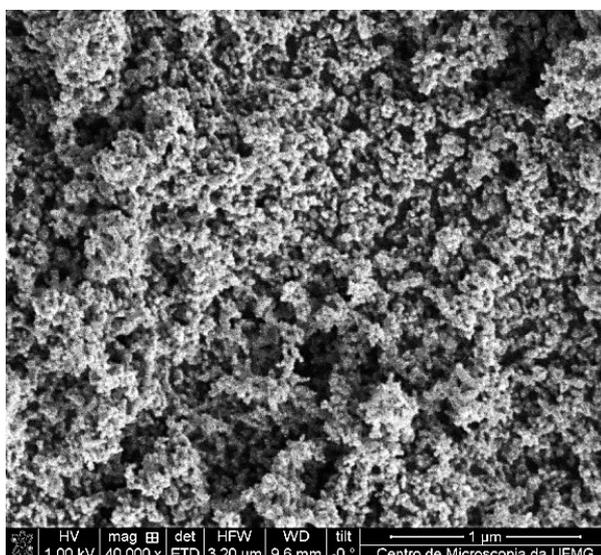


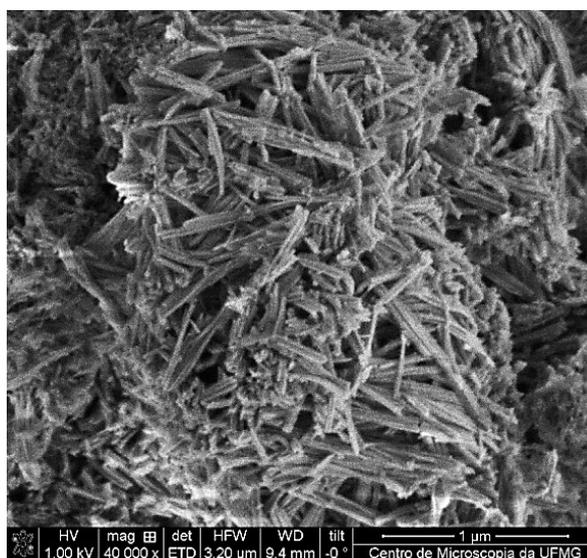
Figura 6.10 – DMA para as amostras de PEBD, blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB no modo de amortecimento.

### 6.2.8 Morfologia e determinação dos componentes

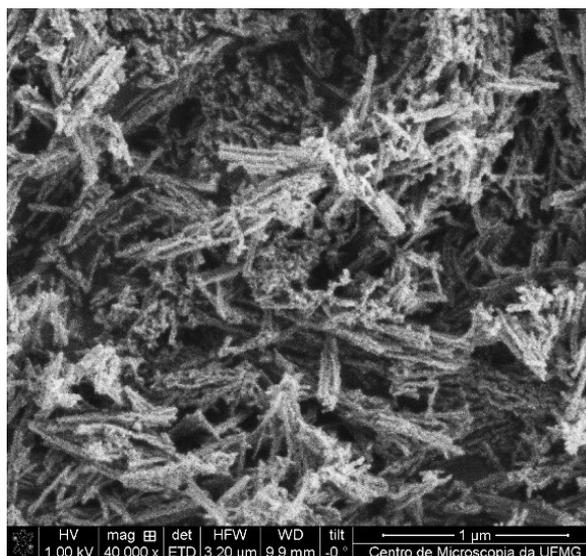
A Figura 6.11 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do dióxido de titânio comercial P25 (Figura 6.11(a)), dos nanotubos de titanato de hidrogênio sintetizados (TNTs-H) (Figura 6.11(b)) e destes últimos calcinados (TNTs-H500) (Figura 6.11(c)). A partir destas imagens, pode-se observar que a síntese dos TNTs-H a partir do P25 gerou materiais com morfologia tubulares indicando alta eficiência nas sínteses. Já a calcinação gerou materiais com morfologias tubulares com comprimentos variados.



(a)



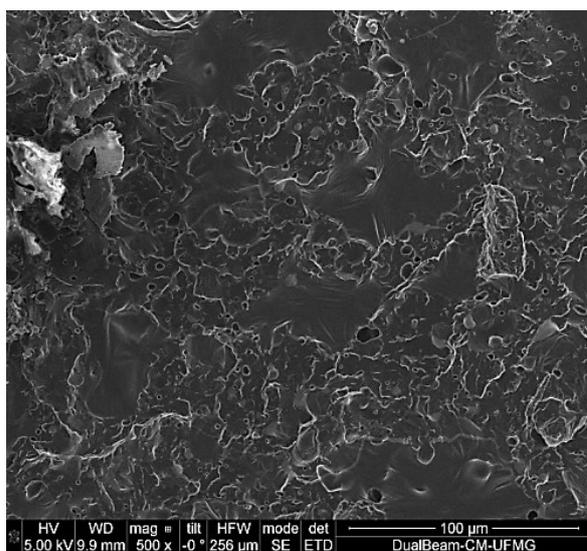
(b)



