



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
MECÂNICAS

PAULA SACCHELLI PACHECO

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
SOBRE AS PRORIEDADES DA BLENDAS PHB / PCL.**

JOINVILLE

2019

Paula Sacchelli Pacheco

**AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE AS PRORIEDADES DA
BLENDAS PHB / PCL.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski
Coorientadora: Profa. Dra. Daniela Becker

Joinville

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pacheco, Paula Sacchelli
Avaliação da Adição de Nanotubos de Carbono Sobre as
Propriedades da Blenda PHB / PCL. / Paula Sacchelli
Pacheco ; orientador, Wagner Maurício Pachekoski,
coorientadora, Daniela Becker, 2019.
112 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2.
Poli(hidroxibutirato). 3. Poli(ϵ -caprolactona). 4. Blendas
poliméricas. 5. Nanotubos de carbono. I. Pachekoski,
Wagner Maurício . II. Becker, Daniela . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Paula Sacchelli Pacheco

**Avaliação da Adição de Nanotubos de Carbono Sobre as Propriedades da Blenda PHB /
PCL.**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro
Universidade Estadual de Ponta Grossa- UEPG

Prof. Dr. Claudimir Antônio Carminatti
Universidade Federal de Santa Catarina –UFSC

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Universidade Federal de Santa Catarina -UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Prof. Dr. Régis Kovacs Scalice
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski
Orientador

Joinville, 7 de Junho de 2019.

Este trabalho é dedicado à minha família por sempre estarem presentes nos momentos mais importantes da minha vida, me apoiando e incentivando a busca pelos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sobretudo a minha família, em especial aos meus tios, Carlos e Flávia por me receberem com tanto carinho em sua casa, pelo suporte e incentivo durante essa etapa.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski, por se dispor a ajudar na elaboração desse trabalho, pela orientação em todas as horas que precisei sempre com compreensão e conselhos durante todo o decorrer da pesquisa.

À minha coorientadora Profa. Dra. Daniela Becker pelo auxílio nessa trajetória e à Universidade do Estado de Santa Catarina pelas análises realizadas na instituição.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial ao professor Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro, por me ajudar de forma imensurável com o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte por se dispor a realizar a análise de condutividade elétrica em quatro pontas e ao Prof. Rafael Gallina Delatorre do laboratório de tratamentos de superfície (LaTS) da UFSC.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro e apoio no desenvolvimento de ciência e tecnologia. Ao CNPQ pelo fomento à pesquisa no Brasil.

A Embrapa pelo suporte nas atividades de pesquisa desenvolvidas nesse trabalho.

Por fim, agradeço à PHB Industrial S/A pelo fornecimento do polímero PHB para realização do estudo.

RESUMO

Os plásticos convencionais utilizados em larga escala pela indústria são obtidos através dos derivados do petróleo, envolvendo toda uma questão socioambiental e econômica. Por isso um grande número de pesquisas busca desenvolver polímeros biodegradáveis com propriedades semelhantes às dos plásticos convencionais. O poli(hidroxibutirato) (PHB) é um biopolímero com grande aplicação na indústria biomédica e de embalagens, porém devido a suas propriedades térmica e mecânica acaba perdendo sua compatibilidade na indústria. Uma alternativa viável para melhorar as propriedades finais do material é a utilização do nanocomposito PHB/PCL com nanotubos de carbono como nanocargas. O presente trabalho está focado na avaliação dos efeitos da adição de nanotubos de carbono sobre o desempenho final das misturas binárias de poli(hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Os efeitos das diferentes composições do composto ternário foram avaliados em termos de propriedades mecânicas através dos ensaios de resistência a tração e impacto Izod. Para análises térmicas, as técnicas utilizadas abrangeram a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e índice de fluidez (MIF). No estudo da morfologia final do sistema as análises de microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) e da microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram implementadas. Por fim, para estudo de caracterização elétrica afim de verificar uma possível condutividade no material em estudo, foi realizado o ensaio de quatro pontas. Pelas análises morfológicas realizadas constatou uma melhor adesão entre as fases poliméricas para a composição contendo PHB/PCL (50/50), além disso pode-se comprovar a localização seletiva dos nanotubos de carbono pela fase do PCL. As análises térmicas realizadas demonstraram uma melhora na estabilidade térmica da blenda quando comparada com os copolímeros puros, o grau de cristalinidade do sistema ternário também obteve um acréscimo. Para as propriedades mecânicas estudadas os valores encontrados foram de pouca significância levando em consideração a adição de nanocarga ao sistema. Quanto a análise elétrica os valores de resistividade e condutividade encontrados são promissores e demonstram a capacidade condutora desses materiais.

Palavras-chaves: Poli(hidroxibutirato). Poli(ϵ -caprolactona). Blendas poliméricas. Nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Conventional plastic products used extensively by the industry obtained through petroleum products, involving an entire socio-environmental and economic issue. Therefore, there are a large number of researches in search of biodegradable polymers with factory possession and conventional plastic solutions. The poly (hydroxybutyrate) (PHB) is a biopolymer which has great applications in the biomedical and packaging industry, but due to the limited mechanical and thermal properties often required for its application PHB loses its competitiveness in the industry. A viable alternative to improve the final properties of the material and a use of the PHB/PCL nanocomposite with carbon nanotubes as nanocargas. The present work focused on the evaluation of the effects of the addition of carbon nanotubes on the final performance of binary mixtures of poly(hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL). The effects of the different compositions of the ternary compound were evaluated in terms of mechanical properties by tensile testing and Izod impact test. For thermal analysis, the techniques used included differential scanning calorimetry (DSC) and the melt flow index (MFI). In the study of the final morphology of the system the scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were implemented, finally, for the study of electrical characterization in order to verify a possible conductivity in the material under study, the four-point method was performed. The morphological analysis showed a better adhesion between the polymer phases for the composition containing PHB/PCL (50/50); in addition, it is possible to prove the selective location of the carbon nanotubes by the PCL phase. The thermal analyzes showed an improvement in the thermal stability of the blends when purchased with the pure copolymers, the degree of crystallinity of the ternary system also increased. For the studied mechanical properties, the values found were of little significance considering the addition of nanocarga to the system. Regarding the electrical analysis, the values of resistivity and conductivity found are promising and demonstrate the conductivity of these materials.

Keywords: Poly(hydroxybutyrate). Poly(ϵ -caprolactone). Polymer Blends. Carbon Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura geral das unidades de repetição dos PHA's.	20
Figura 2.2: Estrutura geral das unidades de repetição do PHB.	21
Figura 2.3: Via metabólica para a produção de Poli(hidroxi-butirato) a partir da bactéria <i>Ralstonia eutropha</i>	22
Figura 2. 4: Estrutura geral das unidades de repetição do PCL.....	23
Figura 2.5: Relação entre a faixa de volume de estruturas co-contínuas e a razão de viscosidade.	28
Figura 2. 6: Morfologias de blendas poliméricas.	29
Figura 2. 7: Geometrias das partículas nanométricas.	33
Figura 2.8: Possíveis estados de dispersão e distribuição de nanofibras (NTC) em uma matriz polimérica.	34
Figura 2.9: Estrutura representativa do (a) grafite e (b) grafeno.	35
Figura 2.10: Esquema representativo das possíveis nanoestruturas formadas pelo grafeno.	36
Figura 2.11: Modelo de nanotubos de carbono de: a) nanotubos de parede simples b) nanotubos de parede múltipla.	37
Figura 2.12: Variação da condutividade elétrica em função da concentração de NTC.....	38
Figura 4.1: Micrografias de MEV-FEG do PHB /PCL(40/60) com NTC com ampliação de: a)100X, b) 500X e c)1000X.....	61
Figura 4. 3: Micrografias de MEV-FEG do PHB /PCL(45/55) com NTC com ampliação de: a)100X, b) 100X e c) 500X.	62
Figura 4.4: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (50/50) com NTC com ampliação de: a)100X, b) 100X e c) 500X.....	63
Figura 4.5: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (55/45) com NTC com ampliação de: a)100X e b) 500X.....	64
Figura 4.6: Micrografias de MEV-FEG do PHB /PCL(55/45) com NTC com ampliação de: a)100X, b) 100X e c) 500X.	64
Figura 4.7: Micrografias de MET do PHB/PCL (40/60) com NTC com ampliação de: a)1 μm , b) 0,5 μm	66
Figura 4.8: Micrografias de MET do PHB/PCL (40/60) com NTC com ampliação de: a) 1 μm , b) 500 nm, c) 1 μm e d) 500 nm.	67
Figura 4.9: Curva DSC para o PHB e PCL puro.	73
Figura 4.10: Curva DSC para os compósitos PHB/PCL/NTC.	74

Figura 4. 11: Resultados do índice de fluidez dos nanocompósitos.....	78
Figura 4. 12: Resultados do índice de fluidez do PHB, PLA e suas misturas.....	78
Figura 4. 13: Ensaio de Resistência à Tração PHB.....	79
Figura 4. 14: Ensaio de Resistência à Tração PCL.....	79
Figura 4. 15: Ensaio de Resistência à Tração PBB, PCL e blendas PHB/PCL.....	80
Figura 4.16: Gráfico de Barra com erro para as Tensões Máximas encontradas.....	82
Figura 4.17: Gráfico de Barra com erro para as Deformações Máximas encontradas.....	82
Figura 4.18: Gráfico de Barra com erro para as Deformações de Rupturas encontradas.....	83
Figura 4.19: Gráfico de Barra com erro para os Módulos de Elasticidade encontrados.....	83
Figura 4.20: Resultados dos ensaios de Energia absorvida no ensaio de Impacto Izod para os compósitos.....	86
Figura 4.21: Resultados dos ensaios de energia absorvida no ensaio de Impacto Izod para o PHB, PCL e compósitos PHB/PCL/NTC.....	86
Figura 4.22: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 40% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.....	105
Figura 4.23: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 45% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.....	106
Figura 4.24: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 50% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.....	107
Figura 4.25: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 55% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.....	108
Figura 4.26: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 60% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: Dados fornecidos pelos fabricantes dos polímeros utilizados: PHB e PCL.	47
Tabela 3.2: Proporção de material utilizado para as amostras.	48
Tabela 3.3: Condições da temperatura de processamento do PHB e misturas.....	49
Tabela 3. 4: Condições de injeção do PHB.	50
Tabela 3. 5: Condições de injeção do PCL.....	50
Tabela 3. 6: Condições de injeção do PHB/PCL (60/40) com NTC.	51
Tabela 3. 7: Condições de injeção do PHB/PCL (55/45) com NTC.	51
Tabela 3. 8: Condições de injeção do PHB/PCL (50/50) com NTC.	51
Tabela 3. 9: Condições de injeção do PHB/PCL (45/55) com NTC.	52
Tabela 3. 10: Condições de injeção do PHB/PCL (40/60) com NTC.	52
Tabela 4. 1: Energia de superfície dos componentes do sistema ternário.....	68
Tabela 4. 2:Valores calculados para as tensões superficiais para o PHB, PCL e NTC em diferentes temperaturas.....	69
Tabela 4. 3:Parâmetros de molhabilidade para o nanocompósito PHB/PCL/NTC.....	69
Tabela 4. 4: Valores de Tg, Tcc, Tm, ΔH_{cc} , ΔH_m e cristalinidade para o PBH, PCL e sistemas ternários.	75
Tabela 4. 5: Resultados de Índice de Fluidez do PHB, PLC e nanocompósitos.	76
Tabela 4. 6: Resultados dos ensaios de resistência a tração do PHB, PCL e sistemas ternários.	81
Tabela 4. 7: Resultados dos ensaios de energia absorvida no ensaio de Impacto Izod do PHB, PCL e compósitos PHB/PCL/NTC.	84
Tabela 4. 8: Medidas da resistividade e condutividade médias encontradas para as composições do sistema PHB/PCL/ NTC.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E GRANDEZAS

ASTM – do inglês: American Society for Testing and Materials

DSC –Do inglês: Differential Scanning Calorimetry (calorimetria exploratória diferencial).

E – Módulo de elasticidade

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV-FEG – FEG do inglês: field emission gun (microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo).

MFI – do inglês: melt flow index

M_w – Massa molar média

NTC – Nanotubos de carbono

NTCPM – Nanotubos de carbono de parede múltipla

NTCPS – nanotubos de carbono de paredes simples

PCL – Poli (ϵ -caprolactona)

PHA's – Polihidroxialcanoatos

PHB – Poli(hidroxibutirato)

PMMA – Polimetil-metacrilato

PVA – Poliacetato de vinila

RA – Razão de aspecto

R_g – Raio de giro do polímero

R_p – Raio da partícula

T – Temperatura

T_{cc} – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

TG – Termogravimetria

T_m – Temperatura de fusão

UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

V – Volume da mistura

X_c – Grau de cristalinidade

χ_{ij} – Parâmetro de interação entre os componentes i e j

χ_{AS} – Parâmetro de interação entre o polímero A e o sólido

χ_{BS} – Parâmetro de interação entre o polímero B e o sólido

$\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs de mistura

ΔH – Variação da entalpia de mistura

ΔH_c – Entalpia de cristalização a frio

ΔH_m – Entalpia referente ao pico de fusão

ΔS – Variação da entropia de mistura

γ_{AB} – Tensão interfacial entre os componentes A e B

γ_{SA} – Tensão interfacial entre o componente A e a partícula S

γ_{SB} – Tensão interfacial entre o componente B e a partícula S

θ – Ângulo de molhabilidade em equilíbrio

ω – Coeficiente de molhabilidade

ϕ – Fração volumétrica

Θ_i – Ângulo de contato ideal

Θ_y – Ângulo de contato previsto pela Equação Young

τ – Tensão da linha

σ_l – Tensão superficial

p – Resistividade do material

V – Tensão aplicada

i – Corrente elétrica

w – espessura da amostra

a – comprimento da amostra

d – largura da amostra

s – distância entre as pontas da medida do método de quatro pontas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos.....	17
2	DESENVOLVIMENTO	18
2.1	BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	18
2.1.1	Polihidroxicanoatos.....	19
2.1.2	Poli(hidroxicaprolactona)	20
2.1.3	Poli (ϵ-caprolactona)	23
2.2	BLENDAS POLIMÉRICAS	24
2.2.1	Aspectos Termodinâmicos	25
2.2.2	Blendas PHB/ PCL	31
2.3	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	32
2.4	NANOTUBOS DE CARBONO	35
2.5	NANOCOMPÓSITOS E BLENDAS POLIMÉRICAS	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	47
3.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO.....	48
3.2.1	Preparação das Composições Estudadas	48
3.2.2	Processo de Extrusão.....	49
3.2.3	Processo de Injeção	50
3.2.4	Preparação dos Filmes	52
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	53
3.3.4	Caracterização Morfológica	54
3.3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV-FEG)	55
3.3.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55

3.3.5	Caracterização Térmica.....	55
3.3.5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
3.3.5.2	Índice de fluidez (MFI)	56
3.3.6	Caracterização Mecânica.....	57
3.3.6.1	Ensaio de Impacto Izod, com entalhe	57
3.3.6.2	Ensaio Mecânico de Tração	57
3.3.7	Caracterização Elétrica	57
3.3.7.1	Método de Medida de Quatro Pontas	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	ANÁLISES MORFOLÓGICAS	60
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo	60
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	66
4.2	ANÁLISES TÉRMICAS	71
4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
4.2.2	Índice de Fluidez (MFI)	75
4.3	ANÁLISES MECÂNICAS	78
4.3.1	Propriedades Mecânicas Obtidas pelo Ensaio Mecânico de tração.....	78
4.3.2	Energia Absorvida no Ensaio de Impacto Izod	84
4.4	ANÁLISE ELÉTRICA.....	87
4.4.1	Medida de Condutividade Elétrica Em Quatro Pontas	87
5	CONCLUSÃO	89
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91

1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de produção em massa e o preço relativamente barato tornaram os plásticos convencionais um dos materiais mais utilizados mundialmente. Cada habitante norte-americano descarta aproximadamente 70 kg de lixo plástico por ano. Na Europa esse descarte chega a 38 kg e no Brasil, cerca de 10 kg anuais por habitante. Só no ano de 2014 a produção de plástico na Europa foi estimada em 59 milhões de toneladas, enquanto a produção de plástico global foi de cerca de 299 milhões de toneladas. Dentre esses valores citados, a indústria de embalagens foi o maior consumidor do mercado, representando 39,5% do total produzido (MANRICH, 2004; GARCIA; RAYON, 2017).

A extrema dependência da sociedade para materiais plásticos e sua difícil reutilização fez com que novas preocupações surgissem. Com o desenvolvimento de pesquisas afim de solucionar esse problema os biopolímeros foram ganhando espaço. Pela definição da *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural.

Os primeiros estudos relacionados a biodegradação dos polímeros teve como objetivo o retardo da degradação do material por fungos e bactérias para maior vida útil do produto. Porém, com a crescente preocupação ambiental, os redirecionamentos dessas pesquisas passaram a ser justamente a capacidade do polímero de se biodegradar (GARCIA; RAYON, 2017). Em 1960 ocorreu a primeira produção comercial do biopolímero PHB, registrado pela empresa W.R. Grace Co, já no Brasil apenas em 1991 iniciavam-se pesquisas relacionadas a esse tema (MANRICH, 2004).

Durante os últimos anos pesquisas envolvendo os polihidroxialcanoatos (PHA's) ganharam grande destaque dentro da área, com capacidade de substituir alguns polímeros sintéticos em aplicações médicas e de embalagens (TAVARES; CAVALCANTE, 2017). Como representante dos PHA's, o poli(hidroxibutirato) PHB, destaca-se em aplicações na área biomédica devido a sua biocompatibilidade, falta de efeitos imunogênicos, cancerígenos, atoxicidade e sua biodegradabilidade. No entanto sua aplicação se torna limitada devido características do material de ser duro e quebradiço (TAVARES; CAVALCANTE, 2017; MIRANDA et al., 2002). Uma opção para melhorar essas propriedades e tornar sua aplicação no setor biomédico e de embalagens viável é a utilização desse polímero com mais algum

composto na forma de compósitos poliméricos ou misturas poliméricas a fim de melhorar as propriedades desejadas (HOLMES, 1985).

Uma mistura polimérica que vem se destacando é a utilização de PHB com a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), já que ambos são biocompatíveis (TAVARES; CAVALCANTE, 2017; CHEN; WU, 2017). Assim como o PHB, a PCL é um polímero termoplástico e biodegradável, sua obtenção ocorre principalmente por uma rota sintética através da abertura de um anel de ϵ -caprolactona. A fraca adesão interfacial desses dois materiais os torna termodinamicamente imiscíveis, podendo limitar as combinações de propriedades mecânicas dessa blenda (TAVARES; CAVALCANTE, 2017). Uma alternativa para sistemas imiscíveis é a introdução de um terceiro componente a fim de modificar a morfologia das fases da mistura de PHB/PCL (PORRAS; RODRIGUEZ, 2016; WANG et al., 2018). Como opção para esse terceiro componente estão as nanopartículas: estas agem afetando as propriedades interfaciais em sistemas imiscíveis com resultados semelhantes a dos compatibilizantes. Além disso, a adição de nanocargas pode gerar uma elevação nas propriedades do compósito, tanto mecânicas como térmicas e elétricas (PORRAS; RODRIGUEZ, 2016).

Uma opção para um nanoreforço em sistemas poliméricos são os nanotubos de carbono que se destacam por sua elevada propriedade mecânica e excelente condutividade elétrica e térmica. Porém, além do elevado custo a dificuldade de dispersão dessas nanopartículas na matriz polimérica é o principal fator que dificulta sua aplicação (RIBEIRO, 2017; FUKUSHIMA et al., 2011). Uma dispersão inadequada modifica completamente as propriedades físicas do material. Essa má distribuição pode acarretar em propriedades térmicas, mecânicas e elétricas inferiores a blenda, devido a isso sua importância (RIBEIRO, 2017). Diversos fatores interferem na localização final dessas nanocargas nas blendas poliméricas, dentre eles: fatores termodinâmicos, como a tensão interfacial entre as nanocargas e as fases poliméricas (WU et al., 2011); fatores reológicos: existe uma preferência das nanocargas pela fase polimérica com menor viscosidade. Fatores cinéticos, influenciados pela sequência de adição de cada componente do sistema ternário (WU et al., 2011; TAGUET; CASSANGNAU; LOPEZ-CUESTA, 2014).

Desta maneira o objetivo desse trabalho é estudar o efeito da adição de nanotubos de carbono à blenda PHB/PCL com diferentes composições, analisando a morfologia final dos sistemas estudados, assim como suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Espera-se verificar a miscibilidade da blenda e a migração das nanocargas entre as fases poliméricas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O principal propósito desse trabalho é estudar o efeito da adição de nanotubos de carbono à blenda PHB/ PCL, com diferentes composições, analisando a morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do sistema do compósito.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a processabilidade das misturas;
- Analisar a miscibilidade da blenda, assim como a migração das nanocargas entre as fases poliméricas através de caracterizações morfológicas e reológicas;
- Estudar o efeito da adição das nanocargas e da porcentagem de cada fase polimérica em relação as propriedades mecânicas pelo ensaio mecânico de tração e impacto;
- Estudar o efeito da adição das nanocargas e da porcentagem de cada fase polimérica para as propriedades térmicas através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) E Índice De Fluidez (MIF);
- Analisar o efeito da adição das nanocargas na propriedade elétrica do compósito pela técnica de análise de Medida de Quatro Pontas.

2 DESENVOLVIMENTO

Neste capítulo será abordada uma revisão sobre o biopolímero poli(hidroxibutirato) (PHB) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), classificada como um polímero biodegradável. Assuntos como Blendas poliméricas e nanocompósitos com blendas poliméricas, em especial a blenda PHB/PCL e nanotubos de carbono como nanocarga são relatados nessa seção.

2.1 BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Biopolímeros podem ser definidos como uma substância composta por macromoléculas sintetizadas por organismos vivos, incluindo proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos (IUPAC, 2012). Por serem fontes renováveis seu ciclo de vida quando comparado a polímeros provenientes do petróleo é expressivamente menor, gerando interesse industrial e minimizando possíveis impactos ambientais oriundos do processo de extração e refino do petróleo, fonte esgotável (MANRICH, 2004). Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos biopolímeros para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações (MANRICH, 2004).

Pela definição da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D-883) polímeros biodegradáveis são plásticos onde a degradação é resultado da ação dos microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (ASTM D-883, 2016). No final dessa decomposição deve haver apenas pequenas moléculas como metano, dióxido de carbono, água e sais minerais.

Os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias. Existem também os obtidos por fontes fósseis como o petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Um exemplo de polímero biodegradável proveniente do petróleo e muito utilizado é a policaprolactona (PCL) (MANRICH, 2004).

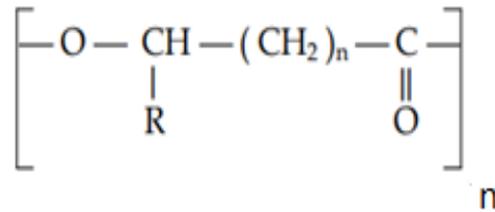
2.1.1 Polihidroxicanoatos

Os polihidroxicanoatos (PHA's) são uma classe de biopolímeros de produção bacteriana a qual possui grande potencial de aplicação na indústria, devido suas características parecidas com as dos plásticos convencionais derivados do petróleo, e por serem produzidos a partir de fontes renováveis de carbono (PIEMOLINI, 2004; RADECKA et al., 2007). Os PHA's possuem diversas vantagens quando comparados com plásticos convencionais, são termoplásticos não tóxicos, biocompatíveis, biodegradáveis, possuem um elevado grau de polimerização, são altamente cristalinos, opticamente ativos, isotáticos, piezolétricos e insolúveis em água. O que limita sua utilização na indústria é seu alto custo em relação aos polímeros convencionais, por isso sua maior aplicação está na área da saúde, por serem imunologicamente inertes e degradados lentamente no corpo humano (RADECKA et al., 2007; PANAITESCU et al., 2016).

Os PHA's são classificados como poliésteres alifáticos produzidos de forma natural, podendo ser sintetizados por bactérias quando em condições apropriadas de cultivo. As bactérias agem armazenando PHA'S na forma de reserva de energia para situações extremas, como quando expostos a condições limitadas de elementos essenciais para seu desenvolvimento como oxigênio, fósforo, magnésio, nitrogênio e na presença de uma fonte de carbono em excesso (PIEMOLINI, 2004; PANAITESCU et al., 2016).

Em geral os polihidroxicanoatos são polímeros de hidroxicanoicos e/ou hidroxicenóicos, formados por repetições de unidades monoméricas podendo apresentar diversos números de átomos de carbono (STEINBÜCHEL; VALENTIN, 1995; FIGUEIREDO et al., 2014). Sua estrutura final pode variar de acordo com a espécie de bactéria utilizada para sua produção e o comprimento da cadeia da fonte de carbono alimentada durante a síntese. Além disso, suas propriedades físicas podem ser alteradas devido a variações na posição de grupo hidroxila (n) e do radical (R) (Figura 2.1). Outra possibilidade é a adição de precursores para síntese do polímero gerando uma modificação na estrutura do material devido a presença de grupos funcionais que, se adicionados a cadeia polimérica geram um polímero quimicamente funcional (STEINBÜCHEL; VALENTIN, 1995). A estrutura geral dos polihidroxicanoatos pode ser observada na Figura 2.1.

Figura 2.1: Estrutura geral das unidades de repetição dos PHA's.



Fonte: Steinbüchel e Valentin (1995).

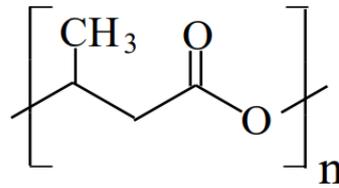
Os PHA's podem ser divididos em dois grupos de acordo com o comprimento da cadeia carbônica dos monômeros: os polihidroxicanoatos constituídos por unidades de ácidos hidroxicenóicos de cadeia curta (cadeia carbônica constituída de 3 a 5 átomos de carbono) e os polihidroxicanoatos constituídos por unidades de cadeia média (cadeia carbônica constituída de 6 a 14 átomos de carbono (PIEMOLINI, 2004). Dentre os PHA's mais estudados está o poli (3-hidroxi-butirato) (PHB), polímero de maior representação comercial e acadêmica dentre a família dos canoatos e primeiro polihidroxicanoato descoberto. Seu início de produção ocorreu em 1926 por Lemoigne, que descreveu sua formação via bactérias (RADECKA; VERLINDEN, 2007; FIGUEIREDO et al., 2014).

