

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Nanocompósitos de PHB e argilomineral montmorilonita contendo interfaces
responsivas a estímulos externos.”

Autor: Meriane Cristine dos Santos

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Coorientadora: Prof^ª. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Fevereiro/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Meriane Cristine dos Santos

“Nanocompósitos de PHB e argilomineral montmorilonita contendo interfaces
responsivas a estímulos externos.”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coorientadora: Prof^a. Patrícia Santiago de Oliveira
Patrício

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir esta conquista e pela força para realizar este trabalho.

Ao meu esposo, Jesiel, que de forma especial acreditou em minha capacidade, me apoiou e me deu suporte nos momentos difíceis, sem os quais eu não teria conseguido.

A meus pais, José Antônio e Miriam, que foram meus primeiros professores, por terem me ensinado preciosas lições sobre a vida e por terem contribuído para construção dos meus valores. A minha irmã, Priscila, pela compreensão e amizade. Obrigada por não pouparem esforços para me ajudar.

Ao professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfice pela orientação, por compartilhar seus conhecimentos e experiências e por tornar possível o desenvolvimento deste trabalho.

A professora Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício pela dedicação e incentivo na realização deste trabalho.

Aos amigos do LEPCOM pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pelas horas de agradável convivência.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivo Geral.....	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1. Compósitos.....	12
3.2. Nanocompósitos.....	13
3.3. Poli-3-hidroxi-butarato (PHB)	14
3.4. Argila e Argilomineral	17
3.5. Interface	20
3.6. Modificação de superfície	21
3.7. Argilas organofílicas: Modificação de superfície	22
3.8. Nanocompósitos de argilominerais e polímeros	26
3.9. Materiais inteligentes	29
3.10. Poli (N-isopropilacrilamida)	31
3.11. Enxertia de partículas com polímeros	34
4. METODOLOGIA.....	35
4.1. Materiais.....	35
4.2. Métodos.....	35
4.2.1. Purificação do NIPA por recristalização.....	35
4.2.2. Síntese do PNIPA.....	36
4.2.3. Modificação química da argila.....	36
4.2.3.1. Ativação e tratamento térmico	36
4.2.3.2. Silanização	37
4.2.3.3. Enxertia de PNIPA na argila.....	38
4.2.4. Caracterização da argila	39
4.2.5. Obtenção dos compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA	41
4.2.6. Caracterização dos filmes de compósito	42

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	Caracterização da argila	44
5.1.1.	Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier	44
5.1.2.	Análise Termogravimétrica.....	50
5.1.3.	Ângulo de Contato	52
5.1.4.	Difração de Raio-X	53
5.1.5.	Tamanho de partícula.....	56
5.2.	Caracterização dos filmes de compósitos de PHB e argila	59
5.2.1.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	59
5.2.2.	Análise Termogravimétrica.....	62
5.2.4.	Ângulo de Contato	69
5.2.5.	Ensaio Mecânico de tração.....	73
5.2.6.	Análise Dinâmico-mecânica	79
5.2.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura	85
5.2.8.	Microscopia óptica.....	86
6.	CONCLUSÃO.....	88
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	90
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura: 3.1: Estrutura química dos PHA's (a) e PHB (b).....	15
Figura 2: Modelo esquemático da estrutura de uma argila.....	18
Figura 3: Estrutura básica de um argilomineral (a) 1:1 e (b) 2:1	19
Figura 4: Esquema de modificação de argila por de troca de cátions.....	24
Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de transformação da superfície dos argilominerais pela silanização em meio aquoso.....	25
Figura 6: Representação esquemática de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímero/camadas de silicatos	29
Figura 7: Fórmula estrutural do Poli (N-isopropil acrilamida).....	31
Figura 8: Esquema da transição anfifílica do PNIPA de espiralar para globular.	33
Figura 9: Esquema da reação de silanização.	37
Figura 10: Esquema da enxertia da argila com PNIPA	39
Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho das argilas ativada, silanizada e enxertada com PNIPA, do polímero PNIPA e do monômero NIPA.	45
Figura 12: Ampliação da região entre no espectro de FTIR das MMT modificada, MMT silanizada e MMT PNIPA.....	48
Figura 13: Ampliação da região entre $1500-600\text{cm}^{-1}$ no espectro de FTIR das argilas enxertadas, do polímero PNIPA e o monômero NIPA.....	49
Figura 14: Curvas termogravimétricas da MMT Na ⁺ , MMT ativada, MMT silanizada e o híbrido MMTPNIPA.....	51
Figura 15: Difratoograma de Raio-X para as argilas MMT Na ⁺ ; MMT ativada; MMT silanizada e MMT PNIPA.....	54
Figura 16: Esquema das estrutura das argilas em cada etapa de modificação.....	55
Figura 17: Esquema da redução do tamanho da argila montmorilonita enxertada com PNIPA em solução aquosa devido a variação de temperatura.....	58

Figura 18: Espectro de absorção no infravermelho do PHB, PHB_PEG, e dos compósitos PHB1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA.	60
Figura 19: Curvas termogravimétricas do polímero PHB, da mistura PHB_PEG, e dos compósitos de PHB com argila enxertada com PNIPA.....	63
Figura 20: Ênfase no início da degradação do polímero PHB, da mistura PHB_PEG, e dos compósitos de PHB com argila enxertada com PNIPA.	64
Figura 21: Curvas de DSC para o PHB, PHB_PEG, e para os compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA com ênfase nos picos de cristalização durante o resfriamento.	66
Figura 22: Curvas de DSC para o PHB, PHB_PEG, e para os compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA com ênfase nos picos de fusão.....	67
Figura 23: Imagens do ângulo de contato do PHB, PHB_PEG, e dos compósitos PHB_1%PNIPA; PHB_PEG_1%PNIPA; PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA a 25°C e a 40°C.....	72
Figura 24: Curvas de tensão em função da deformação obtidas do ensaio de tração do PHB, PHB_PEG e compósitos de PHB a 25°C	73
Figura 25: Curvas de tensão em função da deformação obtidas do ensaio de tração de PHB, PHB_PEG e compósitos de PHB a 40°C	74
Figura 26: Curvas de tensão em função da deformação obtidas do ensaio de tração do PHB e PHB_PEG à 25 e 40°C.	76
Figura 32: Ênfase na curva de tangente de perda dos compósitos PHB_PEG_1%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA (10Hz).	84

LISTA DE ABREVIATURAS

MMT- Montmorilonita

PEG – Poli(etileno glicol)

PHB- Poli-3-hidroxi-butirato

PHBV- Poli (hidroxibutirato-co-valerato)

PCL- Poli (ϵ -caprolactona)

PNIPA – Poli-(N- isopropilacrilamida)

PP- Polipropileno

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_m - Temperatura de fusão

TEMED- N,N, N,N,N',N' - Tetrametilenodiamina

APS- Persulfato de amônio

NIPA- N-isopropilacrilamida

TEVS- Trietoxivinilsilano

FTIR- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

DSC- calorimetria diferencial exploratória

DMA- análise dinâmico mecânica

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

TGA- análise termogravimétrica

RESUMO

Nanocompósitos com interface responsiva a estímulo externo foram desenvolvidos a partir da inserção de poli(etileno glicol) (PEG) e argilomineral montmorilonita enxertada com poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPA) na matriz polimérica de poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Primeiramente, a superfície da argila foi modificada por ligação covalente com agente silano que contém grupo vinil, seguido de polimerização com NIPA. A argila modificada foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e ângulo de contato. O comportamento da argila funcionalizada com PNIPA submetida a variação da temperatura foi verificado pela análise de tamanho de partícula: a argila modificada em solução aquosa apresenta uma redução de 89% do seu tamanho com a variação da temperatura de 25°C para 40°C.

Após a produção da argila enxertada com PNIPA, essa foi inserida na matriz de PHB para a produção de compósitos. A caracterização dos compósitos foi feita por FTIR, TGA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise dinâmico mecânica (DMA). O ensaio mecânico de tração foi realizado em duas temperaturas diferentes a 25°C e 40°C. A presença da argila enxertada com PNIPA reduziu a tensão máxima e aumentou a deformação do PHB a 25°C. O aumento da deformação foi potencializado a 40°C. As medidas de ângulo de contato para os compósitos mostraram um aumento da hidrofobia a 40°C. Os resultados obtidos indicaram o uma melhora nas propriedades térmicas e mecânicas do PHB. Além disso, mostrou-se que os nanocompósitos obtidos com a argila funcionalizada com PNIPA resultaram em materiais que apresentam interface inteligente, capaz de responder a estímulos externos, como pequenas alterações de temperatura.

ABSTRACT

Nanocomposites with interfaces that can respond to external stimuli were developed based upon the incorporation of poly(ethylene glycol) (PEG) and montmorillonite clay mineral grafted with poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) into a poly(hydroxybutyrate) (PHB) matrix. The surface of the clay was initially modified with a silane coupling agent containing a vinyl group, followed by the polymerization with NIPA. The modified clay was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), x-rays diffraction (DRX) and contact angle. The behavior of the PNIPA functionalized clay when submitted to changes in temperature was verified by measuring the particle size: the modified clay in aqueous solutions had its size 89% reduced when the temperature was changed from 25°C to 40°C.

After the preparation of the grafted clay with PNIPA, the modified particles were incorporated into PHB to yield composites. The characterization of the composites was accomplished by FTIR, TGA, dynamic scanning calorimetry (DSC), optical microscopy, scanning electron microscopy and dynamic mechanical analysis (DMA). Tensile tests were performed in two different temperatures: 25°C and 40°C. The presence of the grafted clay with PNIPA reduced the strength and increased the strain at break of PHB at 25°C. The increase in strain at break was accentuated at 40°C. The contact angle measurements of the composites showed an increase in the hydrophobic behavior at 40°C. The obtained results indicated an overall increase in the thermal and mechanical properties of PHB with the incorporation of the modified clay. Moreover, it was demonstrated that the obtained nanocomposites containing PNIPA modified clay yielded materials that have smart interfaces that are able to respond to external stimuli, such as slight changes in temperature.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos tiveram o auge da sua descoberta no século XX e desde então tem sido muito usados. Esses materiais possuem características que os tornam atraentes para diversos tipos de aplicações, desde as mais nobres como próteses biomédicas até as mais comuns como utensílios e embalagens. Entretanto, para determinados tipos de utilizações, os polímeros ainda precisam ser aperfeiçoados, por isso, existem pesquisas visando à melhora de suas propriedades.

Dentro das perspectivas de aperfeiçoamento das propriedades dos polímeros se encontram os estudos envolvendo materiais compósitos. Os compósitos são formados por duas ou mais fases, uma denominada matriz, que pode ser polimérica e outra, a carga dispersa na matriz. A inserção das cargas pode melhorar as propriedades mecânicas, térmicas ou introduzir propriedades específicas nos polímeros puros. Uma característica importante que os compósitos possuem é a possibilidade de controle das propriedades e comportamento através das mudanças na concentração, tamanho, forma, orientação e composição do reforço na matriz polimérica. Por isso, as pesquisas nesta área são cada vez mais importantes, visando solucionar os desafios da obtenção de dispositivos que atendam à vários requisitos simultaneamente, como menor densidade, maior desempenho mecânico, biodegradabilidade, entre outros.

Os compósitos são obtidos pela combinação de materiais com diferentes características físico-químicas e mecânicas para desempenhar funções múltiplas e cada vez mais exigentes. Com isso, o estudo de uma interface entre a matriz e a carga visando uma maior compatibilidade é indispensável para se obter um melhor desempenho do material. Principalmente quando se trata de um compósito de matriz orgânica e carga inorgânica que apresentam incompatibilidade química. A modificação da superfície se torna atraente para o desenvolvimento de um material com melhores características.

Um exemplo de polímero que tem suas propriedades melhoradas a partir da produção de compósitos é o PHB (poli-3-hidroxi-butanato). O PHB é um polímero natural biodegradável, bioreabsorvível e biocompatível que possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno isotático. Entretanto, a sua aplicação é limitada devido a sua estreita janela de processamento (temperatura de fusão muito próxima a de degradação) e a sua fragilidade. Uma estratégia possível para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do PHB é a adição de agentes nucleantes, como por exemplo, cargas nanométricas e também plastificantes que atuam reduzindo sua temperatura de fusão.

Dentre as cargas usadas como reforço para os polímeros, pode-se destacar os argilomineais que possuem espessuras na ordem de nanômetros. Todavia, por se tratar de um material inorgânico, é necessário realizar uma modificação na superfície a fim de torná-lo organofílico para promover melhor adesão com o polímero. A modificação superficial de argilas é uma área que tem sido bastante estudada a fim de ampliar suas aplicações.

Além dos nanocompósitos, outro tipo de material que atualmente tem recebido atenção dos pesquisadores são os materiais inteligentes. Estes podem ser descritos como sistemas que apresentam uma mudança drástica em seu comportamento físico-químico em resposta a pequenos estímulos de seu ambiente externo ou interno. Estudos caminham para o desenvolvimento de "interfaces inteligentes" com estruturas especificamente projetadas e construídas para realizar múltiplas tarefas em dispositivos, por exemplo, se comportar de maneira diferente com a variação da temperatura ou pH, ou ainda dissipar energia durante processos de propagação de trincas.

Um dos polímeros que possui características atraentes para ser usado como material inteligente é o poli(N-isopropilacrilamida). Dentre elas, podemos citar sua termosensibilidade: sua solubilidade é um comportamento relacionado à polaridade que varia com a temperatura.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e avaliar um nanocompósito de PHB dotado de interface inteligente a partir da adição de argila montmorilonita modificada quimicamente pela enxertia de poli (N-isopropilacrilamida). Para isso, foi avaliada a influência da modificação química da superfície da argila sobre o compósito como, por exemplo, sua resposta estímulos térmicos, nas propriedades mecânicas, térmicas, dinâmico-mecânica e morfológicas dos compósitos obtidos. A importância deste projeto pode ser respaldada na ampliação da aplicabilidade do PHB, visando o desenvolvimento de técnicas capazes de atuarem como modificadores e controladores das propriedades mecânicas e térmicas desse polímero. Além disso, pretende-se investigar a hipótese de que nanocompósitos poderiam ter suas propriedades mecânicas controladas através da modulação das interações carga-matriz a partir de estímulos externos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um nanocompósito inteligente a partir da adição do argilomineral montmorilonita modificada com poli (N-isopropilacrilamida) em uma matriz polimérica de polihidroxibutirato.

2.2. Objetivos Específicos

1. Enxertia de poli (N-isopropilacrilamida) por ligação covalente na superfície da montmorilonita.
2. Caracterização da montmorilonita modificada com poli (N-isopropilacrilamida).
3. Preparação nanocompósitos tendo como matriz PHB e montmorilonita enxertada com PNIPA.
4. Caracterização das propriedades dos nanocompósitos PHB/montmorilonita enxertada com PNIPA.
5. Avaliação da resposta do nanocompósitos com interface inteligente a alterações de temperatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compósitos

Compósitos são materiais multifásicos formados por dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades. Os componentes de um compósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. A combinação deles promove a sinergia das propriedades dos componentes, formando assim um dispositivo com propriedades diferentes e/ou superiores a propriedades dos materiais isolados (ESTEVEES, 2004; CALLISTER, 2002).

Nos materiais compósitos, uma das fases é chamada de matriz e a outra é a fase dispersa ou carga, sendo que, matriz é contínua e envolve a outra fase. Como a maioria dos compósitos foi elaborada para melhorar as propriedades mecânicas de uma matriz, a fase dispersa é muitas vezes chamada de carga. As cargas podem ser partículas, fibras ou laminados (CALLISTER, 2002).

A incorporação de cargas em polímeros pode originar materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. O desenvolvimento dos compósitos criou novas oportunidades de utilização dos polímeros, por serem estruturas de alto desempenho mecânico e baixa densidade. Isto foi importante para diversas aplicações como, por exemplo, na indústria aeroespacial, na área biomédica, como próteses ortopédicas e também na indústria eletroeletrônica, na qual surgiu a necessidade de desenvolver um material que fosse mais resistente a climas úmidos. A solução foi adotar os compósitos poliméricos, substituindo o uso de metais em ambos os casos (BRUNO, 2008).

Dois fatores importantes no desenvolvimento de compósitos são: uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Isto porque ambos os fatores são importantes para a transferência de tensão da matriz para a carga quando o compósito é submetido a uma situação de esforço (ESTEVEES, 2004).

3.2.Nanocompósitos

Os nanocompósitos são compósitos em que ao menos um componente em escala nanométrica (1-100nm). Estes materiais apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais, devido a maior área de contato entre a carga e a matriz, pois a carga possui dimensão nanométrica. Isto resulta em benefícios como a adição de pequenas quantidades de cargas nanométricas para obter melhoras nas propriedades físico-químicas. Nos compósitos convencionais tem-se o melhor desempenho mecânico usando porcentagens elevadas de cargas micrométricas (comumente acima de 40%). Já os nanocompósitos podem apresentar significantes melhorias nas propriedades com o teor de apenas 2 a 10%. Esta vantagem apresenta implicações significantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações. Existe um grande número de aplicações para os nanocompósitos, tais como em catálise, eletrônica, dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos (COELHO, 2007; SOUZA, 2006).

As maiores vantagens dos nanocompósitos em relação aos compósitos tradicionais são:

- i. Menor densidade e, portanto, possibilidade de fabricação de peças mais leves que aquelas de compósito de matriz polimérica convencional;
- ii. Aumento no módulo de elasticidade e na rigidez acompanhado de menor diminuição da resistência ao impacto em relação àquela observada em compósitos tradicionais;

- iii. Melhoria acentuada de propriedades de barreira para gases e líquidos;
- iv. Aumento da temperatura de distorção térmica;
- v. Redução da flamabilidade;
- vi. Ampliação da transparência óptica em alguns casos;
- vii. Aceleração da vulcanização dos elastômeros (COELHO, 2007; SOUZA, 2006).

A adição de nanopartículas provoca alterações significativas na estrutura da matriz polimérica, além de promover a diminuição do tamanho dos cristais do polímero, pois pode atuar como agente nucleador. O número de cristais formados tendo as nanocargas como núcleo (etapa de nucleação) é maior e isso provoca uma coalescência pré-matura dos cristais levando a finalização da etapa de crescimento, reduzindo o tamanho dos mesmos. A diminuição dos cristais influencia na dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como por exemplo, comportamento mecânico tais como rigidez, alta resistência ao impacto e à flexão (ESTEVES, 2004; SOUZA, 2006).

Entre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO). Os argilominerais, como por exemplo, a montmorilonita (MMT) e a hectorita são tipos de cargas que têm sido muito investigadas (COELHO, 2007).

3.3.Poli-3-hidroxi-butirato (PHB)

O polímero mais conhecido e mais simples da família dos PHA's (polihidroxi-alcanoatos) é o PHB. Este polímero foi identificado em 1926 por um microbiologista francês que observou uma grande acumulação de PHB nas bactérias *Bacillus mageterium* (RAMADAS, 2009; WEI, 2011; YU, 2006, CHAN, 2011). As estruturas químicas do PHA e do PHB se encontram na Figura 1 a) e b)

respectivamente. O PHB (poli-3-hidroxi-butirato) é um poliéster alifático, biodegradável, bioreabsorvível e biocompatível, insolúvel em água e pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂. Pode ser usado em embalagens de cosméticos e alimentos, produtos de higiene, agricultura e na área biomédica como, por exemplo, na liberação controlada de droga, suturas, implantes médicos e substrato para crescimento celular (RAMADAS, 2009, WEI, 2011; ROA, 2010; CHAN, 2011, BEREKAA, 2011).

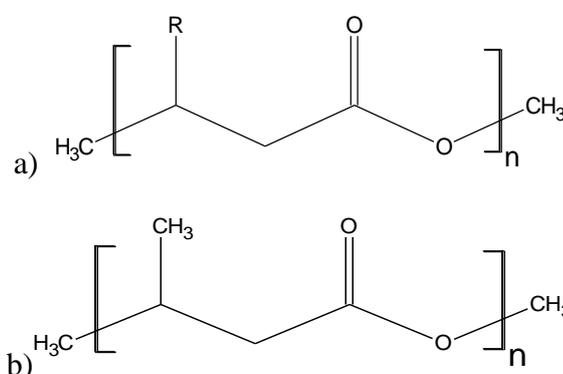


Figura: 1: Estrutura química dos PHA's (a) e PHB (b)

O PHB é normalmente sintetizado por fermentação bacteriana, usando como substrato fontes renováveis e atua como reserva energética para bactéria. O PHB é produzido na forma de grânulos intracelulares ao redor da célula, sob condição de limitação de nutrientes como nitrogênio, fósforo, enxofre e deficiência na desoxigenação e alta concentração de carbono. Sabe-se de ao menos 75 espécies de bactérias que são capazes de produzir PHB (SHINDU, 2011; BEREKAA, 2011, CHAN, 2011). Dentre elas as mais comumente estudadas: *Bacillus* SP (SHINDU, 2011.), *Ralstonia. Eutropha* (RAMADAS, 2009), *Azetobater chroococcum* (RAMADAS, 2009), *Pseudomonas olevatoransi* (WEI, 2011), *Cupriavidus taiwanensis* (WEI, 2011) e *Alcaligenes eutrophus*, *Rhodospirillum rubrum* (ROA, 2010). Atualmente é produzido em escala industrial usando as bactérias Gram negativa *Cupriavidus necator* (BEREKAA, 2011).