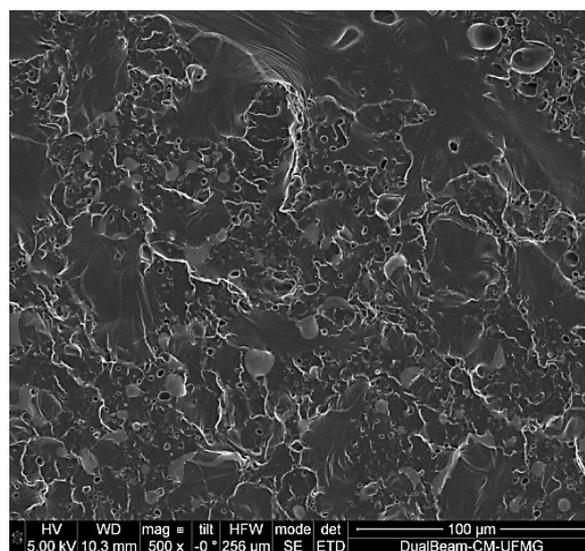
(c)

Figura 6.11 – Imagens de MEV do P25, dos TNTs-H e do TNT-H500 com tratamento térmico.

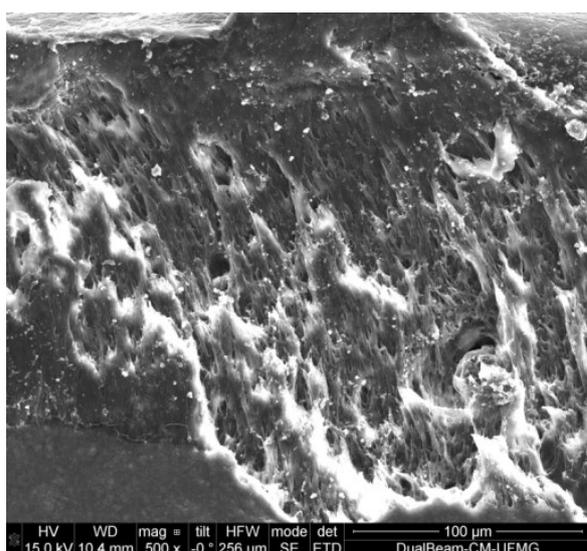
A Figura 6.12 mostra as imagens de MEV da blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNTHB e 2TNT500B produzidos. Observa-se a presença de duas fases com morfologias diferentes separadas por uma interface características da mistura do polietileno com o amido termoplástico. As duas fases são melhor destacadas no mapeamento por EDS dos elementos químicos oxigênio e titânio mostrados na Figura 6.13. O oxigênio está presente tanto no amido termoplástico como nos nanocomponentes. Já o titânio é característico exclusivamente dos nanocomponentes utilizados. A presença de cada elemento químico é observada pelas intensidades relacionadas pela escala de cor que varia do preto (0%) ao vermelho intenso (100%).



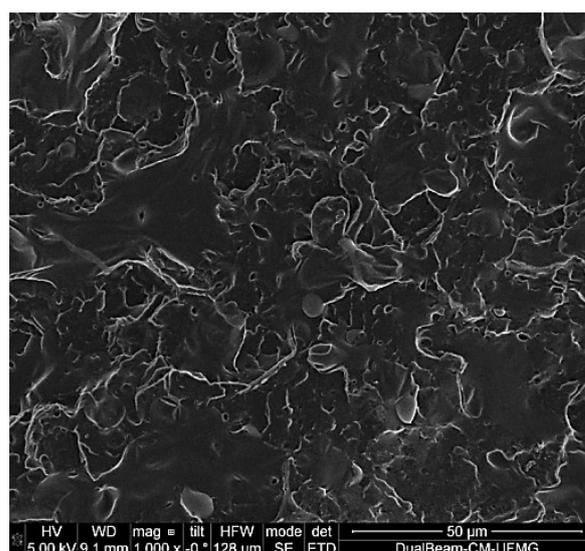
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.12 – Imagens de MEV da blenda (a) e dos nanocompósitos 2P25B (b), 2TNTHB (c) e 2TNTH500 (d).