2.1.2 Poli(hidroxi-butirato)

Poli(hidroxi-butirato), comercialmente conhecido como PHB, é um biopolímero com aplicação promissora em diversas áreas como em embalagens devido sua permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e resistência a raios ultravioleta (PIEMOLINI, 2004; RADECKA; VERLINDEN, 2007). Sua atoxicidade permite aplicação na biomedicina, onde é implementado em fios de sutura e peças para implantes, não existindo a possibilidade de inflamação ou reação de rejeição do organismo (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELI, 2014). Pode ser utilizado também em microesferas para liberação controlada de fármaco devido sua lenta degradação. (RADECKA; VERLINDEN, 2007; PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELI, 2014).

A estrutura geral do PHB é composta por unidades repetitivas de hidroxi-butirato, sendo classificado como um polihidroxicanoato de cadeia curta, onde o grupo metil (CH₃) ocupa o radical R, como mostrado na Figura 2.2 (PIEMOLINI, 2004; STEINBÜCHEL; VALENTIN, 1995).

Figura 2.2: Estrutura geral das unidades de repetição do PHB.



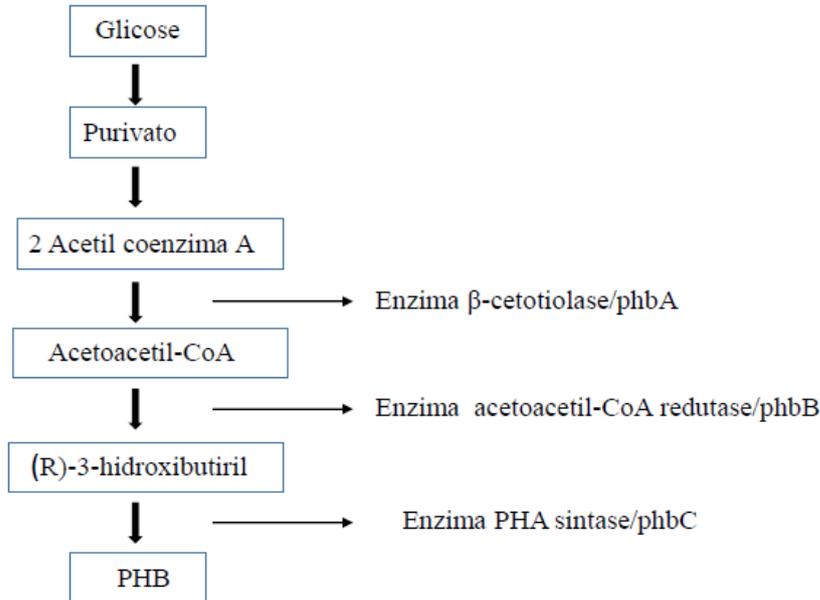
Fonte: Steinbüchel e Valentin (1995).

Podendo ser sintetizado por uma ampla variedade de microrganismos, a produção por bactérias como a *Ralstonia eutropha* permite altas taxas de produção desse polímero proporcionando um alto rendimento, sendo possível a obtenção de até 90% do peso seco de PHB (PIEMOLINI, 2004; PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELI, 2014; TELLES et al., 2011).

A produção de PHB pode ser dividida em duas etapas. Na primeira ocorre o crescimento das bactérias sem limitação de nenhum nutriente essencial até que a concentração celular desejada seja obtida. Após esse processo, os organismos passam a se alimentar de açúcares, armazenando em seu interior grânulos do PHB, os quais são extraídos através de um solvente orgânico responsável por romper a parede celular do microrganismo (PIEMOLINI, 2004; TELLES et al., 2011).

A via de sintetização do PHB para a bactéria *Ralstonia Eutropha* (Figura 2.3) ocorre por fermentação bacteriana onde a quebra de glicose em moléculas de piruvato dá origem ao acetil-CoA. Sob ação de uma enzima catalisadora, ocorre a condensação de duas moléculas dessa substância em acetoacetil-CoA, o qual é reduzido a (R) -3-hidroxi-butiril-CoA, que ao ser polimerizada dá origem ao PHB. Pela Figura 2.3 é possível ver que cada reação enzimática citada é catalisada por um tipo de enzima diferente (PIEMOLINI, 2004).

Figura 2.3: Via metabólica para a produção de Poli(hidroxiбутirato) a partir da bactéria *Ralstonia eutropha*.



Fonte: Adaptado de Piemolini (2004).

Com propriedades mecânicas parecidas com a do polipropileno, o PHB apresenta temperatura de fusão (T_m) entre 170 e 180 °C, sua temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 2 °C e temperatura de degradação entre 270 °C, massa molar em torno de 400.000 g/mol cristalinidade entre 55 e 80% (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELI, 2014; ARRIETA et al., 2017). Possui elevado grau de cristalinidade conferindo ao material elevada rigidez e fragilidade. A T_g abaixo da temperatura ambiente evidencia o envelhecimento físico do PHB relacionado à cristalização secundária, tornado o polímero mais frágil e com baixa capacidade de deformação plástica (GARCIA; RAYON, 2017; ARRIETA et al., 2017). Outro fator que limita seu uso é a pequena janela de processamento do PHB e sua baixa estabilidade térmica (GARCIA; RAYON, 2017; PIEMOLINI, 2004).

A degradação térmica do PHB inicia acima de 170 °C onde ocorrem quebras de ligações da cadeia principal, gerando uma diminuição da massa molar e a degradação do material. Uma alternativa para aumentar a estabilidade térmica desse polímero é através da janela de processamento do material, com a adição de plastificantes, promovendo a diminuição da T_g e da T_m do PHB (GARCIA; RAYON, 2017; PIEMOLINI, 2004; ARRIETA et al., 2017).

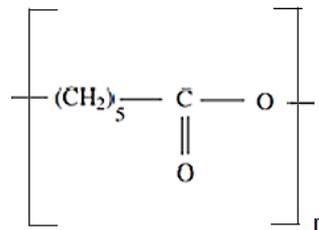
Com relação a biodegradação do PHB, ela pode ocorrer levando meses ou até mesmo anos para o ciclo completo, dependendo da rota utilizada para tal processo. Como exemplo de diferentes maneiras de biodegradação e tempo decorrido para o PHB pode-se citar dois processos: quando submetido a digestão anaeróbica, onde a degradação do polímero pode

ocorrer em meses; e exposto em água do mar, levando até anos para completar total biodegradação (PIEMOLINI, 2004).

2.1.3 Poli (ϵ -caprolactona)

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero semicristalino de origem sintética e não renovável e facilmente biodegradável. Caracterizado como um poliéster termoplástico, tem baixo ponto de fusão (T_m) em aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de transição vítrea (T_g) de $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Sua vantagem comparada ao PHB está na sua elevada temperatura de degradação térmica de $350\text{ }^\circ\text{C}$ (ROSA et al., 2002; NAIR; LAURENCIN, 2007). Com relação às suas propriedades mecânicas, o PCL é extremamente dúctil e possui uma elevada taxa de alongamento na ruptura de 400% (NAIR; LAURENCIN, 2007; GARCIA et al., 2016). Sua taxa de degradação é considerada lenta, estendendo-se de 2 a 3 anos (NAIR; LAURENCIN, 2007). Outra característica importante do PCL é sua elevada compatibilidade com outros materiais, o que o torna um excelente componente para blendas poliméricas e alternativa para plastificantes. Sua aplicação como biomaterial se deve a sua biocompatibilidade, lenta degradação e atoxicidade. A alta permeabilidade a substâncias do PCL também o permite sua utilização como liberação controlada de fármacos (NAIR; LAURENCIN, 2007; GARCIA et al., 2016). O principal meio de produção do PCL é através da polimerização pela abertura do anel ϵ -caprolactona através de um catalisador, a estrutura de repetição do PCL (Figura 2.4) é composta pelo metileno (NAIR; LAURENCIN, 2007).

Figura 2. 4: Estrutura geral das unidades de repetição do PCL.



Fonte: Nair; Laurencin (2007).

2.2 BLENDA POLIMÉRICAS

A mistura física entre dois ou mais polímeros pode ser definida como uma blenda polimérica. Com o principal objetivo de combinar propriedades desejáveis entre os materiais utilizados, obtendo um material com propriedades não encontradas em um único polímero (MUNIZ, 1993). A mistura entre polímeros é bastante atrativa, vista como uma alternativa mais econômica do que a síntese de novos polímeros devido a possibilidade de obter materiais com propriedades distintas sem a necessidade de investimentos para a busca de novas rotas de síntese polimérica (MUNIZ, 1993; QUENTAL et al., 2010). Existem três fatores principais para o desempenho de uma blenda polimérica: morfologia, miscibilidade e compatibilidade; que definem principalmente o desempenho das misturas de polímeros, sendo assim conveniente definir estes termos para uma melhor compreensão do que se espera de uma blenda polimérica (MUNIZ, 1993, MUTHURAJ et al., 2018).

A classificação mais básica de blendas é por sua miscibilidade, termo utilizado na termodinâmica no qual descreve o número de fases encontradas dentro da mistura polimérica. Assim, de acordo com o grau de miscibilidade a blenda pode ser classificada como miscível, mistura parcialmente miscível e imiscível (MUTHURAJ et al., 2018). Os polímeros são compostos macromoleculares, formados por milhares de unidades repetitivas que ao se misturarem podem se apresentar de forma completamente miscível, imiscível ou em diferentes graus de mistura existente entre esses extremos. No caso de materiais com baixa massa molar a elevada contribuição entrópica da mistura leva a miscibilidade, enquanto que para misturas de materiais com elevado peso molecular a probabilidade de a imiscibilidade ocorrer é maior (AGWUNCHA et al., 2016). Como a mistura entre dois polímeros envolve uma baixa entropia de mistura para materiais macromoleculares ocorre majoritariamente a formação de blendas imiscíveis (MUTHURAJ et al., 2018).

De acordo com a temperatura de transição vítrea (T_g) e a morfologia (homogênea ou heterogênea) a mistura polimérica pode ter seu nível de miscibilidade diferenciado. Como exemplo, as blendas miscíveis apresentam uma única temperatura de transição vítrea e morfologia homogênea, características obtidas devido a única fase formada. Para misturas parcialmente miscíveis ocorre o deslocamento do valor de T_g de um dos componentes para o outro, deste modo apresenta uma morfologia com uma fase homogênea onde uma parcela de cada componente encontra-se dissolvida totalmente uma na outra. Ao contrário destas, uma mistura termodinamicamente imiscível retrata duas ou mais fases distintas, demonstrando uma

T_g para cada fase além de um caráter morfológico heterogêneo. Vale lembrar que, a maioria das blendas poliméricas imiscíveis são mecanicamente incompatíveis, limitando a aplicação do material devido às propriedades mecânicas insatisfatórias. Deste modo o comportamento entre as fases imiscíveis é descrito como a característica mais importante a se analisar em qualquer mistura já que uma adesão interfacial insatisfatória, uma baixa dispensação, a transferência de tensão ao ser solicitado são fatores relacionados ao tema (PÖTSCHKE & PAUL, 2003).

2.2.1 Aspectos Termodinâmicos

A miscibilidade de uma mistura pode ser determinada pela energia livre de Gibbs da mistura, relacionando a entalpia da mistura com a entropia. Assim, para uma miscibilidade completa a condição descrita na Equação 1 deve ocorrer (MUNIZ, 1993, QUENTAL et al., 2010, ULTRACKI, 2002):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1)$$

Onde ΔG é a energia livre de mistura, T refere-se a temperatura absoluta e ΔH , ΔS são relacionados, respectivamente, a variação da entalpia e entropia da mistura. Porém, apenas essa condição não é suficiente para assegurar a miscibilidade da blenda, para isso além de ΔG ser igual a zero ou negativa ($\Delta G \leq 0$) um requisito adicional deve ser satisfeito afim de garantir que a mistura esteja estabilizada, no qual a segunda derivada da variação da energia livre de Gibbs de mistura deve ser maior ou igual a zero. Assim pela Equação 2, onde Φ representa a fração volumétrica de um dos componentes na mistura têm-se que (MUNIZ, 1993, QUENTAL et al., 2010, ULTRACKI, 2002):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right) \geq 0 \quad (2)$$

Quando essas duas condições são satisfeitas, então a blenda é miscível, caso contrário ela é imiscível. Alguns autores consideram que sendo esta condição satisfeita somente para algumas composições, a blenda é parcialmente miscível (QUENTAL et al., 2010).

Em blendas poliméricas o desempenho do material depende das propriedades dos componentes, da adesão entre as fases e morfologia formada durante o processo de mistura da matéria fundida. Em particular, o desenvolvimento da morfologia da blenda está entrelaçado com a composição dos polímeros utilizados para formação de tal sistema, das propriedades reológicas desses componentes, da tensão facial e condições de processamento. A estrutura obtida após a mistura de polímeros imiscíveis pode ser classificada em quatro principais morfologias: estruturas com partículas dispersas na matriz como gotículas, estruturas fibrosas, estruturas lamelares e estruturas co-contínua (AGWUNCHA et al., 2016; PÖTSCHKE & PAUL, 2003).

Uma variação na composição da blenda imiscível também pode levar a alteração da morfologia desta, através alteração do polímero que compõe a fase matriz para a fase dispersa. Por exemplo, uma blenda polimérica imiscível composta de dois polímeros, terá sua matriz composta pelo polímero de maior porcentagem e a fase dispersa composta pelo polímero de menor porcentagem. Deste modo, ao alterar a concentração da blenda, aumentando o teor do polímero constituinte da fase dispersa (anteriormente em menor proporção) a blenda pode assumir uma morfologia co-contínua quando a concentração entre ambos os polímeros for semelhante. Novamente, aumentando ainda mais a concentração desse polímero, existe a possibilidade de inversão das fases poliméricas. Como morfologia final o polímero que inicialmente compunha a fase dispersa torna-se a fase matriz e vice-versa. (PAUL & BUCKNALL, 2000; PÖTSCHKE & PAUL, 2003)

A definição de uma estrutura co-contínua em polímeros é expressa de diversas maneiras. Entre as mais aceitas estão a definição imposta por de Lyngaae Jørgensen e ULTRACKI e a definição clássica de acordo com a literatura, onde estruturas co-contínua descritas como redes poliméricas interpenetrantes formadas por volumes de fases macroscópicas onde a superfície da cada uma das fases poliméricas é uma réplica topológica da outra. Estas estruturas são formadas ao longo de intervalos de frações volumétricas, podendo ser estreitos ou bastante largos. (PAUL & BUCKNALL, 2000; PÖTSCHKE & PAUL, 2003)

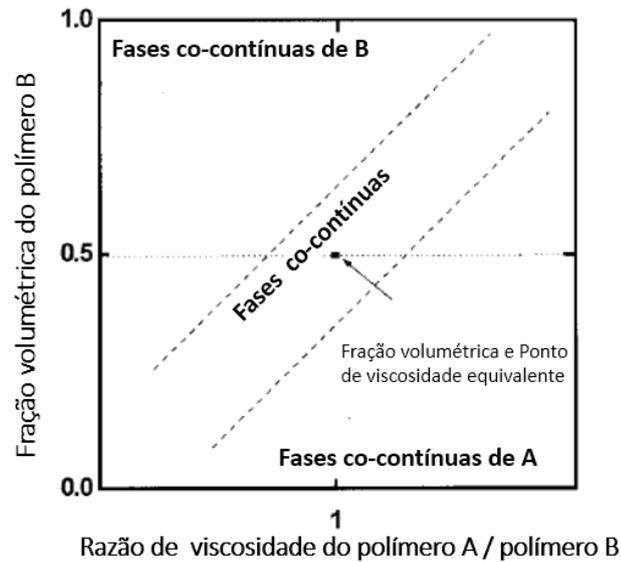
Já Lyngaae Jørgensen e ULTRACKI defendem a teoria do limiar de percolação. Para eles uma estrutura co-contínua é aquela onde pelo menos uma parte de cada uma das fases poliméricas formam uma estrutura contínua e coerente que permeia todo o volume, permitindo que parte dos componentes existam em domínios distintos que não fazem parte da estrutura da rede. O limiar de percolação ou fração de volume crítico aponta o ponto a partir do qual o sistema deixa de possuir domínios distintos de uma fase para um sistema com domínios

discretos (estrutura infinita), demonstrando significativas mudanças nas propriedades da blenda. O aumento da fração volumétrica gera o aumento da proporção do componente menor incorporado na estrutura de percolação até o ponto onde esse polímero é englobado como parte da estrutura de percolação, dando origem a uma estrutura totalmente co-contínua (PÖTSCHKE & PAUL, 2003).

Independente da definição abordada, o desenvolvimento de uma morfologia co-contínua para uma blenda polimérica é obtido de forma mais eficaz quando a viscosidade e a fração volumétrica dos componentes da mistura são iguais ou muito semelhantes entre si. Isto porque frações volumétricas iguais ampliam a possibilidade de manter a conectividade entre os componentes já que estão em mesma quantidade. Quando a viscosidade entre os componentes é distinta, dificilmente encontram-se sistemas com a estrutura co-contínua, por isso deve-se balancear a quantidade adicionada de cada material. O polímero com menor viscosidade tem a tendência de se apresentar como a fase contínua minimizando a dissipação de energia no campo de fluxo. Afim de amenizar essa tendência uma fração volumétrica maior da fase com maior viscosidade deve ser inserida na mesma medida em que as viscosidades diferem, mantendo a conectividade entre as fases, como demonstrado esquematicamente na Figura 2.5.

No entanto, em misturas fundidas onde não exista uma barreira cinética para o fluxo, a estrutura co-contínua torna-se instável devido a tensão interfacial entre os componentes poliméricos incompatíveis levando o sistema a uma energia de superfície mínima promovendo a crescimento do domínio de fase (PÖTSCHKE & PAUL 2003).

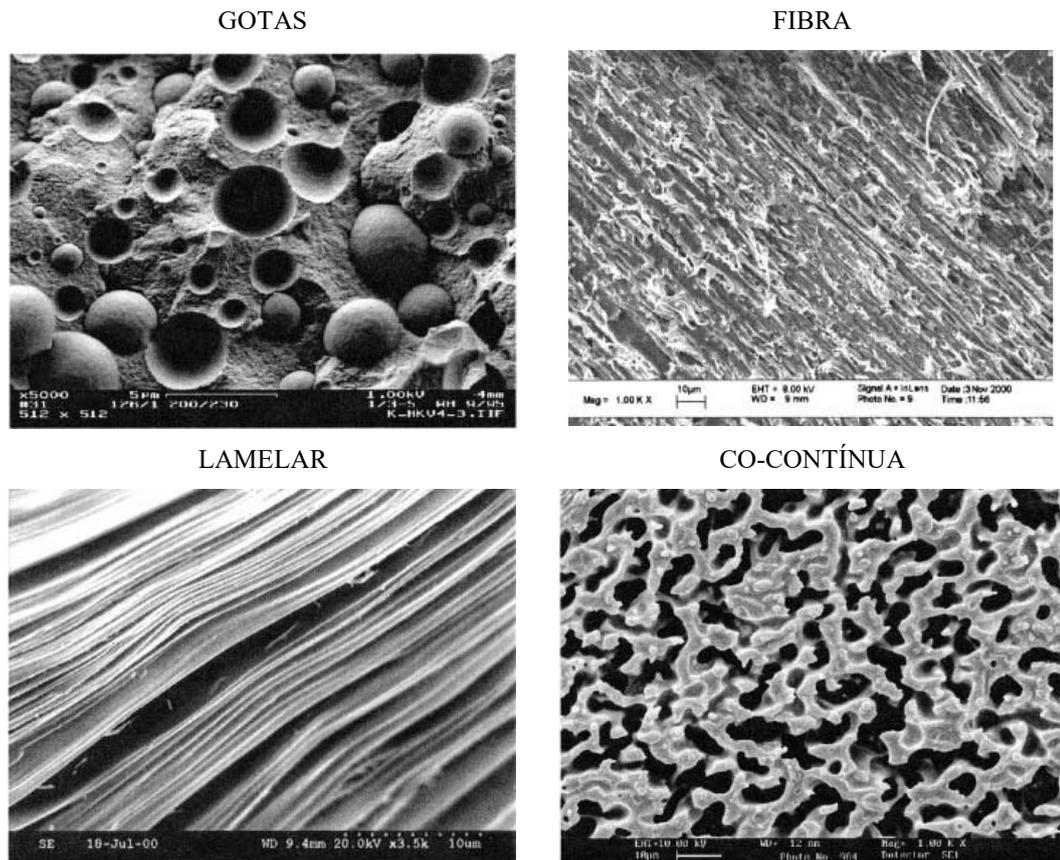
Figura 2.5: Relação entre a faixa de volume de estruturas co-contínuas e a razão de viscosidade.



Fonte: Adaptado de Pötschke & Paul (2003).

Um exemplo das principais morfologias encontradas em misturas imiscíveis é demonstrado na Figura 2.6. Entre as morfologias encontradas em blendas poliméricas ocorre um favorecimento na dispersão das gotículas devido a termodinâmica de equilíbrio. As outras morfologias (impostas principalmente pelos campos de tensão / deformação) são transitórias. Embora a maioria das misturas comerciais tenha estruturas de partículas dispersas na matriz, misturas co-contínuas podem oferecer melhores combinações entre as propriedades dos componentes do que estruturas dispersas (AGWUNCHA et al., 2016). A morfologia adquirida pela blenda depende diretamente da dinâmica da separação das fases e do cisalhamento ao qual foi submetido. O efeito do cisalhamento na separação das fases da blenda polimérica gera importantes modificações na morfologia, como uma variação na conformação da molécula, variação no parâmetro de interação e consequente alteração na miscibilidade dos componentes (MUNIZ, 1993).

Figura 2. 6: Morfologias de blendas poliméricas.



Fonte: Adaptado de Pötschke & Paul (2003).

Durante o processamento da blenda está passa pelo processo de mistura mecânica, o qual ocorre através de misturadores de fusão, como a extrusora. De modo geral, o processo afeta muito o desempenho do produto final já que quando dois polímeros imiscíveis são misturados durante a extrusão uma fase é mecanicamente dispersa dentro da outra. O tamanho e a forma da fase dispersa dependem de vários parâmetros de processamento, incluindo a reologia, as propriedades interfaciais e a composição da mistura (SUNDARARAJ; MACOSKO, 1995). Consequentemente, é importante poder prever como as condições de mistura influenciarão a morfologia final da blenda. A Extrusão é um método de processar material polimérico no qual o material é transportado, mais comumente na forma de pó ou grânulos (pellets), por uma rosca ao longo de um barril aquecido até uma matriz. Como função a matriz é a responsável pela conformação final do material polimérico. Assim, os materiais fundidos sofrem dois mecanismos durante o processo de extrusão: a coalescência, responsável

pela união física das fases dispersas e a cominuição onde ocorre a deformação e quebra das fases dispersas. O resultado da morfologia final da mistura é determinado através do equilíbrio entre esses dois mecanismos (LYU; BATES; MACOSKO, 2000. SUNDARARAJ; MACOSKO, 1995).

A morfologia da mistura não depende significativamente do comprimento da extrusora ou de um elevado tempo de mistura pois logo após o período inicial do processo a estabilidade morfológica está diretamente ligada ao rápido estabelecimento de equilíbrio entre esses dois mecanismos de coalescência e separação. Com isso, uma mistura submetida a um tempo suficiente em um misturador já atinge uma morfologia estável.

Outra justificativa para o equilíbrio entre esses dois sistemas pode ser explicada ao alterar a concentração da fase dispersa para menores concentrações que o necessário, fazendo com que apenas o mecanismo de cominuição ocorra. Existe para cada mistura um tamanho de gota limite, onde a partir do qual o equilíbrio deixa de existir e o mecanismo de separação passa a vigorar no sistema. Este cálculo ocorre através do equilíbrio das forças cisalhantes e interfaciais em uma matriz considerando que o cisalhamento gerado no processamento do material é responsável pela dispersão da fase e depende das tensões interfaciais e das propriedades reológicas destas. Enquanto as forças cisalhantes são responsáveis pelo alongamento das gotas na fase dispersa, as forças interfaciais agem contendo esse alargamento e minimizando a área interfacial (SUNDARARAJ; MACOSKO, 1995) Para isso, a Equação 3 propõe que em blendas imiscíveis existe um valor de diâmetro mínimo para a fase dispersa no qual o valor acima do número de capilar crítico (Ca) indica a instabilidade e rompimento da fase dispersa devido a superação da tensão de cisalhamento pela tensão interfacial (SUNDARARAJ; MACOSKO, 1995).

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{2T} \quad (3)$$

Onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de variação instantânea de cisalhamento, η_m a viscosidade da matriz, D representa o diâmetro da gota e T a tensão interfacial (SUNDARARAJ; MACOSKO, 1995)

Devido à importância da morfologia final para blendas poliméricas, as blendas imiscíveis geralmente necessitam ser compatibilizadas devido a adesão entre a fase dispersa e a matriz. Como a morfologia está diretamente ligada as propriedades finais da blenda, visto que a região interfacial é a principal responsável pela transferência de tensão da matriz, para a fase

dispersas. As blendas poliméricas que não possuem a interação desejada entre as fases podem-se utilizar de agentes compatibilizantes para alcançar tal compatibilidade (ULTRACKI, 2002; AGWUNCHA et al., 2016). De modo geral, a compatibilização é um método utilizado para melhorar as propriedades das misturas imiscíveis e parcialmente miscíveis, sendo extremamente útil no ajuste da tensão interfacial entre as fases dos componentes. O compatibilizante age melhorando a adesão entre os componentes misturados, proporcionando uma melhor transferência de tensão de uma fase para a outra.

Com a compatibilização ocorre o refinamento da morfologia. Uma blenda imiscível antes de ser compatibilizada, tende a apresentar uma morfologia grosseira onde, após o processo de compatibilização passa a apresentar uma morfologia mais fina. A compatibilização e conseqüentemente o refinamento da morfologia agem proporcionando uma melhor distribuição da tensão entre os componentes, demonstrando um melhor desempenho para a mistura (MUTHURAJ et al., 2018, AGWUNCHA et al., 2016, ULTRACKI, 2002).