O PHB é um polímero termoplástico com algumas propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno (PP) isotático. Devido à síntese bacteriana, possui uma estrutura altamente regular, totalmente isotática, tornando-o altamente cristalino, na faixa de 55-80%. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é de aproximadamente 5°C e a temperatura de fusão (T_m), de 175°C. Já a temperatura de cristalização está muito próxima da temperatura ambiente, fazendo com que o seu grau de cristalização aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa e tornando-o quebradiço (BRUNO, 2008; ROA, 2010; BEREKAA, 2011).

Apesar das vantagens de seu uso em comparação aos polímeros derivados do petróleo, a utilização do PHB em larga escala tem sido limitada por três fatores principais:

- i. Seu elevado custo de produção, (BEREKAA, 2011).
- ii. Suas propriedades físicas e mecânicas: o material é rígido e frágil por apresentar, entre outros aspectos, esferulitos grandes. (CHAN, 2011).
- iii. Baixa estabilidade térmica: degradação próxima à temperatura de fusão (estreita janela de processabilidade) (ZHANG, 1997).

A fim de reduzir os custos da produção do PHB e/ou melhorar suas propriedades mecânicas, tem sido exploradas estratégias de modificação deste polímero como a preparação de blendas, copolímeros e compósitos. A adição de agentes de nucleação é uma estratégia possível para aumentar a densidade de nucleação do PHB, o que também melhora as propriedades mecânicas pela redução do tamanho médio dos esferulitos. A janela de processamento do PHB pode ser melhorada com a adição de plastificantes que atuam diminuindo tanto a T_g como a T_m (BRUNO, 2008; ZHANG, 1997; ROA, 2010).

Algumas pesquisas foram realizadas com o propósito de alterar as propriedades do PHB com adição de reforço. SHANKS e colaboradores pesquisaram compósitos de PHB e fibras naturais de linho acoplados com agente silano. Nestes estudos foi observado um aumento da temperatura de fusão, transição vítrea, nucleação e também alterações do módulo de flexão (SHANKS, 2004).

Nos estudos com PHB reforçado contendo diferentes teores de argila modificada comercialmente (B7 viscogel) foi observado um aumento na cristalinidade do PHB após a adição de nanoargil organofílica na matriz polimérica. (BRUNO, 2008).

A fragilidade do PHB foi melhorada através da copolimerização de b-hidroxi-butirato com b-hidroxi-valerato formando o poli(3-hidroxi-butirato-3-hidroxi-valerato) (PHBV) (King, 1982). Os copolímeros de PHB/PCL *poli(ε-caprolactona)* apresentaram-se termicamente mais estável que o PHB puro e com menor cristalinidade que os homopolímeros de partida (ROA, 2010).

A adição de etil-celulose no PHB reduz sua cristalinidade sem influenciar em sua biocompatibilidade para produção de substrato para crescimento celular, como foi estudado por CHAN e colaboradores (CHAN, 2011).

3.4.Argila e Argilomineral

Argilas são materiais usados pelo homem desde os tempos antigos na manufatura de objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, etc. Atualmente apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. (PAIVA, 2008).

A argila é uma rocha encontrada na natureza de aspecto terroso e granulação fina que adquire certa plasticidade quando em contato com água e é constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebe o nome de argilominerais, além de algumas impurezas como quartzo, feldspato, óxidos, etc.

Argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas complexas dispostas em camadas lamelares ou estrutura fibrosa. Em sua rede cristalina pode haver várias substituições isomórficas, provocando grande variação em sua composição química (SANTOS, 1989). A estrutura cristalina dos argilominerais é constituída por grupos tetraédricos de silício que estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas. Os grupos octaédricos de alumínio também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas, compostas por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila. Tais camadas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente tetraédricas (tetracoordenado) e octaédricas (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas. Na Figura 2 está representada a estrutura da argila (ARAÚJO, 2006; COELHO, 2007).

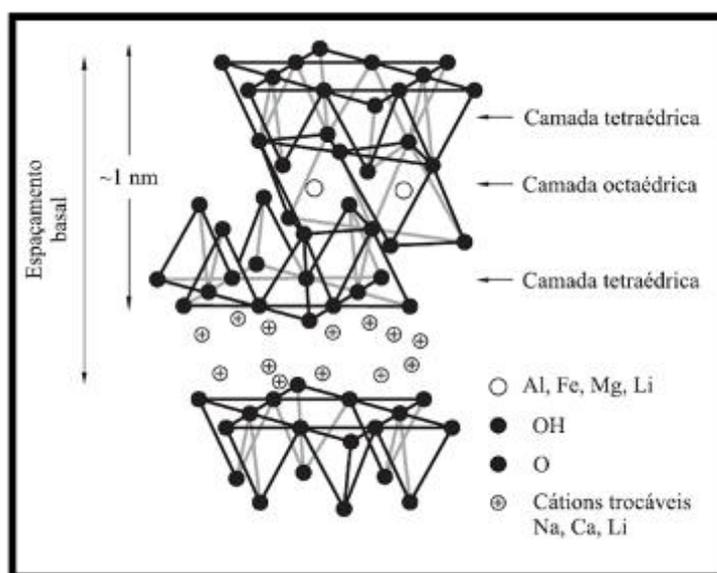


Figura 2: Modelo esquemático da estrutura de uma argila (COELHO, 2007).

As lâminas tetraédricas e octaédricas se encaixam para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1. As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. A Figura 3 mostra uma estrutura de um argilomineral pertencente à família 1:1 e 2:1.

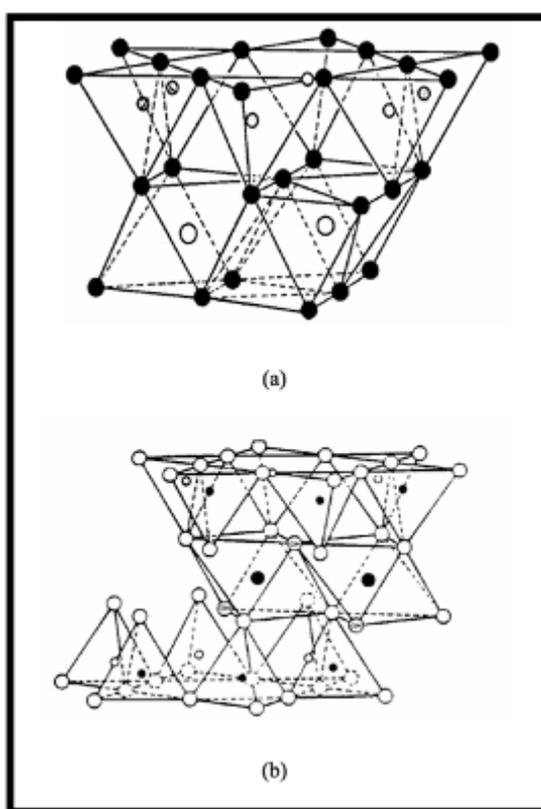


Figura 3: Estrutura básica de um argilomineral (a) 1:1 e (b) 2:1 (COELHO, 2007).

Esmectita é o nome de um grupo de alumino-silicatos que possui, como principal argilomineral, a montmorilonita, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Os argilominerais deste grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros de silicato com uma folha central de octaedros de átomos de alumínio unida

entre si por átomos de oxigênio comuns às folhas. Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. A montmorilonita possui lamelas com perfil irregular, são muito finas e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. Quando contem apenas os íons Si, Al, Mg, O e H se apresenta incolor, entretanto, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} esta se apresenta colorida (ARAÚJO, 2006; SANTOS, 1989; ESTEVES, 2004, PAIVA, 2008).

3.5.Interface

A interface pode ser definida como o limite entre componentes através da qual ocorre uma descontinuidade de alguns parâmetros, como morfologias e/ou composições químicas significativamente distintas (ORÉFICE, 2006; NOHARA, 2004).

Em um compósito, as fases são separadas por uma interface. Quando uma das fases (carga) tem função de reforço, a interface desempenha uma importante função: transmitir as tensões da matriz para o agente de reforço. Isto interfere diretamente nas propriedades do material. A matriz transfere a tensão aplicada para a carga e para que esta transferência ocorra de maneira efetiva deverá haver uma interação forte na interface matriz-carga, resultando em compósitos mais resistentes (ORÉFICE, 2006; BURAKOWSKI, 2001).

O modelo clássico da micromecânica de reforço em compósitos poliméricos estipula que a interface polímero-reforço seja composta de uma camada restrita fina e rígida, de

perfeita adesão interfacial ou com altas forças friccionais entre carga e matriz, para assegurar uma eficiente transferência de tensão (LOPES, 1999).

O principal desafio da tecnologia no desenvolvimento de materiais é a obtenção de uma adequada interface entre o reforço e a matriz. A adesão carga/matriz pode ser atribuída a cinco mecanismos principais que podem ocorrer na interface: adsorção e molhamento; interdifusão; atração eletrostática; ligação química (forças de van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes) e adesão mecânica (por encaixe mecânico de cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra) (ORÉFICE, 2006; BURAKOWSKI, 2001; NOHARA, 2004)

Com o propósito de promover uma melhor adesão da carga a matriz, um dos componentes do compósito pode se submetido a um processo de modificação de superfície da matriz ou da carga (BURAKOWSKI, 2001).

Estudos caminham para o desenvolvimento de "interfaces inteligentes". Estruturas com este tipo de interface são especificamente projetadas e construídas para realizar múltiplas tarefas em dispositivos. Materiais assim desenvolvidos podem se comportar de maneira diferente com a variação da temperatura ou pH, ou ainda dissipar de energia durante processos de propagação de trincas.

3.6.Modificação de superfície

A afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas (hidrofilicas) e o polímero (hidrofóbico) é um aspecto importante a ser considerado na preparação de compósitos desta natureza. A compatibilidade entre as cargas e a matriz polimérica pode ser

melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes (ESTEVEES, 2004; SOUZA, 2006).

A compatibilização química entre os componentes pode ser feita usando algumas alternativas, como, por exemplo, a passivação orgânica da carga que possui superfície inorgânica. A modificação é realizada para tornar a superfície da carga hidrofóbica pela interação dos polímeros ou surfactantes orgânicos. Os reagentes mais comuns neste procedimento são os cloro-silanos, os alcoxi-silanos e os organotitanatos (ORÉFICE, 2006).

Outra estratégia focada na matriz consiste em iniciar o processo de polimerização da matriz a partir de monômeros que possuam grupos hidrofílicos/hidrofóbicos (copolimerização). Além disso, deve-se considerar como uma alternativa viável, a inserção de grupos laterais com caráter hidrofílico na cadeia polimérica da matriz (enxertia) (ESTEVEES, 2004).

3.7.Argilas organofílicas: Modificação de superfície

A modificação superficial das argilas proporciona uma ampliação das suas utilizações que anteriormente não seriam possíveis. Tais modificações tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modelo para construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos (001) da argila, modificando a sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA, 2008).

Atualmente, o principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: (i) troca de íons Na^+ ou Ca^{2+} por íons de sais quaternários de amônio, (ii) adsorção ou interações íon-dipolo, (iii) troca de íons Na^+ ou Ca^{2+} com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, (iv) reação com ácidos, (v) pilarização com cátions metálicos, (vi) silanização, (vii) polimerização interlamelar ou intra-partícula, (viii) desidroxilação e calcinação, (ix) delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e (x) tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (PAIVA, 2008).

As argilas organofílicas são sintetizadas mais comumente a partir da rota envolvendo a troca de íons. A substituição de cátions cambiáveis presentes nas galerias dos argilominerais expansíveis, geralmente Na^+ que é mais facilmente cambiável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa, se mostra frequente (COELHO, 2007). Nessas dispersões aquosas, as lamelas devem encontrar-se umas separadas das outras e não empilhadas, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para torná-la quimicamente semelhante ao polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal). Na montmorilonita, ocorre aumento da distância entre as camadas de 0,98 para 1,2 a 2,5 nm – conforme o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio (ARAÚJO, 2006). A argila organofílica assim obtida não mais será capaz de ser dispersa em água e será compatível com matrizes poliméricas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônio orgânicos adequados. A Figura 4 mostra um esquema da modificação da argila por troca de cátions (ARAÚJO, 2006; COELHO, 2007).

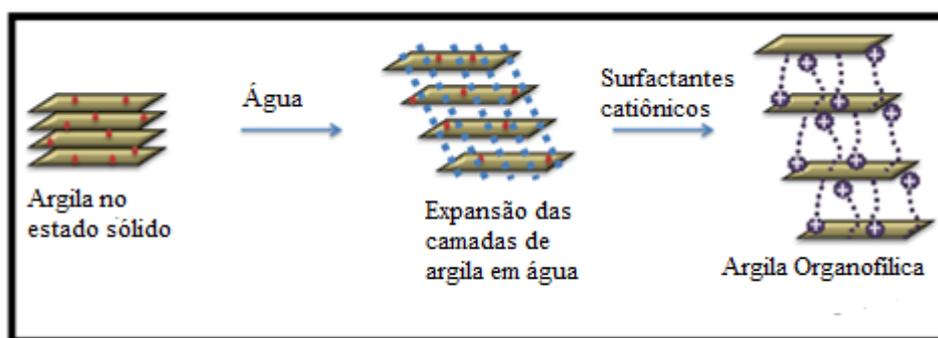


Figura 4: Esquema de modificação de argila por de troca de cátions

Além da rota mostrada anteriormente, a técnica de intercalação de íons dipolo é também usada para preparação de argilas organofílicas. Esta técnica, que começou a ser utilizada pela empresa Nanocor na década de 1990, consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis). As espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas nas quais estão presentes regiões rígidas em torno de cada cátion, em um processo em que geralmente não se utiliza água ou outro solvente. A adsorção de moléculas polares também pode ocorrer por ligações de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato (PAIVA, 2008).

A silanização, que também é uma alternativa, de acordo com o esquema apresentado na Figura 5. A molécula é ligada quimicamente à lamela. As ligações podem ocorrer na região interlamelar, nas bordas dos cristais ou na superfície externa. Os grupos silanóis resultantes dessa hidrólise são normalmente passíveis de formar ligações siloxano com outros grupos silanóis existentes na superfície do argilomineral na própria solução (COELHO, 2007).

Para a argila ser dispersada em uma matriz polimérica, o procedimento de organofiliação da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e a esfoliação bem sucedida das partículas. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila, mais compatível com polímeros orgânicos. Além disso, o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas. As

principais empresas que fornecem argilas organofílicas são Southern Clay, Nanocor, Süd- Chemie e Laviosa, com as respectivas linhas comerciais Cloisite®, Nanomer®, Nanofil® e Dellite® (PAIVA, 2008).

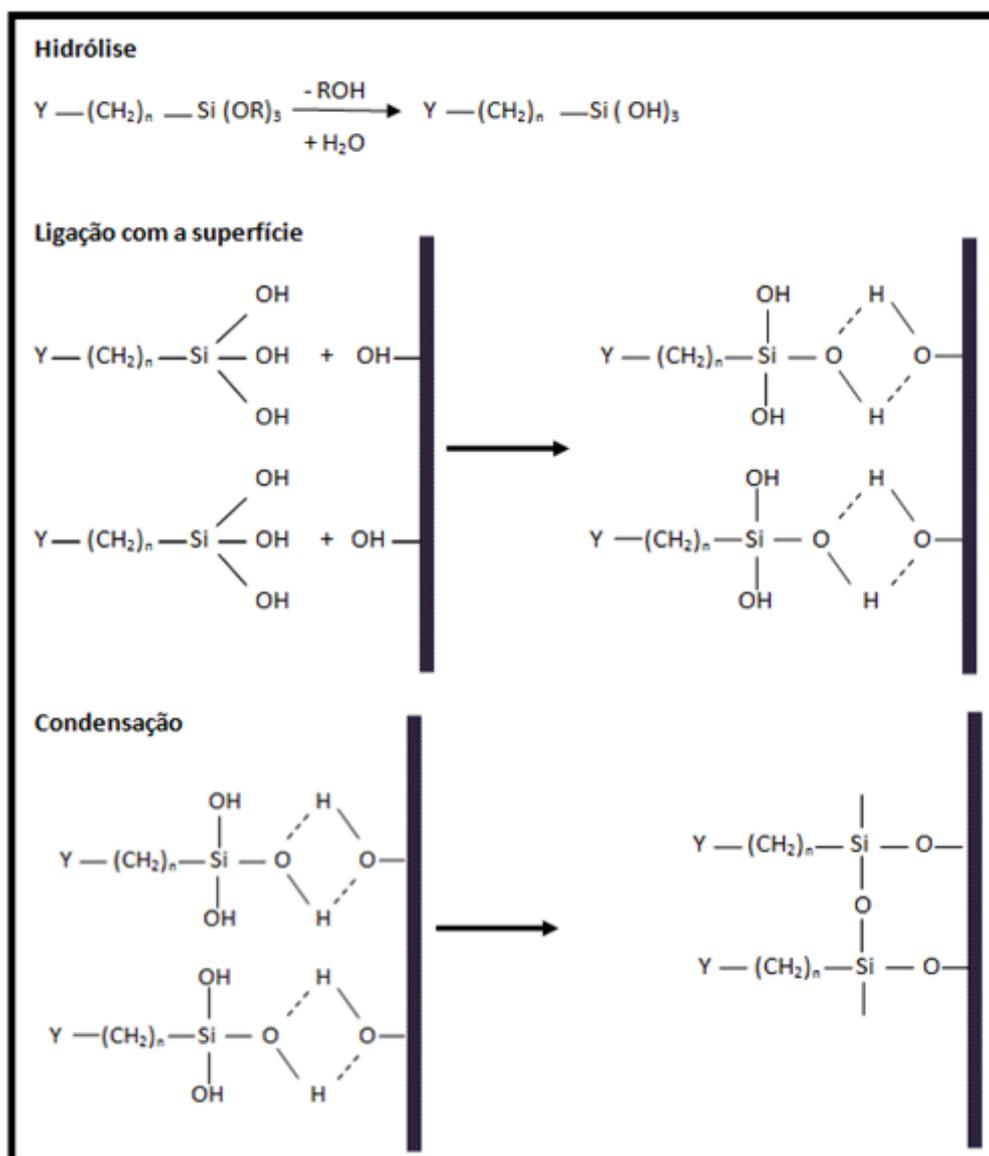


Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de transformação da superfície dos argilominerais pela silanização em meio aquoso (COELHO, 2007).

3.8. Nanocompósitos de argilominerais e polímeros

Os nanocompósitos de polímeros e argila começaram a ser estudados na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota (em Nagakute, Aichi, Japão). Os pesquisadores demonstraram pela primeira vez que as camadas 2:1 de uma esmectita organofílica podem ser esfoliadas ou dispersas em um polímero de engenharia, gerando materiais do tipo nanocompósitos polímero-argila. (MORELLI, 2010; PAIVA, 2008; COELHO, 2007).

Silicatos como a montmorilonita (MMT), hectorita e saponita são exemplos de argilas usadas como reforço em compósitos poliméricos. A utilização destas argilas é devido à possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato na matriz polimérica. Tais argilominerais têm uma camada estrutural com 1nm de espessura. Quando estes argilominerais são adequadamente esfoliados, pode-se levar a produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (SOUZA, 2006).

Nas últimas décadas, os estudos relacionados com os nanocompósitos de polímeros e argilas organofílicas tornaram-se crescentes. O uso de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas é interessante pelo fato destas apresentarem propriedades distintas. Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho. Em função da característica dos sistemas orgânicos/inorgânicos como polímeros/argila, tem-se buscado uma solução para este problema através de tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos. Esses materiais são chamados de nanocompósitos, pois a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico. A argila em nanocompósito encontra-se dispersa e sob a forma de camadas de aproximadamente um nanômetro de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento (ARAÚJO, 2006; MORELLI, 2010; ESTEVES, 2004; SOUZA, 2006).

Os métodos de preparação de nanocompósitos polímero-argila apresentados na literatura são os seguintes:

- i. Dispersão de montmorilonita organofílica em um solvente (ou mistura de solventes) que sejam capazes de dissolver também o polímero. O polímero é intercalado juntamente com o solvente, e o nanocompósito é obtido com a eliminação do solvente (COELHO, 2007).
- ii. Intercalação do monômero e polimerização *in situ* (no interior do espaço interlamelar da montmorilonita organofílica); (SOUZA, 2006).
- iii. Intercalação de polímero fundido de forma estática ou sob uma tensão de cisalhamento (“melt processing”) (SOUZA, 2006; MORELLI, 2010).
- iv. Polimerização utilizando um sistema bifásico (polimerização em emulsão ou em suspensão), no qual a montmorilonita se encontra dispersa em fase aquosa e o monômero, que será polimerizado, em uma base orgânica que está dispersa na fase aquosa (nesse caso, a montmorilonita não precisa ser organofílica) (COELHO, 2007).
- v. Coagulação (e posterior covulcanização) a partir de uma suspensão contendo um látex polimérico e o argilomineral (COELHO, 2007).
- vi. Método sol-gel, que consiste na síntese de argilominerais por meio de tratamento hidrotérmico a partir de géis contendo precursores inorgânicos e compostos orgânicos, incluindo o polímero (COELHO, 2007).

O sucesso na obtenção de alto desempenho do material consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica. Quando o polímero é misturado com a argila organofílica ocorre intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila (MORELLI, 2010; SOUZA, 2006). A quantidade de polímero adsorvida depende de vários parâmetros tais como o peso molecular, o tipo de unidades estruturais e o tipo do polímero (aleatório ou de blocos; linear ou ramificado) (COELHO, 2007). Estes parâmetros são determinantes na interação entre os segmentos do polímero e o sólido inorgânico (ESTEVEZ, 2004).