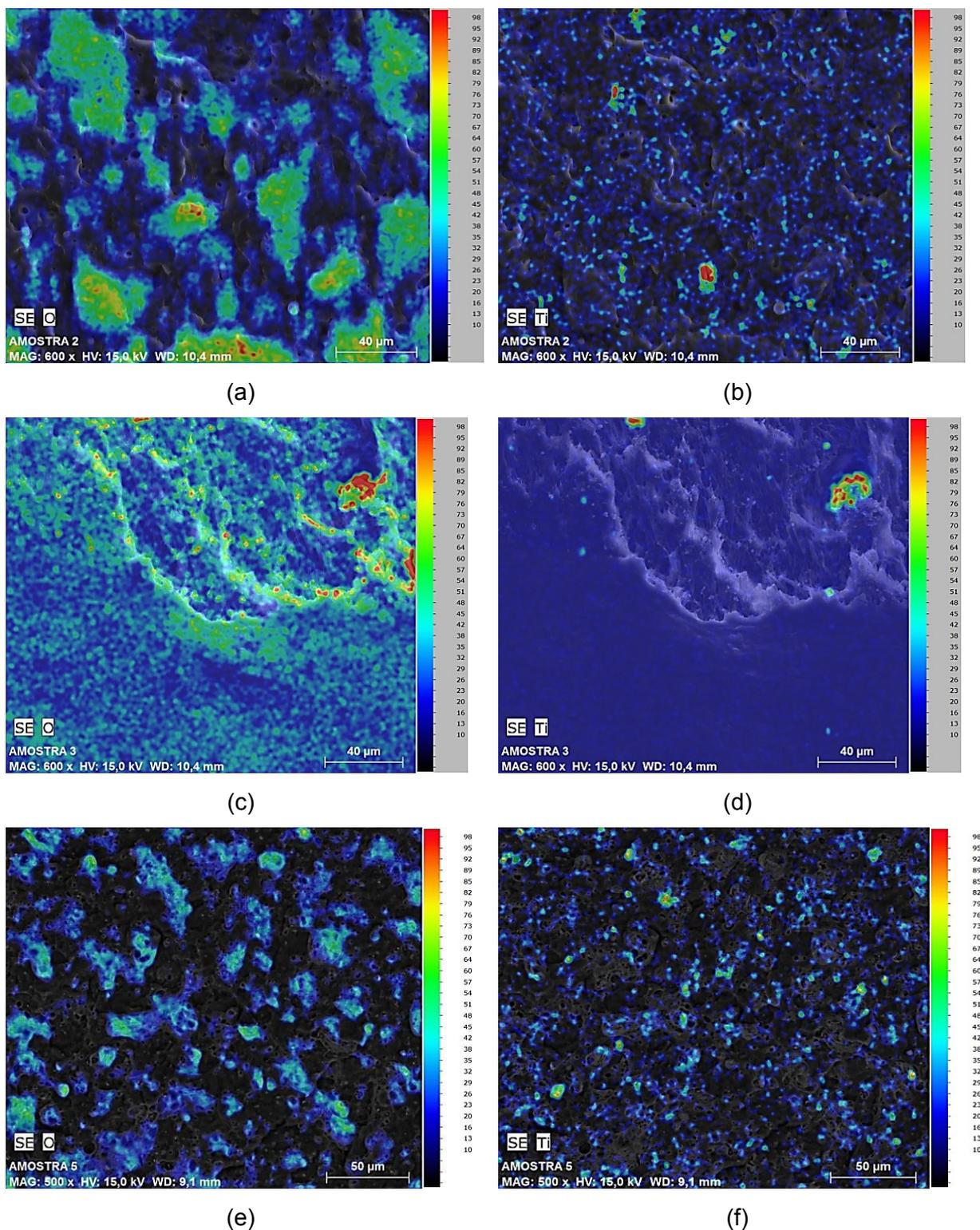


Figura 6.13 – Mapeamento por EDS da presença do elemento químico oxigênio (a), (c) e (e) e para o titânio (b), (d) e (f) para as amostras 2P25, 2TNTHB e 2TNT500B respectivamente.

Como se pode observar pelo mapeamento por EDS, as amostras apresentam dispersões diferentes do amido termoplástico e dos nanocomponentes. A amostra

2P25 apresenta regiões com maiores concentrações de amido termoplástico formando grandes aglomerados, enquanto o dióxido de titânio é distribuído por toda amostra. A amostra 2TNTHB apresenta uma melhor distribuição do amido termoplástico por toda a amostra, não sendo possível visualizar regiões com grandes aglomerados. Este mesmo efeito pode ser observado com a distribuição do TNT-H pela amostra, na qual não podem ser identificadas concentrações destes na fase do amido ou do polietileno preferencialmente, exceto uma região com intensidade vermelha propicia a uma aglomeração dos TNTs-H. Já a amostra 2TNT500B apresentou uma melhor distribuição do amido termoplástico com aglomerados menores em relação à amostra 2P25B, porém com menor dispersão e distribuição dos TNTs-H500 pela amostra. Desta forma, observa-se que para cada nanocomponente uma distribuição diferente do amido termoplástico e dele próprio pela matriz é formada. Estas diferentes formas obtidas podem ter sido causadas por uma mudança na viscosidade ou tensão interfacial entre o amido termoplástico e o polietileno, o que pode implicar diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais.

#### 6.2.9 Ensaio de Fotodegradação

O ensaio de fotodegradação foi realizado em uma câmara com dimensões de 0,3x0,5x2m contendo duas lâmpadas PHILIPS TL UVA-I /10 100W-R a uma temperatura de aproximadamente 30°C. A distância das lâmpadas às amostras foram de 20cm. Para o início do ensaio, as amostras foram colocadas no interior da câmara em formato de tiras prevendo o ensaio mecânico de acordo a norma ASTM D882. O tempo de ensaio foi programado para 200 horas interruptas.

A Figura 6.14 mostra os espectros UV-visível para as amostras de PEBD, Blenda e para os nanocompósitos 2P25B, 2TNTH500B e 2TNTHB. As lâmpadas utilizadas durante o ensaio de fotodegradação emitem radiação na faixa do espectro de 340 à 400nm, porém com uma maior intensidade em 365nm. Como pode ser observado, as amostras de PEBD e Blenda possuem uma baixa intensidade de absorção na faixa do espectro entre 340 e 400nm. Com a incorporação do P25, do TNTH500 e do TNTH na blenda, a absorção nesta faixa do espectro aumenta consideravelmente. Esta maior absorção, atribuída à presença dos nanomateriais

incorporados na matriz polimérica, pode acarretar a formação dos radicais livres capazes de oxidar as cadeias poliméricas provocando perda nas suas propriedades mecânicas e formação de novos grupos químicos.