2.2.2 Blendas PHB/ PCL

O estudo de miscibilidade entre a blenda de PHB/PCL é muito importante para as propriedades finais da mistura polimérica já que a interação das fases afeta diretamente as propriedades mecânicas do sistema multifásico (GARCIA; RAYON, 2017). Por esta razão, a compatibilização das misturas PHB/PCL é um problema crítico a ser abordado. A forma principal de avaliar se ocorreu à interação entre as fases poliméricas é através da caracterização térmica, onde mudanças na temperatura de transição vítrea da blenda PHB/PCL indicam a ocorrência de interação entre as fases poliméricas (GARCIA; RAYON, 2017; CHEN; WU, 2017).

Estudos realizados por, Garcia e Rayon, 2017; Tavares e Cavalcante, 2017; Wu et al, 2011 mostraram a imiscibilidade da blenda PHB/PCL devido interações desfavoráveis, resultando na separação das fases poliméricas. Uma pequena miscibilidade da blenda foi relatada por diversos autores quando utilizadas concentrações menores que 15% de PCL com baixa massa molar. Essa miscibilidade pode ser explicada por um maior número de grupos laterais, aumentando a interação com o PHB (CHEN; WU, 2017; PORRAS; RODRIGUEZ, 2016) Tavares e Cavalcante, 2017 relatam ainda em sua pesquisa uma miscibilidade parcial

com uma composição contendo 10% de PCL (GARCIA; RAYON, 2017; TAVARES; CAVALCANTE, 2017).

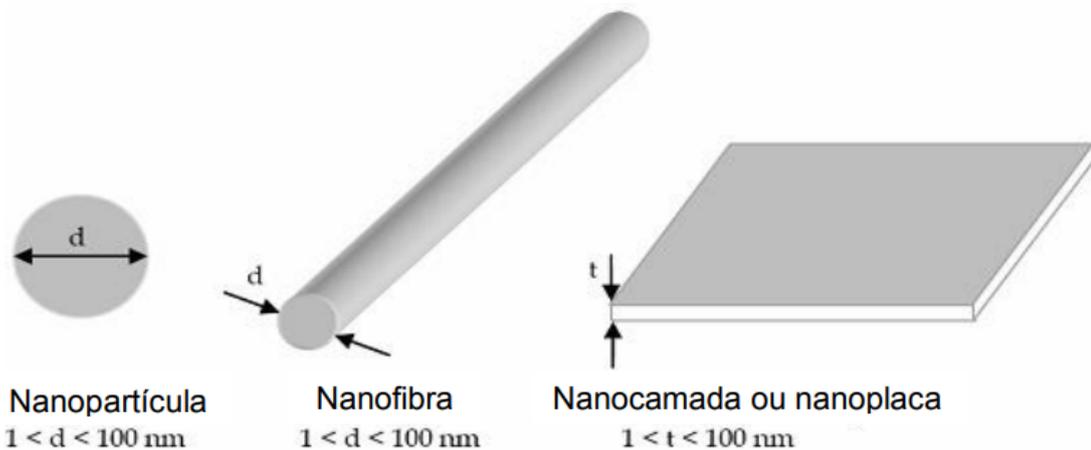
Gassner e Owen, 1994 constataram que em blendas compostas por PHB/PCL onde as proporções de PCL foram superiores a 60 % a morfologia obtida era de uma matriz PCL com propriedades mecânicas característica desse mesmo material. Para concentrações de PCL inferiores a 60%, o PHB se torna a fase contínua e inclusões de PCL não afetaram a rigidez da mistura (apud PORRAS; RODRIGUEZ, 2016). Embora a mistura seja imiscível, melhorias em diversas propriedades térmicas e mecânicas da blenda quando comparadas com o PHB puro podem ser encontradas. Wu et al. (2012) observou uma melhor estabilidade térmica com relação ao PHB puro e melhor alongamento na ruptura, também foi registrado uma elevação do módulo de elasticidade e resistência ao impacto do material estudado. O PCL pode agir como plastificante polimérico, diminuindo o módulo de rigidez e melhorando a processabilidade da blenda (apud VOGELSANGER et al., 2003). Outras melhorias térmicas e mecânicas semelhantes foram também relatadas por Hinüber et al. (2011) e Vergara-Porras et al. (2016) (apud CHEN; WU, 2017; PORRAS; RODRIGUEZ, 2016). No entanto, PHB e PCL são termodinamicamente imiscíveis, a fraca adesão interfacial entre os dois polímeros limita as combinações de propriedades nas misturas. Uma maneira comum de modificar a morfologia de fase das misturas PHB/PCL é incorporar um terceiro componente que atua como um compatibilizante interfacial. Garcia et al. (2017) relatam a compatibilização das misturas PHB/PCL usando peróxido de dicumilo (DCP) como o compatibilizador reativo, gerando uma melhoria evidente na morfologia da fase e diminuição e melhor dispersão do compósito (NAIR; LAURENCIN, 2007; VOGELSANGER et al., 2003).

2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos são materiais híbridos, onde pelo menos um dos seus constituintes tem dimensões nanométricas, entre 1 e 100 nm. Seus componentes (matriz e uma segunda fase dispersa) podem ser de naturezas distintas como inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (PAIVA et al., 2006; ESTEVES; TIMMOS; TRINDADE, 2004). As nanocargas podem ser classificadas em três tipos de acordo com seu formato (Figura 2.7): nanocristais, que são partículas nanométricas tridimensionais, nanofibras caracterizadas por partículas nanométricas bidimensionais e, nanocamadas, partículas de tamanho nanométrico unidimensional, na forma de folhas. (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003; REDDY,

2011). Cabe ressaltar que as designações tridimensionais, bidimensionais e unidimensional referem-se as medições em comprimento no plano cartesiano. Como exemplo das nanofibras pode-se destacar os nanotubos de carbono, representante promissor na aplicação em nanocompósitos poliméricos (REDDY, 2011).

Figura 2. 7: Geometrias das partículas nanométricas.



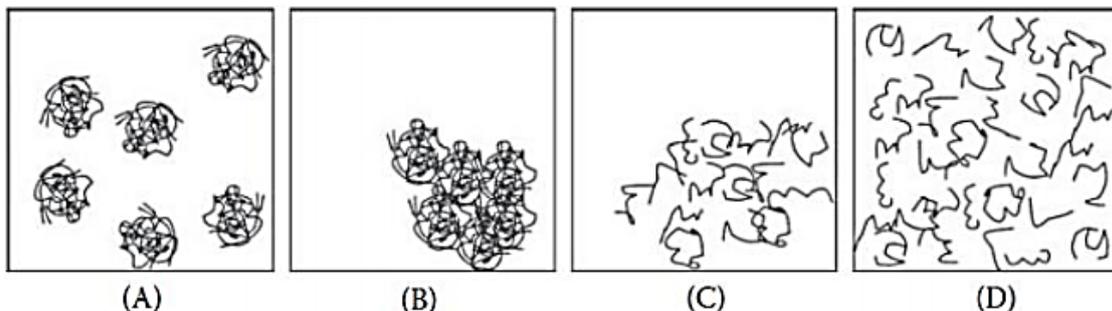
Fonte: Reddy (2011).

As nanopartículas possuem uma área de superfície elevada aumentando a interface entre elas e o polímero. Essa interface é uma região de interação química entre as nanocargas e matriz, sendo responsável pelas variações no grau de cristalinidade do material (ESTEVES; TIMMOS; TRINDADE, 2004; AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003). Com grande importância nas propriedades dos nanocompósitos, esse tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como o comportamento térmico e mecânico. Outra possível influência das nanocargas na matriz polimérica é quanto uma melhora na propriedade elétrica devido a elevada razão de aspecto das nanocargas, o que induz um decréscimo do limiar de percolação, favorecendo a condução elétrica no sistema (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003). A permeabilidade a gases, oxigênio e estabilidade térmica do polímero são outras possíveis melhoras com a utilização de nanocargas, pois estas atuam como obstáculos /barreiras aos gases e ao oxigênio dificultando a permeabilidade de gases e também auxiliando na estabilidade química, impedindo que o oxigênio atue como um agente de degradação ao material. No geral, um amplo espectro de propriedades do polímero pode ser melhorado pela adição de nanocargas, além das

já citadas podem ocorrer melhoras na resistência ao desgaste e biodegradabilidade do material (PAIVA et al., 2006; AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003).

Uma boa dispersão e distribuição estão relacionadas com um aumento na área superficial nanocargas / matriz e assim na propriedade final do nanocompósitos. Na Figura 2.8 estão exemplificados quatros tipos de distribuição possíveis para as nanofibras (nanotubos de carbono) em uma matriz polimérica (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003). Nota-se que existem regiões onde ocorre uma dispersão ruim das nanocargas, formando aglomerados bem distribuídos na matriz (a), regiões com má dispersão e distribuição (b), existe também a possibilidade de se obter uma boa dispersão, porém uma distribuição ruim na matriz, como no caso do exemplo (c), e por fim em (d) obtém-se uma boa dispersão e distribuição das cargas no polímero. Regiões onde existam agregados causados pela falta de dispersão e / ou distribuição podem atuar como concentradores de tensão, gerando defeitos e empobrecimento nas propriedades físicas do material (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003; MA; KIM, 2011).

Figura 2.8: Possíveis estados de dispersão e distribuição de nanofibras (NTC) em uma matriz polimérica.



Fonte: Ma e Kim (2011).

As propriedades finais dos nanocompósitos são determinadas pelas propriedades dos componentes, composição, microestrutura e interações interfaciais. Em outras palavras, uma dispersão homogênea, integridade da estrutura e a transferência de tensões entre a matriz e a nanocarga tem um efeito principal sobre a morfologia final e as propriedades do nanocompósitos (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003; MA; KIM, 2011); A transferência de tensão entre a carga e o polímero permite uma melhor dispersão da fase nanométrica na matriz (NATARAJAN; LI et al., 2013).

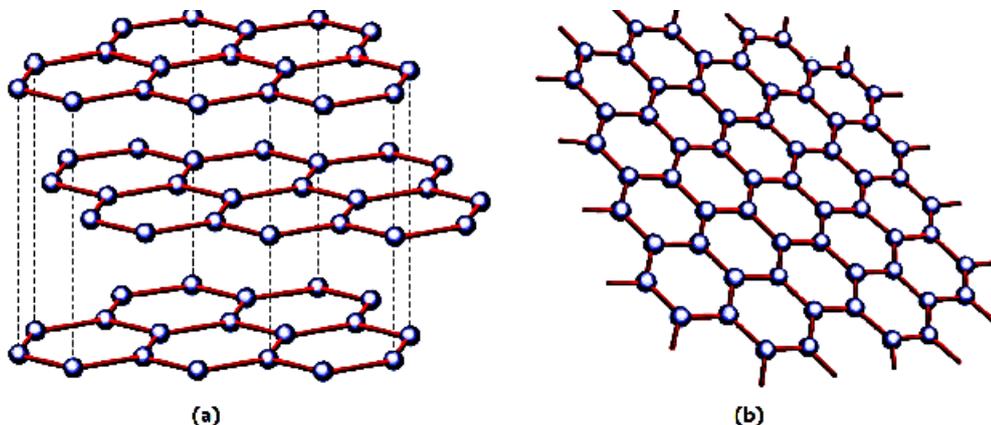
Existem dois principais meios de transferência da tensão relacionados a nanocarga. O primeiro se deve a afinidade química entre os componentes. Quanto maior ela for, maior a força de atração entre as nanopartículas e o polímero, sendo necessário uma elevada energia para promover o cisalhamento entre as fases. Quando essa atração é muito fraca a energia necessária

para o cisalhamento é menor, gerando pouca transferência de tensão, por isso a importância de uma boa afinidade química entre os componentes (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003); O segundo meio se baseia na restrição de mobilidade molecular do polímero. A adição de nanocargas gera uma interação com o polímero, podendo restringir o movimento das cadeias poliméricas ocorrendo um deslocamento na temperatura de transição vítrea (T_g), esse desvio relacionado a mobilidade da cadeia permite uma percepção sobre a interação do polímero com as nanocargas e um aumento no módulo de elasticidade do material (AJAYAN; SCHADLER; BRAUM, 2003; NATARAJAN; LI et al., 2013).

2.4 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono possui uma versatilidade imensa, podendo ser encontrado em diversas formas alotrópicas como o diamante e o grafite. Sua camada de valência incompleta lhe permite a formação de ligações simples, dupla e tripla devido a hibridização do orbital sp , onde dependendo do número de orbitais envolvidos no processo existe vários tipos de hibridizações. A hibridização sp^2 trigonal é a típica dos materiais grafíticos, com um ângulo de 120° entre os orbitais híbridos é a responsável pela estrutura e propriedades desses materiais (GOLÇALVES, 2013). O grafite possui estrutura planar, onde cada um dos planos que o constitui é chamado de grafeno (Figura 2.9). Formado por uma rede hexagonal plana de átomos de carbono o grafeno possui propriedades mecânicas elevadas e boa condutividade térmica e elétrica (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007; GOLÇALVES, 2013).

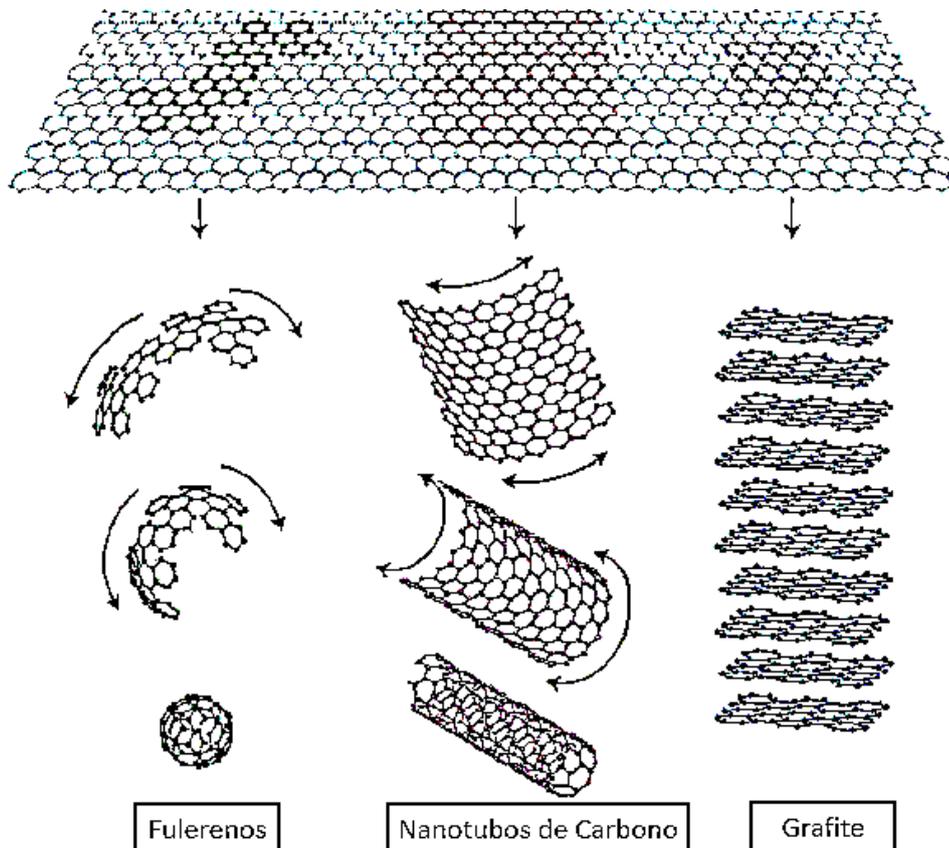
Figura 2.9: Estrutura representativa do (a) grafite e (b) grafeno.



Fonte: Zarei e Karbasi (2017).

Constituinte básico de outros materiais grafíticos de diversas dimensões, o grafeno é um material bidimensional que quando empilhado da origem ao grafite (tridimensional). Pode também ser embrulhado formando um material adimensional chamado de fulerenos ou enrolado originando os nanotubos de carbono, conforme mostra a Figura 2.10 (ZAREI; KARBASI, 2017). Essas nanoestruturas de carbono, como o grafeno, fulerenos, NTC (nanotubos de carbono), são amplamente empregadas em nanocompósitos. Em particular, os nanotubos de carbono têm sido estudados para incorporação em matrizes poliméricas em busca de melhores propriedades físicas para o polímero (ZAREI; KARBASI, 2017). Embora relatado pela primeira vez em 1952 por Radushkevich e Lukyanovich na forma de nanofibras de carbono, foi apenas em 1992 (quarenta anos depois) que Iijima, demonstrou a sinterização de NTC usando o processo de pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio (apud ZAREI; KARBASI, 2017; HERBST et al., 2004).

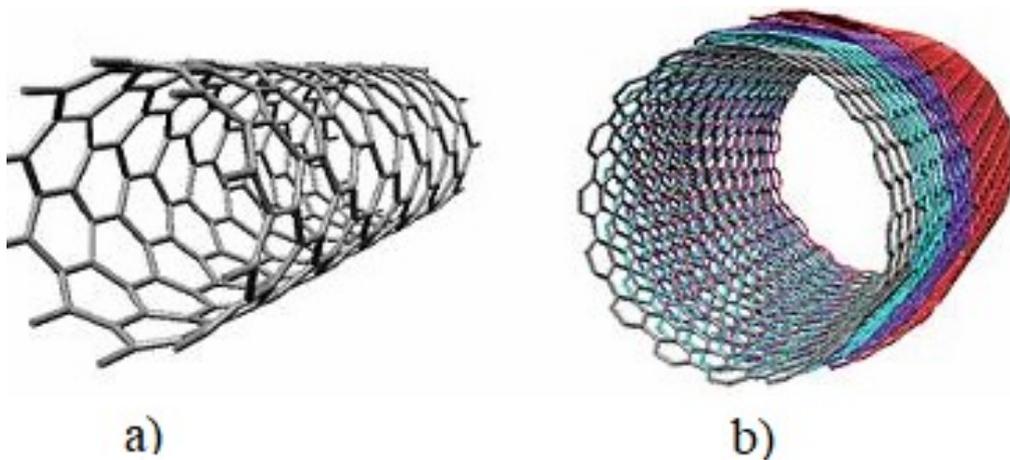
Figura 2.10: Esquema representativo das possíveis nanoestruturas formadas pelo grafeno.



Fonte: Zarei e Karbasi (2017).

Os NTC são nanoestruturas alotrópicas normalmente formadas a partir da folha de grafeno dando origem a cilindros de ligação covalente, com uma boa estabilidade térmica, elevado módulo de elasticidade e uma grande razão de aspecto (HERBST et al., 2004; PEDROSA; MANEZES; SILVA, 2016). Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de NTC, classificados devido ao número de camadas, os quais podem ser vistos na Figura 2.11: Nanotubos constituídos por uma única folha de grafeno enrolada, chamados de nanotubos de parede simples (NTCPS), e os nanotubos de parede múltiplas (NTCPM), formados por um conjunto de nanotubos concêntricos (HERBST et al., 2004; ALIG et al., 2012).

Figura 2.11: Modelo de nanotubos de carbono de: a) nanotubos de parede simples b) nanotubos de parede múltipla.



Fonte: Pedrosa, Menezes e Silva (2016).

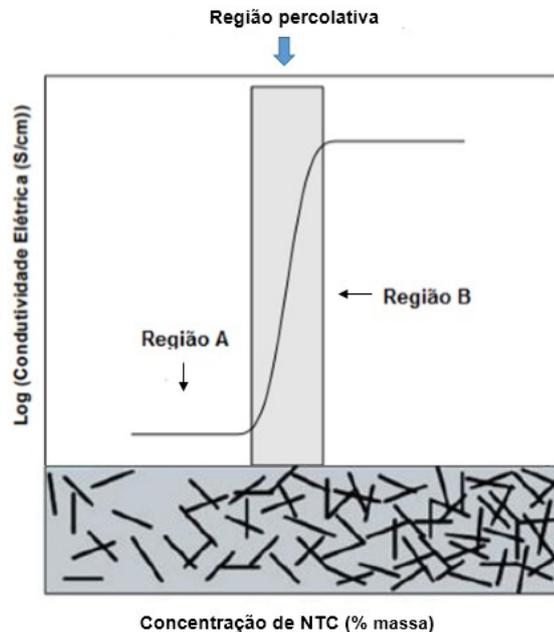
Nanotubos de carbono, quando comparados a outras possíveis nanocargas, mostram uma excelente propriedade de condução elétrica. Mesmo quando adicionados em pequenas quantidades são capazes de transformar um polímero eletricamente isolante em um composto condutor devido a redução do limiar de percolação elétrica pela sua elevada relação de aspecto dos nanotubos de carbono (ALIG et al., 2012; BAUHOFER; KOVACS, 2009). A percolação é uma condição necessária para que ocorra a condutividade eletrônica em sistemas heterogêneos. Quando aplicado a cargas em matrizes poliméricas, a teoria de percolação prevê que exista uma concentração crítica da carga condutora para que o caminho de passagem dos elétrons se forme, chamado de limiar de percolação (RIBEIRO et al., 20015). Essa concentração crítica de nanocargas permite o aumento da condutividade elétrica da matriz, pois com o aumento de concentração dessas cargas aumenta a conexão entre elas. Essas conexões dependem de fatores como morfologia, teor, orientação, relação de aspecto resultante das nanocargas. Assim, para

cada nanocarga diferente existe um limite de percolação (RIBEIRO et al., 20015; RAMOA, 2011).

O limiar de percolação pode ser observado através das curvas de condutividade elétrica em função da concentração dos nanotubos de carbono, como apresentado na Figura 2.12. Na região com baixa concentração de NTC (região A), a condutividade elétrica do compósito é comparada a de um polímero isolante; com a adição de uma maior quantidade de NTC atinge-se o limiar que indica uma mudança abrupta da condutividade elétrica e da morfologia do compósito, região B (ZAREI; KARBASI, 2017; RAMOA, 2011). Para concentrações superiores ao limiar de percolação, as partículas ou aglomerados do aditivo condutor aproximam-se, formando redes condutoras que facilitam o transporte de elétrons no compósito (BAUHOFER; KOVACS, 2009; RAMOA, 2011).

O aumento na condutividade pelo fenômeno do limiar está associado a formação de uma rede tridimensional infinita dos NTC com os componentes da matriz polimérica.

Figura 2.12: Variação da condutividade elétrica em função da concentração de NTC.



Fonte: Ramoa (2011).

Existem vários fatores que interferem no limite de percolação e conseqüentemente, na condutividade do material: a razão de aspecto dos NTC, as propriedades reológicas da mistura, o tipo de polímero utilizado, a técnica de preparação, e a localização das nanopartículas na fase polimérica (ZAREI; KARBASI, 2017). O limiar de percolação é influenciado pela localização seletiva das nanopartículas condutoras em misturas poliméricas imiscíveis (KARBASI et al.,

2017). Para aplicações que requerem materiais poliméricos com baixa concentração de limiar de percolação, é necessária uma estrutura de percolação dupla. A técnica de dupla percolação se baseia na localização das nanocargas na fase de escolha de uma mistura polimérica formando uma rede de percolação na fase desejada. Essa fase rica em nanocargas deve ser condutora (primeira percolação) e contínua (segunda percolação). Para se obter o menor limite de percolação possível, a estrutura da mistura deve ser co-contínua e as nanocargas localizadas na interface da mistura (AL-SALEH et al., 2013; MARMUR et al., 2002).

Marmur et al. (2002) estudou a mistura imiscível de policarbonato / poliestireno (50/50) e nanotubos de carbono preparada pelo método de mistura em solução. Segundo o autor, nanocompósitos preparados pelo processo de mistura em solução têm um limiar de percolação muito menor do que os preparados pela mistura de fusão. A baixa adição de NTC, a preferência de localização ocorreu pela fase polimérica do poliestireno (PS), contradizendo a afinidade química maior entre NTC e a fase do policarbonato (PC). Com maiores adições de nanotubos a localização das cargas ocorreu tanto na fase do PS como na fase do policarbonato, sem uma localização preferencial. Como resultado da boa dispersão e localização seletiva da CNT na fase PS com baixo teor de CNT, obteve-se um baixo limite de percolação elétrica de 0,05% em peso.

O interesse na utilização dos NTC em blendas poliméricas vem crescendo. Nesse propósito, a fim de minimizar ou sanar problemas relacionados à dispersão e distribuição de aglomerados de nanotubos de carbono na matriz polimérica o estudo da interação do sistema, da afinidade e compatibilidade dos componentes está sendo investigado (ZAREI; KARBASI, 2017; ALIG et al., 2012).

2.5 NANOCOMPÓSITOS E BLENDA POLIMÉRICAS

A introdução de nanopartículas em uma mistura polimérica imiscível depende de vários fatores e pode assumir diferentes condições. Embora a localização das nanocargas seja controlada principalmente pela afinidade termodinâmica entre os componentes, alguns estudos mostram a preferência das cargas pela fase com menor tensão interfacial. Fatores como a cinética, a viscosidade do polímero e o tamanho das nanocargas em comparação com o tamanho

dos domínios da mistura de polímeros podem interferir com a afinidade termodinâmica (MARMUR et al., 2002).

Fan et al. (2017) descreve três possíveis rotas para a dispersão de nanopartículas em blendas imiscíveis: Para o primeiro caso ocorre uma dispersão aleatória de nanopartículas em ambas as fases poliméricas; A desigual distribuição das nanopartículas entre as fases poliméricas como segundo caso e pôr fim a preferência da localização das nanocargas entre o limite das fases poliméricas. Segundo Taguet et al. (2014) quando a localização dessas nanopartículas segue o terceiro caso, localizando-se na interface entre as fase,s as cargas atuam como agentes compatibilizantes, reduzindo a tensão interfacial (FAN et al., 2017; TAGUET et al., 2014).

Pela via termodinâmica, Lipatov e Nes-terov estudaram a dispersão das nanocargas no comportamento da blenda polimérica pela teoria termodinâmica de Flory–Huggins, a qual prevê a determinação da dispersão de sistemas ternários, compostos por dois polímeros imiscíveis entre si, polímeros A e B, e a carga sólida inorgânica. A energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) foi descrita pela Equação 4: (TAGUET et al., 2014)

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= RTV (\chi_{AB}\phi_A \phi_B + \chi_{AS}\phi_A \phi_S + \chi_{BS}\phi_B \phi_S) \\ &= RTV \chi_{A+B+S} = \Delta G_{AB} + \Delta G_{AS} + \Delta G_{BS}\end{aligned}\quad (4)$$

Onde, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, V é o volume da mistura, ϕ_i é a fração volumétrica do componente i ($i=A$ e B), e χ_{ij} é o parâmetro de interação entre os componentes i e j (TAGUET et al., 2014).