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da intensidade das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de materiais compósitos conforme mostrado na Figura 6. Quando a argila no compósito existe no seu estado agregado original com nenhuma intercalação da matriz polimérica dentro da argila, esse compósito, também chamado de microcompósito, apresenta as mesmas propriedades de compósitos tradicionais ou convencionais. Tais materiais não são considerados nanocompósitos. O segundo tipo de compósito, neste caso realmente nanocompósito, existe quando cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas 2:1, mas a delaminação ainda não é completa, existindo “pacotes” de camadas 2:1 intercaladas com cátions orgânicos e/ou polímeros, envolvidos por polímeros: é o “nanocompósito intercalado”. Como os “pacotes” de camadas 2:1 intercaladas podem variar em número e espessura conforme o método de preparação, pode-se ter um grande número de nanocompósitos preparados com as mesmas proporções de matérias-primas, porém com propriedades variando dentro de faixas amplas de valores. O terceiro caso é outro caso extremo, pois ocorre quando todas as camadas 2:1 estão dispersas completamente em uma matriz polimérica, Figura c. É o “nanocompósito delaminado” (COELHO, 2007; SOUZA, 2006).

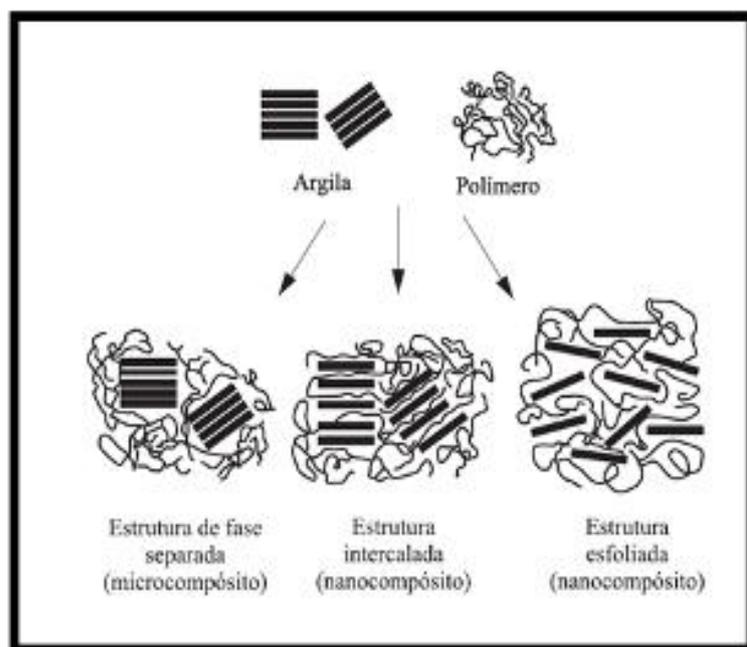


Figura 6: Representação esquemática de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímero/camadas de silicatos (PAIVA, 2006)

3.9. Materiais inteligentes

Os materiais chamados inteligentes são sistemas que apresentam uma mudança drástica em seu comportamento físico-químico em resposta a pequenos estímulos externo ou interno. Por isso, este tipo de material também é chamado de estímulo sensível. (TECHAWANITCHAI, 2011; KULKARNI, 2010).

As estruturas químicas dos materiais inteligentes geralmente são sistemas que possuem grupos funcionais que são capazes de realizar operações de sensoriamento e controle. O comportamento inteligente de todo o sistema é induzido por mudanças de propriedades específicas dos componentes funcionais, respondendo em tempo real a um estímulo imposto, como por exemplo, a variação de temperatura ou pH, a presença de espécies

químicas, incidência de radiação, presença de campos elétricos. (KULKARNI., 2010; WU, 2010).

Os polímeros são considerados candidatos adequados para se tornarem materiais inteligentes. (TECHAWANITCHAI, 2011). Um exemplo de materiais inteligentes que já está sendo utilizados são as ligas de memória de forma, no qual a resposta dinâmica do sistema, bem como sua forma pode ser controlada. Outro exemplo são os piezopolímeros usados como sensores infravermelhos (TECHAWANITCHAI, 2011). Além destes, também os hidrogéis reversíveis são materiais inteligentes que já estão no mercado. Tais hidrogéis são polímeros reticulados que formam uma rede tridimensional capaz de se expandir ou contrair com um determinado estímulo. Este tipo de material se mostrou muito atraente para o uso de liberação controlada de drogas, respondendo a estímulos corpóreos tais como variações pH fisiológico ou de temperatura (KULKARNI, 2010). Alguns exemplos deste tipo de material são os polímeros poli(N,N,dimetilaminoetil metacrilato) e também o poli(N-isopropilacrilamida) que respondem a estímulos de temperatura e pH (DONG, 2012; HARAGUCHI, 2002).

Alguns polímeros que têm sido estudados para atuarem como materiais inteligentes são:

- Termossensíveis: Poloxamer, Pluronic F127, Poli(N-isopropilacrilamida) (KULKARNI, 2010, HARAGUCHI,2002)
- Sensíveis ao pH: Carbopol, Eudragit L-100, Poli(N-isopropilacrilamida) (KULKARNI, 2010, HARAGUCHI,2002)
- Fotossensíveis: PEG, Poli (ácido lático) (KULKARNI, 2010)
- Íons sensíveis: Alginato de sódio (KULKARNI, 2010)
- Sensíveis a sinais elétricos: Quitosana (KULKARNI, 2010)

Essa nova classe de materiais pode ser usada em uma gama de aplicações e, com a expansão das pesquisas nesta área, seu uso pode ser ainda mais amplo. Os polímeros inteligentes são usados na engenharia, medicina, biotecnologia em aplicações tais como

sistema de liberações controlada de drogas, engenharia de tecidos, separação química, sensores e diagnósticos rápidos (TECHAWANITCHAI, 2011; WU, 2010).

Materiais que não apresentam resposta a estímulos externos podem ser modificados em sua superfície com polímeros que possam responder a estímulos. Como resultado, pode-se obter um material transformado em estímulo sensível, com determinadas propriedades de superfícies inteligentes que respondem a certos estímulos (Kulkarani S.S., 2010).

3.10. Poli (N-isopropilacrilamida)

O poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPA) é um polímero que tem sido mais extensivamente estudado que apresenta características que o torna atraente para ser usado como material inteligente. Dentre suas características podemos citar sua polaridade que varia com a temperatura e pH (HARAGUCHI, 2002). A fórmula estrutural do PNIPA está representada na Figura 7.

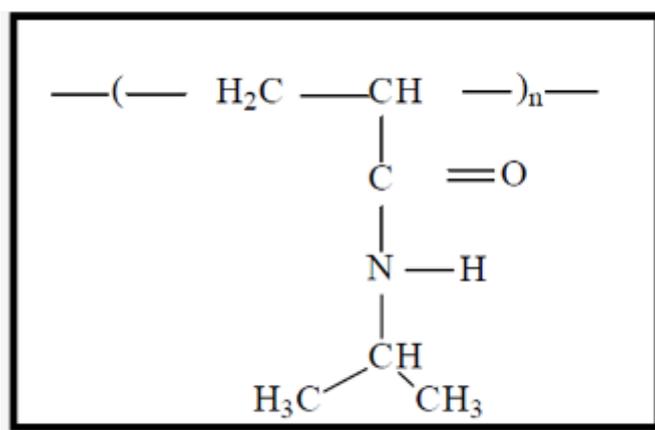


Figura 7: Fórmula estrutural do Poli (N-isopropil acrilamida)

Este polímero é termosensível e anfifílico, ou seja, apresenta uma faixa estreita de equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico com pequenas variações de temperatura em torno da temperatura crítica. Macroscopicamente, se o polímero estiver em solução aquosa, ao atingir a temperatura crítica, a solução mudará de monofásica para bifásica, resultado da precipitação do polímero devido a alteração na polaridade do polímero (KULKARNI, 2010, HARAGUCHI, 2002).

Essa é uma característica típica de polímeros que apresentam comportamento LCST (temperatura mínima de solubilidade do polímero). Para o PNIPA, a temperatura crítica é de 32°C, ou seja, abaixo de 32°C apresenta-se solúvel em água e acima desta temperatura se precipita facilmente.

Isto ocorre porque abaixo de 32°C o PNIPA assume forma mais estendida (espiralar) deixando o grupo acrilamida exposto para fazer uma interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio entre o polímero e a água. Esta forte interação polímero-solvente permite boa miscibilidade entre eles. Quando a temperatura supera 32°C, acontece o colapso intramolecular e as interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupo acrilamida das cadeias poliméricas e moléculas de água são rompidas. Isto ocorre devido à modificação da conformação das cadeias que se encolhem assumindo a forma globular, deixando exposto o grupo isopropil que é um grupo hidrofóbico, e isso resulta em separação de fases (HARAGUCHI, 2002; TECHAWANITCHAI, 2011; TEIXEIRA, 2004, XIA, 2005; ZANG, 2000). Um esquema da transição anfifílica da cadeia de PNIPA de espiralar para globular é mostrado na Figura 8.

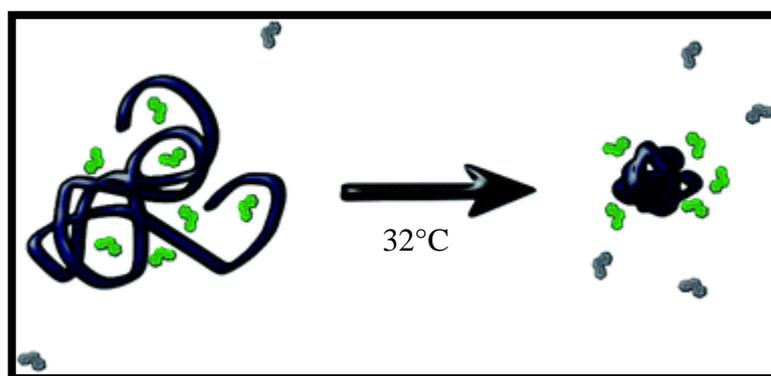


Figura 8: Esquema da transição anfífila do PNIPA de espiralar para globular (NISKANEN, 2011).

O comportamento em solução do PNIPA faz com que esse polímero apresente aplicações diversas e importantes. Como por exemplo, pode-se destacar o uso em testes de diagnósticos médicos, engenharia de tecidos, liberação controlada de medicamentos, a utilização em processos de concentração de solução, imobilização de enzimas, substrato para cultura de tecido e sensores biológicos (TEIXEIRA, 2004; OH, 1998; ZANG, 2000, HARAGUCHI,2002; LIANG 2000).

O PNIPA pode ser usado funcionalizado por derivação das cadeias laterais para formar grupos reativos com o intuito de modificar superfícies. Este processo resulta na transformação de materiais, que antes não apresentavam resposta a estímulos externos, em materiais com superfícies ou interfaces inteligentes, que podem ser controlados pela variação de um estímulo como pH e temperatura (TECHWANITCHAI, 2011).

3.11. Enxertia de partículas com polímeros

Os materiais híbridos tem sido muito estudados nos últimos anos, isto porque determinadas aplicações exigem certas propriedades específicas não observadas em um material. Os compósitos podem entrar na classe de materiais híbridos. Partículas já vêm sendo usadas para desenvolver compósitos poliméricos. Entretanto, a inserção covalente de cadeias poliméricas nas partículas é um avanço neste campo. Esta inserção de polímeros em partículas pode fornecer aos materiais propriedades que não lhes são naturais. Se a partícula não possui afinidade química para realizar a modificação superficial, podem ser feitas a inserção de um grupo funcional reativo. Os polímeros podem ser enxertados em partículas de sílica, argila e nanopartículas metálicas que apresentem grupos vinílicos que atuam como agente de acoplamento capazes de reagir com os monômeros durante a polimerização (NISKANEN, 2011).

A literatura mostra alguns estudos feitos para enxertia de polímeros em partículas de sílica. SEINO e colaboradores inseriram PNIPA em partículas de sílica usando como agente de acoplamento polisiloxanos ramificado para uso em colunas de processo de separação de esteroides hidrofílicos e hidrofóbicos com a alteração da temperatura (SEINO, 2006). NISKANEN e colaboradores estudaram a enxertia de nanoargilas com poli(dimetilaminoetil metacrilato) usando como agente de acoplamento aminopropiltriétoxissilano (NISKANEN, 2011). Prapartsorn e colaboradores enxertaram o copolímero poli(N-isopropilacrilamida-co-hidroximetilacrilamida) na superfície de sílica/magnetita usando como agente de acoplamento 3-(metacriloxipropil)triétoxissilano para separação de biomoléculas em colunas de cromatografia (TECHWANITCHAI, 2011). DONG e colaboradores enxertaram ramificações de poli(N,N, dimetilaminoetil metacrilato) em nanopartículas de sílica usando como agente de acoplamento 3-(aminopropil) triétoxissilano.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

- PHB fornecido pela PHB Industrial do Brasil (Serrana, SP, Brasil) registrado como BIOCYCLE®.
- Clorofórmio (Aldrich)
- Poli(etileno glycol) (Aldrich)- PEG
- Polyetilene glycol sorbitan monolaurato-Tween-20 (Synth)
- N,N,N',N'- Tetrametilenodiamina (99%, Sigma)- TEMED
- Persulfato de amônio (98%, Sigma-Aldrich).
- N-isopropilacrilamida (97%, Aldrich)- NIPA.
- Água deionizada Millipore
- Ácido clorídrico 37% v/v) (Sigma Aldrich)
- Argila montmorilonita Na⁺ (Southern Clay Products INC)
- Tolueno (Aldrich)
- Álcool Etílico (Synth)
- Trietoxivinilsilano 97%(Aldrich)- TEVS

4.2. Métodos

4.2.1. Purificação do NIPA por recristalização

NIPA foi dissolvido em mistura de tolueno e hexano (50% v/v). a partir do aquecimento, até a completa dissolução. Após a dissolução, a solução foi resfriada lentamente por cerca de 1h, para garantir a cristalização lenta do monômero (ZANG, 2000; XIA 2005; OH, 1998).

4.2.2. Síntese do PNIPA

A síntese do PNIPA foi realizada dissolvendo-se 2g de NIPA em 300 mL de água destilada. Posteriormente, adicionou-se 500 µL de Tween-20, surfactante não iônico, para promover a estabilização do sistema. Em seguida, foram adicionados 8 µL do catalisador (Tetrametilenodiamina). Todos estes reagentes foram adicionados sob agitação mecânica e borbulhamento de gás nitrogênio por 30 minutos para completa dissolução. Este sistema foi colocado em aquecimento até atingir a temperatura de 70°C, então o iniciador foi adicionado (0,12g de persulfato de amônio (APS) dissolvido em 2mL de água deionizada) A reação foi realizada durante 2h a 70°C, sob borbulhamento de nitrogênio gasoso. Após este período, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada e foi seca a temperatura ambiente (MA,2008; OH, 1998).

4.2.3. Modificação química da argila

4.2.3.1. Ativação e tratamento térmico

Esta etapa é necessária para aumentar o número de grupamentos hidroxila na argila, além de eliminar de impurezas.

Foi disperso 1g de argila montmorilonita em 100mL de solução de HCl 0,15 mol/L. O sistema foi deixado sob agitação durante 20 horas e, em seguida, filtrado e lavado com água deionizada. A argila ativada foi levada para secagem em estufa a 140°C por 2 horas. (GUIMARÃES, 2009).

4.2.3.2.Silanização

A escolha do reagente trietoxivinilsilano se deve ao fato deste possuir o grupo vinila, o que pode permitir o acoplamento do poli(N-isopropilacrilamida) através da copolimerização de PNIPA na presença da argila silanizada.

Colocou-se a argila ativada sob refluxo e agitação em solução de trimetoxivinilsilano 0,2mol/L em tolueno desidratado por 24h na proporção de 1g de argila para cada 50 mL de solução. O sólido obtido foi lavado com tolueno, com álcool etílico e por fim com água deionizada para remoção das espécies que não foram inseridas na argila. Posteriormente, secou-se por 2h a 120° C (GUIMARÃES, 2009; TECHAWANITCHAI,2011; NISKANEN, 2011). O esquema da silanização é mostrado na Figura 9.

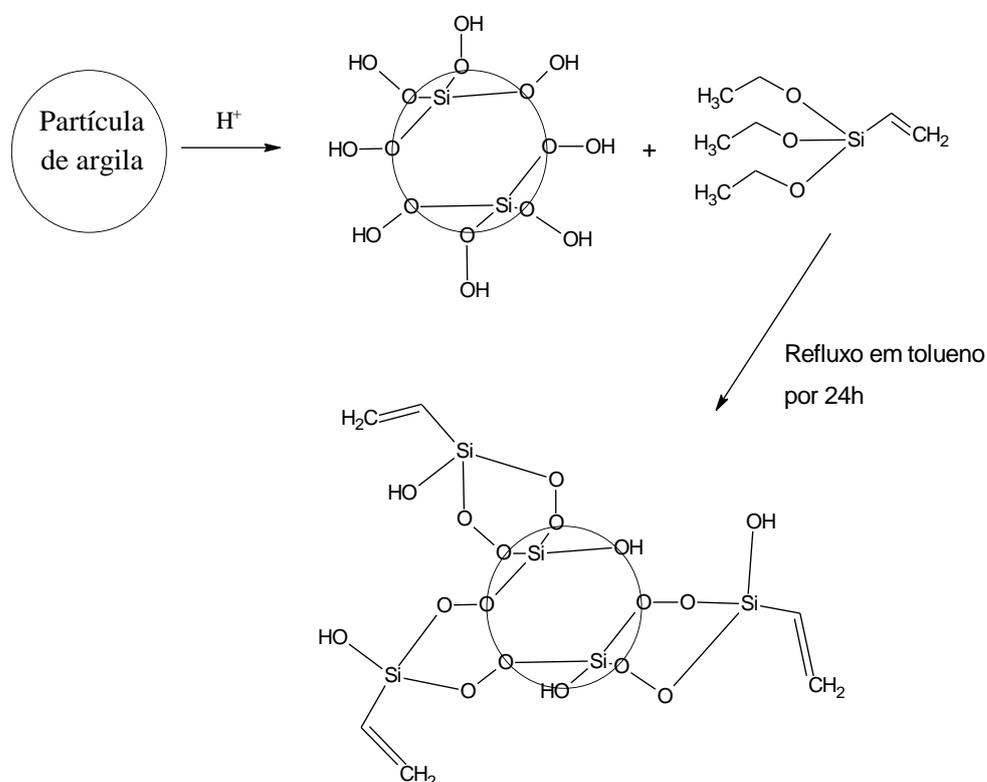


Figura 9: Esquema da reação de silanização.

4.2.3.3. Enxertia de PNIPA na argila

A argila silanizada foi deixada sob agitação por 48h em 300mL de água deionizada. Para favorecer a esfoliação, a dispersão foi levada ao ultrassom de ponta por 30 minutos com amplitude de 40%. Foi adicionado 500 μ L do surfactante Tween-20, 2g do monômero NIPA e 8 μ L do catalisador N,N,N',N'-tetrametiletileno diamina (TEMED). A esta mistura foi borbulhado N₂ por 30 minutos. Elevou-se a temperatura a 70°C sob agitação e, então, colocou-se 0,12g de persulfato de amônio (APS). Este sistema permaneceu sob agitação a 70°C para polimerização por 2h e foi resfriado até a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada a baixa temperatura. Os aglomerados resultantes foram secados em estufa a 30 °C, por um período de 4 h. Finalmente, os aglomerados já secos foram desagregados e posteriormente caracterizados (HUANG, 2012). A representação esquemática da enxertia da argila é mostrada na Figura 10.