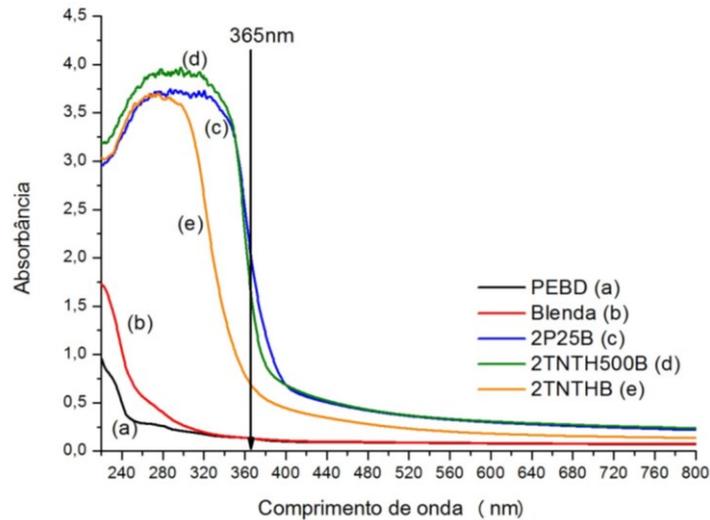


Figura 6.14 – Espectros UV-visível para as amostras de PEBD, Blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNTH500B e 2TNTHB. A seta indica o comprimento de onda no qual a lâmpada, usada nos ensaios de fotodegradação, emite radiação com maior intensidade.

As Figuras 6.15, 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19 mostram os espectros de infravermelho FTIR no modo ATR antes e depois do ensaio de envelhecimento acelerado para as amostras de PEBD, Blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNTH500B e 2TNTHB respectivamente. Como pode ser visualizado nas figuras, as amostras expostas à radiação ultravioleta por um período de 200 horas apresentaram a formação dos grupos carbonila, mesmo no caso para o PEBD e para a Blenda que apresentaram baixa intensidade de absorção observada no espectro de UV-visível.

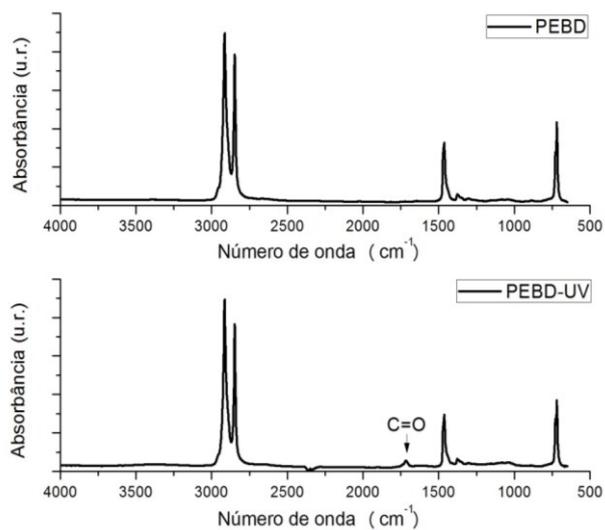


Figura 6.15 – Espectro FTIR para a amostra de PEBD antes e após 200 horas de radiação UV.

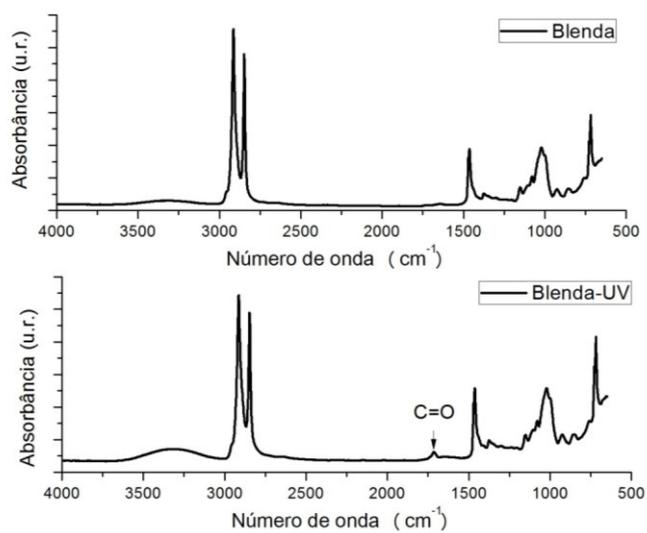


Figura 6.16 – Espectro FTIR para a amostra da Blenda antes e após 200 horas de radiação UV.