Essa equação propõe que a elevada massa molar dos polímeros utilizados para a mistura possa interferir na contribuição entrópica do sistema. Desta forma a miscibilidade passa a ser destinada as forças de entalpia. Considerando a mudança negativa de entalpia pela absorção de um polímero sobre o sólido, Nesterov propôs que: (i) se os componentes poliméricos da blenda forem absorvidos fortemente na superfície do sólido S, ocorre uma mudança negativa de entalpia. Os parâmetros de interação entre os polímeros (A e B) e o solido é negativo (χ_{AS} e $\chi_{BS} < 0$) (ii) para blendas imiscíveis $\chi_{AB} > 0$, a introdução de uma carga diminui o valor de χ_{A+B+S} , melhorando a estabilidade termodinâmica do sistema (TAGUET et al., 2014). A energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) é dada por:

$$\Delta G_{AS} + \Delta G_{BS} < \Delta G_{AB} \Rightarrow \Delta G_m > 0$$

$$\Delta G_{AS} + \Delta G_{BS} > \Delta G_{AB} \Rightarrow \Delta G_m < 0 \text{ (Mistura mais estável termodinamicamente).}$$

Essa teoria foi criada partindo de observações feitas por Nesterov em relação ao diagrama de separação de fases da introdução da sílica dentro de uma blenda polimérica de polimetil-metacrilato (PMMA) e poliacetado de vinila (PVA). Observando mudanças na temperatura de separação das fases pode-se explicar as variações através da absorção seletiva de um dos componentes na interface da nanocarga, alterando a compatibilidade termodinâmica (TAGUET et al., 2014).

Outra teoria aplicada na localização seletiva é a de Ginzburg. Considerada na época a teoria mais completa afim de prever a influência na localização das nanopartículas nas fases poliméricas. A energia livre de Gibbs foi expressa por ele através da unidade de volume de uma blenda polimérica contendo dois polímeros A e B, e nanopartículas esféricas. Considerando as interações polímero-polímero, polímero-partículas e partículas-partículas, Ginzburg desenvolveu uma expressão para energia livre de Gibbs para o sistema ternário adotando $\chi_{AB} = \chi_{BP}$ e $\chi_{AP} = 0$. De acordo com o autor, quando o raio da partícula (R_p) é muito menor que o raio de giro do polímero (R_g), ou seja, quando as partículas são muito pequenas ($R_p < R_g$) elas atuam como compatibilizantes. Para R_p e R_g similares, as partículas começam a influenciar na entropia das cadeias e à medida que o raio da partícula é aumentado a tensão entrópica da superfície se torna mais atuante. Por fim, para R_p muito superior a R_g o principal modo para a separação de fases seria a segregação entre regiões ricas em partículas e ricas em polímero (TAGUET et al., 2014).

As previsões encontradas por Ginzburg mostram-se coerentes com os resultados experimentais feitos por Lipatov para a blenda de PMMA / PVA com nanopartículas de sílica, particularmente com os resultados experimentais mostrando que, com menor teor de PMMA as nanocargas diminuem a temperatura de separação de fase e, portanto, diminuem a compatibilidade com essa fase, enquanto que com alto teor de PMMA as nanocargas agem promovendo a compatibilização dos polímeros, aumentando a temperatura em que ocorre a separação das fases (TAGUET et al., 2014). Complementando ainda mais esse estudo He et al. (2006) realizou previsões teóricas para a mesma situação proposta por Ginzburg, porém considerando um caso geral, onde os três parâmetros de interações entálpicas (χ_{AB} , χ_{BP} e χ_{AP})

são variáveis independentes. Descrevendo um caso de interação desfavorável de entalpia entre as nanopartículas e os polímeros A e B (χ_{AP} e $\chi_{BP} \geq 0$), pode-se estabelecer a influência da natureza química da partícula para as interações da partícula-polímero do sistema através de aplicações das curvas fornecidas pela Equação 5 (TAGUET et al., 2014):

$$\frac{\chi_{AP}-\chi_{BP}}{2} = f(\phi \chi_{AP} + (1 - \phi) \chi_{BP}) \quad (5)$$

Onde χ_{AP} e χ_{BP} representam o parâmetro de interações entre os componentes e ϕ é a fração volumétrica de nanopartículas. Existem limitações para a aplicação desse método quando introduzido em sistemas onde ocorre adições de grandes cadeias já que o modelo não considera características semelhantes às cadeias de um revestimento polimérico (TAGUET et al., 2014; HE et al., 2006).

O método de determinação de localização das nanopartículas em blendas poliméricas através do coeficiente de molhabilidade (ω) defende a determinação da localização de nanocargas dentro da blenda polimérica através do equilíbrio entre a energia interfacial entre partículas e as fases poliméricas (TAGUET et al., 2014; FAN et al., 2017). Segundo a Equação 6, para esse cálculo pode-se obter três resultados finais. Para um ângulo de molhamento maior que 1 ($\omega > 1$) as nanopartículas se encontram dispersas apenas no polímero A, enquanto que para um resultado menor que -1 ($\omega < -1$) as nanocargas estão dispersas na fase polimérica B. Se o valor encontrado estiver entre $-1 < \omega < 1$, as nanocargas estarão localizadas na interface entre os polímeros que compõem a blenda, atuando como agentes compatibilizantes (SUMITA et al., 1991; TAGUET et al., 2014):

$$\omega_{AB} = \frac{\gamma_{SB} - \gamma_{SA}}{\gamma_{AB}} \quad (6)$$

Onde, γ_{SB} , representa a energia interfacial ente o polímero B e a partícula S, γ_{SA} é a energia interfacial entre o polímero A e a partícula S e γ_{AB} é a energia entre os dois polímeros A e B. Os valores das tensões interfaciais entre os polímero-partícula são calculados normalmente por expressões matemáticas que determinam a tensão interfacial através da medição da superfície de cada componente (TAGUET et al., 2014). O modelo de previsão de localização das nanocargas de acordo com a tensão interfacial entre os componentes e coeficiente de molhabilidade são aplicáveis apenas para sistemas onde o processo de mistura se deu em condições de equilíbrio termodinâmico (SUMITA et al., 1991).

Devido à dificuldade em obter valores experimentais para a energia interfacial entre polímero/partícula, alguns modelos teóricos são utilizados para determinar as tensões interfaciais desejadas. Dentre os principais modelos utilizados, destacam-se: modelo de geométrico desenvolvido Owens–Wendt (1969) descrito na Equação 7 e o método harmônico elaborado por Wu (1982) na Equação 8. (DECOL,2015; AGUIAR, 2017):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (7)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}\right) \quad (8)$$

Para tal cálculo apenas a tensão superficial do componente i (γ_i) precisa ser conhecida. γ_i^d e γ_i^p são, respectivamente, as componentes dispersiva e polar da tensão superficial.

Além de fatores termodinâmicos, fatores reométricos e cinéticos são capazes de influenciar a localização das nanopartículas. A mistura dos componentes do nanocompósito polimérico ocorre pela mistura em fusão desses componentes, assim o fator reológico da mistura é de grande importância no estudo de localização das nanopartículas. A viscosidade da matriz e a porosidade dos aglomerados são fatores importantes que afetam a dispersão das nanocargas (KASALIWAL et al., 2011; GÖLDEL et al., 2012). Polímeros aos serem fundidos se tornam meios viscosos onde fatores cinéticos são relacionados diretamente com a viscosidade de cisalhamento das fases. Além disso, os aglomerados se dispersam melhor em matrizes poliméricas com uma maior viscosidade (KASALIWAL et al., 2011). De acordo com Levresse et al. (1990) a diminuição do raio dos aglomerados e da densidade resulta em uma maior dispersão das nanocargas na matriz. Na literatura, foram relatadas investigações sobre a influência da viscosidade da matriz e da massa molar sobre a dispersão de cargas. Uma maior dispersão de nanocargas pode ser observada em matrizes com maior viscosidade. Uma elevada viscosidade proporciona maiores tensões de cisalhamento ao aglomerado promovendo sua

melhor distribuição dentro da matriz. No entanto, esses estudos observaram tendências baseadas em experimentos em que apenas uma velocidade de mistura foi empregada (KASALIWAL et al., 2011).

A sequência de adição de componentes na preparação do nanocompósito também é um fator a ser considerado para a distribuição das nanocargas. Targuet et al. (2014) descreve três rotas possíveis para a preparação da mistura. No primeiro caso ocorre a adição dos componentes simultaneamente. Desse modo existe uma preferência das nanocargas pela fase polimérica a qual possui a temperatura de processamento mais baixa já que essa fase se funde primeiro. Após a fusão completa da mistura pode ocorrer uma posterior migração dessas nanocargas de acordo com a maior afinidade pela fase polimérica. A segunda via de mistura ocorre pela implementação das nanopartículas após a fusão completa dos dois polímeros aplicados para a mistura, permitindo a permanência das cargas na fase preferencial. A última alternativa para a mistura ocorre por uma pré-mistura da nanocarga com um dos polímeros e a posterior adição do terceiro componente, existindo assim duas possibilidades para as nanopartículas. Se o polímero pré-misturado for o de maior afinidade as cargas não migram após a mistura completa. Outra opção é a mistura com o polímero de menor interação podendo levar a migração das nanocargas após a mistura para a fase polimérica de maior afinidade (TARGUET et al., 2014).

Outros aspectos significativos influenciam a localização das nanopartículas. Muitos deles ainda poucos explorados em termos da localização de nanopartículas nas blendas poliméricas, incluindo a distribuição local de tensões sobre a interface polímero-polímero com ou sem nanopartículas. Gooneie et al. (2017) propôs a busca por informações sobre as heterogeneidades na distribuição da tensão interfacial pela adição de nanocarga na mistura polimérica imiscível. A incorporação de nanotubos de carbono com razões de aspecto (RA) diferentes foram incorporadas a mistura e analisadas. Percebe-se que para o sistema NTC com elevada razão de aspecto ocorreu uma preferência de localização na interface das fases de forma ordenada enquanto que para os nanotubos de carbono com menor razão de aspecto as nanocargas encontravam-se dispersas aleatoriamente e com uma maior liberdade de movimento. Com relação a localização, os nanocompósitos com menor razão de aspecto migraram para a fase polimérica dispersa, restando poucos na matriz. A distribuição da tensão interfacial foi calculada em termos de distribuição da diferença de pressão através da interface. As variações de pressão encontradas para os NTC com baixa AR mostram maiores variações

do que as diferenças de pressão encontradas para NTC com elevados RA devido as interações mais efetivas com a fase dispersa (GOONEIE et al., 2017)

A razão de aspecto dos nanotubos de carbono influencia na transferência da nanocarga através da interface da mistura polimérica (GOONEIE et al., 2017). Uma elevada RA proporciona uma transferência na interfase da matriz polimérica mais rápida, enquanto que para menores RA elas são mais lentas e menos eficazes (GÖLDEL et al., 2011). A transferência das nanopartículas através da interface ocorre pela localização inicial das nanopartículas na fase de menor compatibilidade. Quando ocorre o contato entre a interface da mistura polimérica e nanopartículas as moléculas do polímero de maior compatibilidade com a carga tendem a migrar, substituindo as cadeias do polímero de menor afinidade (GOONEIE et al., 2017; GÖLDEL et al., 2011).

Gibbs estabeleceu que a interação trifásica na linha de contato entre uma fase sólida, líquida e de vapor não pode ser explicada apenas pelas tensões interfaciais de cada fase. Mais tarde, o efeito da tensão da linha na penetração em um sistema sólido-líquido-vapor (Equação 9) foi expresso quantitativamente substituindo a Equação de Young como critério de equilíbrio, podendo ser aplicado também para sistemas líquido-sólido-líquido (KRASOVITSKI et al., 2005).

$$\cos i = \cos \theta_y - \frac{\tau}{\sigma_{1-R}} \quad (9)$$

Nela, θ_i é o ângulo de contato ideal (ângulo de contato em uma superfície sólida ideal), θ_y é o ângulo de contato previsto pela Equação de Young, τ é a tensão da linha, σ_1 é a tensão superficial do líquido e R é o raio da linha de contato entre as três fases. Com base nessa teoria, Krasovitski e Marmur (2005) desenvolveram um modelo teórico explicando a difusão e localização de nanopartículas dentro de uma mistura em termos de sua razão de aspecto, determinando a posição mais estável termodinamicamente das partículas na interface de dois líquidos para o estado de equilíbrio. Os cálculos encontrados por eles mostram a forte dependência da posição de equilíbrio pela razão de aspecto da partícula. Gödel et al. (2011) mostra a relação entre a razão de aspecto do material, o ângulo de contato e o índice de penetração das nanopartículas. Segundo ele, partículas esféricas localizadas na interface da mistura polimérica podem penetrar em ambos os líquidos para uma ampla gama de ângulos de

contato entre a partícula e a interface líquido-líquido. Uma carga com elevada RA, como os nanotubos de carbono, quando migram para a interface dos líquidos geram uma pequena variação no ângulo de contato quando comparado a cargas com baixa RA (GÖLDEL et al., 2011).

Partículas com baixa razão de aspecto possuem uma maior estabilidade termodinâmica na interface da blenda. Isso porque a transferência das partículas pela interface da blenda gera uma instabilidade termodinâmica na interface dos polímeros, a qual tenta ser compensada pelo relaxamento da interfase. Esse relaxamento conduz as cargas para o meio da fase polimérica mais estável. Assim, um ciclo de repetições de relaxamento da interfase é formado até a completa transferência da partícula para a fase compatível (GÖLDEL et al., 2011). A instabilidade na interface da blenda gera uma força motriz a qual impulsiona as nanocargas para a migração completa a fase de maior compatibilidade. Durante a migração das nanocargas com baixa razão de aspecto a força motriz é reduzida já que o ângulo de molhabilidade no equilíbrio não se altera com a migração. Para elevada RA a transferência é mais rápida e eficaz pois a força motriz não reduz durante sua ocorrência, fazendo com que a interface relaxe apenas após completa transferência, explicando assim a baixa instabilidade (GÖLDEL et al., 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse respectivo capítulo consta informações sobre os materiais utilizados, a metodologia abordada para esse estudo e as técnicas de caracterização empregadas para o sistema ternário PHB/PCL com nanotubos de carbono.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O Poli(hidroxi-butilato) utilizado para a confecção dos corpos de provas é o BIOCYCLE TM 1000 produzido pela PHB industrial S.A, a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) utilizada foi a Capa TM 6500 produzida pela empresa Perstorp. As propriedades fornecidas pelos fabricantes dos materiais estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1: Dados fornecidos pelos fabricantes dos polímeros utilizados: PHB e PCL.

	PHB	PCL
	BIOCYCLE 1000	Capa 6500
Propriedades Físicas		
Densidade (g /cm ³)	1,2	-
Índice de Fluidez (g /10 min 190°C- 2,16 kg)	6,5	28
Propriedades Mecânicas		
Resistência à tração (MPa)	32	-
Alongamento na Ruptura %	-	>700
Módulo de Flexão (MPa)	2.200	-
Modulo de Elasticidade (MPa)	-	470
Propriedades Térmicas		
Temperatura de fusão cristalina (°C)	170-175	60-62
Temperatura de transição vítrea (°C)	-	-60

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os nanotubos de carbono utilizados foram fabricados pela Chendgu Organic Chemicals Co. Ltd, categoria TNIM4, com pureza maior que 90%. Dimensão externa e interna de 10 a 30nm e 5 a 10nm, respectivamente, o comprimento é de 10 a 30 μ m com área superficial de 110 m²/g e condutividade elétrica >10⁴ S/m.

3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO

3.2.1 Preparação das Composições Estudadas

Para a preparação das amostras, utilizou-se diferentes composições de poli(hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona). Pode-se verificar pela Tabela 3.2 o valor em massa e porcentagem para a preparação de cada sistema. Foram confeccionadas cinco composições diferentes. As porcentagens para as misturas poliméricas realizadas somam 99,5 % em massa total do sistema de 500 gramas, sendo os 0,5% restantes em massa destinada aos nanotubos de carbono.

Tabela 3.2: Proporção de material utilizado para as amostras.

Nomenclatura	Proporção em massa de PHB (g)	Proporção em massa de PCL (g)	Proporção em massa de NTC (g)
60% PHB	298,50	199,00	2,5
55% PHB	273,63	223,87	2,5
50% PHB	248,75	248,75	2,5
45% PHB	223,87	273,63	2,5
40% PHB	199,00	298,50	2,5

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A fim de evitar a degradação do PHB devido a característica hidrolítica, o material foi seco em uma estufa a temperatura controlada de 65 °C por um período de 24 horas. O mesmo procedimento foi adotado para o PCL, porém, a uma temperatura inferior devido à sua baixa temperatura de fusão. A secagem da poli(ϵ -caprolactona) foi realizada a 30 °C durante 15 horas. A mistura do sistema ternário ocorreu simultaneamente entre todos os componentes na forma de particulados finos, através de mistura mecânica.

Para a conformação dos corpos de prova as composições passaram pelo processo de extrusão, assim como o PHB puro, e posterior injeção. O processo de injeção foi aplicado tanto para as cinco diferentes composições do nanocompósito PBH/PCL com NTC como para seus componentes puros: o poli(hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona).

Os modelos dos corpos de provas obedeceram a norma ASTM D638 indicada para ensaios mecânicos de tração em plásticos.

3.2.2 Processo de Extrusão

A extrusão dos materiais se deu Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) - Campus de Joinville, utilizando uma extrusora dupla rosca Ax Plásticos com diâmetro de rosca de 40 mm e nove zonas de aquecimento. A extrusão ocorreu na forma de filamento tanto para o PHB como para as composições PHB/PCL com nanotubos de carbono. Após a extrusão o material foi resfriado em água e direcionado a um picador de canais, que a uma velocidade de puxamento constante foi responsável pela granulação das composições extrudadas. As temperaturas das zonas de aquecimento adotadas para a extrusão do PHB puro são maiores quando comparadas com as adotadas para os sistemas ternários (PHB/PCL/NTC). Isto porque devido a temperatura de fusão cristalina da poli(ϵ -caprolactona) ser de 60°C, um decaimento gradativo das temperaturas das zonas de aquecimento das composições foi adotado. Assim, as composições com maior quantidade de poli(ϵ -caprolactona) possuíram uma temperatura menor de extrusão, como descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Condições da temperatura de processamento do PHB e misturas.

	Temperatura (°C)								
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
PHB	140	140	148	148	159	159	165	165	168
PHB/PCL (60/40)	137	137	142	142	152	152	157	157	157
PHB/PCL (55/45)	137	137	142	142	147	147	152	152	152
PHB/PCL (50/50)	135	135	140	140	145	145	150	150	150
PHB/PCL (45/55)	132	132	139	139	145	145	150	150	150
PHB/PCL (40/60)	132	132	139	139	145	145	148	148	148

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

3.2.3 Processo de Injeção

Os materiais foram injetados na Universidade Estadual de Ponta Grossa, em uma injetora modelo BOY 55M com molde para corpo de prova de ensaio de tração e impacto de acordo com a ASTM. Para ajudar no desmolde das peças utilizou-se um desmoldante composto por silicone. Todos os corpos de prova injetados passaram pela espera de no mínimo 7 dias para completa cristalização e posterior realização dos ensaios.

As Tabelas 3.4 A 3.10 demonstram as condições de injeção de cada material. Para o PHB teve-se necessidade de utilizar o molde sob temperatura de 60 °C afim de facilitar a cristalização do material. Para a injeção dos nanocompósitos e do PCL o molde foi resfriado constantemente pela passagem de água mantendo-o a temperatura ambiente

Tabela 3. 4: Condições de injeção do PHB.

Pressão de injeção Real	720 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	550 bar			
Tempo de Resfriamento	32 s			
Temperatura do Molde	60 °C			
Velocidade de Dosagem	12 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	155 °C	160 °C	165 °C	168 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3. 5: Condições de injeção do PCL.

Pressão de injeção Real	600 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	500 bar			
Tempo de Resfriamento	14 s			
Temperatura do Molde	25 °C			
Velocidade de Dosagem	40 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	155 °C	160 °C	165 °C	168 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3. 6: Condições de injeção do PHB/PCL (60/40) com NTC.

Pressão de injeção Real	670 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	520 bar			
Tempo de Resfriamento	50 s			
Temperatura do Molde	25 °C			
Velocidade de Dosagem	30 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	150 °C	155 °C	160 °C	162 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3. 7: Condições de injeção do PHB/PCL (55/45) com NTC.

Pressão de injeção Real	650 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	520 bar			
Tempo de Resfriamento	55 s			
Temperatura do Molde	25 °C			
Velocidade de Dosagem	30 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	150°C	155 °C	160 °C	162 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3. 8: Condições de injeção do PHB/PCL (50/50) com NTC.

Pressão de injeção Real	650 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	560 bar			
Tempo de Resfriamento	55 s			
Temperatura do Molde	25 °C			
Velocidade de Dosagem	46 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	150°C	155 °C	160 °C	162 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3. 9: Condições de injeção do PHB/PCL (45/55) com NTC.

Pressão de injeção Real	650 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	520 bar			
Tempo de Resfriamento	50 s			
Temperatura do Molde	25 °C			
Velocidade de Dosagem	30 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	150 °C	155 °C	160 °C	162 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Tabela 3. 10: Condições de injeção do PHB/PCL (40/60) com NTC.

Pressão de injeção Real	620 bar			
Tempo	14 s			
Pressão final	500 bar			
Tempo de Resfriamento	50 s			
Temperatura do Molde	25 °C			
Velocidade de Dosagem	30 m/min			
Temperatura da Injetora	Z1	Z 2	Z 3	Z4
	150 °C	155 °C	160 °C	162 °C

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

3.2.4 Preparação dos Filmes

Foram confeccionados filmes das diferentes composições de PHB/PCL com NTC a partir de pellets separados logo após a extrusão. A preparação destes ocorreu em uma prensa com aquecimento tanto na placa superior como inferior a uma temperatura média de 160 °C em ambas as superfícies. A pressão de prensagem variou entre 0,3 a 1,0 tonelada, pressão mantida pelo tempo de 1 minuto. Os filmes preparados foram submetidos para a Análise de Condutividade Elétrica sob o Método de Medida de Quatro Pontas.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para essa seção pode-se dividir as caracterizações realizadas no sistema PHB / PCL/ NTC em cinco segmentos principais.

3.3.4 Caracterização das matérias-primas

3.3.4.1 Ângulo de contato

Para a obtenção da energia de superfície utilizou-se a técnica de medição do ângulo de contato para o PHB e PCL puros. Essa técnica consiste em medir do ângulo de contato entre a superfície de um material sólido e um líquido conhecido. Para isso são necessárias medições do ângulo de contato entre o sólido e dois líquidos, um polar e outro apolar. Ambos os líquidos utilizados para a análise devem ter sua energia de superfície já conhecida.

Diferentes equações relacionam a energia de superfície do sólido (γ_s), com a energia de superfície de um líquido (γ_l) e o ângulo de contato entre os mesmos (θ). As duas principais técnicas utilizadas são o método geométrico desenvolvido por Owens-Wendt (Equação 10) e o método harmônico de Wu (Equação 11). (AGUIAR, 2017)

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (10)$$

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (11)$$

Onde ambas as equações consideram que a energia de superfície de um sólido ou um líquido (γ_s) consiste em dois componentes: o componente dispersivo (γ^d) e o polar (γ^p), como demonstrado na Equação 12.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (12)$$

A realização da análise ocorreu na Universidade do Estado de Santa Catarina no campus de Joinville. A Técnica utilizada para caracterização por ângulo de contato foi o método da gota sésil a temperatura ambiente (~ 25 °C) com o auxílio de um goniômetro Ramé-hart. Foi depositado sobre diferentes regiões dos polímeros puros 3 gotas de aproximadamente 1 mL de cada um dos dois líquidos utilizados: água deionizada e dimetilsulfóxido. Após 10s da deposição das gotas foram registradas 10 medidas. Os valores das energias de superfície dos líquidos utilizados foram retiradas da literatura sendo o líquido polar a água deionizada ($\gamma^p = 50,8$ mJ/m², $\gamma^d = 22,5$ mJ/m²) e o líquido apolar o dimetilsulfóxido ($\gamma^p = 8,5$ mJ/m², $\gamma^d = 42,9$ mJ/m²) (AGUIAR, 2017; MOLDAL et al., 2015).

As energias de superfície a 170°C foram calculadas teoricamente usando a Equação 13 e a Equação 14 (BRANDRUP et al., 1989; AGUIAR, 2017). Onde γ_0 é a energia de superfície a uma temperatura de 0 K, T_{cr} é a temperatura crítica e T é a temperatura do polímero em K. Para a maioria dos polímeros T_{cr} pode ser considerado aproximadamente 1000 K (BRANDRUP et al., 1989). Os valores dos coeficientes de temperatura ($-d\gamma/dT$) utilizados para o PHB e PCL foram 0,034 mJ/m².k (ZHANG et al., 2015) e 0,058 mJ/m².k (CAVA et al., 2007), respectivamente.

$$\frac{-d\gamma}{dT} = \frac{11}{9} \frac{\gamma_0}{T_{cr}} \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)^{2/9} \quad (13)$$

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)^{11/9} \quad (14)$$

3.3.5 Caracterização Morfológica

A caracterização da morfologia dos compostos estudados foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Ambas as análises ocorreram no centro multiusuário CCT na Universidade do Estado de Santa Catarina, campus de Joinville.

3.3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo (MEV-FEG)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo foram realizadas apenas para os nanocompósitos. A análise ocorreu em dois segmentos. No primeiro realizou-se o teste nas amostras sem ataque químico ou fratura criogênica, apenas com a eletrodeposição de ouro como recobrimento nas amostras. Para a segunda realização do MEV, as amostras foram preparadas por meio de fratura criogênica e imersas apenas as faces com corte criogênico em tolueno por 7 dias para remoção da fase de PCL. Removidas do tolueno e secas as amostras foram colocadas novamente em contato com o solvente e submetidas a um banho de ultrassom digital da marca Ultrasonic Cleaner modelo Lab 1000 por 10 minutos. Após o tratamento todas as amostras foram recobertas de ouro e analisadas. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada por meio de um equipamento Jeol JSM 6701F.