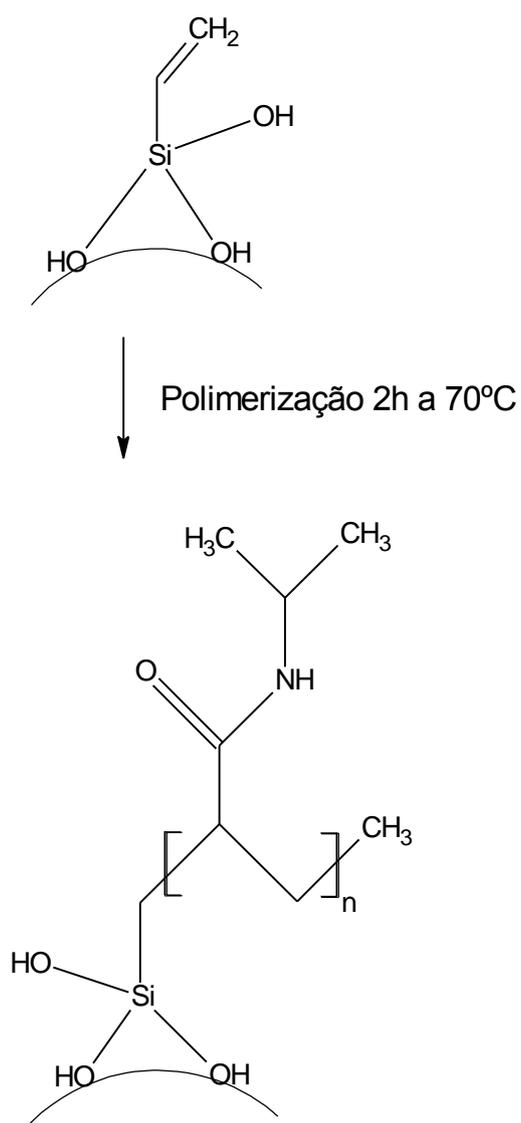


Figura 10: Esquema da enxertia da argila com PNIPA

4.2.4. Caracterização da argila

A análise das propriedades físico-químicas das argilas modificadas foi realizada utilizando as seguintes técnicas:

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR): Os espectros de absorção na região do Infravermelho (FTIR) foram feitos usando o espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier NICOLET modelo 6700, cristal ATR de Seleneto de Zinco. A correção de background foi feita para eliminar possíveis interferências. Foi feita a varredura entre 600 a 4000cm^{-1} .
- Termogravimetria- TG: As análises termogravimétricas foram realizadas da temperatura ambiente até 800°C , com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte, usando o equipamento Exstar modelo 7200.
- Avaliação do ângulo de contato com vídeo-câmera acoplada: As argilas foram previamente pastilhadas para que obtivesse uma superfície plana. A medida foi realizada usando $10\mu\text{L}$ de água deionizada para formar a gota depositada na superfície do material. Foram feitas 5 medidas do ângulo interno da gota foi feita usando o software Digidrop. Este procedimento foi realizado a temperatura ambiente.
- Difração de raio-X: obtidas com o Difratômetro marca Philips modelo PW1710, usando $\text{Cu K}\alpha$; 40 kV ; 20 mA ; ângulo de $0,06^{\circ} 2\Theta$; velocidade de $2^{\circ}/\text{min}$ com varredura de $2,5$ a 12° .
- Tamanho de Partícula: obtido com o aparelho ZETA PALS potential analyzer. Foram feitas 5 medidas de 3 minutos com o comprimento de onda de 657nm . O tamanho da partícula é dado pelo diâmetro médio dos 5 valores obtidos, considerando as partículas de argila como uma esfera. Foram usados os seguintes parâmetros: viscosidade da água: $0,890\text{ cp}$, índice de refração da água: $1,330$, índice de refração da argila: $1,560$, viscosidade do PEG 200: 50 cp , índice de refração do PEG 200: $1,459$

- Preparação da amostra para avaliação do tamanho de partícula: As argilas montmorilonita sódica, ativada, silanizada e enxertada com PNIPA foram dispersas em água deionizada na concentração de 0,5g/L. As dispersões de argila em água foram levadas ao ultrassom de banho por 5 minutos e, então, foram deixadas decantando por 10 minutos. A parte superior da dispersão foi coletada e colocada em cubetas de poliestireno. As amostras permaneceram decantando por mais 48h antes de ser realizada a medida. As amostras de argila silanizada e argila enxertada com PNIPA foram analisadas nas temperaturas de 25 e 40°C. Foi feita a medição do tamanho de partícula para a argila enxertada com PNIPA dispersa em PEG a 25 e a 40°C. A argila enxertada com PNIPA foi dispersa em PEG 200 na concentração de 0,5g/L. A dispersão foi levada ao ultrassom de banho por 5 minutos e, então, foi deixada decantando por 10 minutos. A parte superior da dispersão foi coletada e transferida para as cubetas. As amostras permaneceram decantando por mais 15 dias antes de ser realizada a medida.

4.2.5. Obtenção dos compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA

Foram preparados filmes do polímero puro de PHB, da mistura PHB_PEG e os compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA a 1% e 3% m/m. Também foram preparados filmes de PHB com as mesmas concentrações de argila com PEG. As amostras foram denominadas de PHB_1% PNIPA para as amostras de PHB, 1% m/m argila enxertada com PNIPA; de PHB_PEG_1% PNIPA para as amostras de PHB, 1% m/m argila enxertada com PNIPA e 10 % m/m de PEG; PHB_3% PNIPA para as amostras de PHB, 3% m/m argila enxertada com PNIPA; PHB_PEG_3% PNIPA para as amostras de PHB, 3% m/m argila enxertada com PNIPA e 10 % m/m de PEG. O PHB foi solubilizado em clorofórmio sob agitação. Para as amostras com PEG, a argila modificada foi primeiramente dispersa em PEG com agitação por 10 minutos e então adicionada ao PHB. Para as amostras sem PEG, as argilas foram colocadas diretamente no PHB solubilizado. Este sistema foi levado ao ultrassom de ponta em banho de gelo por 30 minutos a frequência de 40% no modo intermitente sendo 1min on/1 min off. O

sistema foi colocado sob agitação magnética por 24h. Após este período os filmes foram secos a temperatura ambiente até que se evaporasse todo o solvente. Depois foram levado a estufa por 2h e 30 minutos a 40°C.

4.2.6. Caracterização dos filmes de compósito

A investigação das propriedades físico-químicas e mecânicas dos compósitos preparados foram avaliadas utilizando as seguintes técnicas:

Análise térmica:

- Termogravimetria- TG: As análises termogravimétricas foram realizadas da temperatura ambiente até 800°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte, usando o equipamento Exstar modelo 7200.
- Calorimetria exploratória diferencial – DSC: Foi feita a corrida de -20°C até 200°C com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera inerte, usando o equipamento Exatar modelo 7020.

Análise mecânica:

- Ensaio de tração: Os ensaios de tração foram feitos usando a máquina de ensaio universal EMIC linha DL 3000 com forno acoplado para controle de temperatura. Os ensaios foram realizados a temperatura de 25°C e 40°C, velocidade de 25mm.min⁻¹ e célula de carga de 200N.
- Análise dinâmico-mecânica – DMA: O ensaio foi realizado usando o equipamento EXSATAR modelo 6100. As medidas foram feitas no modo de

flexão a frequência de 10Hz, com taxa de aquecimento de 1°C/min em uma faixa de temperatura de -50 a 150°C.

Análises estruturais:

- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho: Os espectros de absorção na região do Infravermelho (FTIR) foram obtidos usando o espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier NICOL ET modelo 6700, cristal ATR de Seleneto de Zinco. A correção de background foi feita para eliminar possíveis interferências. Foi feita a varredura entre 600 a 4000cm⁻¹.
- Medição do ângulo de contato como com vídeo-câmera acoplada: Foi medido usando 10µL de água deionizada para formar a gota depositada na superfície do material. Foram feitas 5 medidas do ângulo interno da gota usando o software Digidrop. Este procedimento foi realizado para as amostras a 25°C e a 40°C.

Análise morfológica:

- Microscopia óptica: as imagens do compósito foram obtidas por Microscopia óptica (MO) usando um Microscópio Leica Modelo DM2500.
- Microscopia eletrônica de varredura: As imagens foram obtidas usando o Microscópio JEOL, JSM- 6360LV. As amostras foram depositadas sobre lâmina de vidro e recobertas com ouro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da argila

5.1.1. Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para caracterizar a estrutura química das argilas montmorilonita ativada, silanizada e enxertada com PNIPA. Os espectros de absorção obtidos para as amostras são apresentados na Figura 11 e as atribuições das vibrações observadas na Tabela 1.

A banda de absorção atribuída ao grupo estrutural típico da montmorilonita (AlAlOH , AlMgOH) é mostrado no espectro de FTIR em aproximadamente 3630cm^{-1} . A banda forte é correspondente ao estiramento do grupo hidroxila estrutural adquirido após a ativação. A $\sim 920\text{cm}^{-1}$ verifica-se a presença de uma banda de absorção relativa ao grupo AlAlOH . A faixa entre $900\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ mostra uma banda larga e muito intensa com máximo de 1040cm^{-1} correspondente ao grupo silicato (Si-O , Si-O-Si) (GUIMARÃES, 2009).

O grupo funcional hidroxila (OH) pode ser verificado na argila ativada pela existência de duas bandas de absorção visualizadas no espectro de FTIR a $\sim 3370\text{cm}^{-1}$, que mostra a presença do grupo hidroxila referente a vibração de estiramento do grupo OH, e a $\sim 1630\text{cm}^{-1}$ referente a vibração de deformação do grupo OH. O sucesso da silanização foi verificado através da análise do espectro de FTIR. Na argila silanizada, as banda referente ao OH desaparecem, o que sugere que os grupos de hidroxilas foram consumidos durante a silanização.

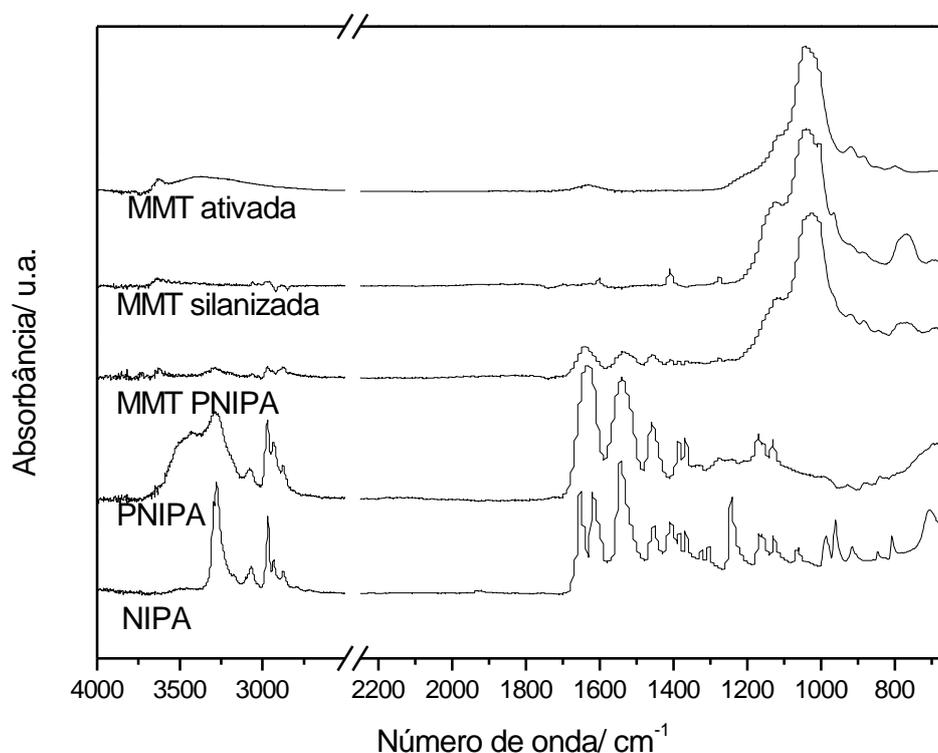


Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho das argilas ativada, silanizada e enxertada com PNIPA, do polímero PNIPA e do monômero NIPA.

Pode ser verificada também a presença de novas bandas de absorção no espectro de FTIR da argila silanizada, que surgiram após a realização dessa etapa, comprovando a modificação da argila. A argila silanizada apresenta bandas características da vibração de estiramento de CH alifático a $\sim 2960\text{cm}^{-1}$ e da deformação de CH_2 a $\sim 1410\text{cm}^{-1}$. A banda visualizada a $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ correspondente a deformação de alcenos ($\text{C}=\text{C}$). Em 1040cm^{-1} pode-se identificar uma banda referente ao grupo Si-O. A banda a $\sim 1280\text{cm}^{-1}$ se refere ao grupamento C-O de éter, e aquela 960cm^{-1} à deformação angular fora do plano da ligação $\text{C}=\text{C}$. Além disso, a banda de absorção a 762cm^{-1} corresponde a deformação do grupo CH para fora do plano.

O espectro de FTIR da argila enxertada com PNIPA mostra o tripleto de bandas a 1640, 1540, 1460 cm^{-1} que é típico do grupo amida presente no PNIPA. A absorção a $\sim 1640\text{cm}^{-1}$ refere-se ao grupo carboxila. O duplete a 2972 e 2930 cm^{-1} é característico da vibração de estiramento da ligação CH de amida secundária. A presença do grupo CH também pode ser observada pelo aparecimento das bandas de absorção em aproximadamente 2870 cm^{-1} e 1380 e 1460 cm^{-1} associadas à vibração de estiramento do grupo CH e a deformação para fora do plano de isopropilas, respectivamente. O material híbrido possui as bandas de absorção características das vibrações da argila, tanto como bandas de absorção referentes ao material polimérico sugerindo a incorporação de PNIPA na estrutura da argila (MA,2008; SEINO,2006, HUANG, 2012).

É importante ressaltar que algumas bandas de absorção referentes aos modos vibracionais do PNIPA, presentes no híbrido, não puderam ser observadas no espectro de FTIR da argila enxertada. Bandas relativamente intensas e largas relativas à argila aparecem em intervalos de frequências onde existem vibrações relativas às do polímero.

Ao se comparar o espectro da argila silanizada e enxertada com PNIPA, observa-se que a banda de absorção a 960 cm^{-1} existente no espectro da primeira, não foi encontrada no espectro da segunda (Figura 12). Essa banda se refere deformação angular para fora do plano dos grupos vinílicos (C=C). Tal resultado sugere que durante a polimerização do NIPA a dupla ligação foi quebrada, o que indica o sucesso na enxertia da argila com PNIPA via copolimerização.

Tabela1: Bandas de absorção na região do infravermelho e as atribuições identificadas para as amostras de MMT ativada, MMT silanizada e MMT PNIPA.

MMT Ativada		MMT Silanizada		MMT PNIPA	
Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição
920	AlAlOH	762	CH fora do plano	922	estiramento simétrico Si-O
1040	Si-O, Si-O-Si	889	R ₂ C=CH	1040	Estiramento Si-O
1630	OH	960	R ₂ C=CH	1386,1368	CH ₃ (isopropil)
3370	OH	1040	Si-O, Si-O-Si	1540	NH (amida II)
3630	AlAlOH, AlMgOH	1280	C-O éter	1640	C = O (amida II);
		1410	CH ₂	2970-2870	(C-H(CH ₃); C-H(CH ₂))
		1600	C=C		C-H(CH ₃); C-H(CH ₂)
		2960	CH alifático	3140-3630	(s) H-O-H

As banda de absorção do grupo vinílico (960 e 1600cm⁻¹) pode ser observada no espectro de absorção do monômero NIPA e não é encontrada no espectro do polímero PNIPA, como mostra a Figura 13, sugerindo que a polimerização foi realizada com sucesso. Além da ausência das bandas de vibração do grupo vinílico nos espectros de PNIPA e do monômero NIPA é possível notar outras diferenças. As bandas de estiramento de grupos carbonila de amidas secundárias e estiramento simétrico de N-H

em torno de 1630 e 1540cm^{-1} , respectivamente, no espectro do polímero, são mais largas quando comparadas as do monômero, devido às interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio ($\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$) que podem ocorrer entre as cadeias poliméricas após reação de polimerização.

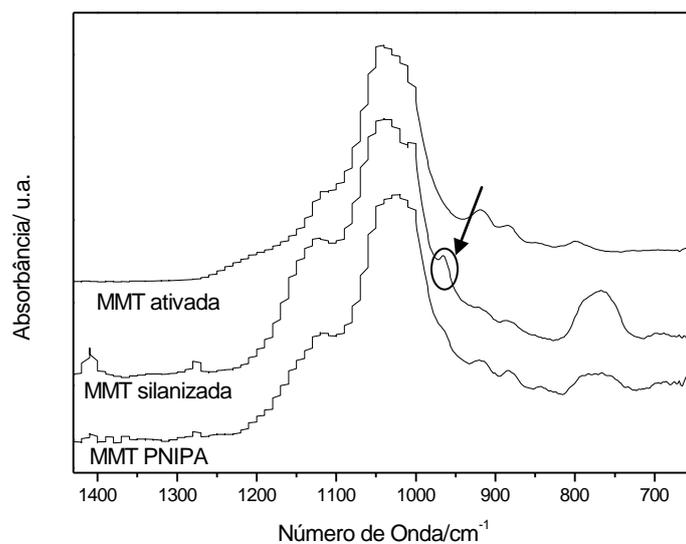


Figura 12: Ampliação da região entre no espectro de FTIR das MMT modificada, MMT silanizada e MMT PNIPA.

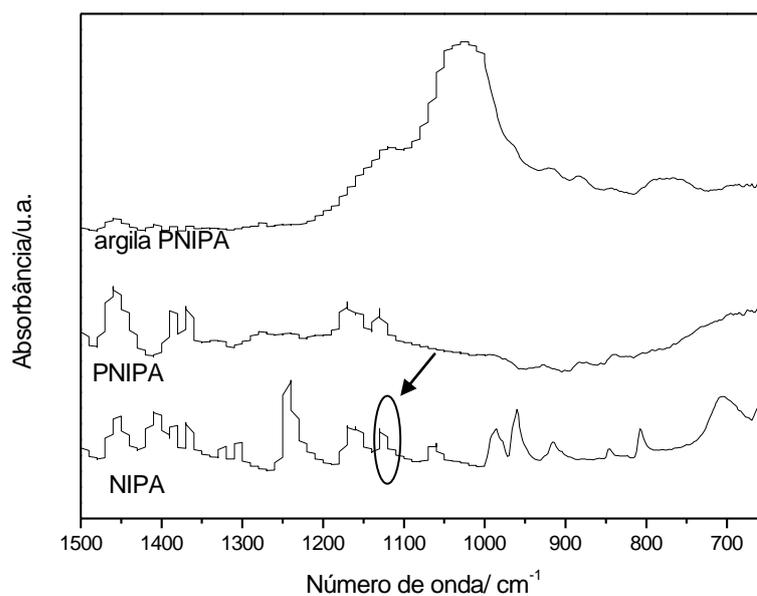


Figura 13: Ampliação da região entre 1500-600 cm^{-1} no espectro de FTIR das argilas enxertadas, do polímero PNIPA e o monômero NIPA.

As bandas associadas a vibrações observadas para o PNIPA e para o monômero NIPA estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Bandas de absorção na região do infravermelho e as atribuições identificadas para as amostras de polímero PNIPA e monômero NIPA.

PNIPA		NIPA	
Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Bandas (cm^{-1})	Atribuição
1390,1370	CH3 (isopropil)	960	C=C
1460	C-H de CH2 e CH3	1300,1320	CH2=C-
1540	NH (amida II)	1540	NH (amida II)
1640	C = O (amida II);	1610	C=C
2970-2880	C-H(CH3); C-H(CH2)	1650	C = O (amida II);
	C-H(CH3);	2970-2880	C-H(CH3); C-H(CH2)
	C-H(CH2)		C-H(CH3);
3050-3290	H-O-H		C-H(CH2)
		1450	C-H de CH2 e CH3
		1390,1370	CH3 (isopropil)

		3280	H-O-H
--	--	------	-------

5.1.2. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas obtidas para as argilas natural e modificadas são apresentadas na Figura 14.

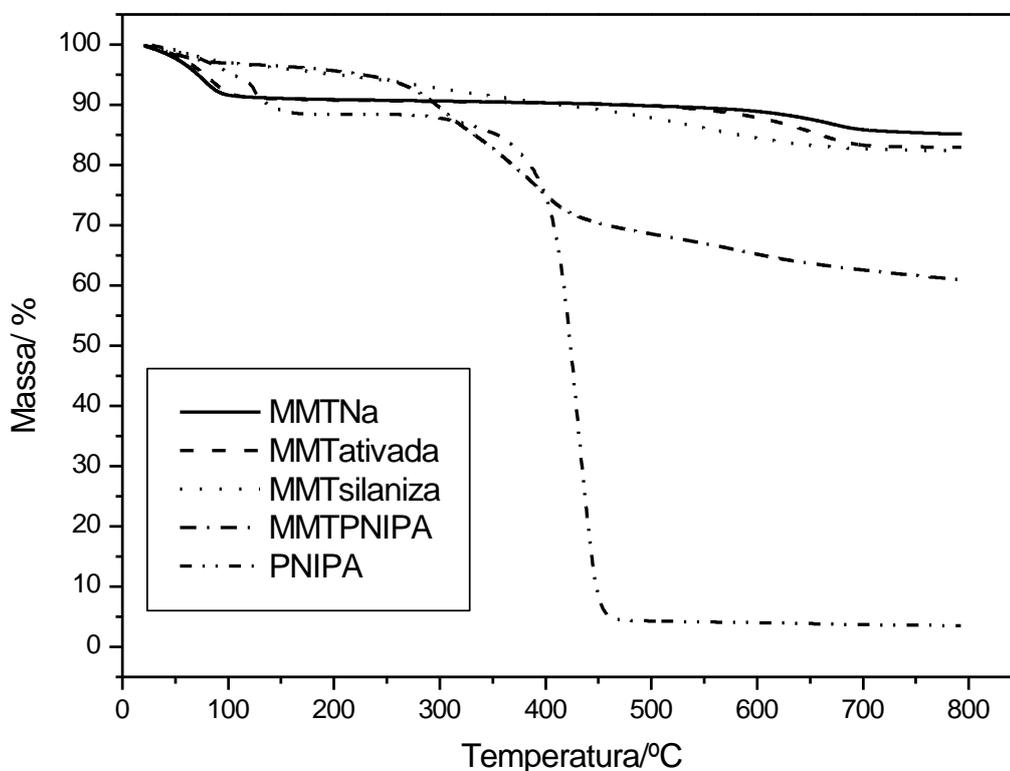


Figura 14: Curvas termogravimétricas da MMT Na⁺, MMT ativada, MMT silanizada e o híbrido MMTPNIPA.

As argilas podem resistir a altas temperaturas sem grandes perdas de massa, como mostrado na Figura 14. As curvas termogravimétricas das amostras MMTNa, e MMTativada mostraram apenas duas etapas de perda de massa: (i) no intervalo de temperatura entre 30 e 150°C, tem-se a desidratação e (ii) a 500°C, tem-se perda da hidroxila das camadas dos silicatos (GUIMARÃES, 2009). A 600°C as argilas Na⁺ e ativada apresentaram perda de massa de apenas 15% e 17%, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por GUIMARÃES, (2009); DONG,(2011) e Prapatsorn Tchawanitchai, (2011).