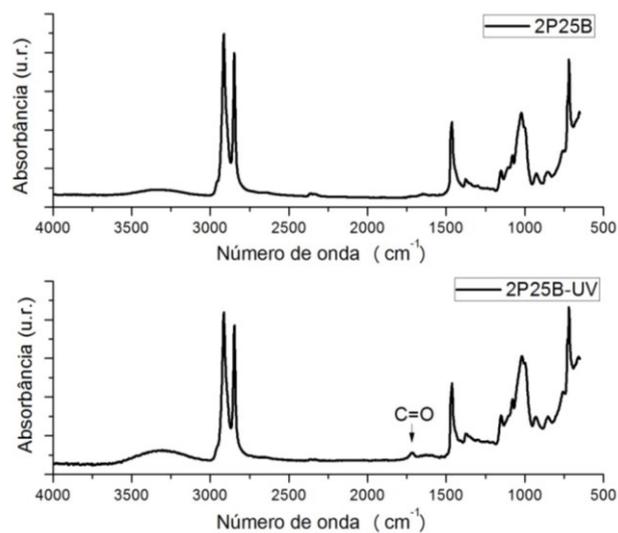


Figura 6.17 – Espectro FTIR para a amostra 2P25B antes e após 200 horas de radiação UV.

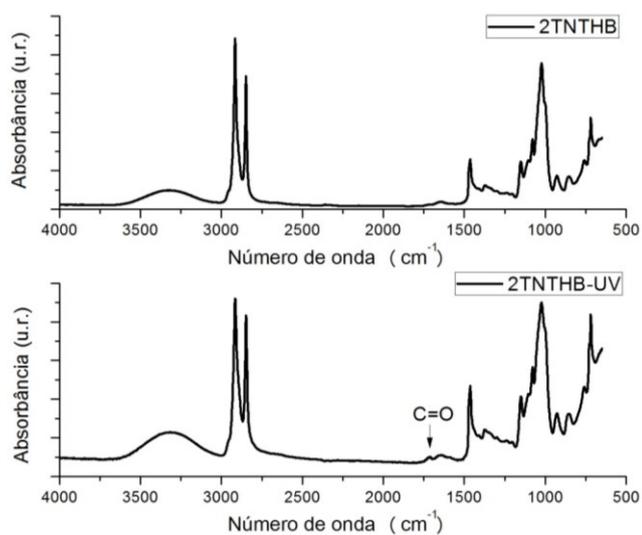


Figura 6.18 – Espectro FTIR para a amostra de 2TNTHB antes e após 200 horas de radiação UV.

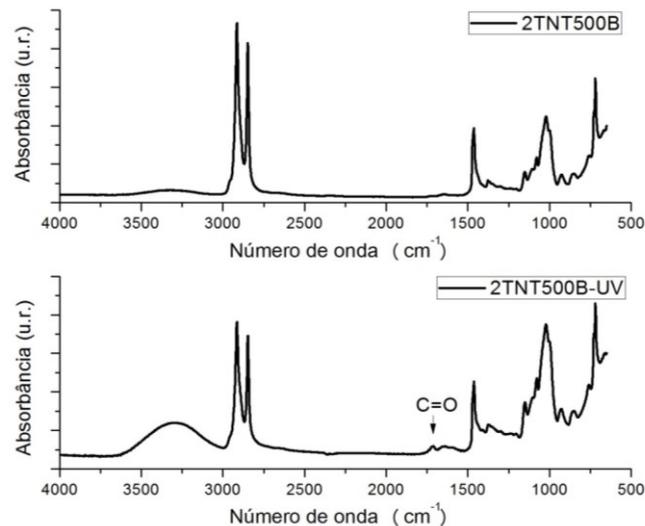


Figura 6.19 – Espectro FTIR para a amostra de 2TNT500B antes e após 200 horas de radiação UV.

A Figura 6.20 e Tabela VI.4 mostram os resultados obtidos para as amostras de PEBD, Blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNTHB e 2TNTH500B antes e após a radiação UV. As amostras PEBD, 2P25B, 2TNT500B e 2TNTHB, quando expostas à 200 horas de radiação UV, apresentaram um alongamento na fratura inferior em relação a elas quando não expostas. A presença dos grupos carbonila no PEBD após a radiação UV pode induzir a formação de ligações cruzadas e até mesmo aumentar ou diminuir as grafitações presentes nas moléculas, levando a mudanças nas propriedades mecânicas. Com a incorporação dos nanomateriais, observou-se que a adição do P25 e do TNTH500B levou a uma maior perda no alongamento na fratura, acelerando assim o processo de fotodegradação do nanocompósito. Já a incorporação do TNTHB levou a uma menor perda no alongamento na fratura. Ao contrário das situações anteriormente mencionadas, a amostra da Blenda exposta a radiação UV por 200 horas apresentou propriedades mecânicas superiores quando não exposta. Isto pode ter ocorrido devido à formação de grupos carbonila na cadeia do polietileno favorecer a interação com cadeias poliméricas do amido termoplástico. Desta forma, a radiação UV por um tempo programado, pode ser um instrumento útil para que seja aplicado na melhoria nas propriedades da blenda de amido termoplástico/polietileno.