3.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para avaliar a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz PHB/PCL as amostras PHB/PCL (60/40), PHB/PCL (50/50) e PHB/PCL (40/60) foram preparadas para a Microscopia Eletrônica de Transmissão. A análise ocorreu por um microscópio JEOL, modelo JEM 2100. Para a preparação das amostras retirou-se dos corpos de prova uma pequena porcentagem de material os quais foram cortados em finas seções com espessura nominal de 50 nm com um ultramicrotomo RCM Power Tome X, com faca de diamante em condições criogênicas a -85 °C temperatura da amostra e -60 °C temperatura da faca.

3.3.6 Caracterização Térmica

3.3.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas para as amostras de PBH, PCL e dos nanocompósitos. A análise ocorreu na Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR) pelo Laboratório de Caracterização Térmica do Departamento de Engenharia de Materiais. O aparelho utilizado foi um modelo DSC-60 da marca Shimadzu. Os

testes foram realizados sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 40 ml/min com uma faixa de temperatura de -20 °C até 200 °C com taxa de 10 °C/min, com dois ciclos de aquecimento.

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) foram coletados no segundo aquecimento afim de eliminar o histórico térmico e tensões internas dessas amostras gerados durante o processamento dos corpos de prova. O cálculo do grau de cristalinidade (X_c) dos polímeros PHB e PCL foi calculado através da entalpia de fusão e da entalpia de cristalização, pela Equação 15:

$$\%X_c = \left[\frac{\Delta H_m - (\sum \Delta H_c)}{\phi * \Delta H_0} \right] * 100 \quad (15)$$

ΔH_m é a entalpia referente ao pico de fusão (T_m), ϕ é a fração mássica do polímero (PHB ou PCL) na amostra, ΔH_c é a entalpia de cristalização a frio e ΔH_0 a entalpia de fusão do PHB 100% cristalino: 146 J/g (PACHEKOSKI., 2005), e do PCL 100% cristalino: 139,5 J/g (CHIONO et al., 2009).

3.3.6.2 Índice de fluidez (MFI)

Pela ASTM D 1238 o índice de fluidez é o valor medido da taxa de extrusão de um material fundido, em condições específicas de temperatura e pressão, através de um capilar de diâmetro e comprimento específico, onde a medida da vazão do material estudado deve ser exposta em g/10min. As análises de índice de fluidez foram realizadas em um plastômero MI-3P com tempo de corte automático, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LaCMA) da Universidade Federal de Santa Catarina, campus Joinville. As condições utilizadas para determinação do índice de fluidez das amostras variaram de acordo com o material, sendo de 15 segundos para o poli(hidroxibutirato) e nanocompósitos, e de 10 segundos para a poli(ϵ -caprolactona). A temperatura adotada para todos os testes foi de 175 °C e carga de 2160 gramas. Foi realizado uma sequência de três análises de MFI para cada amostra e retirada a média entre elas.

3.3.7 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas do sistema ternário, assim como do PHB e PCL, foram determinadas por meio do ensaio mecânico de tração, impacto Izod e análise dinâmico-mecânica. As análises de ensaio mecânico de tração e impacto Izod ocorreram na Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR) dentro do Laboratório de Caracterização Mecânica do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG.

3.3.6.1 Ensaio de Impacto Izod, com entalhe

Os corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto Izod foram entalhados em uma entalhadeira manual da marca ZwickRoell e ensaiados em um aparelho modelo ZwickRoell HIT50P com um martelo de 5.5 J a temperatura controlada. Os valores de resistência ao impacto encontrados foram obtidos através da média de 7 ensaios realizados para cada composição.

3.3.7.2 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios mecânicos de tração ocorreram em Máquina Universal de Ensaios Shimadzu modelo AG-I 10 kN, a uma distância entre garras igual a 100 mm com velocidade de 5 mm/ min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D-638, sendo os resultados obtidos da média de 7 valores amostrais.

3.3.8 Caracterização Elétrica

3.3.8.1 Método de Medida de Quatro Pontas

De modo geral essa ferramenta possibilita a investigação das características do material ao medir a resistividade e resistência de filmes finos. Conhecido como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente semicondutores (GIROTTO; SANTOS,2002).

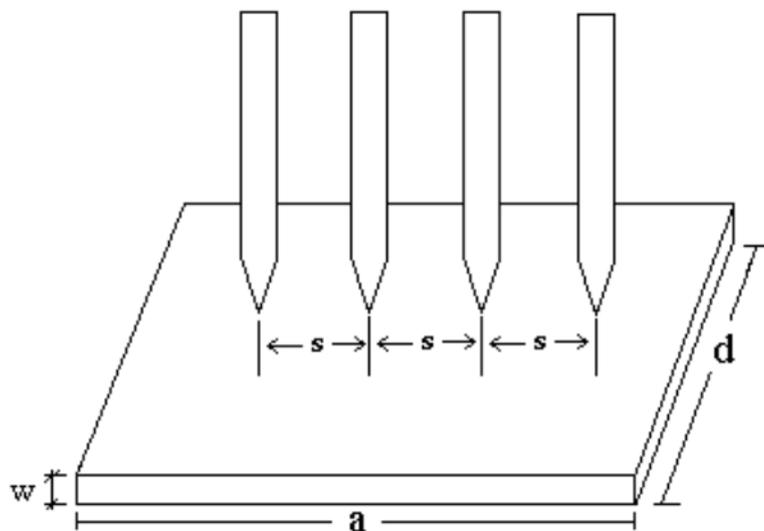
A técnica consiste em colocar o material em contato com quatro eletrodos dispostos a uma mesma distância um do outro (quatro pontas), onde as duas pontas externas servem para aplicar a corrente (i) e as outras duas pontas internas para monitorar a tensão (V). Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se calcular sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico aplicado. Assim, as pontas externas são conectadas a uma fonte de tensão dc , a qual está ligada em série em um multímetro responsável por medir a corrente (i) entre estas pontas. As pontas internas estão conectadas a um voltímetro, monitorando a tensão (V) existente entre as mesmas.

Para a utilização desse método faz-se necessário o uso de fatores de correção, os quais são relacionados ao formato e arranjo das amostras analisadas (GIROTTI; SANTOS,2002).

A análise foi realizada na Universidade Federal De Santa Catarina, no Laboratório de Tratamento de Superfícies (LaTS). O cálculo foi baseado no coeficiente angular do gráfico obtido pelos testes e na aplicação do fator de correção necessário para tal situação. O fator de correção depende da geometria da amostra e é utilizado para corrigir efeitos de espessura, efeitos de fronteiras e efeitos de localização das pontas na amostra.

Na Figura 3.1, está exemplificado o princípio utilizado na técnica de medidas de quatro pontas para o caso estudado, onde a amostra era retangular de comprimento finito a , largura finita d e espessura w .

Figura 3. 1:Exemplos de amostras retangulares de comprimento finito a , largura finita d e espessura w .



Fonte: Adaptado de Girotti e Santos (2002).

A equação utilizada para o cálculo da resistividade com a correção foi a descrita para amostras depositadas sobre substratos não-condutores, recomendado para materiais isolantes, vidros, madeira e polímeros em geral. Dentro dessa área, utilizou-se para o cálculo da resistividade designado para amostras retangulares de comprimento finito a , largura finita d e espessura w , como demonstrado na Equação 16 (GIROTTO; SANTOS,2002):

$$w < 4/10 s: \rho = \frac{V}{i} \cdot w \cdot F_3 \quad (16)$$

Onde, ρ é a resistividade do material, V é a tensão nas pontas internas, i é a corrente medida entre as pontas externas e, w é a espessura da amostra e F_3 é um fator que correção que pode ser determinado pela seguinte equação (Equação 17) (GIROTTO; SANTOS,2002):

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ \left(\pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right) + \left[e^{-2x \left(\frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{d}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi a}{d}} \right)} \right) \right] \right\}} \quad (17)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são apresentados e discutidos os resultados encontrados nesse estudo para os nanocompósitos poliméricos formulados. As principais análises realizadas nessa seção se baseiam na caracterização morfológica da blenda. Assim as principais características analisadas foram a morfologia final do sistema ternário, assim como suas principais propriedades térmicas, mecânicas e elétricas.

4.1 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

A morfologia do sistema influencia diretamente nas propriedades finais do material. Uma boa mistura implica em uma boa miscibilidade entre os compostos poliméricos, a morfologia e a adesão interfacial afetam diretamente as características finais da blenda. Quando não ocorre a miscibilidade da mistura, como no caso das blendas de PHB/ PCL, a relação entre a entropia e entalpia (Energia Livre de Gibbs) do sistema é positiva. A morfologia final da blenda pode assumir diferentes formas, as quais são afetadas diretamente pelas propriedades dos materiais adicionados a blenda e pela forma de processamento. Além disso, uma distribuição homogênea das nanopartículas entre as fases PHB e PCL ou uma migração preferencial para uma fase específica são fatores que afetam diretamente a característica final do nanocompósito.

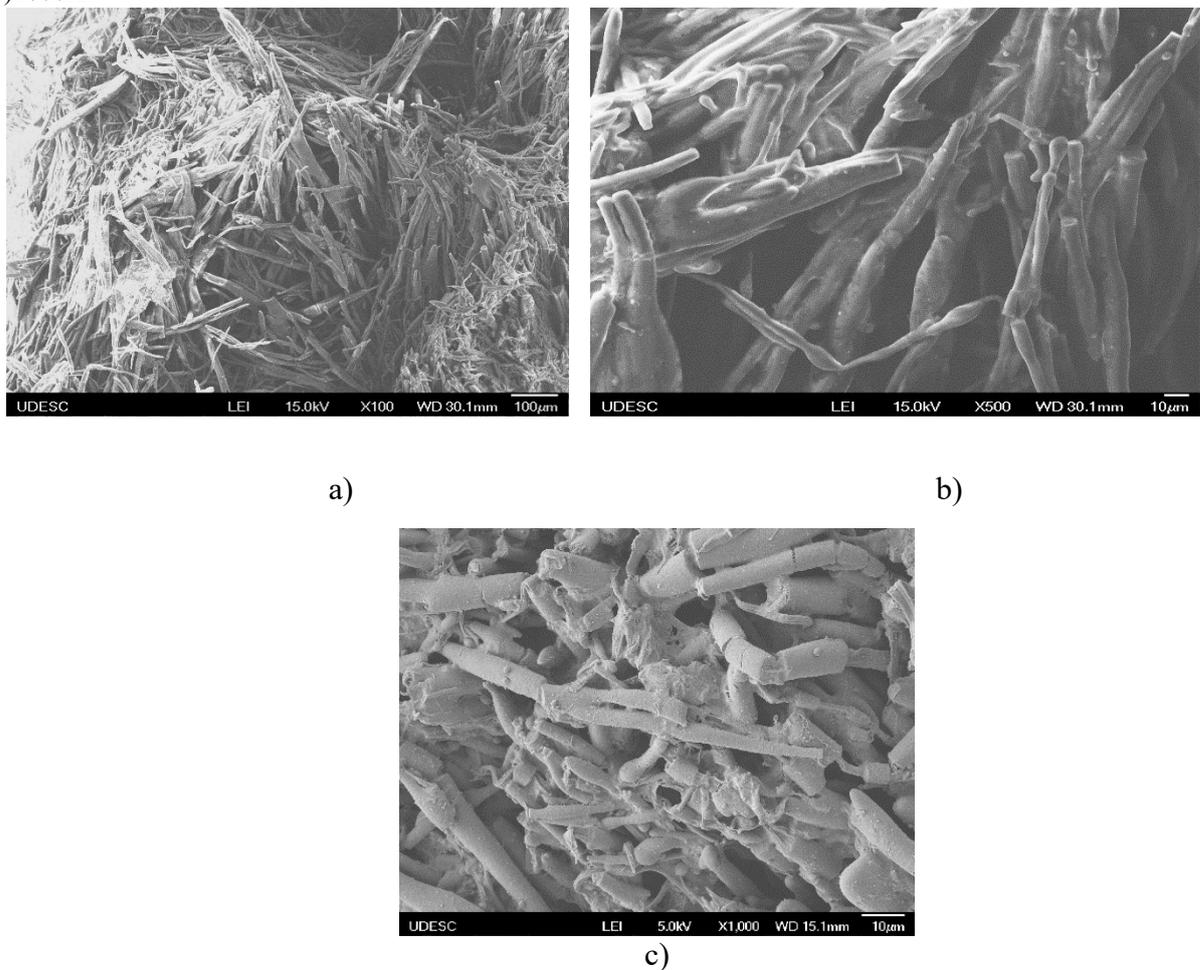
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo

Através do MEV foram realizadas análises das amostras de PHB/PCL com nanotubos de carbono nas diferentes concentrações estudadas. O estudo da morfologia final das blendas é de extrema importância para analisar e entender as propriedades obtidas do material, em especial as propriedades mecânicas, já que estas dependem diretamente da morfologia resultante da blenda. A adição de nanotubos de carbono a blenda PHB/PCL justifica ainda mais a realização de uma análise morfológica do produto final já que as migrações dos NTC devido a preferência por alguma das fases influenciam diretamente no nanocompósito. Fatores como energia interfacial, viscosidade de cada fase, uma dispersão homogênea a transferência de tensões entre a matriz e a nanocarga são fatores que possuem influência na morfologia final e nas propriedades das composições. Os resultados obtidos pelo MEV-FEG realizados para as misturas sem fratura criogênica ou tratamento da superfície são /apresentados no Anexo A.

De acordo com Agwuncha (2016) as estruturas obtidas após uma mistura polimérica imiscível dividem-se em quatro morfologias principais: estruturas com partículas dispersas na matriz como gotículas, estruturas fibrosas, estruturas lamelares e estruturas co-contínua. Pelas imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura de Efeito de Campo nota-se a presença de três dessas morfologias para os nanocompositos em estudo.

A Figura 4.1 refere-se à composição contendo 40% de PHB com um aumento de 100X, 500X e 1000X. Os vazios presentes nas microscopias obtidas são referentes a remoção da fase PCL devido ao ataque a superfície da amostra com tolueno. Além da presença da morfologia fibrosa para a composição 40/60 PHB/PCL, na imagem observa-se com clareza a imiscibilidade das fases, onde os domínios de PHB são bem definidos.

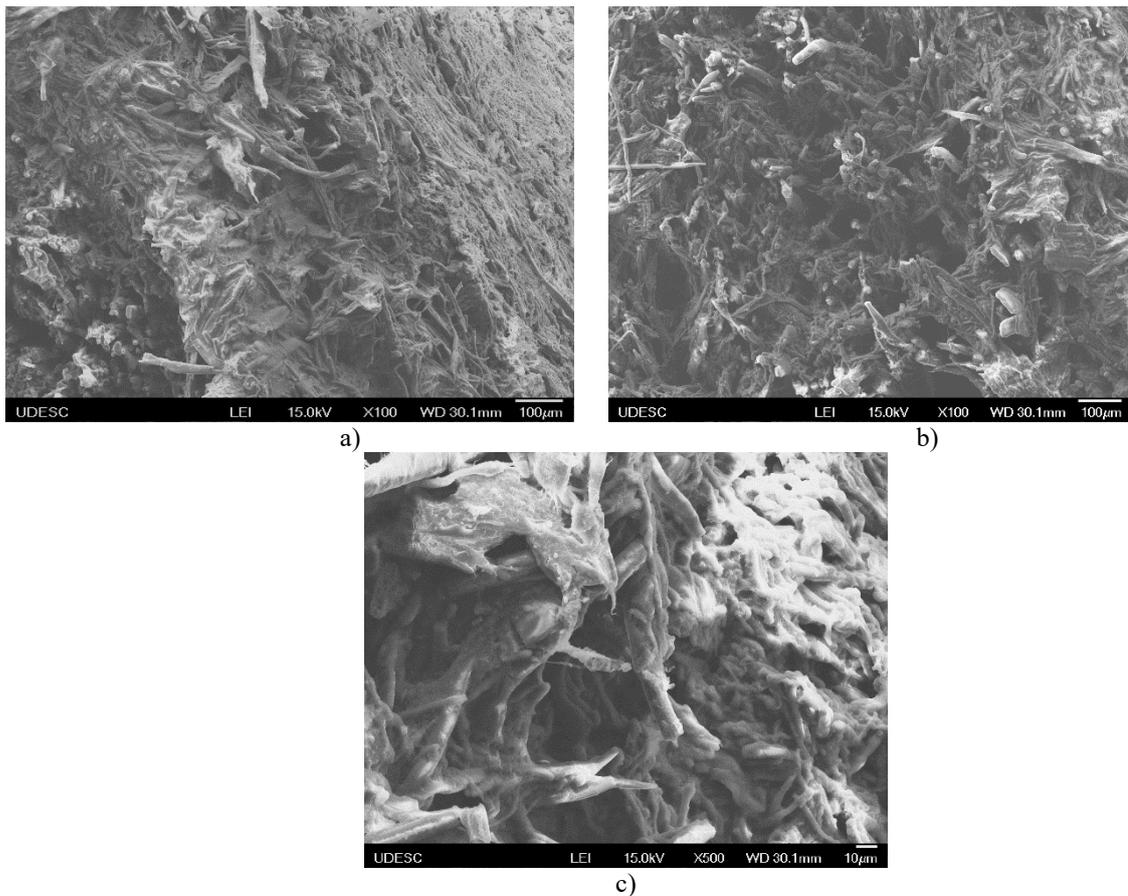
Figura 4.1: Micrografias de MEV-FEG do PHB /PCL(40/60) com NTC com ampliação de: a)100X, b) 500X e c)1000X.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Para A Figura 4.2 as imagens demonstram a boa adesão entre as fases obtidas por uma morfologia mais co-contínua que a anterior. A presença dessa morfologia evidencia a boa distribuição entre os polímeros que compõem a blenda, proporcionado assim uma maior superfície de contato entre elas. Com isso, uma melhora na interação interfacial, na distribuição de tensão e propriedades mais homogêneas são adquiridas.

Figura 4. 2: Micrografias de MEV-FEG do PHB /PCL(45/55) com NTC com ampliação de: a) 100X, b) 100X e c) 500X.



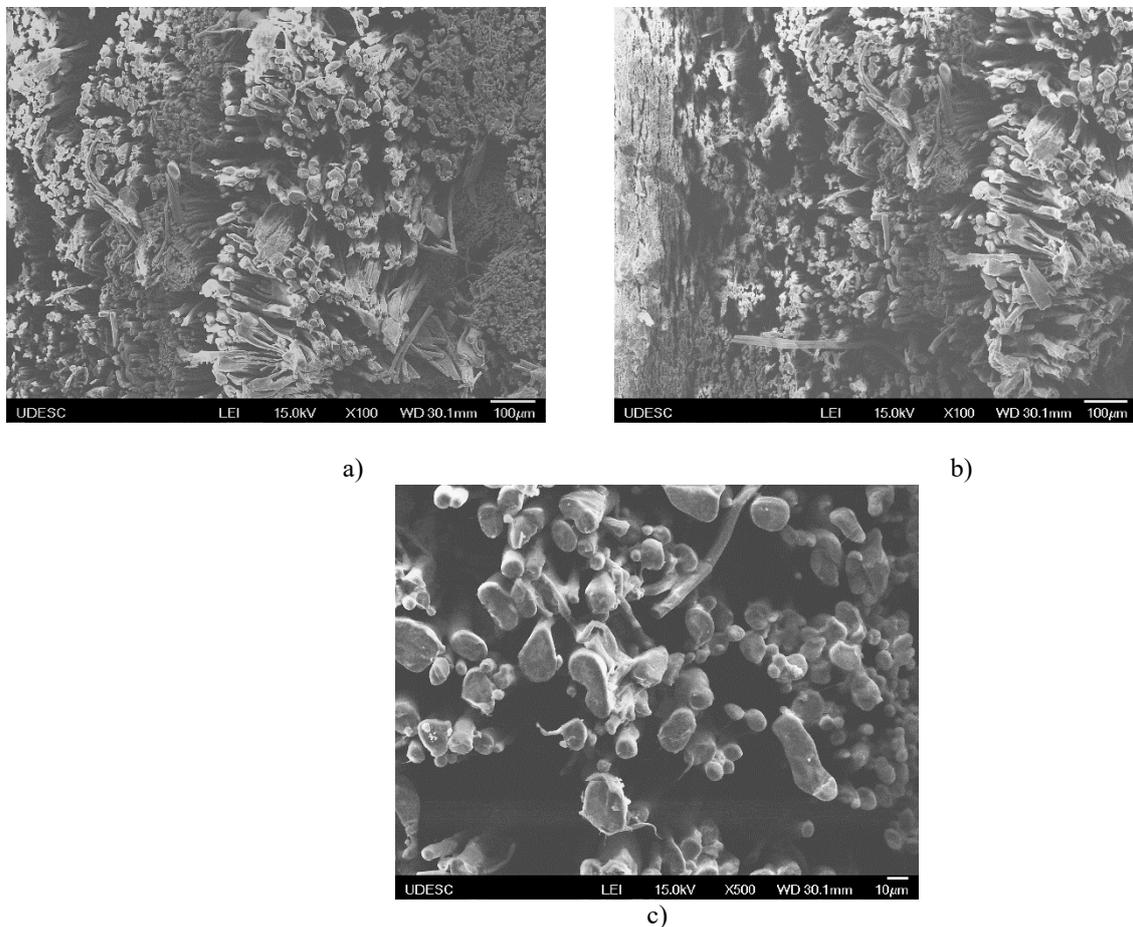
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Como já visto antes, estruturas co-contínuas são obtidas de forma mais eficaz quando a viscosidade e a fração volumétrica dos componentes da mistura são iguais ou muito semelhantes. A viscosidade entre os polímeros PHB e PCL divergem entre si. O fato do polímero de menor viscosidade (PCL) estar presente com maior porcentagem, 5% em massa a mais do que o polímero PHB (maior viscosidade) demonstra o balanceamento correto de cada material para encontro de tal estrutura. Embora exista uma tendência do PCL compor a fase contínua da blenda (fase menos viscosa) uma quantidade ideal da fase PHB (maior viscosidade)

deve ser inserida na mesma medida em que as viscosidades diferem, mantendo a conectividade entre as fases.

Novamente, observa-se a estrutura co-contínua para a composição contendo 50/50. Pela imagem 4.3 c) a formação da morfologia co-contínua é claramente visível. Segundo Chen et al. (2017) a coalescência de gotículas da fase PCL leva a formação da morfologia de fase co-contínua na mistura PHB / PCL. Comportamento esse existente e que pode ser justificado pelo nível moderado de tensão interfacial entre dois polímeros.

Figura 4.3: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (50/50) com NTC com ampliação de: a) 100X, b) 100X e c) 500X



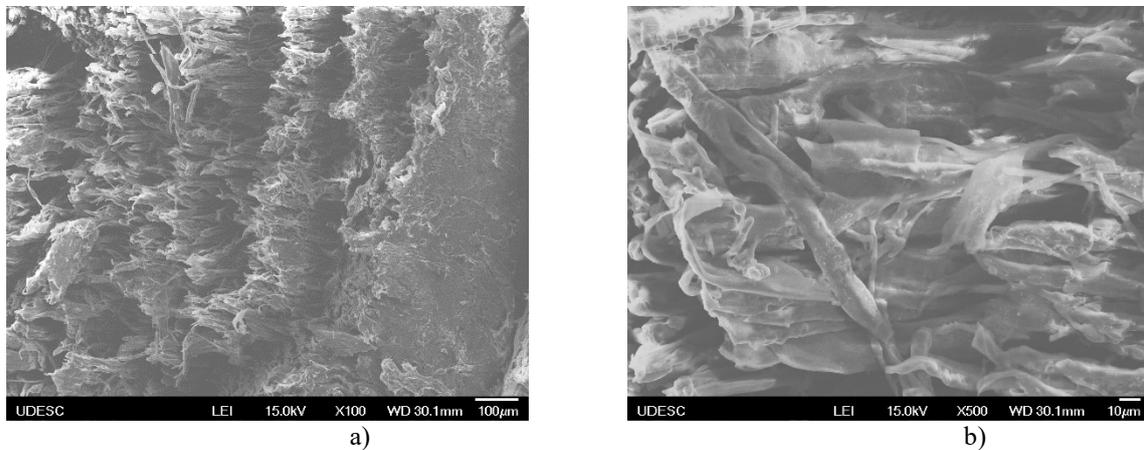
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Embora a morfologia co-contínua esteja presente para as duas concentrações anteriormente mencionadas, uma melhor adesão entre as fases é observada para a composição contendo as mesmas quantias dos polímeros (50/50). O PCL possui uma maior predominância

na fase co-contínua encontrada para 50/50 PHB/PCL, fato que pode ser observado pela maior quantidade de vazios presentes nessa estrutura (referentes a fase PCL extraída).

Outro exemplo de como uma pequena mudança na composição da blenda pode alterar a morfologia está nos resultados das micrografias feitas para 55% de PHB. Com apenas 5 % de variação em massa dos componentes é possível notar a mudança de uma morfologia co-contínua (50/50) para uma estrutura com uma característica mais lamelar na composição 55% PHB, como demonstra a Figura 4.4.