Como pode-se observar para as argilas silanizada e enxertada e para o polímero PNIPA, a perda de massa entre 300 e 500°C refere-se a degradação dos grupos orgânicos (Prapatson Tchawanitchai, 2011). Na análise da curva termogravimétrica da argila silanizada, a aproximadamente 292°C tem-se a degradação de vinil silano ligadas a superfície externa da argila, e a 543°C, tem-se a degradação do grupo vinil silano ligadas aos espaços interplanares (GUIMARÃES, 2009). Na faixa de temperatura de 500 a 600°C verificou-se a perda de massa de 18% e 40% para as argilas silanizada e enxertada com PNIPA, respectivamente. Já o polímero, até esta temperatura apresenta perda total de 96,5% da sua massa. As diferenças das massas residuais calculadas a partir das curvas termogravimétricas para as argilas silanizadas e enxertadas, que é de 23%, corresponde a porcentagem de PNIPA incorporada na argila silanizada.

As argilas Na⁺ e ativada apresentam 9,0 e 8,5% de perda de massa, respectivamente, correspondente a desidratação das amostras. Já as argilas organofílicas, silanizada e enxertada apresentaram perda de massa, devido a dessorção de água, de 3,5 e 3%. O polímero PNIPA apresenta 12% de perda de massa devido a desidratação. As variações da quantidade de água adsorvida nas amostras podem ser associadas ao aumento da hidrofobia da argila com a adição do grupo vinil silano e da enxertia com o PNIPA. Esta variação da hidrofobia também pode ser verificada na análise de ângulo de contato realizada para a argila.

5.1.3. Ângulo de Contato

Os resultados obtidos pela avaliação do ângulo de contato permitiram analisar a variação da hidrofobia da argila devido à sua modificação. Quanto menor o ângulo de contato menor a hidrofobia do material. A Tabela 3 apresenta os valores dos ângulos de

contato para as argilas MMT Na⁺, MMT ativada, MMT silanizada e enxertada com PNIPA.

Tabela 3: Valores do ângulo de contato para as argilas natural e modificada medido na temperatura ambiente (~25°C).

Argila	Ângulo
MMT Na⁺	20°
MMT Ativada	24°
MMT Silanizada	77°
MMT PNIPA	29°

Estes resultados mostram que, na temperatura ambiente, as argilas Na⁺, ativada e enxertada com PNIPA são hidrofílicas, já a argila silanizada apresenta-se hidrofóbica.

As argilas Na⁺ e ativada apresentam superfície hidrofílica devido a presença de grupos hidrofílicos como hidroxilas nas suas superfícies. A silanização da argila modifica seu comportamento de hidrofílica para hidrofóbica devido a presença do grupo vinílico, que possui caráter apolar. O PNIPA é um polímero termossensível: em temperaturas abaixo de 32°C é hidrofílico e acima desta é hidrofóbico.

5.1.4. Difração de Raio-X

A Figura 15 mostra o difratograma de Raio-X para as argilas natural e modificada e a Tabela 4 os valores para o espaçamento interlamelar (001) dessas amostras.

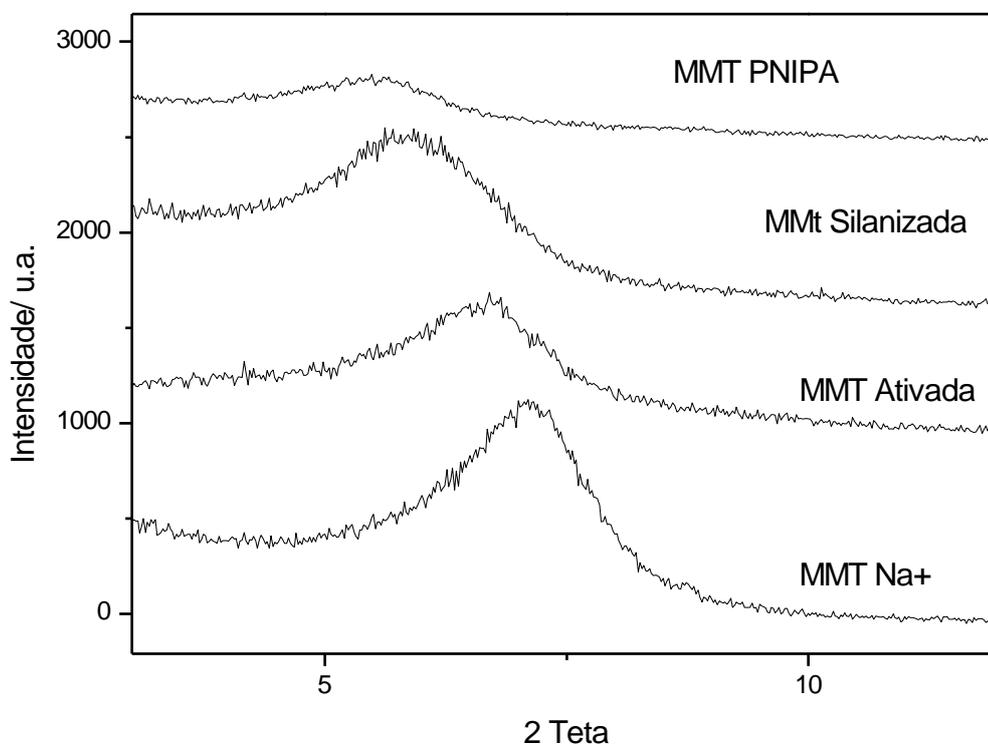


Figura 15: Difratoograma de Raio-X para as argilas MMT Na⁺; MMT ativada; MMT silanizada e MMT PNIPA

Tabela 4: Valores da distância interlamelar para as argilas natural e modificadas – plano (001).

Argila	Distância interlamelar/nm
MMT Na⁺	1,22
MMT Ativada	1,32

MMT Silanizada	1,49
MMT PNIPA	1,69

A argila montmorilonita Na^+ possui estrutura cristalina com espaçamento interlamelar (001) de 1,22nm, apresentado na Figura 15, com a presença de um pico forte característico. Após a modificação da argila, esse pico foi deslocado para ângulos mais baixos, com espaçamento basal de 1,32nm para argila ativada, 1,49nm para argila silanizada e 1,62nm para a argila enxertada com PNIPA. Este resultado é semelhante ao encontrado por GUIMARÃES, 2009 e LIANG, 2000. Os resultados da difração de Raio X mostraram o aumento do espaçamento interlamelar do plano d(001) em cada etapa de modificação da argila. A Figura 16 apresenta uma representação do aumento do espaçamento interlamelar em cada etapa.

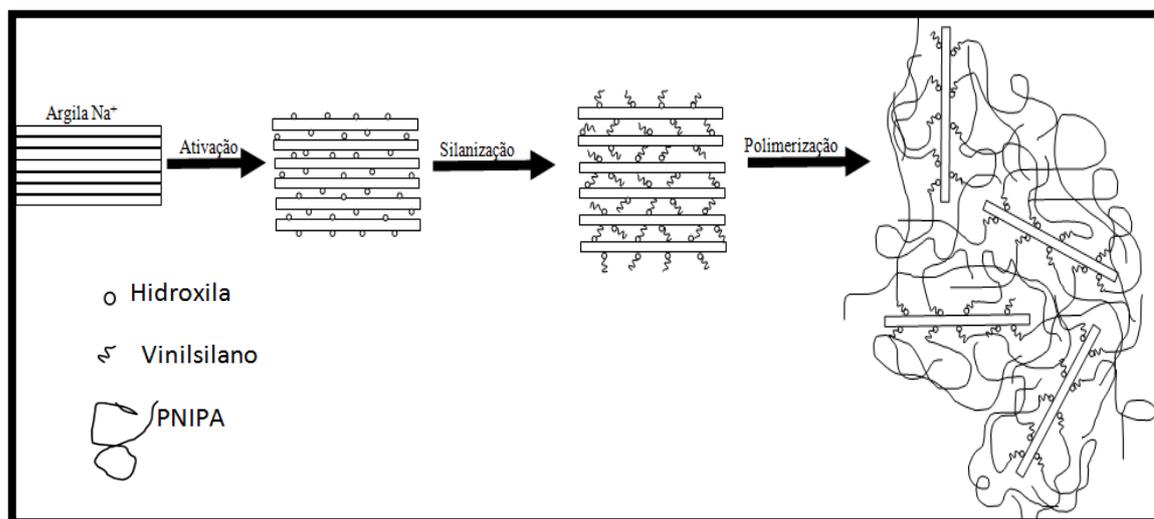


Figura 16: Esquema das estruturas das argilas em cada etapa de modificação.

Outro aspecto importante a ser observado no difratograma de Raio-X da argila enxertada com PNIPA é que este apresenta um pico de menor intensidade, enquanto o das demais apresentaram um pico de maior intensidade. A redução na intensidade do pico é característico de materiais que não possuem cristalinidade bem definida. Isto indica que ocorreu uma destruição parcial da estrutura cristalina da argila, com parcial esfoliação, e sugere, juntamente com o aumento do espaçamento basal, que o polímero PNIPA foi devidamente acoplado entre as lamelas da mesma.

5.1.5. Tamanho de partícula

Os tamanhos de partículas das argilas são mostrados na Tabela 5, apresentados na forma dos diâmetros de partículas.

Tabela 5: Valor médio do diâmetro das partículas das argilas produzidas.

Suspensão	Argila	Diâmetro (nm)		
		25°C	Desvio padrão	40°C Desvio Padrão
Água	MMT Na ⁺	344,2	0,81	

PEG 200	MMT Ativada (OH)	417,5	3,94		
	MMT Silanizada	482,5	7,43	433,3	2,91
	MMT PNIPA	930,9	6,11	98,10	0,25
	MMT PNIPA	939,7	27,7	451,5	24,3

Os resultados das análises de tamanho de partícula em água a 25°C mostraram que a cada etapa de modificação da argila houve um aumento do tamanho da partícula. Após a modificação de argila Na⁺ para ativada, o diâmetro teve um aumento de 344,2 para 417,5nm (17,5%). Já na segunda etapa de modificação de argila, de ativada para silanizada, o aumento foi de 417,5 para 482,5nm (13,5%). Na última etapa de modificação da argila, a polimerização com PNIPA, o aumento do tamanho da partícula foi de 482,5 para 930,9nm (51,8%) a 25°C.

Como foi verificado na análise de difração de Raio-X, a cada modificação da argila ocorre um aumento do espaçamento interlamelar e como consequência, pode-se observar um aumento do tamanho da partícula. O aumento de maior proporção do tamanho da argila, ocorre após a enxertia com o PNIPA, pois, a molécula de polímero possui um maior tamanho quando comparada as moléculas de vinilsilano enxertadas na argila.

Para verificar o comportamento do polímero PNIPA enxertado na argila com a variação da temperatura, foi realizada a medida do tamanho de partícula em água a 40°C. A argila apresentou uma redução no diâmetro de 930,9 a 25°C para 98,1nm a 40°C, (redução de 89,5%). O diâmetro da partícula a 40°C é menor que o da argila Na⁺, isto ocorreu pois durante a modificação a argila passou por processo de sonificação e agitação que resultam em redução do tamanho das partículas devido a delaminação. Este resultado foi semelhante ao obtido por DONG, 2012. A Figura 17 apresenta um esquema da redução do tamanho da partícula.

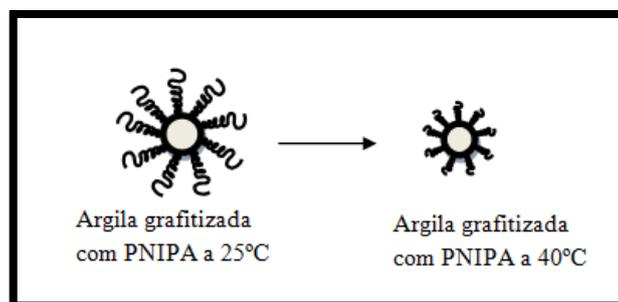


Figura 17: Esquema da redução do tamanho da argila montmorilonita enxertada com PNIPA em solução aquosa devido a variação de temperatura. (DONG, 2012)

Esta redução do tamanho da partícula com o aumento da temperatura ocorre devido ao comportamento do PNIPA que é hidrofílico abaixo de 32°C e hidrofóbico acima desta temperatura (transição LCST). Abaixo de 32°C, as cadeias poliméricas se encontram na forma espiral que expõe o grupo acrilamida, responsável por formar ligações de hidrogênio com a água. Logo acima de 32°C, as cadeias de PNIPA contraem assumindo a forma globular e expondo o grupo isopropil que é hidrofóbico. Então, são quebradas as ligações de hidrogênio e a água interpenetrada entre as cadeias do polímero é expulsa. Esta redução no diâmetro da partícula com o aumento da temperatura mostra a termossensibilidade do PNIPA, além de comprovar que a polimerização do PNIPA na argila foi efetiva (DONG,2012, Haraguchui, 2002).

A medida do diâmetro de partícula a 40°C para a argila silanizada também foi feita para efeito de comparação com aquela enxertada com PNIPA. Os valores obtidos mostraram uma redução no diâmetro de 482,5nm a 25°C, para 433,3nm a 40°C (redução de 10%). Com este resultado foi observado que a argila silanizada não possui grande variação de tamanho com a variação da temperatura de 25 para 40°C.

A medida do diâmetro da argila enxertada com PNIPA em PEG também foi avaliada a diferentes temperaturas: 25 e a 40°C. Quando comparado com o diâmetro obtido em água, observou-se que não houve uma variação significativa do mesmo em relação aquele medido em PEG. Com o aumento da temperatura, houve uma redução do diâmetro da partícula de 939,7nm a 25°C para 451,5nm a 40°C (redução de 52%) no caso do PEG. A variação do diâmetro da partícula com a variação da temperatura em PEG é menor que em água. Isto ocorre pois o PEG é uma molécula que possui parte hidrofílica, devido as hidroxilas, e parte hidrofóbica devido as unidades de etileno, ou seja o diagrama de estabilidade do PNIPA em água é diferente do diagrama de estabilidade do PNIPA em PEG.

5.2.Caracterização dos filmes de compósitos de PHB e argila

5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada também para caracterizar a estrutura química do PHB puro, PHB_PEG e dos compósitos PHB1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA. Os espectros de absorção obtidos para aos filmes poliméricos são apresentados na Figura 18.

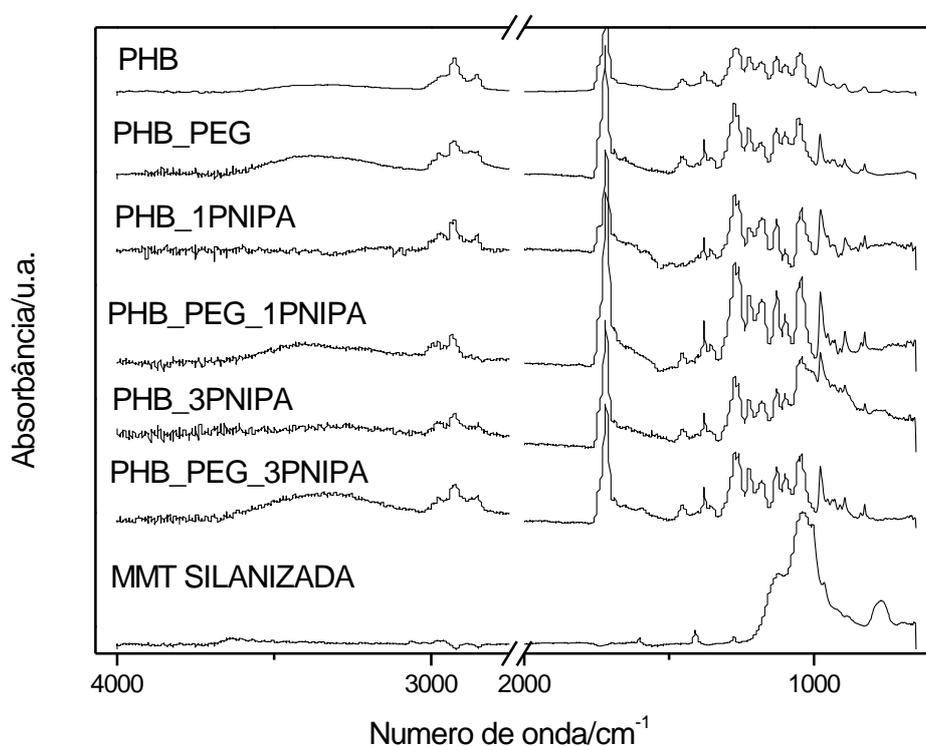


Figura 18: Espectro de absorção no infravermelho do PHB, PHB_PEG, e dos compósitos PHB1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA.

O PHB apresenta as bandas de vibração de estiramento do grupo C-O-C a 1050, 1100, 1130, 1180, 1220, 1270 cm^{-1} , como pode ser verificado na Figura 18. Nos compósitos com argila a banda em 1050 cm^{-1} aparece superposta a de 1040 cm^{-1} , pois a argila possui uma banda muito intensa com máximo nessa região correspondente ao grupo silicato (Si-O, Si-O-Si), como descrito anteriormente.. Em todos os espectros dos compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPa é possível observar a presença da banda 1040 cm^{-1} que não é visualizada no espectro de PHB e PHB_PEG, caracterizando a presença da argila montmorilonita nos compósitos.

As vibrações de estiramento da ligação C-H também podem ser observadas pela presença das bandas de absorção a ~2870, 2850, 2970 e 2930 cm^{-1} e também das bandas

1380 e 1450 cm^{-1} que são associadas a deformação assimétrica do grupo CH para fora do plano. A vibração de estiramento do grupo carbonila C=O pode ser verificada pela presença da banda muito intensa a 1720 cm^{-1} (CHAN,2011; BEREKAA,2012)

O grupo funcional hidroxila (OH) pode ser observado nos compósitos com PEG pela existência de duas bandas que representam os modos vibracionais do grupo hidroxila. A primeira banda a 1630 cm^{-1} referente a deformação do grupo OH e a segunda uma banda larga entre 3330 a 3390 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo OH envolvido em interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio, com máximo a 3350 cm^{-1} . A Tabela 6 mostra os valores das bandas de absorção e suas atribuições.

Tabela 6: Bandas de absorção na região do infravermelho e as atribuições identificadas para o PHB puro, para a mistura PHB_PEG e para os compósitos.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
-----------------------------	------------

1040	Estiramento Si-O
1050	Estiramento C-O
1100	Estiramento C-O-C
1130	Estiramento C-O-C
1180	Estiramento C-O-C
1220	Estiramento C-O-C * (C)
1270	Estiramento C-O-C * (C)
1380	Deformação assimétrica CH ₂
1450	Deformação assimétrica CH
2850	Estiramento CH
2870	Estiramento CH
2930	Estiramento CH
2970	Estiramento CH
3350	Estiramento O-H

5.2.2. Análise Termogravimétrica

A Figura 19 apresentam as curvas resultante da análise termogravimétrica do PHB, PHB_PEG e dos compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA e a Figura 20 mostra uma ampliação do início da degradação térmica desses compostos. A Tabela 7 apresenta a ênfase nas temperaturas de degradação inicial (Tonset) de cada filme polimérico.

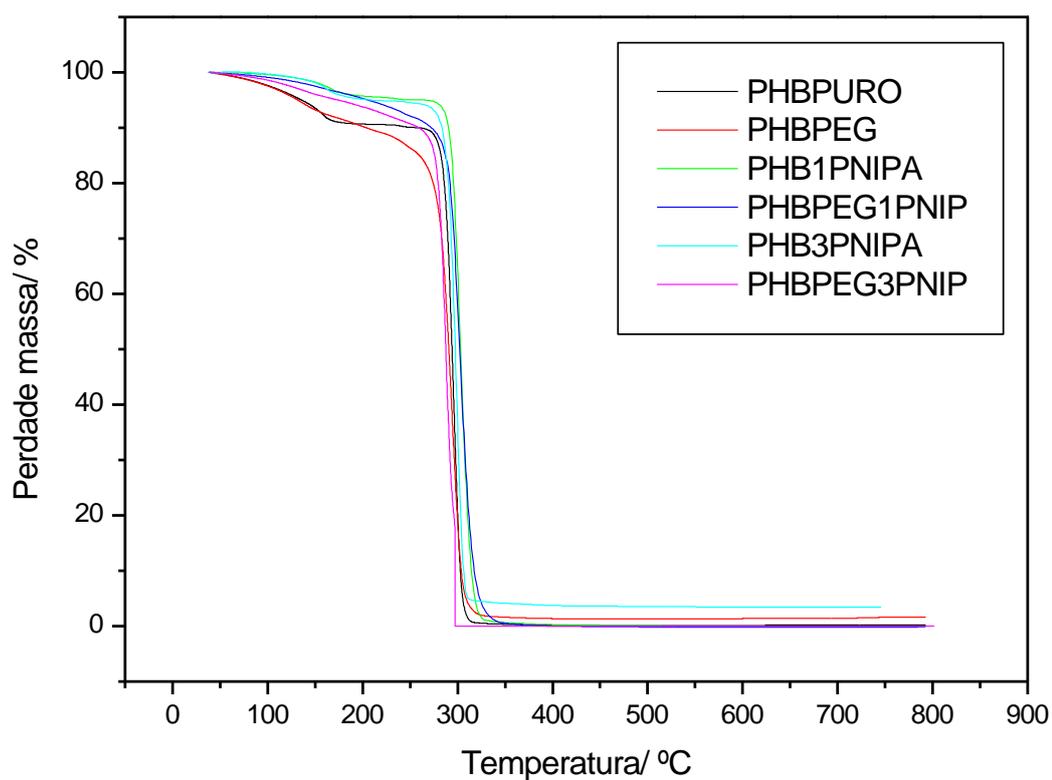


Figura 19: Curvas termogravimétricas do polímero PHB, da mistura PHB_PEG, e dos compósitos de PHB com argila enxertada com PNIPA.