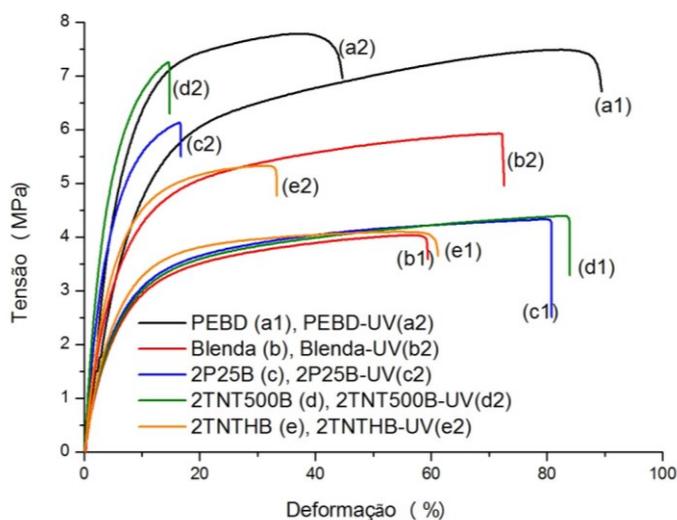


Figura 6.20 – Gráfico de Tensão versus Deformação para as amostras de PEBD, Blenda e dos nanocompósitos 2P25B, 2TNT500B e 2TNT500B antes e após a radiação UV.

Tabela VI.4 – Dados do ensaio de tração para o PEBD, para a blenda e para os nanocompósitos contendo P25, TNT500 e TNT500.

Amostra	$\sigma$ F. Máxima (MPa)	$\xi$ (%)	E (MPa)
PEBD	7,5 ± 0,2	93,0 ± 8,0	65,0 ± 5,0
Blenda	4,1 ± 0,1	59,0 ± 5,0	64,0 ± 3,0
2P25B	4,2 ± 0,2	81,0 ± 7,0	63,0 ± 4,0
2TNT500B	4,2 ± 0,2	85,0 ± 7,0	68,0 ± 6,0
2TNT500B-UV	4,0 ± 0,2	62,0 ± 10,0	73,0 ± 0,2
PEBD-UV	7,6 ± 0,3	44,0 ± 12,0	75,0 ± 15,0
Blenda-UV	6,1 ± 0,4	68,0 ± 4,0	102,0 ± 11,0
2P25B-UV	6,4 ± 0,5	15,0 ± 5,0	144,0 ± 41,0
2TNT500B-UV	6,2 ± 0,6	15,0 ± 2,0	157,0 ± 2,0
2TNT500B-UV	5,4 ± 0,4	32,0 ± 3,0	95,0 ± 2,0

### 6.3. Conclusões

Amostras de nanotubos de titanato de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) foram obtidas através o método hidrotérmico utilizando o dióxido de titânio comercial P25 em solução alcalina.

As análises de DRX, Raman e MEV comprovaram a eficiência da conversão do dióxido de titânio em nanoestruturas tubulares.

A calcinação dos nanotubos de titanato de hidrogênio levou a formação de estruturas do tipo titânia com morfologias tubulares, como comprovado por MEV.

Os resultados de área superficial e volume de poros indicaram que os materiais apresentam características de materiais mesoporosos. Os nanotubos de titanato apresentaram uma elevada área superficial ( $344\text{m}^2/\text{g}$ ), sendo 562% maior do que seu material de partida (P25 –  $52\text{m}^2/\text{g}$ ). Já a calcinação destes nanotubos com alta área superficial levaram a uma diminuição da área superficial para  $127\text{m}^2/\text{g}$ .

A energia do bandgap determinada mostra que com a calcinação a energia do bandgap diminuiu também. Isto é importante, pois quanto mais a borda de absorção for deslocada para comprimentos maiores, maior será a absorção pela radiação solar, podendo favorecer o processo de fotodegradação.

A partir dos nanomateriais P25, TNTH e TNTH500, nanocompósitos contendo 0,2 e 2% em peso destes foram incorporados na matriz da blenda de amido termoplástico/polietileno por extrusão.

Em comparação ao PEBD puro, o nanocompósito TNTH contendo 0,2% em peso representou um aumento de ~107% no módulo de elasticidade, tornando-o apto para aplicações em embalagens e filmes em geral.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria de Plásticos. Indústria Brasileira de Transformação de Matéria Plástica. 2010. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas>. Acesso em: julho/2013

AGUZZI, C. *et al.* Release kinetics of 5-aminosalicylic acid from halloysite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.105, p. 75–80, 2013.

AL-SALEM, S.M. Influence of natural and accelerated weathering on various formulations of linear low density polyethylene (LLDPE) films, *Materials and Design*, v.30, p.1729-1736, 2009.

ANDERSEN, P. J., HODSON, S.K. *Systems for molding articles which include a hinged starch bound cellular matrix*. United States Patent, US 5,705,203. 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Filadélfia. *ASTM-D638-10*; Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Filadélfia, 2010. 16p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Filadélfia. *ASTM-D828-10*; Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Filadélfia, 2010. 10p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Filadélfia. *ASTM-D5208-09*; Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics. Filadélfia, 2009. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Filadélfia. *ASTM-G21-09*; Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi. Filadélfia, 2009, 5p.

BAVYKIN, D. V., FRIEDRICH, J. M., WALSH, F. C. Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, v.18, p.2807–2824, 2006.

BILLMEYER, F. W. J. *Textbook of Polymer Science*. 3.ed. Nova Iorque: Wiley, Interscience, 1984. 578p.

CALLISTER Jr, W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. 589p.