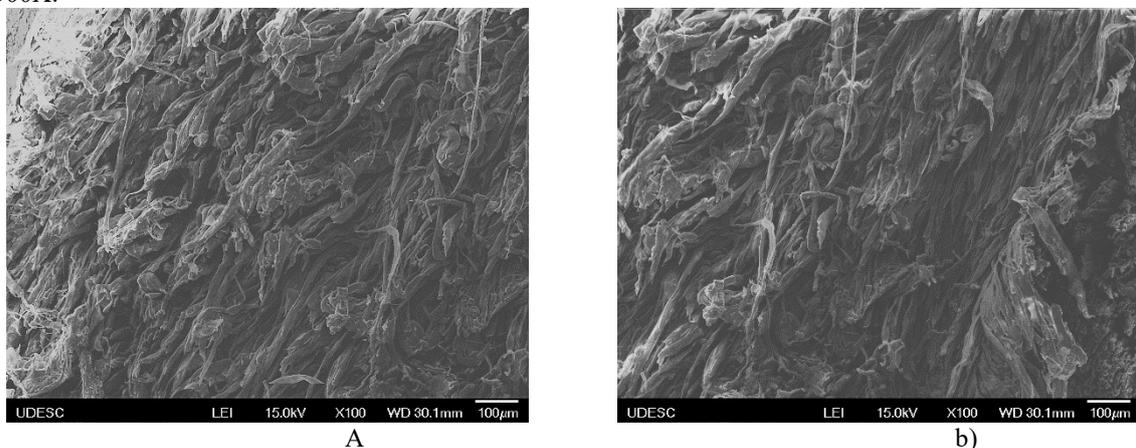
Figura 4.4: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (55/45) com NTC com ampliação de: a) 100X e b) 500X

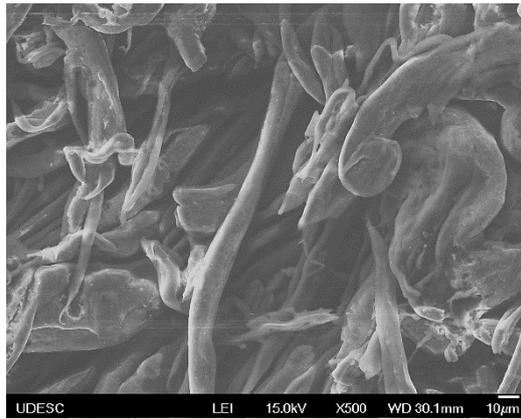


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Por fim, as micrografias de 60% PHB (Figura 4.5) apontam novamente uma morfologia com um aspecto mais lamelar. A menor presença de vazios visualizados nessa composição pode ser justificada pelo menor teor de PCL composto na amostra.

Figura 4.5: Micrografias de MEV-FEG do PHB /PCL(55/45) com NTC com ampliação de: a) 100X, b) 100X e c) 500X.





c)

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A importância da composição da blenda utilizada e da dinâmica da separação das fases são determinantes para a morfologia final da blenda. A imiscibilidade da blenda PHB/PCL além de comprovada pelas imagens da microscopia eletrônica de varredura corroboram com a literatura de acordo com a teoria termodinâmica de Flory–Huggins para miscibilidade de blendas (QUENTAL et al., 2010; SOUSA et al., 2013). Segundo ela, a massa molar dos polímeros utilizados na blenda interfere diretamente na contribuição entrópica do sistema, assim pela equação a miscibilidade passa a ser dependente da entalpia. Uma mudança negativa na entalpia indica que os componentes poliméricos da blenda são absorvidos na superfície do sólido S, ou seja, a miscibilidade ocorre quando o parâmetro de interação entre os polímeros e nanocarga forem negativos (χ_{As} e $\chi_{BS} < 0$). Porém, como no caso a blenda em estudo, quando os valores de interação entre os polímeros forem maior que zero ($\chi_{AB} > 0$), a blenda torna-se imiscível. Deste modo, miscibilidade está relacionado com os termos termodinâmicos da entalpia e entropia da mistura.

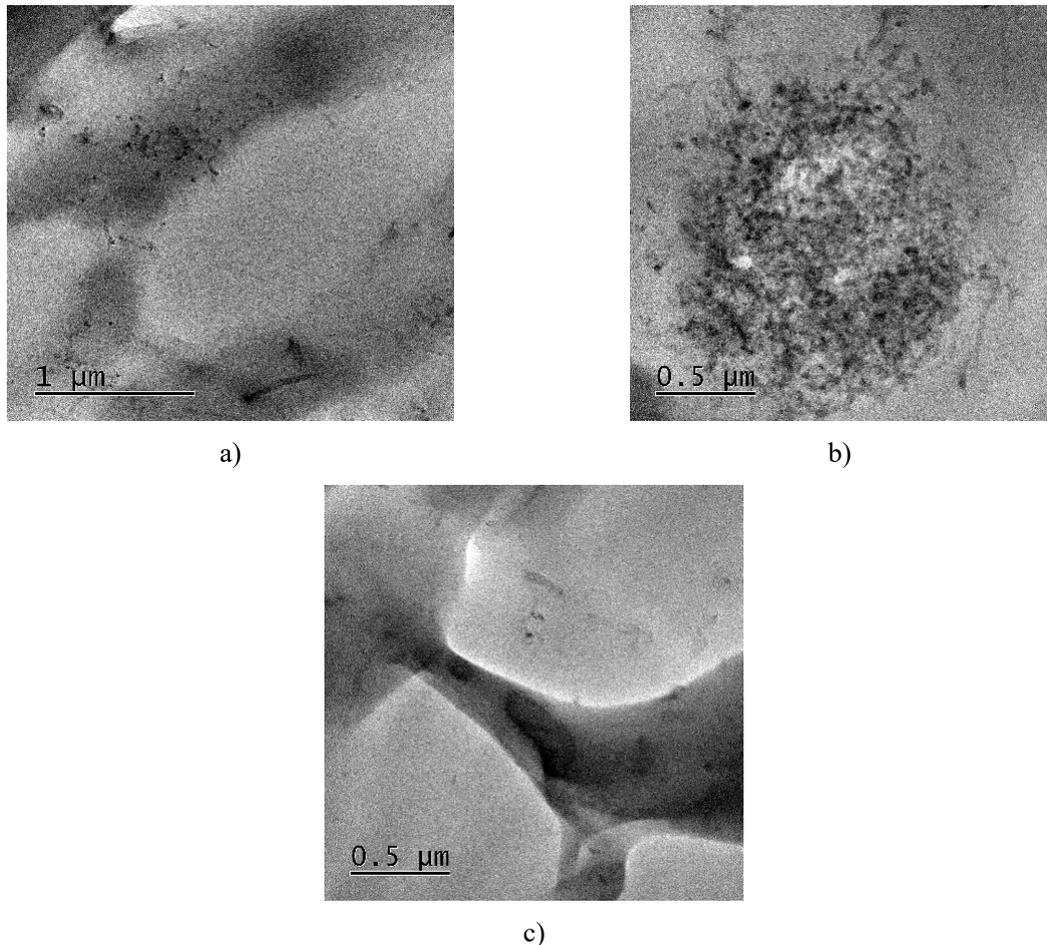
Outro fator a se considerar é a compatibilidade do sistema estudado, a qual está relacionada a dispersão da fase na matriz, através da redução ou aumento da tensão interfacial, por meio de um terceiro componente. Assim, de acordo com a livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), embora a mistura polimérica seja imiscível ($\chi_{AB} > 0$) a introdução de uma carga (NTC) diminui o valor de interação entre os componentes (χ_{A+B+S}), melhorando a estabilidade termodinâmica do sistema. Em blendas imiscíveis a introdução de uma carga sólida inorgânica, dependendo da localização desta, pode atuar diminuindo o valor de χ_{A+B+S} e melhorando a estabilidade termodinâmica do sistema (DECOL, 20015; TARGUET et al., 2014). Dentre as composições

estudadas uma melhor compatibilidade entre as fases do sistema pode ser visualizada pela composição 50/50, proporcionando uma maior superfície de contato entre as fases.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

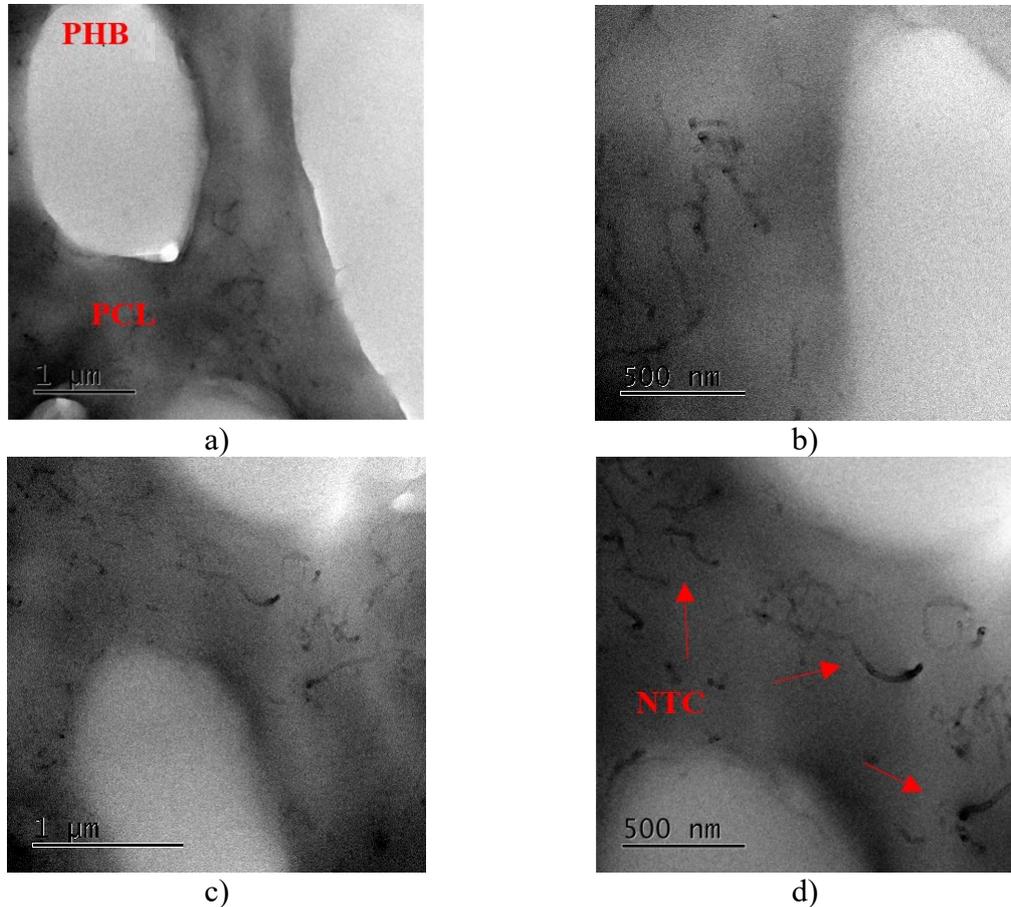
Para um estudo mais aprofundado da dispersão dos nanotubos de carbono dentro do sistema PHB/PCL a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada na amostra contendo PHB/PCL (40/60). As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as imagens encontradas durante essa técnica. Nota-se que para a concentração estudada de PHB/PCL/NTC a morfologia encontrada pelas imagens se baseia em uma matriz de PCL caracterizada pela fase escura, como demonstrado na Figura 4.7. A fase dispersa composta pelo PCL está intercalada com fases mais claras, bem delimitadas e de formato oval decorrentes do polímero PHB.

Figura 4.6: Micrografias de MET do PHB/PCL (40/60) com NTC com ampliação de: a) 1 μm , b) 0,5 μm .



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.7: Micrografias de MET do PHB/PCL (40/60) com NTC com ampliação de: a) 1 μm , b) 500 nm, c) 1 μm e d) 500 nm.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os nanotubos de carbono podem ser caracterizados nas imagens como as pequenas manchas pretas presentes majoritariamente na fase mais escura da blenda, concluindo assim a localização seletiva dos nanotubos de carbono pela fase PCL. Embora a preferência seja pela fase PCL, uma pequena quantidade de NTC também pode ser observada na interface entre as fases (PHB/PCL) e uma parcela menor ainda dentro da fase PHB. Outro aspecto a se destacar pela análise é a boa dispersão de nanotubos de carbono obtida dentro do PCL, aspecto primordial para garantir ao nanocompósito uma melhor distribuição de tensão.

Um dos fatores regentes da localização seletiva das nanopartículas para uma blenda polimérica são os fatores termodinâmicos. Dentre eles, as energias interfaciais entre os

componentes do sistema ternário permitem calcular o coeficiente de molhabilidade através de bases experimentais ou modelos teóricos.

Para um melhor estudo das propriedades de superfície dos polímeros em questão foram determinadas medidas de ângulo de contato entre diferentes líquidos e a superfície dos polímeros para posterior cálculo das energias de superfícies. Os valores de energia de superfície (Tabela 4.1), tanto para a componente dissipativa quanto para a componente polar foram calculadas pelo método da gota séssil para ambos os métodos: harmônico e geométrico, a uma temperatura ambiente e posteriormente extrapolados a temperatura de 170 °C. Para as energias de superfície dos nanotubos de carbono utilizou-se as mesmas energias determinadas a temperatura ambiente, sendo considerado nulo as variações das energias de superfície com relação a temperatura.

Tabela 4. 1: Energia de superfície dos componentes do sistema ternário.

	Energia de superfície (mJ.m ⁻²)					
	Geométrico			Harmônico		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
PHB	27,92	13,78	41,69	27,33	18,29	45,62
	10,20 ^{a)}	5,03 ^{a)}	15,03 ^{a)}	8,98 ^{a)}	6,01	14,93 ^{a)}
PCL	22,20	13,78	35,98	22,57	17,75	40,31
	11,10 ^{a)}	6,89 ^{a)}	17,99 ^{a)}	10,01 ^{a)}	7,87 ^{a)}	17,87 ^{a)}
NTCPM*	18,40	26,90	45,30	18,40	26,90	45,30

Fonte: Elaborada pela autora (2019). ^{a)} valores a 175 °C, obtidos através da extrapolação dos valores experimentais a temperatura ambiente (25 °C). * Valores de referência retirados da literatura de Nuriel et al. (2005).

Com posse das energias de superfície, utilizou-se o método harmônico de Owens (Equação 7) e o método geométrico de WU (Equação 8) e para obter calcular a tensões interfaciais (γ_{12}) entre os componentes do sistema. Ambos os métodos foram utilizados para os cálculos das tensões interfaciais, já que as tensões encontradas demonstraram uma grande amplitude de valores. De acordo com a pesquisa de Sumita et al. (1991, apud AGUIAR, 2017) para energias superficiais maiores que 20 mJ.m⁻², o método geométrico é mais adequado.

Tabela 4. 2: Valores calculados para as tensões superficiais para o PHB, PCL e NTC em diferentes temperaturas.

Pares		Tensão interfacial (mJ.m ⁻²)	
A	B	Geométrico	Harmônico
PHB	PCL	17,37	0,45
PHB ^{a)}	PCL ^{a)}	4,93	0,235
PHB	NTC	28,9	3,38
PHB ^{a)}	NTC	26,1	16,44
PCL	NTC	28,1	2,28
PCL ^{a)}	NTC	23,2	12,88

Elaborada pela autora (2019)

Por fim, os valores dos coeficientes de molhabilidade para a composição PHB/PCL/NTC foram através da equação de Young (Equação 6) e estão dispostos na tabela 4.3. Vale ressaltar que, de acordo com a equação de Young, existem três situações finais para localização das nanocargas: 1) Ângulo de molhamento maior que 1 ($\omega > 1$), nanopartículas encontram dispersas apenas no polímero A. 2) Ângulo de molhamento menor que -1 ($\omega < -1$), nanopartículas estão dispersas na fase polimérica B. 3) Ângulo de molhamento entre $-1 < \omega < 1$, nanocargas localizadas na interface entre os polímeros.

Tabela 4. 3: Parâmetros de molhabilidade para o nanocompósito PHB/PCL/NTC.

Sistema ternário			Coeficiente de molhabilidade (ω)	
A	B	Carga	Geométrico	Harmônico
PHB	PCL	NTC	-0,046	-2,44
PHB ^{a)}	PCL ^{a)}	NTC	0,32	-15,14

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Para os cálculos dos parâmetros de molhabilidade do sistema ternário (Tabela 4.3) os resultados demonstram as várias opções possíveis para a localização das nanocargas dentro desse sistema. Os cálculos de acordo com a Equação de Owens-Wendt (média geométrica) constata que para os dois casos analisados (valores teóricos das tensões de superfície a distintas temperaturas) o ângulo de molhamento está entre $-1 < \omega < 1$, indicando a preferência dos nanotubos de carbono pela interface dos polímeros. Enquanto isso, para o método de Owens (média harmônica), ambos os resultados obtidos mostram que valor de ângulo de molhamento é menor que -1 , assim de acordo com a previsão termodinâmica, têm-se a preferência das nanocargas pelo polímero PCL.

No geral, a localização seletiva da nanocarga para a blenda PHB/PCL obedeceu à proposta obtida pelos cálculos dos modelos teóricos para o coeficiente de molhabilidade calculado pelo método harmônico, onde ocorre a preferência do NTC pela fase PCL, assim como demonstram as imagens obtidas pelo MET. Para o método geométrico os valores encontrados sugerem a preferência das nanopartículas pela interface das fases poliméricas. Nenhum dos valores encontrados sugeriu uma preferência termodinâmica dos NTC pela fase do PHB.

Além de fatores termodinâmicos, diversos outros aspectos podem influenciar essa preferência. Assim o fator termodinâmico não é o único que rege a localização seletiva das nanocargas. Aspectos como a sequência de mistura utilizada e a viscosidade das fases devem ser levadas em consideração (CHEN et al., 2017; TAGUET et al., 2014; WU et al., 2011).

Um fator importante a se analisar além da previsão termodinâmica é a sequência de mistura adotada para conformação da blenda. A adição dos nanotubos de carbono a uma fase polimérica inicial para posterior acréscimo do terceiro componente do sistema, pode acarretar na preferência da carga pela fase inicialmente misturada devido a interações entre a cadeia poliméricas e os nanotubos de carbono. (Favis, 2000; Favis, 2013). De acordo com Taguet et al. (2014) em sistemas compostos por blendas poliméricas e uma nanocarga existe uma preferência da localização dessas cargas pela fase polimérica de primeiro contato.

Neste estudo, o procedimento de mistura foi a adição simultânea de todos os componentes. Embora não tenha sido realizado uma mistura inicial dos nanotubos de carbono com a fase PCL, uma interação primária entre esses componentes é gerada ao adicionar o sistema ao misturador. Isto porque a fusão da poli(ϵ -caprolactona) ocorre a cerca de 60 °C, enquanto o PHB inicia o processo de fusão a 160-170 °C. Assim, os NTC interagem primeiro com a fase que se funde antes, o PCL. Outro fator a se considerar além da temperatura de fusão

é a viscosidade dos polímeros, onde a do PCL é muito menor que a do PHB favorecendo a preferência dos nanotubos pela fase polimérica do PCL.

Sabe-se que tipicamente a inclusão de compatibilizantes tendem a afetar a morfologia da mistura alterando a viscosidade de fase e/ou a natureza da interface. Embora os NTC tenham ficado preferencialmente na fase PCL, em determinadas composições, como na concentração contendo 45% e 50% de PHB, eles podem ter atuado como compatibilizantes favorecendo a interação entre as fases poliméricas imiscíveis (LIN et al., 2018; ZAREI; KARBASI, 2017).

Do modo geral os nanocompósitos demonstraram uma interação entre os componentes, sendo a composição contendo 50% PHB a morfologia que apresentou uma maior superfície de contato entre as fases. De acordo com os cálculos de miscibilidade do sistema ternário, os valores obtidos destacam a imiscibilidade do sistema. Com relação a localização dos nanotubos de carbono, a preferência de localização se deu pela fase PCL, corroborando com os valores encontrados para o parâmetro de molhabilidade. Além disso, fatores como a interação inicial do PCL com o NTC devido a sequência de mistura utilizada, o baixo ponto de fusão do material e menor viscosidade em comparação ao polímero PHB são fatores que colaboraram para tal resultado.

4.2 ANÁLISES TÉRMICAS

O estudo das propriedades térmicas é um fator muito relevante para a localização seletiva das nanocargas em uma blenda polimérica. Isso porque a variação na sequência de adição dos componentes durante o processamento do sistema ternário pode influenciar diretamente na localização das nanopartículas. Polímeros com uma grande diferença de janela de processamento, quando adicionados simultaneamente ao processo, tendem a fundir em tempos distintos, assim ocorre uma preferência das partículas a fase polimérica que primeiro se funde.

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

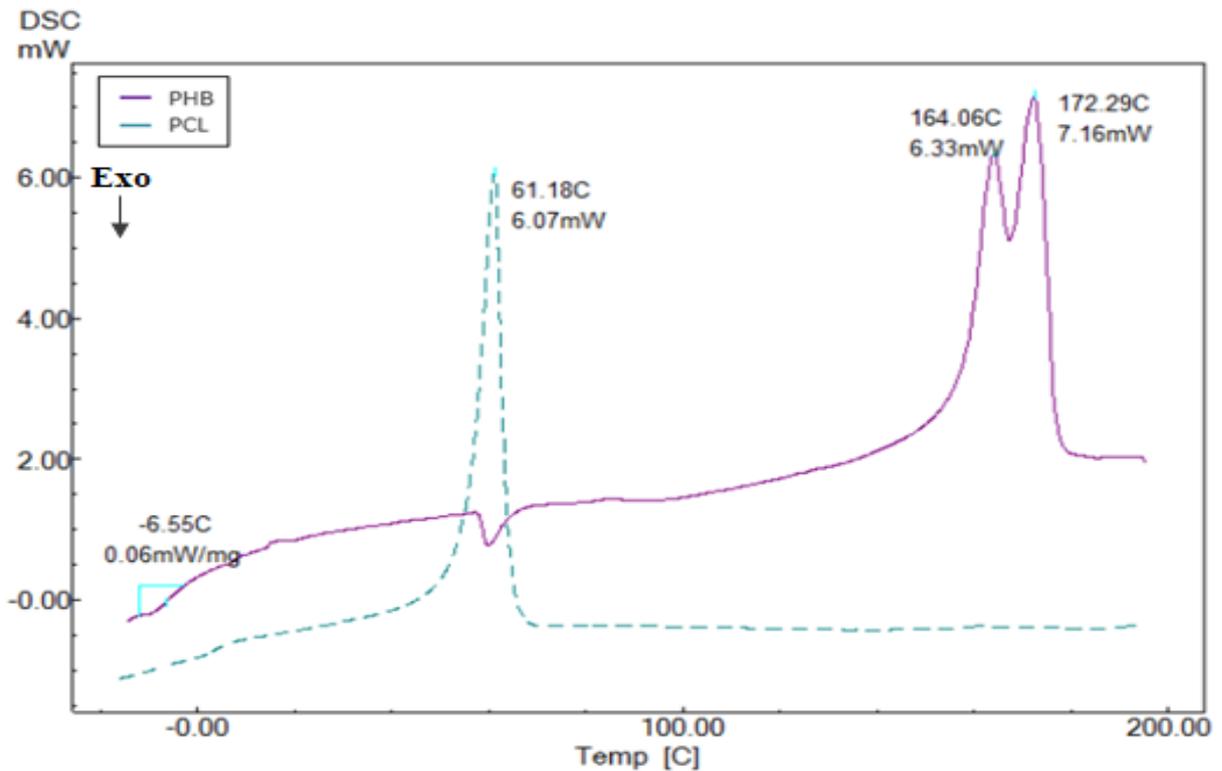
As Figuras 4.8, 4.9 apresentam os gráficos de calorimetria exploratória diferencial para o PHB e PCL (Fig. 4.8) e para suas misturas com NTC (Fig. 4.9). Os valores coletados foram

realizados durante o segundo aquecimento dos polímeros e compósitos caracterizados. O segundo aquecimento elimina a história térmica e as tensões internas das amostras advindas do processo de compressão, ficando às amostras mais suscetíveis a análise.

Na curva calorimétrica obtida para o PCL, apenas um único pico endotérmico referente a temperatura de fusão (T_m) do material pode ser visualizado em $61\text{ }^\circ\text{C}$ e com uma cristalinidade equivalente de 27%. Outras transições térmicas da policaprolactona não são verificadas neste ensaio e estão de acordo com a literatura, uma vez que a transição vítrea ocorre a temperaturas negativas de cerca de $-60\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com Rosário et al. (2010).

Para o PHB a análise apontou uma curva característica de um material semicristalino, mostrando uma variação na linha base do DSC devido a transição vítrea (T_g) do material em uma temperatura de $-6\text{ }^\circ\text{C}$, um pico exotérmico referente a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) a $59\text{ }^\circ\text{C}$ e por fim encontram-se dois picos endotérmicos de fusão a $164\text{ }^\circ\text{C}$ e $172\text{ }^\circ\text{C}$, e apresentando uma cristalização de 34%. Os dois picos presentes para o PHB são explicados por Cabral (2017). De acordo com a autora o ombro apresentado pelo pico de fusão do PHB é explicado por três processos. Primeiro, devido a fusão dos cristais imperfeitos cristalizados durante o resfriamento. A fusão desses cristais corresponde ao primeiro pico de fusão encontrado ($\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$). O segundo fenômeno se deve a recristalização, onde ocorre a formação de cristais com espessuras de lamelas maiores e mais estáveis. Por fim, o terceiro é referente a fusão dos cristais formados na recristalização. Esse processo é responsável pela formação dos picos gerados em maior temperatura ($\sim 172\text{ }^\circ\text{C}$). Outros fatores que podem influenciar no aparecimento/desaparecimento de diferentes picos de fusão podem ser decorrentes de: fusão parcial, recristalização e refusão durante o aquecimento. Além de polimorfismo, envelhecimento físico e relaxação da fase amorfa entre outros fatores (CASARIN, 2010; SOUZA JUNIOR, 2017). Qiu et al. (2005) assemelha o primeiro pico de fusão para o PHB ao derretimento dos cristais com baixa perfeição e lamelas mais finas, e o maior a fusão de novos cristais gerados

Figura 4.8: Curva DSC para o PHB e PCL puro.