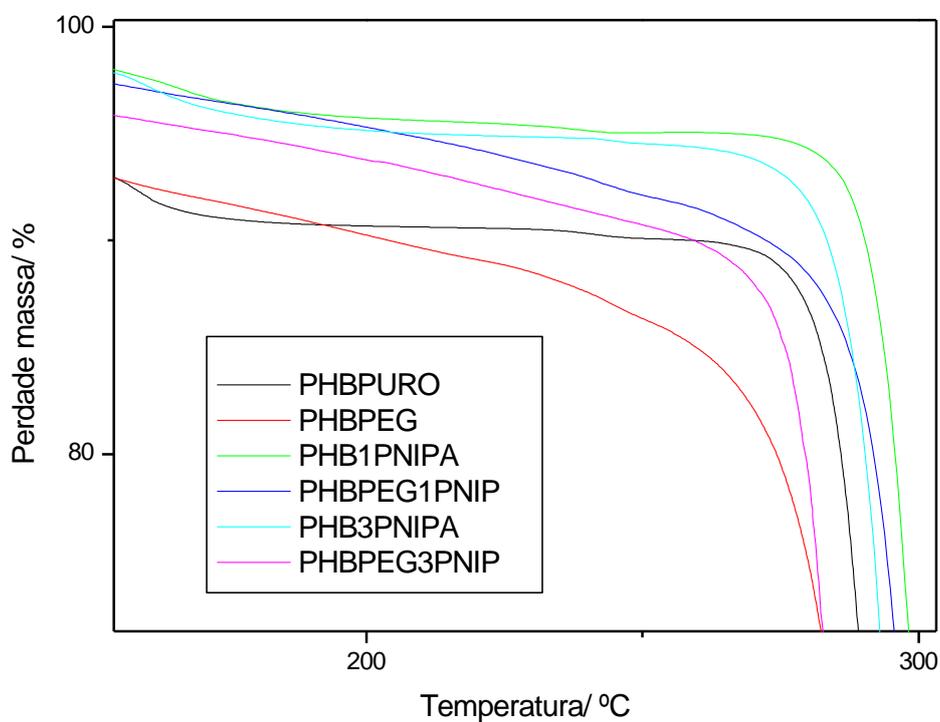


Figura 20: Ênfase no início da degradação do polímero PHB, da mistura PHB_PEG, e dos compósitos de PHB com argila enxertada com PNIPA.

A argila é responsável pelo aumento da estabilidade térmica do compósito em relação ao PHB puro. Este tem a temperatura de degradação aumentada de 283°C para 292°C com 1% m/m de argila enxertada com PNIPA.

Tabela 7: Temperatura de degradação do PHB, PHB_PEG e compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA.

Compósito	Temperatura de Degradação/°C
PHB	283
PHB_PEG	278
PHB_1%PNIPA	292
PHB_PEG_1%PNIPA	289
PHB_3%PNIPA	287
PHB_PEG_3%PNIPA	281

O compósito com 3% m/m de argila enxertada com PNIPA tem temperatura de degradação de 287°C, que é maior que a do polímero puro, entretanto é menor que o compósito com 1% m/m. A redução da estabilidade térmica com o aumento da concentração de argila sugere que a esta concentração a argila se encontra não totalmente dispersa no compósito.

O PEG atua no compósito reduzindo a sua estabilidade térmica: a temperatura de degradação do PHB reduz de 283°C sem PEG para 278°C com o PEG. Da mesma maneira, esta redução pode ser observada no compósito com 1% m/m de argila enxertada com PNIPA: ocorre a redução de 292°C para 289°C e também no compósito com de 3% m/m de argila enxertada com PNIPA, em que a temperatura reduz de 287°C para 281°C.

5.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas Figuras 21 e 22 são apresentadas as curvas de DSC normalizada em relação a massa para o PHB, PHB_PEG, e para os compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA. Sendo a Figura 21 referentes aos picos de cristalização observados durante o resfriamento e a Figura 22 referente ao pico de fusão.

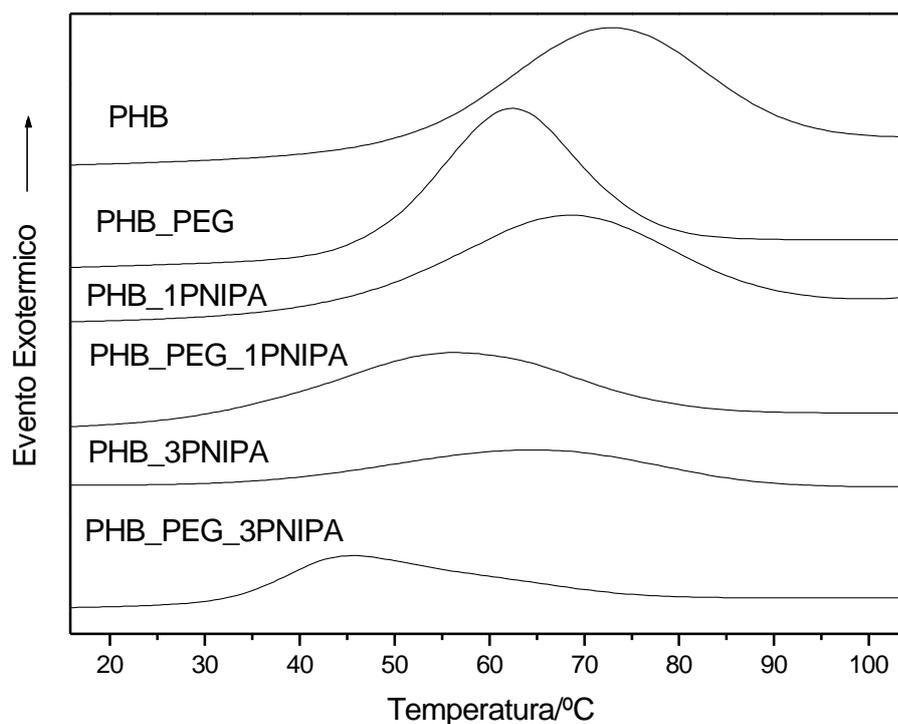


Figura 21: Curvas de DSC para o PHB, PHB_PEG, e para os compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA com ênfase nos picos de cristalização durante o resfriamento.

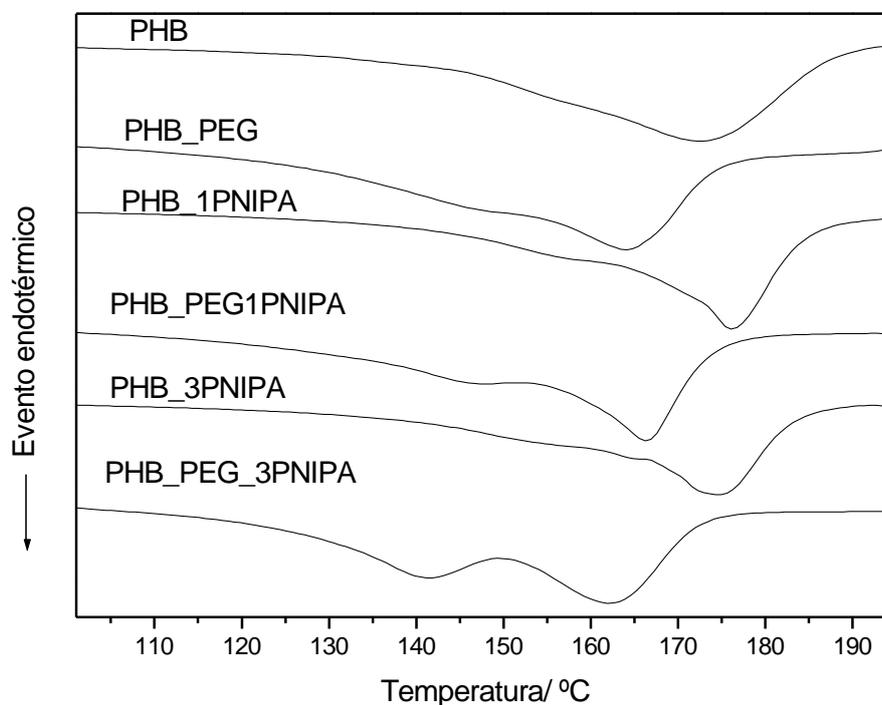


Figura 22: Curvas de DSC para o PHB, PHB_PEG, e para os compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA com ênfase nos picos de fusão.

Pelas curvas de DSC obtidas para as amostras contendo PEG observa-se uma redução nas temperaturas de fusão e cristalização, como também nas entalpias de fusão e cristalização do PHB, ou seja, o PEG altera as propriedades do PHB. Com estes resultados é possível mostrar que o PEG atua reduzindo a cristalinidade do PHB. O PEG usado possui uma cadeia curta (massa molar 200g mol^{-1}). Esta cadeia interpõe-se entre as cadeias de PHB dificultando as interações intercadeia e reduzindo assim sua cristalinidade.

Para os compósitos que não apresentam PEG na sua composição, mas com a argila enxertada com PNIPA, o pico da fusão desloca reduzindo a temperatura de fusão após a adição de argila em relação ao PHB puro. Isso indica que pode ocorrer o favorecimento

de uma família de cristais. Pela microscopia óptica é possível observar a adição de argila favorece a obtenção de esferulitas de menor tamanho que podem contribuir com o deslocamento da temperatura de fusão. A presença da argila enxertada com PNIPA também é responsável por reduzir o calor de fusão da matriz polimérica no compósito. Já os compósitos com ambos, PEG e argila enxertada com PNIPA, apresentam dois picos de fusão melhor definidos. Isso mostra que na presença do PEG são formados dois tipos diferentes de estrutura cristalina do PHB. Além disso, para os o compósitos que apresentam PEG a e argila enxertada com PNIPA, quanto maior a quantidade de PNIPA menor a temperatura de fusão.

Outro aspecto importante é que a presença da argila modificada com PNIPA reduz a temperatura e a entalpia de cristalização do PHB, mostrando que a presença enxertadadessa partícula reduz a cristalinidade do PHB. Comumente, as partículas rígidas aumentam a cristalinidade dos polímeros. Entretanto a modificação da argila confere a esta uma alteração no comportamento.

A cristalização de todos os compósitos analisados ocorre acima de 32°C. Esta é a temperatura crítica de transição anfifílica do PNIPA. Logo, durante esse evento, nestes compósitos, o PNIPA se encontra hidrofóbico. Assim o PEG é expulso da região entre as cadeias de PNIPA e permanece dissolvido no PHB atuando mais explicitamente como plastificante.

Não foi possível identificar a temperatura de transição vítrea dos compósitos nas curvas de DSC, são necessárias condições específicas, como elevada taxa de aquecimento, para a visualização desse evento, quando se trata do PHB.

A Tabela 8 mostra os valores da temperatura de fusão e cristalização, além dos valores de entalpia de fusão e cristalização para os compósitos PHB/argila obtidos através das Figuras 21 e 22.

Tabela 8: Valores das temperaturas e entalpias de cristalização e fusão para o PHB, PHB_PEG, e para os compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA.

Amostras	Temperatura/ °C		Entalpia/ J/g	
	Fusão	Cristalização	Fusão	Cristalização
PHB	128	105,0	79,0	55,3
PHB_PEG	152/102	92,0	77,6	49,7
PHB_1%PNIPA	110	99,0	72,5	48,2
PHB_PEG_1%PNIPA	153/105	88,0	77,7	38,2
PHB_3%PNIPA	112	97,0	71,1	23,0
PHB_PEG_3%PNIPA	149/101	80,0	82,9	30,0

5.2.4. Ângulo de Contato

A hidrofobia dos filmes de compósito PHB contendo argila MMT enxertada com PNIPA foi analisada por ângulo de contato com a água. Para verificar a modificação da hidrofobia foram obtidos os ângulos de contato a temperatura ambiente e a 40°C. A Tabela 9 apresenta o valor dos ângulos de contato para as os filmes de PHB, PHB_PEG; PHB_1%PNIPA; PHB_PEG_1%PNIPA; PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA a 25°C e a 40°C.

Tabela 9: Valores médios dos ângulo de contato para cada filme de PHB com argila.

Compósito	Ângulo			
	25°C	Desvio Padrão	40°C	Desvio Padrão
PHB	65°	1,1	69°	3,0
PHB/PEG	56°	1,5	59°	3,2
PHB_1%PNIPA	55°	1,9	70°	3,9
PHB_PEG_1%PNIPA	48°	1,0	69°	1,4
PHB_3%PNIPA	74°	1,2	99°	2,3
PHB_PEG_3%PNIPA	65°	3,1	85°	3,8

O PHB é um polímero hidrofóbico, mas a adição de PEG ao PHB diminui a sua hidrofobia. Isto pode ser observado com a diminuição do ângulo de contato entre a água e o filme de 65° para o PHB puro para 56° para o PHB_PEG. Para os filmes de PHB e PHB_PEG observa-se que não ocorreu uma variação significativa no ângulo de contato com o aumento da temperatura de 25°C a 40°C

Foi observado que para os compósitos de PHB_1%PNIPA e PHB_PEG_1%PNIPA houve um aumento do ângulo de contato com a variação da temperatura, de 55° a 25°C para 70° a 40°C e de 48° a 25°C para 69° a 40°C, respectivamente. A medida do ângulo de PHB_1%PNIPA é semelhante a do PHB puro, sugerindo que houve deslocamento do PHB para a superfície uma vez que a temperatura da medida é acima da Tg do PHB ou seja, possui elevada mobilidade molecular.

Também foi observada uma alteração do ângulo de contato com o aumento da temperatura para os compósitos PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA de 74° a 25°C para 99° a 40°C e de 65° a 25°C para 85° a 40°C, respectivamente. Observa-se que o aumento da concentração de argila modificada com PNIPA é responsável por

aumentar o ângulo de contato. Isto pode ser observado na Figura 23 que mostra as imagens do ângulo de contato para os filmes de PHB, PHB_PEG, e dos compósitos PHB_1%PNIPA; PHB_PEG_1%PNIPA; PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA a 25°C e a 40°C.

Os compósitos com argila enxertada com PNIPA apresentaram um aumento no ângulo de contato com o aumento da temperatura, já que a hidrofobia da mesma é dependente da temperatura. Isto mostra que os compósitos com PNIPA a 25°C são mais hidrofílico que a 40°C. Entretanto é importante ressaltar que as medidas de ângulo de contato avaliam o comportamento das superfícies. Ou seja, apenas partículas expostas seriam capazes de afetar este tipo de comportamento. Como, para algumas amostras, há apenas 1% de argila, somente uma fração desta deve estar na superfície, o que acarretaria uma tendência a pequena influência. Já os compósito com 3% de argila enxertada com PNIPA apresenta uma fração maior da quantidade de argila na superfície o que resulta em uma maior influencia na medida do ângulo de contato. Estes resultados indicam que a presença do PNIPA na argila influenciou nas propriedades do material. A presença do PEG nos compósitos diminuiu o ângulo de contato dos mesmos, pois o PEG diminui a hidrofobia do compósito.

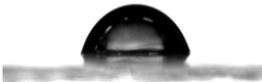
	
PHB 25°C	PHB 40°C
	
PHB_PEG 25°C	PHB_PEG 40°C
	
PHB_1%PNIPA 25°C	PHB_1%PNIPA 40°C
	
PHB_PEG_1%PNIPA 25°C	PHB_PEG_1%PNIPA 40°C
	
PHB_3%PNIPA 25°C	PHB_3%PNIPA 40°C
	
PHB_PEG_3%PNIPA 25°C	PHB_PEG_3%PNIPA 40°C

Figura 23: Imagens do ângulo de contato do PHB, PHB_PEG, e dos compósitos PHB_1%PNIPA; PHB_PEG_1%PNIPA; PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA a 25°C e a 40°C.

5.2.5. Ensaio Mecânico de tração

A Figura 24 apresenta a curva de tensão em função da deformação para o PHB, PHB_PEG e para os compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA a 25°C e a Figura 25 a curva a 40°C. As propriedades mecânicas extraídas destas curvas a são mostradas na Tabela 10.

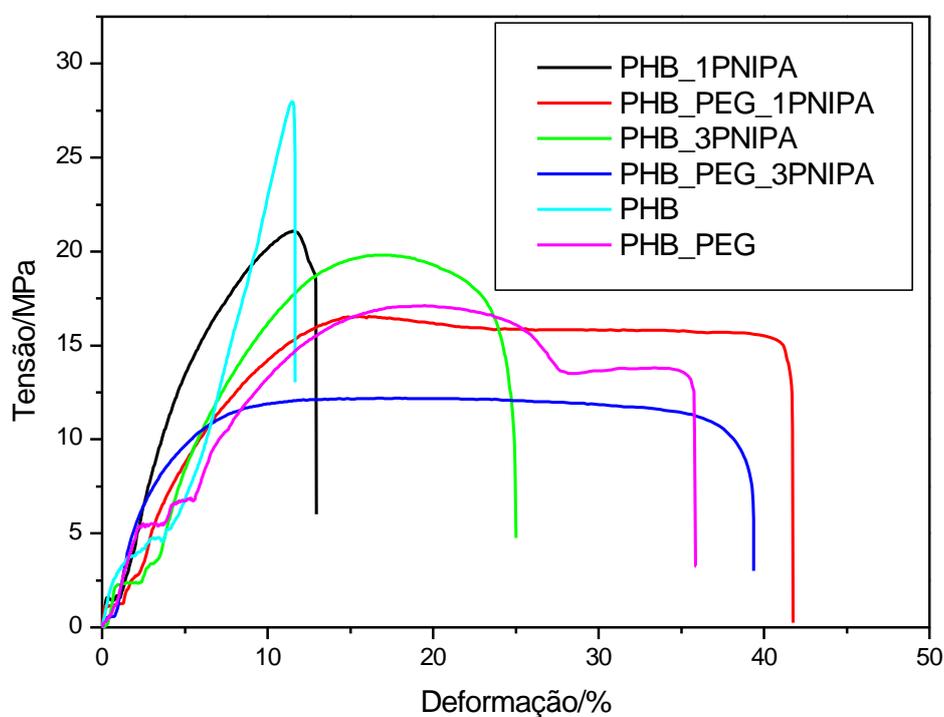


Figura 24: Curvas de tensão em função da deformação obtidas do ensaio de tração do PHB, PHB_PEG e compósitos de PHB a 25°C

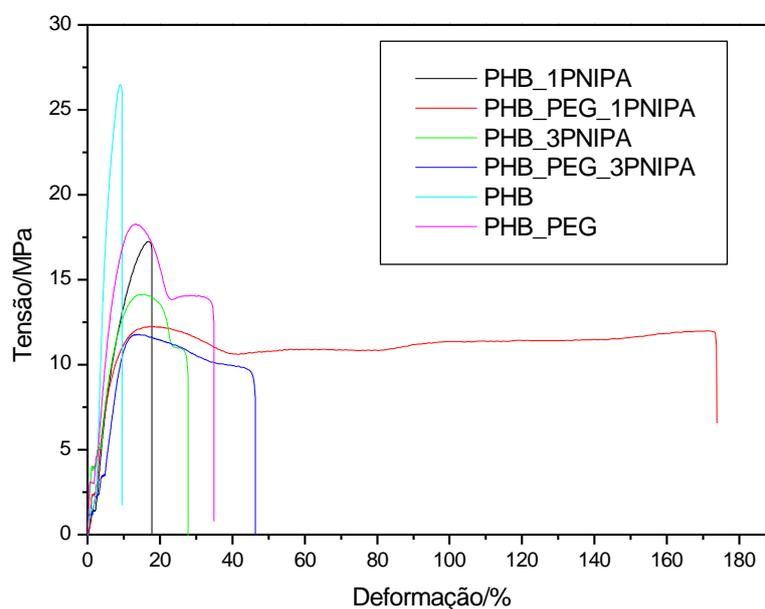


Figura 25: Curvas de tensão em função da deformação obtidas do ensaio de tração de PHB, PHB_PEG e compósitos de PHB a 40°C

Tabela 10: Tensão máxima e deformação na fratura do PHB, PHB_PEG e compósitos de PHB e argila enxertada com PNIPA a 25°C e a 40°C

	25°C		40°C	
	Tensão Máxima/MPa	Deformação na fratura/ %	Tensão Máxima/MPa	Deformação na fratura/ %
PHB	27	11	26	9
PHB_PEG	17	35	18	34
PHB_1%PNIPA	21	12	16	18
PHB_PEG_1%PNIPA	15	41	12	173
PHB_3%PNIPA	19	25	14	28
PHB_PEG_3%PNIPA	12	39	11	46

O PHB possui tensão máxima de 27MPa e deformação na fratura de 11%, típico de materiais com fratura frágil. A adição de PEG reduz a tensão máxima para 17MPa e aumenta a deformação do PHB para 35% e o torna mais dúctil. Isto ocorre, pois o PEG atua como plastificante, suas moléculas se colocam entre as cadeias do polímero, facilitando o escoamento das mesmas, conforme sugerido pela análise dos resultados obtidos por DSC.