CEREDA, M. P. *Propriedades gerais do amido*. Campinas: Fundação Cargill, 2001. 224 p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v.1).

CHA, J. Y. *et al.* Physical properties of starch based foams as affected by extrusion temperature and moisture content, *Industrial Crops and Products*, v.14, p.23-30, 2001.

CHANDRA, R., RUSTGI, R. Biodegradable Polymers, *Progress Polymer Science*, v.23, p.1273-1335, 1998.

CHANDRA, R., RUSTGI, R. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends, *Polymer Degradation and Stability*, v.56, p.185-202, 1997.

CHEN, Y.-C., LO, S.-L., KUO, J. Pb(II) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.361, p.126–131, 2010.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, n.1, p.1-13, 2003.

COWIE, J.M.G. *Polymers: Chemistry and Physics of Moderns Materials*. 2.ed. Londres: Blackie Academic & Professional, 1991.448p.

DEBEILA, M.A. *et al.* The influence of gold on the optical properties of sol-gel derived titânia. *Materials Science and Engineering A*, v. 396, p.70-76, 2005.

DOAK, K. W. Ethylene Polymers. Em: Mark, H. M., Bikales, N. M., Overberg, C. G., Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. Nova Iorque: John-Wiley & Sons, 1986. v.6, 864p.

DOCAMPO, P. *et al.* Control of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Block-Copolymer-Directed TiO<sub>2</sub> Synthesis, *Adv. Funct. Mater.*, v.20, p.1787–1796, 2010.

DONG, P. *et al.* Photocatalytic Activity of (B, N)-Codoped Titanate Nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.95, p.82–84, 2012.

DU, A. J., SUN, D. D., LECKIE, J. O. Sequestration of cadmium ions using titanate nanotube, *Journal of Hazardous Materials*, v.187, p.401–406, 2011.

DU, M. *et al.* Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance, *Polymer*, v.49, p.4871–4876, 2008.

DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*, v. 59, p. 574-582, 2010.

ERMOLOVICH, O. A., MAKAREVICH, A. V. Effect of Compatibilizer Additives on the Technological and Performance Characteristics of Biodegradable Materials Based on Starch-Filled Polyethylene, *Russian Journal of Applied Chemistry*, v.79, n.9, p.1542-1547, 2006.

FANG, Q., HANNA, M. Characteristics of biodegradable Master-Bi starch base foams as affected by ingredient formulation. *Industrial Crops and Products*, v. 13, p.219-227, 2001.

GLENN, G. M., IRVING, D. W. Starch based microcelular foams. *Cereal Chemistry*, v.72, n.2, p.155-161, 1995.

GULMINE, J.V. *et al.* Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, *Polymer Degradation and Stability*, v.79, p.385-397, 2003.

GUO, B. *et al.* Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites, *Thermochimica Acta*, v. 484, p. 48–56, 2009.

HOFMANN, T. *et al.* Porous materials made from starch. *Chemical and Engineering Technology*, v.27, p.580-584, 1998.

HOU, Y. *et al.* Effects of sintering temperature on physicochemical properties and photocatalytic activity of titanate nanotubes modified with sulfuric acid, *Powder Technology*, v.214, p.451–457, 2011.

JING, Z. *et al.* Comparative study of titania nanoparticles and nanotubes as antibacterial agents, *Solid State Sciences*, v.13, p.1797-1803, 2011.

KASUGA, M. *et al.* Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, v.14, p.3160-3163, 1998.

KATHERINE, M. D. *et al.* Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites, *Composites Science and Technology*, v.68, p.1453–1462, 2008.

KRALOVA, D. *et al.* Preparation of gram quantities of high-quality titanate nanotubes and their composites with polyamide 6, *Materials Chemistry and Physics*, v.124, p.652–657, 2010.

KUPPER, L. *et al.* Attenuated total reflection infrared spectroscopy for micro-domain analysis of polyethylene samples after accelerated ageing within weathering chambers, *Vibrational Spectroscopy*, v. 34, p. 63-72, 2004.

LEE, N.-H. *et al.* Photocatalytic Properties of Nanotubular-Shaped TiO<sub>2</sub> Powders with Anatase Phase Obtained from Titanate Nanotube Powder through Various Thermal Treatments, *International Journal of Photoenergy*, v.2011, p.1-7, 2011.

LI, X. *et al.* Titanate nanotubes co-sensitized with cadmium sulfide nanoparticles and porphyrin zinc: Preparation and enhanced photocatalytic activity under visible light, *Catalysis Communications*, v.17, p.136–139, 2012.

LINSEBIGLER, A. L., Lu, G., Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, v.95, p.735–758, 1995.

LIU, S.-S. *et al.* Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, v.147, p.188–193, 2009.

LIU, X. *et al.* Effects of modified kaolin on the crystallization property of PP/Kaolin nanocomposites. *Science in China Ser. B Chemistry*, v.48, p. 326—333, 2005.

LORCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.245-249, 1998.

MILES D. C., BRISTON, J. H. *Polymer Technology*, Temple Press Book, London, 1965.

MORGADO Jr, E. Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.(Tese, Doutorado em Química).

MOZIA, S. Application of temperature modified titanate nanotubes for removal of an azo dye from water in a hybrid photocatalysis-MD process, *Catalysis Today*, v.156, p.198–207, 2010.