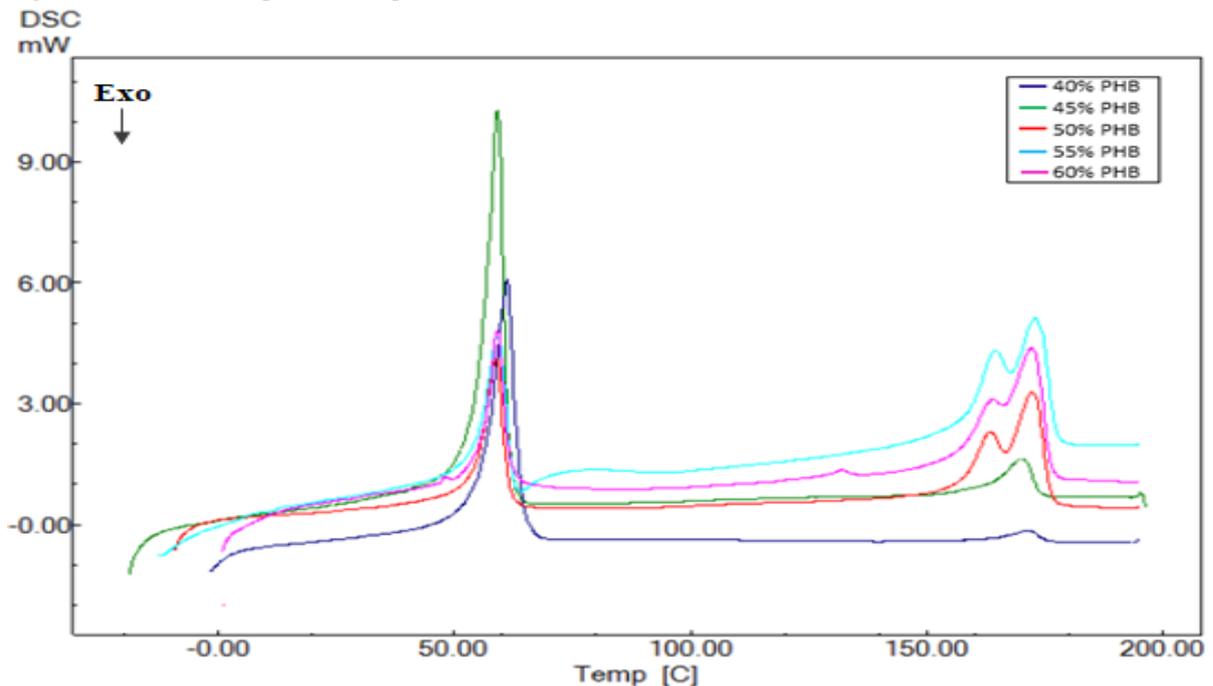


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Para as misturas de PHB, PCL e NTC (Fig. 4.9) contendo diferentes concentrações, verifica-se a influência do PCL e dos nanotubos de carbono nos diferentes eventos térmicos do poli(hidroxibutirato).

A única análise a apresentar temperatura de cristalização a frio foi a caracterização do PHB puro. Qiu et al. (2005) estudou a cristalização da blenda PHB/PCL. Em sua pesquisa há relatos que a adição de PCL dificulta a nucleação do PHB no estado sólido, restringindo o crescimento dos esferulitos e reduzindo significativamente a intensidade do pico da temperatura de cristalização a frio (QIU et al., 2005). Segundo Silva, os nanotubos de carbono podem ainda agir como nucleantes do poli(hidroxibutirato), ocorrendo a total cristalização do polímero durante o resfriamento do fundido, não havendo assim significativo material cristalizável (SILVA et al., 2016).

Figura 4.9: Curva DSC para os compósitos PHB/PCL/NTC.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A mistura de PHB/PCL com adição de nanotubos de carbono mostra três picos de fusão, o primeiro atribuído à fase rica em PCL e os outros dois referentes às fases ricas em PHB. Segundo a literatura, a adição de PCL ao PHB deve proporcionar uma ligeira diminuição em ambas as temperaturas de pico de fusão ocasionado por uma baixa miscibilidade (GARCIA, 2017). Além do PCL, a adição de nanotubos de carbono não afetou significativamente a temperatura do pico de fusão referente a fase de PHB, o qual demonstrou uma leve variação na T_m dos compósitos.

Um significativo aumento na temperatura de fusão dos compósitos poderia ser associado com uma melhor dispersão dos nanotubos de carbono, já que a boa dispersão de NTC age de modo a proporcionar uma melhor compatibilidade na interface PHB/PCL. Uma melhor compatibilidade na interface leva a um acréscimo da temperatura do pico referente ao PHB, promovendo uma melhor estabilidade térmica a blenda.

Com relação aos valores de Transição vítrea para as blendas, não foi detectado nenhuma alteração na linha base que tenha indicado a ocorrência de tal processo para as misturas. O valor de resfriamento alcançado no segundo aquecimento: de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ter prejudicado a obtenção desses valores. Isso porque, embora a adição do PCL dificulte a cristalização do PHB ela proporciona um decaimento a temperatura de transição vítrea do material. Uma diminuição na temperatura de transição vítrea do PHB foi observada por Casarin

(2010). Conforme a autora, à medida que se aumenta a porcentagem de PCL a blenda PHB/PCL, menor é a temperatura de transição vítrea relativa a fase PHB. O mesmo foi observado por Rosa et al. (2010) onde para uma blenda PHB/PCL contendo 20, 50 e 80% de PHB na blenda contendo a menor porcentagem de PHB não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea. Em contrapartida, a composição contendo 50% PHB demonstrou uma redução de 3°C, para -2°C, em relação a Tg do PHB puro. Já para a concentração composta por 80 % PHB a mudança foi de 3°C para -9 °C.

Tabela 4. 4: Valores de Tg, Tcc, Tm, ΔH_{cc} , ΔH_m e cristalinidade para o PBH, PCL e sistemas ternários.

	Tg	Tcc	Tm	ΔH_m	Tm	Hm	Tm	Hm	Xc*
	[°C]	[°C]	PCL [°C]	PCL [J/g]	PHB1 [°C]	PHB1 [J/g]	PHB2 [°C]	PHB2 [J/g]	[%]
PCL	-60	-	61	37	-	-	-	-	26,5
PHB	-6	60	-	-	164	7,7	172	15	18
PHB/PCL (40/60)	-	-	61	35	-	-	170	1,7	44,7
PHB/PCL (45/55)	-	-	60	39,6	-	-	170	6,3	61,2
PHB/PCL (50/50)	-	-	59	16	163	4	172	12	44,9
PHB/PCL (55/45)	-	-	59	18	164	4	173	11	47,4
PHB/PCL (60/40)	-	-	59	15	164	3	172	12	44

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.2.2 Índice de Fluidiez (MFI)

O Índice de Fluidiez foi realizado em todas as composições estudadas, tanto para o poli(hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona) puro quanto para os nanocompósitos. Os valores

encontrados para cada uma das três repetições para retirados de cada material e a média entre esses resultados estão explícitos na Tabela 4.5. Vale ressaltar que os valores demonstrados na tabela para o ensaio de Índice de Fluidez não seguem a regra da mistura para as composições.

Tabela 4. 5: Resultados de Índice de Fluidez do PHB, PCL e nanocompósitos.

Material	MFI [g/10 min]
PHB	13,07 ± 3,5
PCL	59,00± 5
PHB/PCL (40/60)	47,02 ± 2,1
PHB/PCL (45/55)	45,32 ± 2,0
PHB/PCL (50/50)	44,85 ± 1,4
PHB/PCL (55/45)	44,16 ± 1,0
PHB/PCL (60/40)	44,19 ± 1,5

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

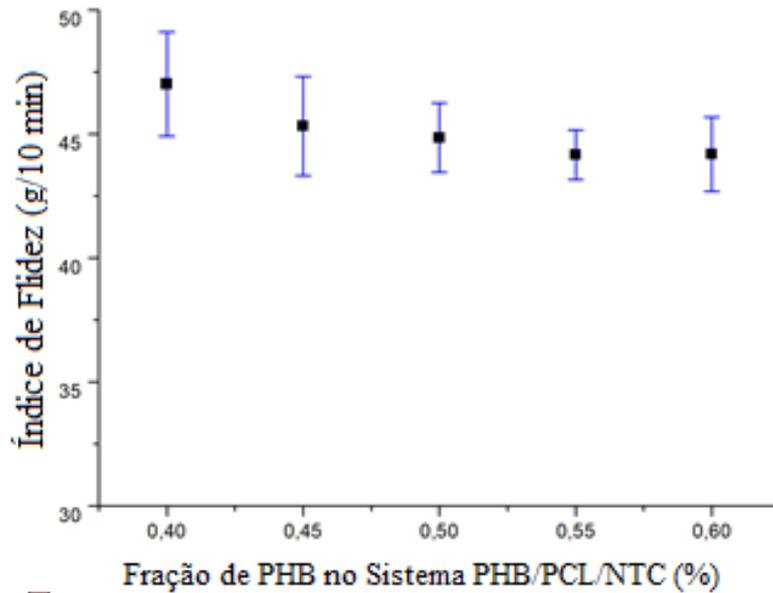
Esse ensaio pode ser utilizado como um indicativo da processabilidade tanto do material puro como dos sistemas estudados, isso porque de um modo mais indireto essa técnica permite realizar um comparativo entre a massa molar do polímero sem aditivos, podendo ser definido como um parâmetro empírico inversamente proporcional a viscosidade do fundido a uma certa temperatura e taxa de cisalhamento específicas. O índice de fluidez de um polímero está diretamente ligado a propriedades como massa molar e ramificações (CASARIM, 2010; ROCHA, 1994)

Pela análise dos resultados, como já esperado o PHB demonstrou possuir uma maior resistência ao fluxo, com índice de fluidez de 13,07 g/10 min demonstrando ser mais viscoso que o PCL o qual apresentou um MFI de 58,91 g/10 min. Embora sob condições de análises diferentes, à temperatura distinta, ambos os polímeros estudados demonstraram um índice de fluidez maior do que os apresentados pelos fabricantes. Enquanto os valores fornecidos foram realizados a 190 °C e a mesma massa de 2,16 kg seguindo a norma ASTM D 1238, condições para o PE, o ensaio realizado utilizou a temperatura de 175 °C. Para o PHB o valor fornecido foi de 6,5 g/10 min e para o PCL 28,0 g/10 min, valores bem abaixo dos encontrados.

Esse valor de índice de fluidez encontrado tanto para o PHB como para o PCL está acima do fornecido para os polímeros puros, como mostrado na Tabela 3.1 com os dados fornecidos pelos fabricantes. A discrepância nos valores principalmente para o PHB, pode ser justificada pelo processo de conformação do material. Durante o processamento o PHB necessita passar pelo processo de extrusão afim de transformar o produto encontrado da forma original pó para pellets. O processo gera a degradação térmica do material, o que proporciona a cisão das cadeias e assim um aumento de fluidez do material. Desse modo, o PHB passa por dois processos de extrusão, onde é fundido e recristalizado. O primeiro processo, como já citado, ocorre afim de gerar sua conformação granulada e o segundo se dá afim da mistura entre os componentes atualizados na formação da blenda, intensificando a degradação térmica do material e assim a diminuição da resistência ao fluxo (CASARIM, 2010; PACHEKOSKI, 2005).

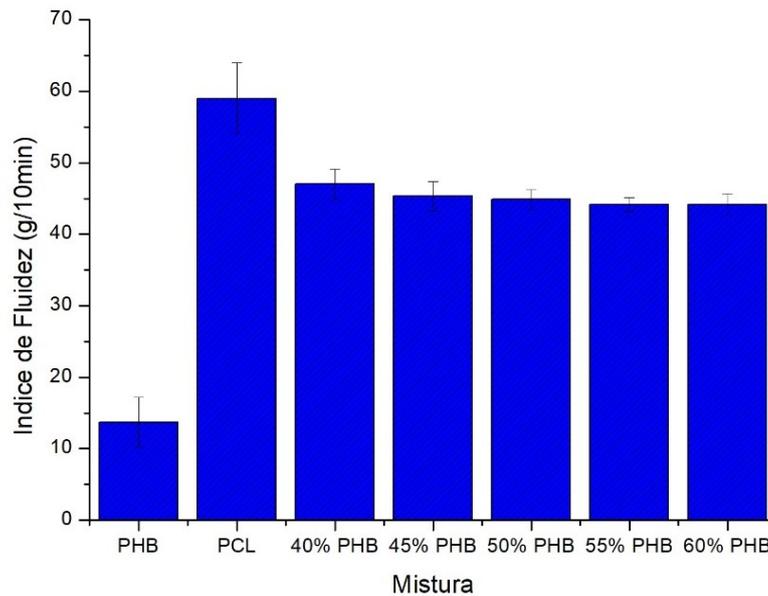
Com relação aos nanocompósitos observa-se um leve aumento no índice de fluidez das blendas à medida que ocorre a incrementação de PCL na composição. Mesmo com a variação de concentração de PHB e PCL nas misturas o índice de fluidez destas ficou entre 44 a 47 g/10 min como observado na Figura 4.10 e 4.11, as quais expressam uma comparação entre os valores finais de MFI encontrados para os materiais em estudos. Nota-se um aumento significativo dos valores encontrados quando comparado com o valor para o MFI do PHB puro. Tal explicação deve-se pela adição do PCL a composição, mas também pela adição dos nanotubos de carbono, os quais atuam como compatibilizantes, melhorando a interface entre as fases, promovendo uma menor resistência do material ao fluxo imposto. Outra hipótese utilizada para justificar os valores de índice de fluidez encontrados para os nanocompósitos com relação ao polímero puro é que ao invés de agir como compatibilizantes proporcionando menor resistência ao fluxo, a adição de nanotubos de carbono atue como uma carga aumentando a viscosidade do sistema. Porém, a literatura cita que apenas em concentrações maiores que 5% em volume os NTC agem como cargas, dificultando a viscosidade e o processamento do material (LI et al., 2017)

Figura 4. 10: Resultados do índice de fluidez dos nanocompósitos.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4. 11: Resultados do índice de fluidez do PHB, PCL e suas misturas.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

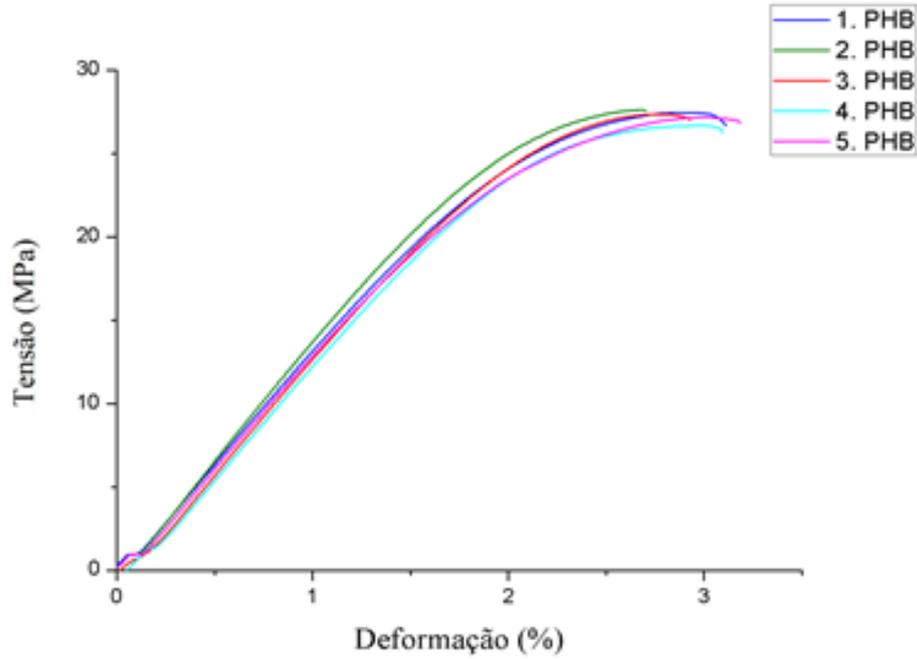
4.3 ANÁLISES MECÂNICAS

4.3.1 Propriedades Mecânicas Obtidas pelo Ensaio Mecânico de tração

Os testes de tração foram realizados para o poli(hidroxiбутirato), poli(ϵ -caprolactona) e os respectivas nanocompósitos estudados nesse trabalho. As curvas de tensão em função da deformação de engenharia para os polímeros puros (PHB, PCL) podem ser visualizadas na

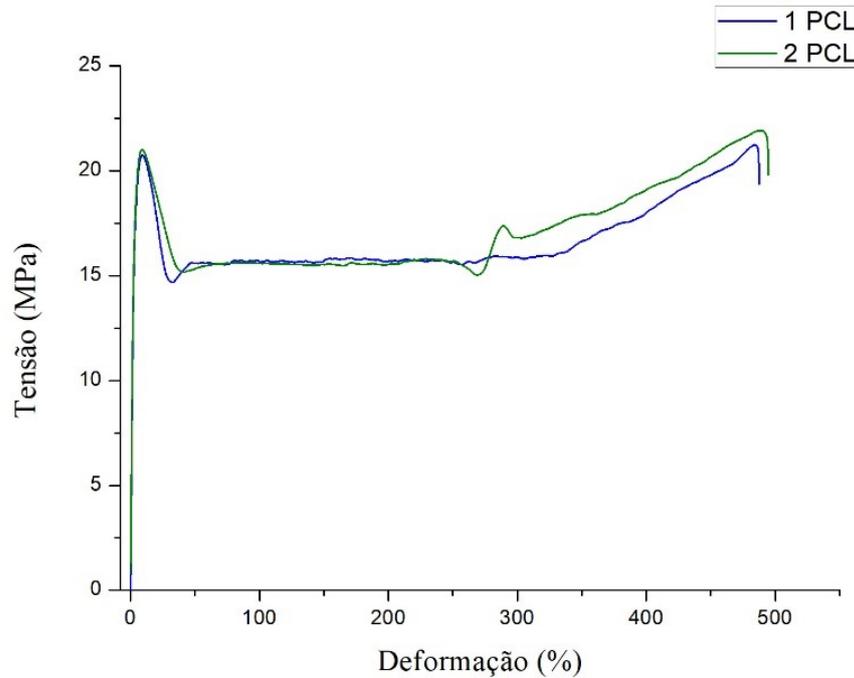
Figura 4.12 e 4.13, respectivamente. Na Figura 4.14 encontram-se as curvas para todas as amostras analisadas.

Figura 4. 12: Ensaio de Resistência à Tração PHB.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

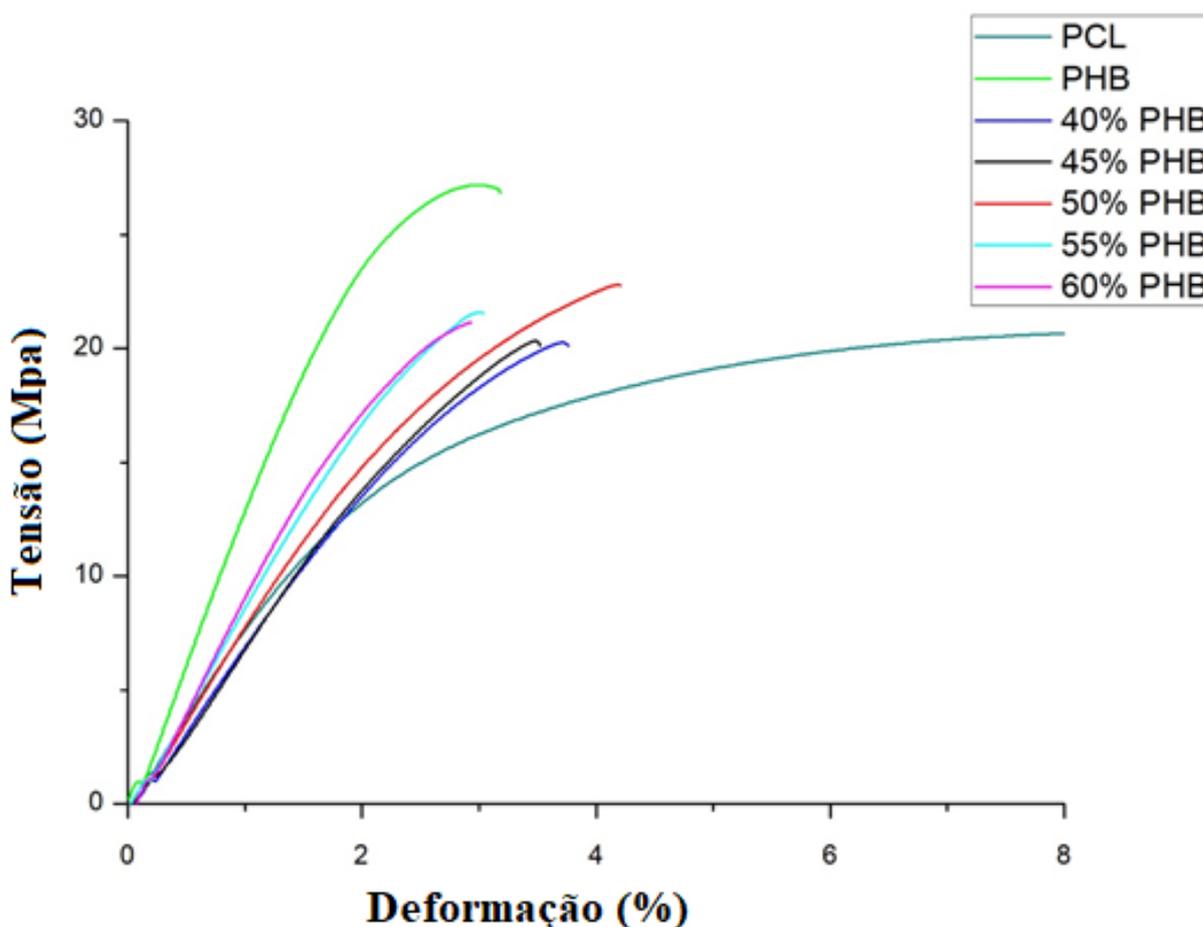
Figura 4. 13: Ensaio de Resistência à Tração PCL.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A Figura 4.12, demonstra uma pequena variação de propriedades obtidas entre as amostras de PHB submetidas à tração. O PHB é caracterizado pela sua rigidez e fragilidade ocasionando uma baixa deformação e ruptura repentina do material, propriedades relacionadas ao elevado grau de cristalização do poli(hidroxibutirato) (PACHEKOSKI, 2005). Para o PCL (Figura 4.13), sua elevada taxa de alongamento na ruptura e moderada tensão de ruptura o caracterizam por possuir propriedades semelhantes às dos polímeros provenientes do petróleo e o tornam uma boa opção para melhora nas propriedades mecânicas da blenda PBH /PCL (BEZERRA et al,2015).

Figura 4. 14: Ensaio de Resistência à Tração PBB, PCL e blends PHB/PCL.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Pela Figura 4.14 e Tabela 4.6, nota-se que as blends em geral apresentaram um leve acréscimo na deformação quando comparado ao PHB puro. Porém, esse acréscimo é pequeno considerando que a adição de PCL chegou até 60%. A deformação tende a diminuir a medida que a porcentagem de PHB aumenta, devido a rigidez e fragilidade do PHB. O descrito ocorreu

com as porcentagens de 40%, 45% e 50% de PHB as quais apresentam uma pequena elevação na deformação do material.

O módulo de elasticidade para o poli(hidroxiбутирато) foi de 1,4 GPa, valor condizente com o esperado do material. Para a poli(ϵ -caprolactona) o valor encontrado de 309 MPa e é justificado por sua excelente ductilidade. Os compósitos apresentaram valores de módulo de elasticidade inferior ao do PHB puro. Os valores variaram entre 760 MPa para a blenda com menor porcentagem de PHB a 960 MPa para 60% PBH. Todas as 5 composições estudadas seguiram o esperado e demonstraram um menor módulo de elasticidade para as composições com menor % de PHB.

Tabela 4. 6: Resultados dos ensaios de resistência a tração do PHB, PCL e sistemas ternários.

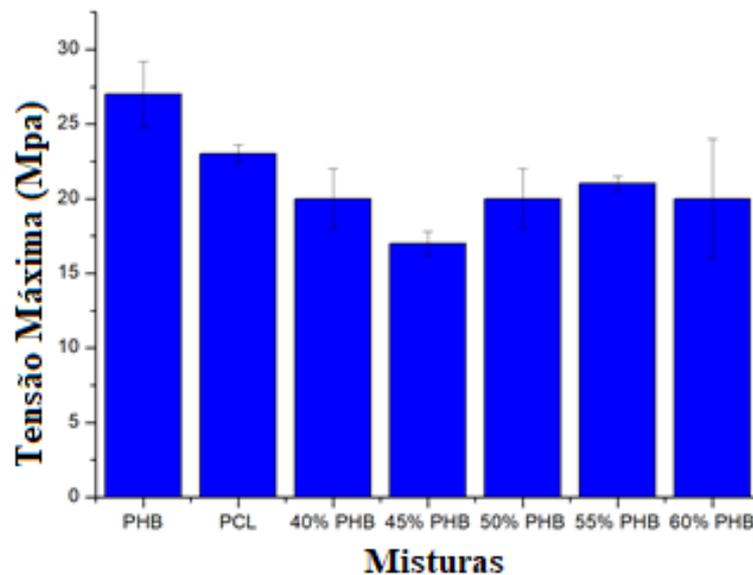
	PCL	PHB	PHB 60%	PHB 55%	PHB 50%	PHB 45%	PHB 40%
Tensão Máxima [Mpa]	23 ±0,6	27 ±2,2	20 ±4,0	21 ±0,5	20 ± 2,0	17 ±0,8	20 ±2,0
Deformação Máxima [%]	13 ±3,0	2,9 ±2,0	2,3 ±1,6	2,9 ±2,2	3,6 ±1,5	3,5 ±2,0	3,3 ±2,5
Tensão na Ruptura [Mpa]	20 ±2,5	27 ±2,8	19 ±1,2	20 ± 1,8	20 ±1,5	17 ±0,5	19 ±0,5
Deformação na Ruptura [%]	501 ±1,5	2,9 ±1,5	2, 2 ±0,5	2,9 ±1,0	3,5 ±0,6	3 ±1,0	3,5 ±1,8
Módulo de Elasticidade [Mpa]	309 ±4,0	1400 ±2,0	961 ±2,5	909 ±2,0	807 ±3,0	784 ±1,5	762 ±1,0

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A redução da rigidez do sistema conforme a concentração da fase PCL aumenta deve-se ao fato de que embora a fase PCL seja menos viscosa, ela promove durante a mistura por

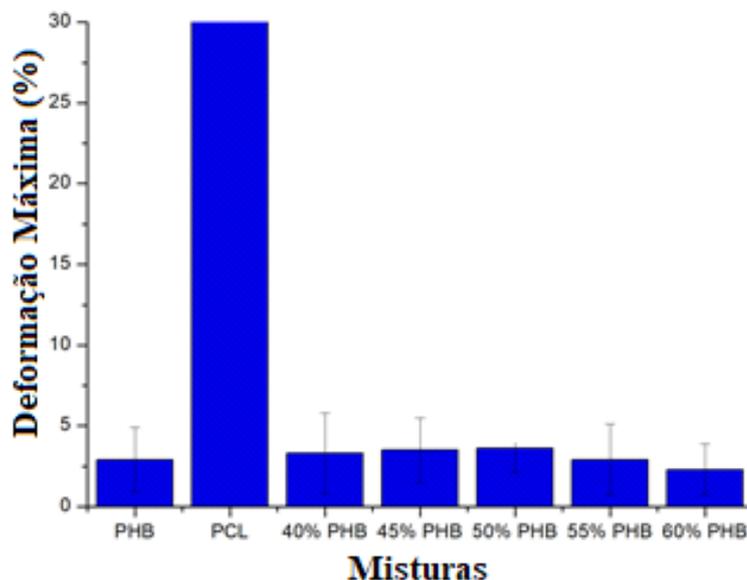
fusão um fluxo de cisalhamento do sistema, favorecendo a dissipação de calor e com isso reduzindo o nível de degradação térmica do PHB. Assim, em uma concentração moderada de PCL pode ocorrer um melhor desempenho mecânico do PHB. Porém, a resistência a tração tende a diminuir com o aumento da porcentagem do PCL e assim a rigidez do sistema (CHEN, 2017; GARCIA, 2017). As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 E 4.18 demonstram (respectivamente) de maneira mais didática os valores encontrados para a tensão máxima, deformação máxima, deformação na ruptura e módulo de elasticidade.