A adição de 1% m/m de argila modificada com PNIPA reduz a tensão máxima do PHB para 21MPa e não ocorre grande variação da deformação em relação ao PHB. Entretanto o compósito com 1% m/m de argila e PEG tem a tensão máxima reduzida para 15 MPa e deformação de 41%, que é ainda maior que a da blenda PHB_PEG. Isto sugere que o PHB-PEG interage com as partículas de argila modificada atuando também como compatibilizante do sistema, além de plastificante.

O compósito com 3% m/m de argila enxertada com PNIPA apresentou uma redução da tensão máxima e aumento na deformação na fratura em relação ao compósito com 1% m/m de PNIPA. Uma hipótese para explicar esse comportamento seria que, nessa concentração as partículas podem se aglomerar causando redução da propriedade mecânica. Esta redução de propriedades também ocorre para o compósito com PEG e 3% m/m argila enxertada com PNIPA. Além disso, não há transferência de tensão bem sucedida, pois não incremento na resistência mecânica e a interface não tem elevada adesão, ou seja, pode estar ocorrendo descolamento interfacial que resulta a redução da deformação. A tensão máxima é reduzida para 12MPa e a deformação para 39%.

O PHB tem a tensão máxima reduzida de 26 para 18 MPa com a adição de PEG e a deformação aumentada de 9 para 34%. O compósito PHB_1%PNIPA tem sua tensão máxima de 16MPa e deformação de 18%. Com a adição de PEG a tensão máxima diminuiu para 12MPa e a deformação aumentou para 173%. O compósito de PHB_3%PNIPA apresentou tensão máxima de 14MPa e deformação de 28%. Com a adição de PEG a tensão máxima diminuiu para 11MPa e a deformação aumentou para 46%. O compósito de concentração PHB_3%PNIPA apresentou redução da tensão

máxima e da deformação quando comparado ao PHB_1%PNIPA, isso sugere que a PHB_3%PNIPA as argilas já estão aglomeradas no compósito. A Figura 26 mostra a curva do ensaio mecânico de tração para o PHB e o PHB_PEG a 25 e a 40°C.

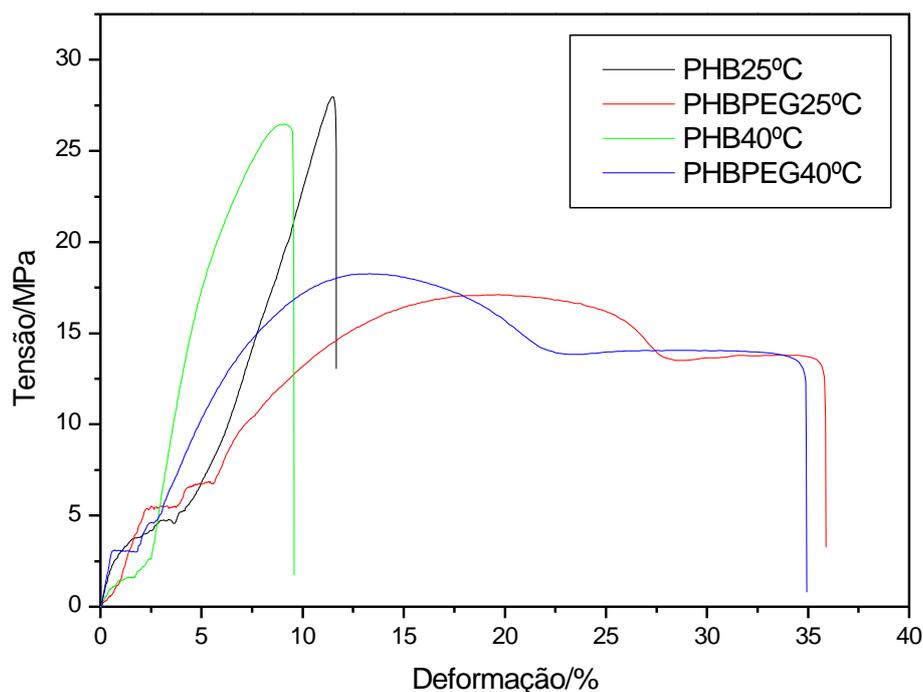


Figura 26: Curvas de tensão em função da deformação obtidas do ensaio de tração do PHB e PHB_PEG à 25 e 40°C.

O PHB puro e o PHB_PEG não são sofrerem alterações significativas com a variação da temperatura. O PHB puro apresentou uma fratura frágil diferente do PHB plastificado com PEG, cujo perfil da curva mostra ductilidade.

A Figura 27 mostra a curva do ensaio mecânico de tração para o compósito PHB_1%PNIPA e PHB_PEG_1%PNIPA a 25 e a 40°C.

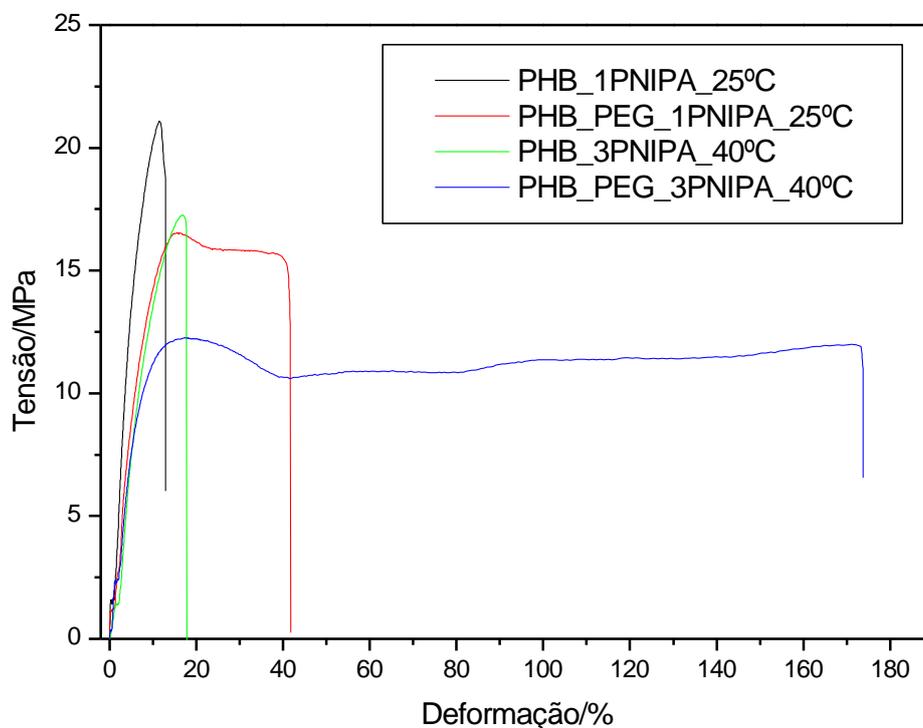


Figura 27: Ensaio mecânico de tração dos compósitos de PHB_1%PNIPA e PHB_PEG_1%PNIPA 25 e 40°C

Os compósitos de PHB_1%PNIPA e o PHB_PEG_1%PNIPA apresentaram diminuição de tensão máxima e aumento de deformação na fratura com o aumento da temperatura. Os resultados mostram que o PEG além de atuar como plastificante reveste as partículas de argilas com PNIPA que se interpõem entre as cadeias do polímero impedindo a interação entre as cadeias do polímero facilitando assim o escoamento.

O compósito com PHB_PEG_1%PNIPA apresenta uma variação significativa de deformação de 18% para 173% com o aumento da temperatura. Esta mudança de comportamento com a variação da temperatura mostra que a o PNIPA inserido na argila tem influência significativa sobre o PHB_PEG. Mesmo em pequenas quantidades já que a concentração de argila na matriz polimérica é de 1%*m/m*, contendo 23%*m/m* da

massa de argila modificada, como mostra a análise termogravimétrica das argilas, sua propriedade de variação da polaridade com a temperatura interfere nas propriedades do polímero. Em temperaturas abaixo de 32°C o PNIPA tem o grupo acrilamida interagindo com o grupo hidroxila do PEG, porém acima de 40°C, ele se torna mais apolar, pois o grupo isopropil fica mais exposto. Sendo assim, a hidroxila do PEG fica disponível para interagir com o PHB, ou seja o PEG é expulso da região contendo PNIPA formando uma camada sobre as partículas de argila enxertada com PNIPA rica em PEG. Esta camada rica em PEG favorece o deslizamento desta interface quando ocorre uma sollicitação mecânica que resulta em um ganho de deformação.

A Figura 28 apresenta a curva do ensaio mecânico de tração para o compósito PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA a 25 e a 40°C.

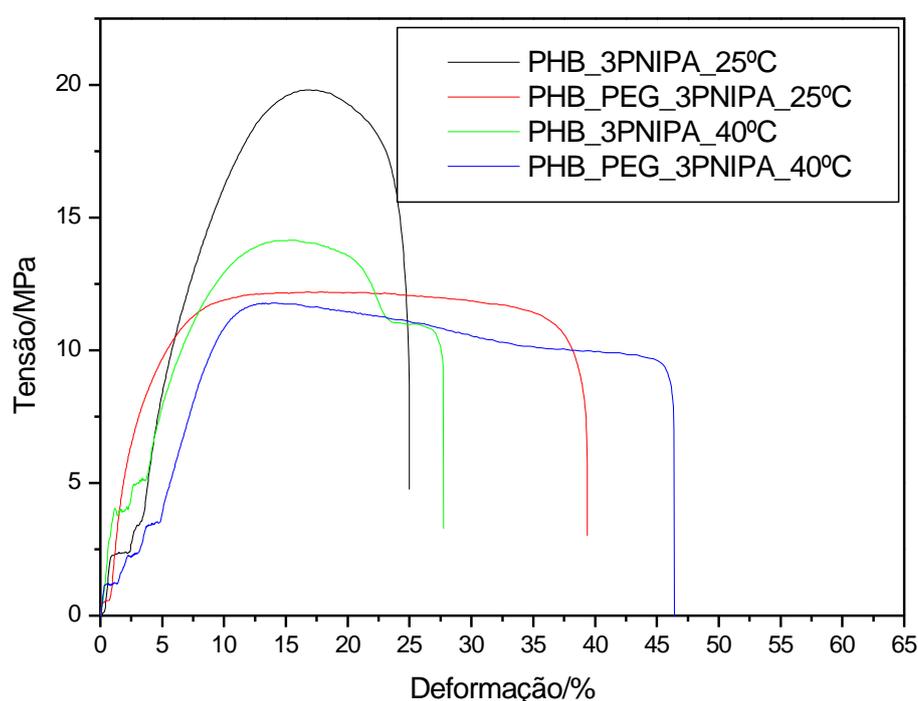


Figura 28: Ensaio mecânico de tração dos compósitos de PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA 25 e 40°C

O compósito PHB_3%PNIPA a 25°C teve sua tensão máxima reduzida de 19 para 14MPa. Enquanto o mesmo compósito teve a deformação na fratura ligeiramente reduzida com o aumento da temperatura de 35% a 25°C para 28% a 40°C. Já, a deformação na fratura do compósito PHB_PEG_3%PNIPA aumentou de 39% a 25°C para 46% a 40°C.

Os compósitos com concentração de 1%*m/m* de argila apresentam maior deformação na fratura e tensão máxima que o compósito com concentração de 3%*m/m* de argila. Esta redução da deformação na fratura do compósito com o aumento da concentração de argila modificada com PNIPA sugere que com 3%*m/m* o compósito já se encontra saturado em relação a argila não sendo capaz mais de ser dispersa na matriz.

5.2.6. Análise Dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica é uma técnica usada para medir mudanças na resposta viscoelástica do material em função da temperatura e frequência. Os módulos de armazenamento em função da temperatura para os filmes de PHB, PHB_PEG e compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA estão apresentados na Figura 29.

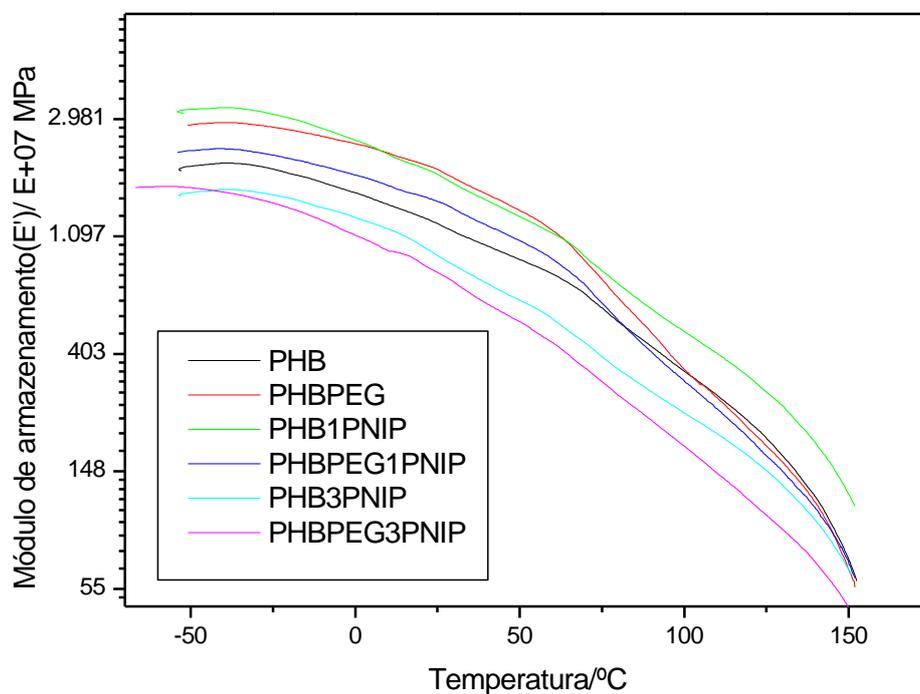


Figura 29: Curvas de análise dinâmico mecânica de módulo de armazenamento em função da temperatura para os filmes de PHB, PHB_PEG e compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA.

A energia armazenada pelo material quando lhe é feito uma solicitação é característica do comportamento elástico e é mensurado pelo módulo de armazenamento. Para as amostras analisadas, ocorre um decaimento acentuado na faixa de temperatura de -25 a 50°C que corresponde a faixa transição vítrea do polímero. A segunda queda abrupta é devido a fusão da amostra. Os módulos de armazenamento a temperatura ambiente (25°C) são mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Valores dos módulos de armazenamento na temperatura de 25°C e 10Hz.

Amostra	Módulo de armazenamento a 25°C/MPa
PHB	1220
PHB_PEG	1937
PHB_1%PNIPA	1860
PHB_PEG_1%PNIPA	1474
PHB_3%PNIPA	929
PHB_PEG_3%PNIPA	807

Pela Tabela 11 é possível observar que os compósitos de PHB_1%PNIPA e PHB_PEG_1%PNIPA possuem valores de módulo de armazenamento maiores que o do PHB puro. Os módulos de armazenamento dos compósitos PHB_3%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA apresenta módulo de perda menor que o PHB, isto sugere uma redução na cristalinidade para estes compósitos que é confirmada pelos resultados de DSC.

A energia dissipada, quando é feita uma solicitação mecânica ao material, pode ser mensurada pela tangente de perda. As curvas da tangente de perda em função da temperatura para os filmes de PHB, PHB_PEG e compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA estão apresentados nas Figuras 30.

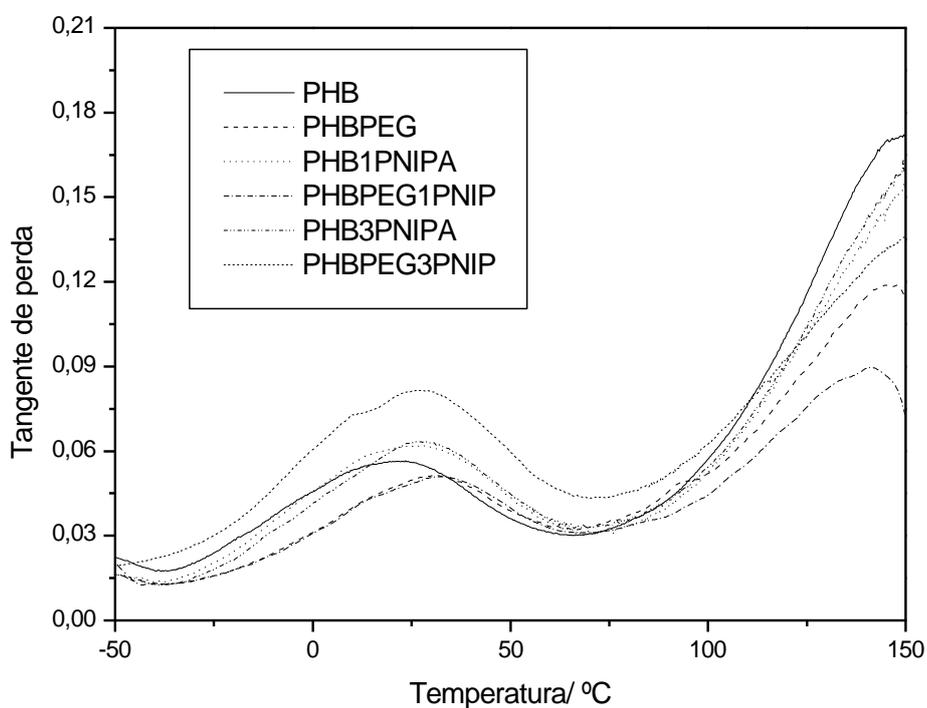


Figura 30: Curvas de análise dinâmica mecânica de tangente de perda ($\text{tg } \delta$) para os filmes de PHB, PHB_PEG e compósitos PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA (medidas realizadas a 10Hz).

Nas curvas de tangente de perda as transições se manifestam na forma de pico. O primeiro pico com temperatura na faixa de -25 a 50°C determina a temperatura de transição vítrea e o pico de temperatura mais elevada se refere a fusão, entretanto este segundo pico não é completo pois interrompe-se a análise para evitar que a amostra sofra fusão no equipamento. Estes picos apresentam uma faixa de temperatura no qual ocorrem estes eventos. Na Tabela 12 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea obtidas pelos máximos do primeiro pico das curvas de tangente de perda.

Tabela 12: Temperaturas de transição vítrea obtidas pelos máximos do primeiro pico das curvas de tangente de perda a 10Hz.

Amostra	Temperatura de $T_g/^\circ\text{C}$
PHB	20
PHB_PEG	30
PHB_1%PNIPA	23
PHB_PEG_1%PNIPA	15/32
PHB_3%PNIPA	27
PHB_PEG_3%PNIPA	10/27

Pode-se observar pelos valores da Tabela 12 que os compósitos a temperatura ambiente estão na transição vítrea. Os valores de transição vítrea obtidos pela curva de tangente de perda é relativamente superior ao encontrado na literatura. Isto ocorre porque quanto maior a frequência maior o deslocamento da T_g para temperaturas maiores. As frequências mais baixas fornecem o tempo necessário para que as cadeias poliméricas respondam a solicitação..

Nas curvas de PHB_PEG_1%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA é possível observar a formação de um ombro no pico de transição vítrea. Na curva correspondente ao PHB_PEG_1%PNIPA, o ombro é discreto e na curva de e PHB_PEG_3%PNIPA este ombro é mais evidente devido ao aumento da concentração de argila enxertada com PNIPA. A ênfase nas curvas de tangente de perda dos compósitos PHB_PEG_1%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA pode ser visualizada na Figura 31.

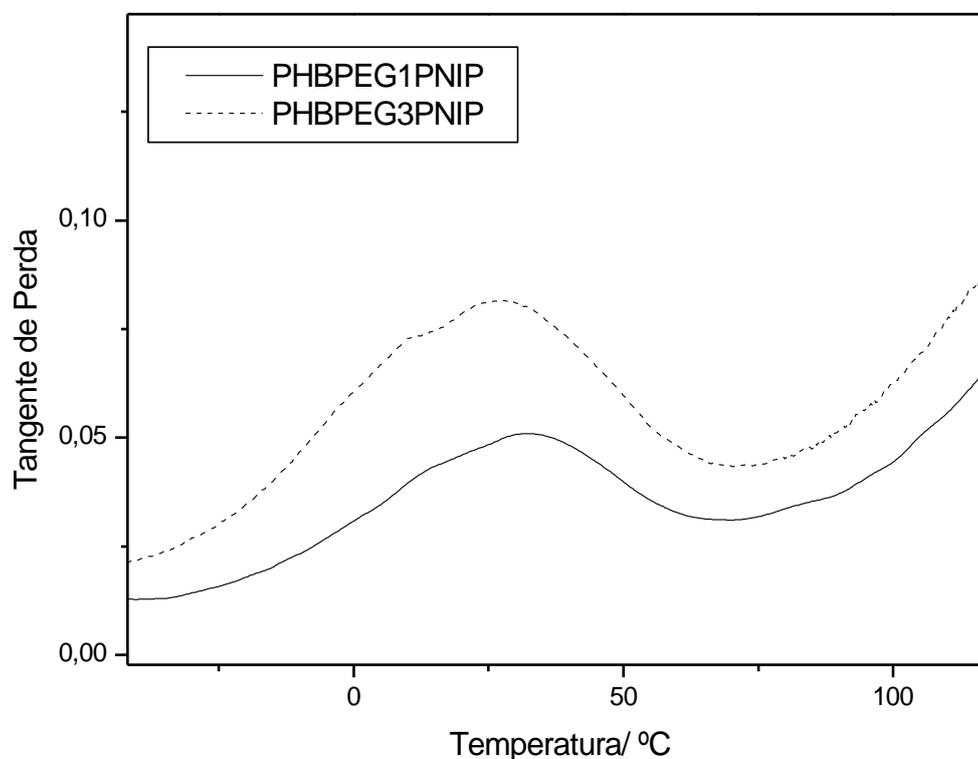


Figura 27: Ênfase na curva de tangente de perda dos compósitos PHB_PEG_1%PNIPA e PHB_PEG_3%PNIPA (10Hz).