NADDEO, C. *et al.* Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE), *Polymer Degradation and Stability*, v.72, p. 239-247, 2001.

NIE, X.-T., TEH, Y.-L. Titanate nanotubes as superior adsorbents for removal of lead(II) ions from water, *Materials Chemistry and Physics*, v.123, p.494–497, 2010.

NING, W. *et al.* A Facile Method for Preparation of Thermoplastic Starch/Urea Modified Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, v.44, n.1, 2010.

NING, W. *et al.* The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends, *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.446-453, 2007.

NIU, H.Y *et al.* Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.122, p.28-35, 2009.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 3.ed. Nova Iorque: John Wiley, Interscience, 1991. 812p.

ORÉFICE, R. L, PEREIRA, M., MANSUR, H. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Cultura Médica, 2006. 538p.

ORILALL, M. C., WIESNER, U. Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, v.40, p.520–535, 2011.

PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 1 ed. São Paulo: Editora Artliber, 2009. 286p.

PASBAKHS, P. *et al.* EPDM/modified halloysite nanocomposites, *Applied Clay Science*, v.48, p. 405-413, 2010.

PENG, Y.-P. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, v.183, p.754–758, 2010.

PETERS, S. T. *Handbook of Composites*. 2.ed. Califórnia: Chapman & Hall, 1988. 1118 p.

PRASHANTHA, K.; LACRAMPE, M. F.; KRAWCZAK, P. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. *EXPRESS Polymer Letter*, v.5, p. 295-307, 2011.

RABELLO, M. *Aditivação de Polímeros*. 1.ed. São Paulo: Artiber Editora Ltda, 2000. 242p.

RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. *Polymers Plastics Technology Engeneer*, London, v.34, n.1, p.41-63, 1995.

RAWTANI, D.; AGRAWAL, Y. K. Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review. *Reviews on Advanced Materials Science*, p.282-295, 2012.

ROSA, P. F., PANTANO FILHO, R. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. 1.ed. Itatiba: Editora Universitária São Francisco e Moara Editora, 2003.112p.

SANTOS, P. S.; TOLEDO, S. P.; SANTOS, H. S. Caulins Haloisíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil. *Cerâmica Industrial*, 14, n. 1, Janeiro/Fevereiro 2009. 14-20.

SCHLEMMER, D. *Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas de Poliestireno e Amido Termoplástico Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes*. Brasília: Universidade de Brasília, 2007. (Dissertação, Mestrado em Química).

SHENG, G. *et al.* Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titanate nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, v.168, p.178–182, 2011.

SHOGREN, R. L. *et al.* Structure and morphology of baked starch foams, *Polymer*, v.39, n.25, p.6649-6655, 1988.

SHUJUN, W., JIUGAO, Y., JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends, *Polymer Degradation and Stability*, v.87, p.395-401, 2005.

SILVA, A. L. N. *Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-*

octeno), Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999. (Tese, Doutorado em Engenharia Química).

SOUZA, R. C. R., ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão do amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n1, p.24-30, 2000.

SREEKANTAN, S., Wei, L. C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, v.490, p.436–442, 2010.

ST-PIERRE, N. *et al.* Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends, *Polymer*, v.38, n.3, p.647-655, 1997.

TANG, Y. *et al.* Influences of processing methods and chemical treatments on fracture toughness of halloysite–epoxy composites. *Materials and Design*, v.42, p. 471–477, 2012.

TIDJANI, A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions, *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, p. 465-469, 2000.

ULRICH, R. *et al.* Nano-objects with Controlled Shape, Size, and Composition from Block Copolymer Mesophases, *Adv. Mater.*, v.11, n.2, p.141-146, 1999.

XIAO, N. *et al.* Effects of calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of titanate nanotube thin films, *Thin Solid Films*, v.519, p.541–548, 2010.

XIE, F. *et al.* Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials, *Progress in Polymer Science*, v.37, p.595–623, 2012.

XING, Y. *et al.* Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film, *Progress in Organic Coatings*, v.73, p.219–224, 2012.

XIONG, L. *et al.* Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method, *Journal of Hazardous Materials*, v.189, p.741–748, 2011.

XIONG, L. *et al.* Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.356, p.211–216, 2011.

ZHAO, X. Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under solar light irradiation, *Applied Surface Science*, v.254, p.1825-1829, 2008.

WANG, X. C. *et al.* Probing of photocatalytic surface sites on  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.179, p.339–347, 2006.

WANG, Z. *et al.* Preparation and characterization of polyethylene/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites, *Composite Interfaces*, v.13, n.7, p.623–632, 2006.

YU, J. G., XIANG, Q. J., ZHOU, M. H. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures, *Appl. Catal. B: Environ.*, v.90, p.595–602, 2009.

YU, J. *et al.* Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.249, p.135–142, 2006.

YU, H. G. *et al.* Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons, *J. Solid State Chem.* v.179, p.349–354, 2006.

YURY, M. L., *et al.* Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents, *ACS NANO*, v. 2, p.814–820, 2008.

Teixeira, E. M. Utilização de Amido de Mandioca na Preparação de Novos Materiais Termoplásticos. São Carlos:Universidade de São Carlos, 2007 (Tese, Doutorado em Química).