Este ombro na curva de tangente de perda mostra que o compósito possui duas temperaturas de transição vítrea. Isto sugere que PHB está interagindo com o PEG e parte do PHB está interagindo com a argila enxertada com PNIPA fornecendo duas temperatura de transição vítrea.

Nos resultados para o PHB_PEG para o DMA obteve-se uma incongruência com os resultados anteriores. Esperava-se uma redução da T_g e de módulo de armazenamento, pois sua atuação como plastificante, reduz a cristalinidade como pode ser observado pelos resultados de DSC e aumenta a deformação como pode ser observado pelos

resultados de ensaio mecânico de tração. Estas divergências dificultam a interpretação das propriedades mediante a observação dos resultados.

5.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 32 para os filmes de PHB puro, PHB_PEG e compósito de PHB com argila 1% enxertada com PNIPA.

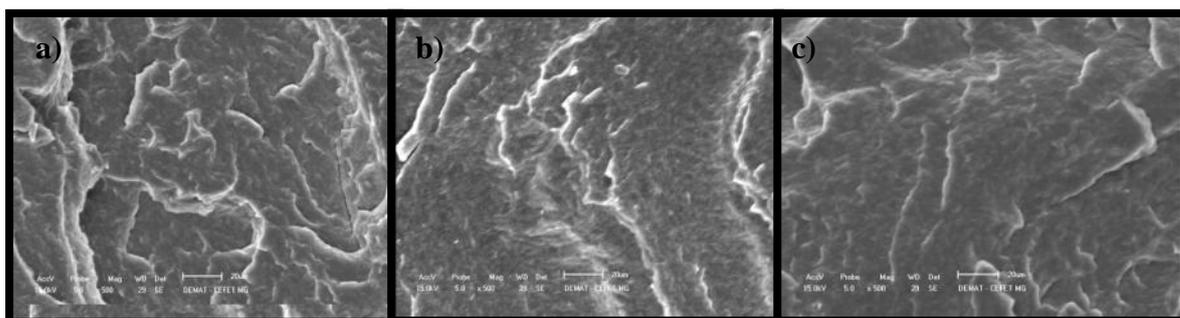


Figura 32: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do PHB puro (a), PHB_PEG (b) e compósitos de PHB com argila 1% m/m enxertada com PNIPA (c).

As imagens não mostram diferenças significativas entre a morfologia do PHB e do compósito PHB_1%argila enxertada com PNIPA. Isso sugere que neste grau de ampliação as partículas estão dispersas na matriz polimérica, pois não há nenhuma evidência de aglomerado micrométrico.

5.2.8. Microscopia óptica

A Figura 33 mostra as imagens de microscopia óptica de PHB, PHB_PEG, PHB_1%PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3%PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA.

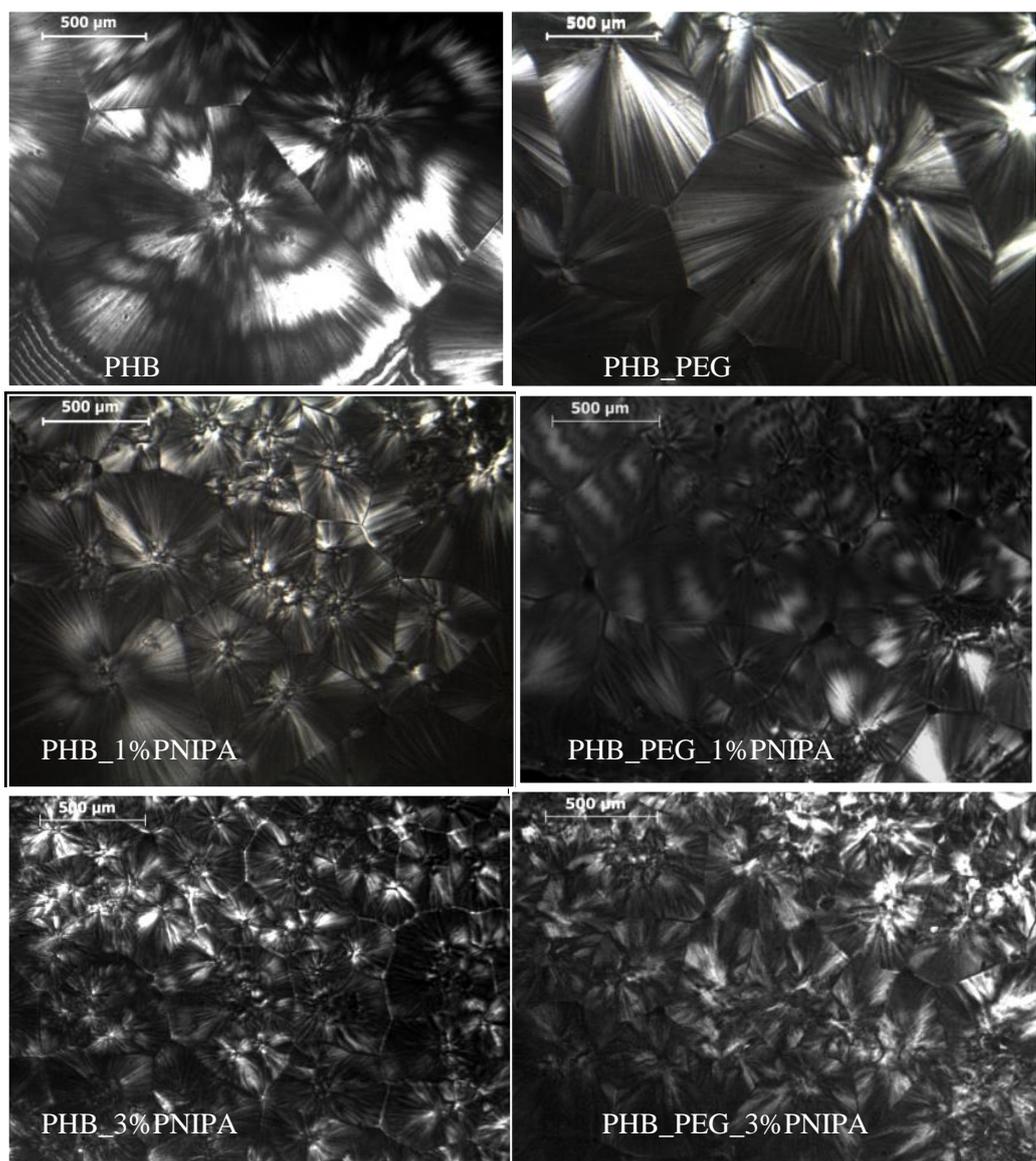


Figura 33: Imagens de microscopia óptica de PHB, PHB_PEG, PHB_1% PNIPA, PHB_PEG_1%PNIPA, PHB_3% PNIPA, PHB_PEG_3%PNIPA

A microscopia óptica mostra a presença de estruturas esferulíticas de contornos bem definidos do PHB. As esferulitas são formadas a partir de um ponto nucleador ao redor

do qual as cadeias poliméricas vão se organizando radialmente . As esferulitas crescem até se encontrarem com outra esferulita em crescimento, formando contornos bem definidos (CALLISTER, 2002).

A Figura 33 mostra que o polímero puro de PHB e a mistura PHB_PEG apresentam esferulitas com raios maiores. A presença da argila diminui a dimensão do raio das esferulitas de PHB, pois esta atua como agente nucleante na formação de esferulitas. Também pode ser observado que o raio das esferulitas do compósito com 1% m/m de argila é maior que o raio dos compósitos com 3% m/m de argila. Para as concentrações estudadas, quanto maior a concentração de argila menor o tamanho das esferulitas formadas. Os resultados obtidos foram semelhantes ao de ZHANG, 1997 e ZHANG 2010. Como foi usada luz polarizada, é possível perceber um padrão característicos de Cruz de Malta das esferulitas.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho demonstrou-se que é possível enxertar o polímero PNIPA por ligação covalente na argila montmorilonita, usando como agente de acoplamento trietoxivinilsilano. O sucesso da enxertia é mostrado pelo desaparecimento da banda de absorção do grupo vinil devido a polimerização e pela perda de massa observada na análise termogravimétrica com a perda de grupos orgânicos. O híbrido argila-polímero apresenta 23% em massa de polímero.

A cada etapa de modificação, a argila apresentou um aumento do espaçamento interlamelar. A enxertia de PNIPA na argila reduziu sua cristalinidade. Como esperado, a silanização alterou a molhabilidade da argila tornando-a mais hidrofóbica, mas a enxertia de PNIPA na mesma tornou-a novamente hidrofílica a temperatura ambiente. Também foi possível observar a influência da temperatura no tamanho da partícula da argila enxertada com PNIPA. Com o aumento da temperatura houve redução no tamanho da partícula devido à presença do PNIPA. Estes resultados indicaram que a enxertia de PNIPA na argila foi realizada com sucesso.

Também foi possível desenvolver um nanocompósito inteligente a partir da adição de argila montmorilonita enxertada com PNIPA em uma matriz polimérica de PHB. A presença da argila no compósito foi provada com a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, que mostrou a banda de absorção do principal grupo presente na argila.

A investigação das propriedades do compósito mostrou que a presença da argila aumenta a estabilidade térmica do compósito. Já a presença do PEG reduz a estabilidade térmica do PHB e dos compósitos. Quanto às propriedades mecânicas, mostrou-se que a presença da argila enxertada com PNIPA reduz a tensão máxima do PHB, mas aumenta a deformação na fratura. Também foi possível observar que os compósitos com 3% m/m

de argila enxertada com PNIPA apresentaram uma redução nas propriedades térmicas e mecânicas sugerindo que a esta concentração não é possível dispersar toda a argila. A morfologia dos compósitos foi investigada por microscopia óptica. O resultado mostrou que a presença da argila diminui o diâmetro das esferulitas do PHB, pois atua como agente nucleante. Quanto maior a quantidade de argila menor o diâmetro dos esferulitos.

A avaliação da resposta do compósito com o estímulo externo foi realizada usando os ensaios mecânicos e análise de ângulo de contato a 25°C e a 40°C. Foi observado que o compósito desenvolvido tem suas propriedades alteradas com a variação da temperatura, como por exemplo a redução da molhabilidade e o aumento da deformação na fratura. Com a variação da temperatura, observou-se a alteração nas propriedades mecânicas do compósitos, aumento na deformação e a diminuição da tensão máxima. A presença do PEG no compósito é responsável por aumentar ainda mais esta deformação. A amostra de PHB contendo PEG e 1% m/m de argila enxertada apresentou um aumento de 173%, mostrando que o PEG reveste as partículas de argila e é potencializando sua atuação como plastificante. Com o ângulo de contato foi possível avaliar a alteração da molhabilidade do compósito com a variação da temperatura. O aumento de 25°C para 40°C reduz a molhabilidade do compósito devido a presença do PNIPA que tem a polaridade alterada na temperatura de 32°C. Esta variação da molhabilidade não foi observada para os compósitos sem a presença do híbrido argila PNIPA.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A importância destes resultados foi associada a confirmação da possibilidade da enxertia de cadeias poliméricas a superfície de argilas modificadas com vinilsilano. Outro aspecto relevante deste trabalho é o desenvolvimento de um compósito inteligente, que varia suas propriedades com a temperatura, modificando as propriedades naturais do PHB e aumentando sua aplicabilidade. Neste aspecto, o compósito pode ser aplicado em liberação controlada de drogas, ou sensores que tem como forma de estímulo a temperatura.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros em torno deste tema, podem-se destacar os seguintes:

- O estudo das propriedades de concentrações entre 1 e 3% m/m de argila enxertada com PNIPA em PHB e a delimitação da concentração que é possível dispersar no PHB.
- A avaliação do compósito em várias temperaturas entre 25° e 40°C para definir o ponto de transição.
- A avaliação da massa molar de PNIPA inserida nas argila.
- O estudo das propriedades da blenda PHB e PNIPA.
- O estudo de compósitos de PHB que seja sensível a outros estímulos externo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, E. M. , MELO, TOMÁS J. A., OLIVEIRA, A. D. DE, ARAÚJO, H. L. D., ARAÚJO, R. K. D. Preparation of Organophilic Clays and Development of Nanocomposites with Polyethylene and Nylon6 Polymer Matrices. Part 1: Mechanical Properties, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.1, p38s-45s, mar.2006.

BEREKAA, M. M., ALTHAWADI, A. M. Biosynthesis of polyhydroxybutyrate (PHB) biopolymer by mageterium SWI-2: application of box-Benhker design of optimization of process parameters, *African journal of microbiology Research*, v.6, n.9, p2101s-2108s, mar.2012.

BRUNO, M., TAVARES, M. I. B., MOTTA, L. M., MIGUEZ, E., PRETO, M., FERNANDEZ, A. O. R. Evaluation of PHB/Clay Nanocomposite by Spin-Lattice Relaxation Time, *Materials Research*, v.11, n.4, p483s-485s, dez.2008.

BURAKOWSKI, L., REZENDE, M. C. Carbon Fibers Roughness Modification by Chemical Methods for Application in Polymeric Composites, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, n.2, p51s-57s, jun.2001.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de Materiais: uma introdução*. 5ed. São Paulo: LTC, 2002. 589p.

CHAN, R. T. H., MARÇAL, H., RUSSELL, R. A., HOLDEN, P. J., FOSTER, J. R. Manipulation of Polyhydroxybutyrate Properties through Blending with Ethyl-Cellulose for a Composite Biomaterial, *International Journal of a Polymer Science*, v.2011, p.1-8s, mai.2011.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. Special calys: chemically modified clays - a review, *Química Nova*, v.30, n.5, p1282s-1294s, out.2007.

DONG, Z., WIE, H., MAO, J., WANG, D., YANG, M., BO, S., JI, X. Synthesis and responsive behavior of poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrilate) brushes grafted on silica nanoparticles and quaternized, *Polymer*, v.53, n.10, p.2074s-2084s, abr.2012.

ESTEVEES, A. C. C., BARROS-TIMMONS, A., TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials, *Quimica Nova*, v.27, n.5, p798s-806s, out.2004.

GUIMARÃES, A. M. F., CIMINELLI, V. S. T., VASCONCELOS, W. L., Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metals ions, *Applied Clay Science*, v.12, n.3-4, p410s-414s, jan.2009.

HARAGUCHI, K., TAKEHISA, T., FAN, S. Effects of Clay on proprieties of nanocomposites hydrogels composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, v.35, n.27, p10162s-10171s, dez.2002.

HUANG, T. P(NIPAM-co-AA)/Clay nanocomposite hydrogels exhibiting high swelling ratio accompanied by excellent mechanical strength. *Applied Physics A*, v.107, n.4, p905s-909s, jun.2012.

KULKARNI, S. S., ALOORKAR, N. H. Smart polymers in drug delivery: An overview, *Journal of Pharmacy Research*, v. 3, n.1, p100s-108s, 2009.

LIANG, J. L., GONG, X. Thermosensitive poly (N-isopropylacrilamide)-clay nanocomposites with enhanced Temperature Response, *Langmuir*, v.16, n.25, p.9895s-9899s, nov.2000

LOPES, E.P., SOUSA, J. A. Influence of interface/interphase characteristics on mechanical properties of polypropylene/glass fiber composites with PP-g-MAH interfacial compatibilizer, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.9, n.4, p98s-103s, dez.1999.

MA, J., ZHANG, L., LI, Z., LIANG, B. Preparation and characterization of Porous Poly(N-isopropylacrilamie)/Clay Nanocomposite hidrogels, *Polymer Bulletin*, v.61, n.5, p593s-602s, nov.2008.

MACHADO, A.R.T., MARTINS, P.F.Q.; FONSECA, E.M.B.; REIS, K.C. Biodegradable polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV) composites reinforced with residue of processing coffee, *Revista Matéria*, v.15, n.3, p400s-404s, 2010.

MORELLI, F. C., RUVOLO FILHO, A. Nanocomposites of polypropylene and organophilic clay: X ray diffraction, absorption infrared spectroscopy with fourier trans-

form and water vapor permeation, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.20, n.2, p121s-125s, jun.2010.

NISKANEN, J., KARESOJA, M., ROSSI, T., TENHU, H. Temperature and pH responsive hybrid nanoclay grafted PDMAEMA, *Polymer Chemistry* v.2, n.9, p.2027s-2033s, jun.2011.

NOHARA, L. B., KAWAMOTO, A. M., TAKAHASHI, M. F. K., WILLS, M., NOHARA, E. L., REZENDE, M. C. Synthesis of a poly (amic acid) for application as interphase in high performance thermoplastic composites, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.2, p122s-128s, jun.2004.

OH, K. S., OH, S. J., CHOI, H. S., BAE, Y. C. Effect of cross linking density on swelling of NIPA gels particles, *Macromolecules*, v.21, n.21, p7328s-7335s, set.1998.

ORÉFICE, R. L., MAGALHÃES, M., MANSUR, H. S. *Biomateriais: Fundamentos e Aplicação*. 1 ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p538.

PAIVA, L. B. , MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. Mechanical properties of polypropylene and organophilic montmorillonite nanocomposites, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.2, p136s-140s, jun.2006.

PAIVA, L. B., . MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques, *Cerâmica*, v.54, n.330 ,p213s-226s, jun.2008.

RAMADAS, N. V., SINGH, S. K., SOCCOL, C. R., PANDEY, A. Polyhydroxybutyrate Production using Agro-industrial, *Brazilian archives of Biology and Technology*, v.52, n.1, p17s-23s, fev.2009.

ROA, J. P. B., MANO, V., FAUSTINO, P. B., FELIX, E. B., SILVA, M. E. S. R. , SOUZA FILHO, J. D. Synthesis and Characterization of the Copolymer Poly(3-Poly(3-Hydroxybutyrate)-co- ϵ -Caprolactone) from Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly(ϵ - Caprolactone), *Polímeros*, v.20, n.3, p221s-226s, set.2010.

SEINO, M., YOKOMACHI, K., HAYAKAWA, T., KIKUCHI, R., KAKIMOTO, M., HORIUCH, S. Preparation of poly(N-isopropylacrilamide) grafted silica bead using

hyperbranched polysiloxane as polymer brush and application to temperature- responsive HPLC, *Polymer*, v.47, n.8, p.1946s-1952s, fev.2006.

SHANKS, R. A., HODZIC, A., WONG, S. Thermoplastic Biopolyester Natural Fiber Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, v.91, n.4, p2114s-2121s, dec.2004.

SINDHU, R., AMMU, B., BINOD, P., DEEPTHI, S. K., RAMACHANDRAN, K. B., SOCCOL, C. R. Production and Characterization of Poly-3-hydroxybutyrate, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.54, n.4, p783s-794s, ago.2011.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989. p234.

SOUZA, M. A., PESSAN, L. A., RODOLFO JR., A. Poly(Vinyl Chloride) (PVC)/organoclay Nanocomposites, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.4, p257s-262s, dez.2006.

TECHAWANITCHAI, P., YAMAMOTO, K., EBARA, M., AOYAGI, T., Surface design with self-heating smart polymers for on-off switchable traps, *Science And Technology of Advanced Materials*, v.12, n.4, p1-7s, ago.2011.

TEIXEIRA, LUCIANA AKISSUE DE CAMARGO. *Investigação calorimétrica da interação entre poli(nisopropilacrilamida) e surfatantes iônicos*. Campinas: Departamento de Físico – Química da UNICAMP, 2004. p66, (Dissertação, Mestrado Em Físico-Química).

WEI, Y. H., CHEN, W. C., HUANG, C. K., WU, H. S., SUN Y. M., LO, C. W., JANARTHANAN, O. M. Screening and Evaluation of Polyhydroxybutyrate-Producing Strains from Indigenous Isolate *Cupriavidus taiwanensis* Strains, *International Journal of Molecular Science*, v.12, n.1, p252s-265s, jan.2011.

WU, C. J., GAHARWAR, A. K., SCHEXNAILDER, P. J. , SHIMIDT, G. Development of Biomedical Polymer-Silicate nanocomposites: A material science Perspective, *Materials*, v.3, n.5, p2986s-3005s, abr.2010.

XIA, Y., YIN, X., BURKE, N. A. D., STÖVER, H. D.H., Thermal response of narrow-disperse Poly(N-isopropylacrilamide) prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, v.38, n.14, p5937s-5943s, jun.2005.

YANG, X., ZHAO, K., CHEN, G. Q. G. Effect of surface treatment on biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates, *Biomaterials*, v.23, n.5, p1391s-1397s, mar.2002.

YU, L., DEAN, K., LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer science*, v.31, n.1, p576s-602s, jun.2006.

ZANG, J., PEPPAS, N. A. Synthesis and characterization of pH and temperature sensitive Poly(methacrylic acid) poly(n-isopropylacrilamide) interpenetrating polymer network, *Macromolecules*, v.33, n.1, p102s-107s, dez.2000.

ZHANG, L., DENG, X., ZHAO, S., HUANG, Z. Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Starch Acetate, *Polymer international*, v.44, n.1, p.104s-110s, set.1997.

ZHANG, M.; THOMAS, N. L. Preparation and properties of polyhydroxybutyrate blended with different types of starch, *Applied Polymer Science*, v.116, n.2, p.688s-694s, abr.2010.