Figura 4.15: Gráfico de Barra com erro para as Tensões Máximas encontradas.



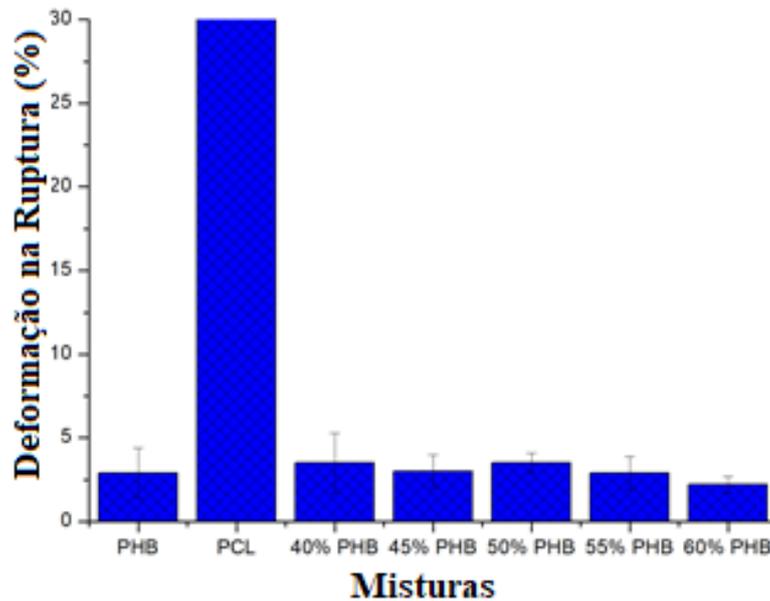
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.16: Gráfico de Barra com erro para as Deformações Máximas encontradas.



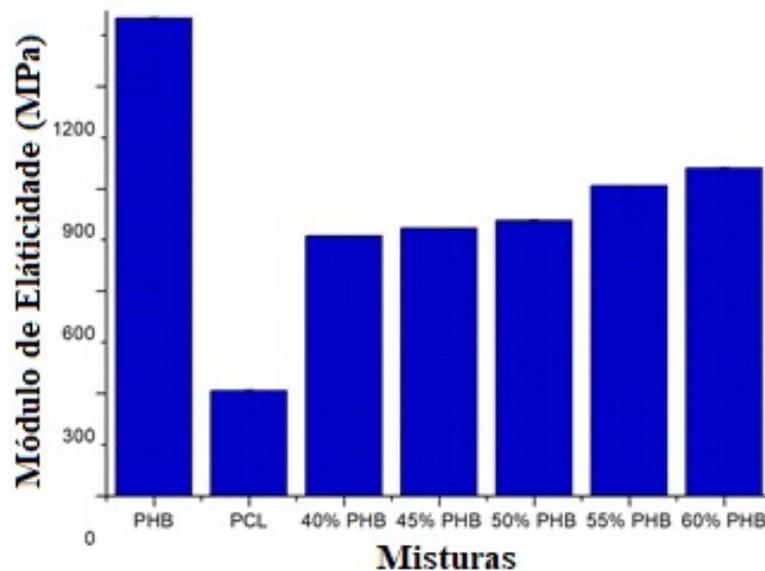
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.17: Gráfico de Barra com erro para as Deformações de Rupturas encontradas.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.18: Gráfico de Barra com erro para os Módulos de Elasticidade encontrados.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os resultados encontrados nas propriedades mecânicas do sistema ternário podem ser explicados pela adição de nanotubos de carbono ao material que, ao invés de funcionar como um reforço para as propriedades mecânicas, podem atuar como concentradores de tensão. O acréscimo a fragilidade das blendas as quais de modo geral apresentaram uma melhora insatisfatória nas propriedades mecânicas do sistema, pode ser atribuído à presença de

agregados de nanotubos de carbono nas fases poliméricas e a fraca dispersão. Com isso, uma falta de continuidade na estrutura é gerada promovendo uma falha na distribuição de tensão, ou seja, fazendo com que a tensão não seja distribuída homoganeamente por todo o corpo de prova (PACHEKOSKI, 2005; GARCIA et al., 2017). A elevada concentração de NTC contribui para o acúmulo de estresse e como consequência gera a fragilização do material. Além disso a imiscibilidade da blenda também contribui para uma fraca dispersão de partículas e para concentração de tensão (GARCIA et al., 2017).

Existe também a possibilidade da falta de adesividade entre as fases poliméricas ter interferido nos valores encontrados, justificando os resultados obtidos. Essa deficiência de adesividade mencionada pode ser visualizada melhor pela microscopia eletrônica de varredura exibidas no anexo A, onde nenhuma fase foi extraída. Pequenos indícios dessa falta de adesão entre os polímeros são visualizados melhor pelas Figuras 4.33, 4.44 e 4.45. Devido a fratura das amostras não ter ocorrido por fratura criogênica uma maior dificuldade de visualizar o arrancamento das partículas ao corte foi identificada.

4.3.2 Energia Absorvida no Ensaio de Impacto Izod

As análises de resistência ao impacto Izod para o poli(hidroxibutirato), poli(ϵ -caprolactona) e as blends são demonstrados na Tabela 4.7, com os valores médios para cada formulação da resistência ao impacto.

Tabela 4. 7: Resultados dos ensaios de energia absorvida no ensaio de Impacto Izod do PHB, PCL e compósitos PHB/PCL/NTC.

Material	Energia Absorvida no
	Ensaio de Impacto Izod [J/m]
PCL	221,0 \pm 4,0
PHB	22,7 \pm 0,8
PHB/PCL (40/60)	28,9 \pm 1,5
PHB/PCL (45/55)	25,7 \pm 0,6
PHB/PCL (50/50)	27,0 \pm 1,9
PHB/PCL (55/45)	23,0 \pm 0,6
PHB/PCL (60/40)	21,0 \pm 1,4

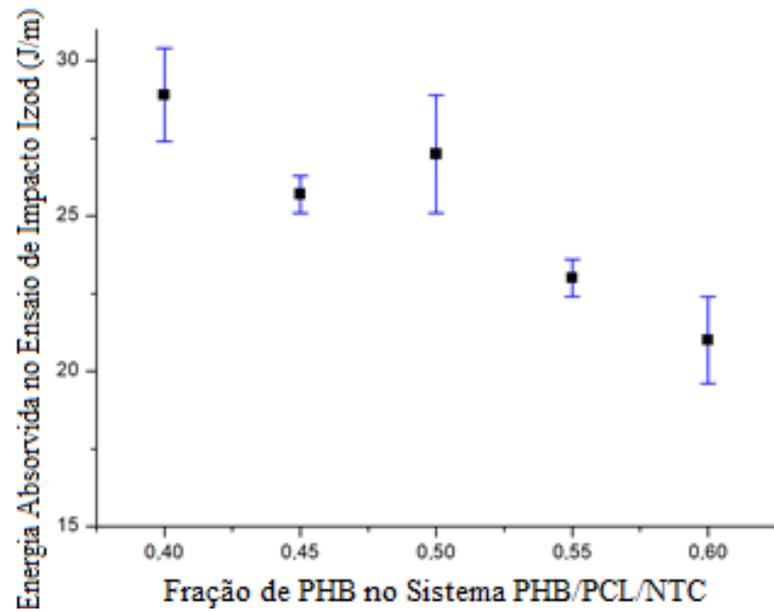
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Verifica-se pelos dados encontrados na Tabela 4.7 que o poli(ϵ -caprolactona) possui uma resistência ao impacto 10 vezes superior que o poli(hidroxibutirato). As misturas PHB/PLC apresentam valores semelhantes ao do PHB. O composto contendo 60% PHB apresentou a menor resistência ao impacto, mostrando um leve decréscimo com relação ao PHB puro de 1%. Resultado atípico, já que a adição de nanotubos de carbono a blenda tende a aumentar a resistência ao impacto do material. A medida que a porcentagem de PHB diminui a resistência ao impacto agrega um leve aumento em seus valores. Os resultados obtidos para o ensaio de impacto na composição contendo 55% PHB foi praticamente o mesmo valor encontrado para o PHB puro, já para 50% PHB o acréscimo no valor foi de 11,9%, segundo maior valor para resistência ao impacto medido. Um comportamento antagônico também é verificado em 45% PHB, onde mesmo considerando os limites de desvio padrão a resistência ao impacto registrou um sucinto decréscimo de 0,7% quando comparado ao 55% PHB.

Pela Figura 4.19 e 4.20 onde pode-se visualizar a energia absorvida ao impacto para cada composição de acordo com fração de PHB na mistura (Fig. 4.19) e de acordo com a composição (Fig. 4.20). Como esperado, o maior valor registrado para as blendas foi o contendo menor quantidade de poli(hidroxibutirato), 40% PHB. Essa blenda apresentou um aumento de 13% do valor de resistência ao impacto quando comparado ao PHB puro. A redução da resistência ao impacto com a adição de PHB ocorre pelo aumento da rigidez da blenda devido a adição do poli(hidroxibutirato), intensificando a fragilidade do material, o que acarreta na diminuição da resistência (PACHEKOSKI, 2005)

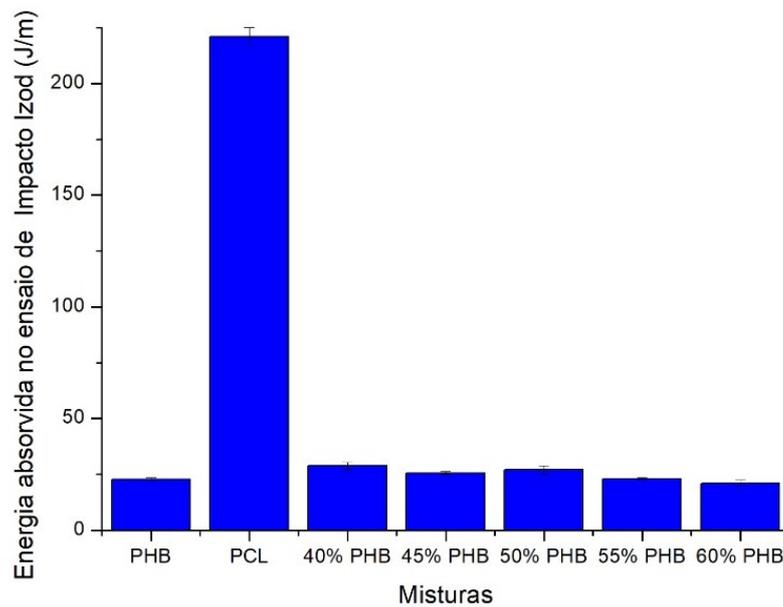
Assim como no ensaio de resistência à tração, os valores encontrados para a mistura contendo 60% PHB registraram um decréscimo seja com relação ao PHB puro ou para as demais composições. A morfologia de gotas demonstrada no MEV justifica esses valores inferiores para essa composição.

Figura 4.19: Resultados dos ensaios de Energia absorvida no ensaio de Impacto Izod para os compósitos.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.20: Resultados dos ensaios de energia absorvida no ensaio de Impacto Izod para o PHB, PCL e compósitos PHB/PCL/NTC.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

4.4 ANÁLISE ELÉTRICA

4.4.1 Medida de Condutividade Elétrica Em Quatro Pontas

A Tabela 4.8 mostra os valores médios encontrados para os cálculos de resistividade e condutividade dos nanocompósitos estudados. Os gráficos obtidos pelo ensaio e os valores de cada análise estão expostos ao final desse trabalho (Anexo B). Como esperado o gráfico aponta inicialmente uma amostra isolante, onde a partir da tensão aplicada a corrente resultante é negativa. A partir de certo ponto o material começa a apresentar uma leve característica de um semicondutor, onde observa-se um incremento na passagem de corrente elétrica com a tensão aplicada. Esses gráficos demonstram-se característicos de polímeros (isolantes) compostos por uma nanocarga a qual proporciona uma facilitação na condução elétrica.

A condutividade do PHB e PCL foi medida por Silva (2009). Em sua pesquisa foram realizadas medidas de condutividade elétrica pelo método de duas pontas para os polímeros puros e composições contendo PHB/PPY e PCL/PPY. O autor relata que o método adotado não permitiu determinar a grandeza desejada para ambos os polímeros puros, destacando sua característica de material isolante.

El-hadi et al. (2018) estudou importância da funcionalização do polímero PHB com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Para tal comparação os autores mediram a condutividade elétrica para filmes compostos por PHB puro, demonstrando uma condutividade de $10^{-17} \text{ S cm}^{-1}$.

Para as amostras de PHB/PCL/NTC os valores encontrados demonstram um aumento significativo na condutividade com relação ao PHB puro. Resultados considerados promissores, visto que a carga de NTC no sistema ternário é relativamente baixa (0,05%) quando comparado a valores aplicados na literatura. Segundo Maiti et al. (2014), o qual estudou as propriedades dos nanocompósitos PC/PCL/NTCPM, independentemente dos meios adotados para a preparação de nanocompósitos poliméricos o limiar de percolação é superior a 1,0% em peso de NTCs na maioria dos casos (MAITI et al., 2014). Embora na literatura não conste análise semelhante para o nanocompósito específico estudado, PHB/PCL/NTC, diversos trabalhos com a aplicação de PCL/NTCPM, todos com concentrações superiores a 1% em massa de NTC são encontrados. Wurm et al. (2017) relata uma condutividade elétrica de $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ com aplicação de uma carga de cerca de 2% em massa de NTC. Mitchell et al. (2018)

prepararam o composto PCL/NTCPM por mistura de solução e obtiveram a condutividade elétrica de $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ com 3% em peso de NTC. Para Potschke et al. (2016), os nanocompósitos apresentaram uma resistividade em cerca de $10^4 \text{ } (\Omega.\text{cm})$ a 3% em peso de nanocarga (BERA et al., 2015; MCNALLY et al., 2011).

Comparando com os dados de resistividade e condutividade encontrados notam-se valores de resistividade de aproximadamente $10^6 \text{ } \Omega.\text{cm}$ a 0,05% em peso de NTC e para condutividade elétrica o valor obtido foi de cerca de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, valores significantes quando comparados a porcentagem de nanotubo de carbono utilizada. Os resultados médios encontrados para todas as amostras variaram pouco, com exceção da concentração contendo 55% PHB, a qual demonstrou um leve incremento na resistividade e queda na condutividade quando comparada as demais amostras. A pequena variação de resultados obtidos entre as amostras deve-se pela concentração de nanotubo de carbono ser a mesma em todas as amostras. Tanto fatores como o processo de injeção e até mesmo a dispersão dos nanotubos de carbono dentro da blenda podem ter influenciado nos resultados obtidos. Segundo Pötschke et al. (2009) um aumento na condutividade elétrica pode ser correlacionado com uma melhora na dispersão, pelo menos em uma determinada faixa. Porém, isso não impede que uma má dispersão (apesar dos grandes aglomerados) gere um compósito com elevada condutividade. As redes eletricamente condutoras necessárias para a percolação elétrica podem ser formadas em quantidades mais baixas de NTC em melhor dispersão, mas também podem ser formadas a partir de aglomerados conectados. Assim, o fato dos nanotubos estarem localizados preferencialmente na face PCL pode ter colaborado para o resultado obtido. Além disso a baixa viscosidade do polímero PCL, permite uma melhor dispersão dos NTCs. Uma melhor dispersão de NTC em uma matriz de PCL pode ser facilitada devido a interação p-p entre os aromáticos da estrutura de NTC e do grupo carbonila do PCL (BERA et al., 2015; MCNALLY et al., 2011)

Tabela 4. 8: Medidas da resistividade e condutividade médias encontradas para as composições do sistema PHB/PCL/ NTC.

Material	Resistividade	Condutividade
PHB/PCL	$1,41.10^6$	$7,55.10^{-7}$
PHB/PCL	$1,79.10^6$	$6,06.10^{-7}$
PHB/PCL	$1,52.10^6$	$6,67.10^{-7}$
PHB/PCL	$1,39.10^6$	$7,28.10^{-7}$
PHB/PCL	$1,03.10^6$	$9,89.10^{-7}$

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

5 CONCLUSÃO

Para a análise da morfologia final dos sistemas ternários, com relação a localização dos nanotubos de carbono, as imagens obtidas pelo MET mostram uma fase dispersa composta pelo PCL intercalada com fases mais claras, decorrentes do polímero PHB, com os nanotubos de carbono localizados na fase PCL. Esse resultado obtido colaboram com os obtidos pelos cálculos de parâmetro de molhabilidade para localização preferencial dos NTC. Além do fator termodinâmico, outros aspectos podem ter colaborado para a localização dos NTC pela fase do polímero PCL como fator reológico e a interação primária entre os nanotubos carbono com a fase PCL. Como de conhecimento inicial que a blenda escolhida para estudo detém a característica de imiscível, constatou-se pelo MEV que dentre as composições estudadas a concentração contendo PHB/PCL (50/50) obteve melhores resultados com relação a adesão entre os dois polímeros obtendo uma estrutura co-contínua.

Para as propriedades térmicas avaliadas, as curvas termogravimétricas encontradas para o PCL indicam um único pico referente a temperatura de fusão (T_m) a $61\text{ }^\circ\text{C}$ e uma cristalinidade equivalente de 26,5%. Para o PHB constatou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) do material ocorreu a $-6,55\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) a temperatura de $59,94\text{ }^\circ\text{C}$. O mesmo material também apresentou dois picos de fusão a $164\text{ }^\circ\text{C}$ e $172\text{ }^\circ\text{C}$, além de uma cristalização de 18%. Nos nanocompositos a adição de nanotubo de carbono evidencia a presença de três picos de fusão, o primeiro atribuído à fase rica em PCL e o outros dois referentes as fases ricas em PHB. A ausência da temperatura de cristalização a frio para o sistema ternário pode ser justificada pela presença do PCL o qual reduz significativamente a intensidade do pico da temperatura de cristalização a frio.

Pela análise do Índice de Fluidez o PHB apontou um índice de $13,07\text{ g} / 10\text{ min}$ demonstrando ser mais viscoso que o PCL com um MFI de $58,91\text{ g} / 10\text{ min}$. Os nanocompositos demonstraram um incremento no índice de fluidez a medida que aumentava a porcentagem de PCL na composição, além disso a adição de nanotubos de carbono pode ter atuado como compatibilizante do sistema, promovendo uma menor resistência do material ao fluxo imposto.

Uma variação pouco significativa nas propriedades mecânicas dos sistemas ternários foi obtida, os valores registrados mantiveram-se constantes ou apresentaram variações brandas

quando comparado aos obtidos para o PHB puro, tanto para o ensaio de tração quando para o ensaio de impacto Izod realizado. Analisando de modo geral a adição de nanotubo de carbono proporcionou melhoras relativas nas propriedades analisadas sistema temário, além a imiscibilidade da blenda o que já é um limitante as propriedades físicas desta a introdução de nanotubos de carbono pode ter acarretado em uma má distribuição destes na blenda ocasionando uma distribuição de tensão desigual para o material justificando principalmente os resultados obtidos nas análises mecânicas.

Para o estudo das propriedades elétricas do sistema os resultados obtidos demonstram uma melhora na condução de $10^{10} \text{ S cm}^{-1}$ para as misturas. Segundo a literatura o PHB puro apresenta uma característica de condutividade de $10^{-17} \text{ S cm}^{-1}$. Os nanocompositos apresentaram uma condutividade elétrica de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ e resistividade de aproximadamente $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Os valores encontrados são promissores para estudo visto que a concentração de nanotubos de carbono utilizada foi de 0,05% da massa total, sendo que para atingir o limiar de percolação é necessário no mínimo 1% de NTC no sistema.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de progredir com os conhecimentos adquiridos e repassados por esse trabalho, seguem algumas sugestões a serem estudadas para trabalhos futuros como um aprofundamento do tema abordado nesse estudo. Para isso recomenda-se:

- Aprofundar os estudos para a amostra contendo 50% PHB, a qual demonstrou uma melhor aderência entre as fases e variando a concentração dos componentes próximo a concentração estudada, afim de obter melhores resultados quanto a morfologia da fase.
- Estudar os parâmetros de processamento e possível alteração que esses proporcionam as propriedades estudadas. Avaliar a sequência de mistura utilizada e fatores de processamento como extrusão, injeção do material.
- Utilizar uma concentração maior de nanotubos de carbono, acima do limite de percolação, para comparação entre as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas obtidas nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

- AGWUNCHA, S.C; et al., Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems. **Chapter 11: Immiscible Polymer Blends Stabilized with Nanophase**. Elsevier, 2016; P. 215-237
- AJAYAN, P.M. SCHADLER, L.S. BRAUM P.V. **Nanocomposite Science and Technology**. 1 ed. WILEY-VCH GmbH & Co, 2003.
- ALIG, I et al., Establishment, Morphology and Properties of Carbon Nanotube Networks in Polymer Melts. **Journal Polymer** Vol. 53 p. 4- 28, 2012.
- AL-SALEH, M et al., Electrical double percolation and carbon nanotubes distribution in solution processed immiscible polymer blend **Synthetic Metals** v.175, p. 75– 80, 2013.
- ARRIETA, M.P et al., On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. **Journal Materials**, 2017. Doi:10.3390
- BAUHOFER, W., KOVACS, J.Z. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotubes Polymer Composites. **Composites Science and Technology** Vol. 69, p. 1486–1498, 2009.
- BERA, R; MAITI, S; KHATUA, B, B. High Electromagnetic Interference Shielding With High Electrical Conductivity Through Selective Dispersion Of Multiwall Carbon Nanotube In Poly (ϵ -Caprolactone) /MWCNT Composites. **Journal Applied Polymer. Science**. 2015.
- BEZERRA, E, B; et al., Estudo Das Propriedades Mecânicas E Termomecânicas De Compósitos De Poli (ϵ -Caprolactona) /Nanolínter. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1 16–20, 2015.
- BRANDRUP, J. et al. (Ed.). **Polymer handbook**. New York: Wiley, 1989.
- CABRAL, D, S. **Estudo Da Miscibilidade De Blendas De Poli(hidroxitirato) / Poli (álcool vinílico) obtidas por mistura mecânica**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2017.
- CASARIN, S.A. **Blendas De PHB e PCL Para uso em Dispositivos de Osteossíntese**. Tese de Doutorado. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.
- CHEN, J; WU, D. Morphology and mechanical properties of poly (β -hydroxybutyrate) /poly (ϵ -caprolactone) blends controlled with cellulosic particles. **Journal Carbohydrate Polymers**, vol. 174, P. 217–225, 2017.
- DECOL, M. **Nanocompósitos de poli (ácido láctico), poli(ϵ -caprolactona) e nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado. Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), 2015.

EL-HADI, A, M; ELBARY, A, M, A. Design of The Electrically Conductive PHB Blends for Biomedical Applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** , 2018. Vol. 29, P.

ESTEVES, A.C, TIMMOS, A, B, TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Revista Quim. Nova**, Vol. 27, n. 5, p.798-806, 2004.

FAN, B; WIWATTANANUKUL, R; YAMAGUCHI, M. Effect of Mixing Temperature on the Carbon Nanofiller Distribution in Immiscible Blends of Polycarbonate and Polyolefin. **European Polymer Journal**, v. 96, p 295–303, 2017.

FENG, J.; CHAN, C.M.; LI, J.X. A Method to Control the Dispersion of Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend. **Polymer Engineering & Science**, v. 43, n.45, 2003.

FIGUEIREDO.T.V et al., Produção e Caracterização de Polihidroxicanoatos obtidos por Fermentação da Glicerina bruta Residual do Biodiesel. **Revista Quim. Nova**, Vol. 37, n. 7, p. 1111-1117, 2014.

FUKUSHIMA, K et al., Preparation, Characterization and Biodegradation of Biopolymer Nanocomposites Based on Fumed Sílica. **European Polymer Journal**, vol. 47, p. 139–152, 2011.

GARCIA, G, D et al., Processing and characterization of binary poly(hydroxybutyrate) (PHB) and poly(caprolactone) (PCL) blends with improved impact properties. **Polym. bull**, 2016. DOI 10.1007

GARCIA, G, D; RAYON, E. Improvement of the compatibility between poly (3-hydroxybutyrate) and poly (ϵ -caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide. **European Polymer Journal** vol. 86, P. 41–57, 2017.

GARCIA, D. G; SANOGUERA, D. G; FOMBUENA, V; MARTINEZ, J. L; BALART, R. Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Poly(3hydroxybutyrate) (PHB) Blends with Surface-Modified Halloysite Nanotubes (HNT). **Applied Clay Science**. Vol. 162 pg. 487–498, 2018.

GIROTTI, E.M; SANTOS, I. A. Medidas De Resistividade Elétrica Dc Em Sólidos: Como Efetuá-Las Corretamente. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 4, 639-647, 2002.

GOLÇALVES, R, D. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanotubos e Nanofitas Bx Cy Nz: Um Estudo por Primeiros Princípios**. Tese de Doutorado. João Pessoa: Universidade Federal de Paraíba (UFPB), 2013.

GONÇALVES, S. P. C; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Action of soil microorganisms on PCL and PHB blend and films. **J Polym Environ** 18:714–719,2010

GOONEIE, A.; HOLZER, C. Reinforced Local Heterogeneities in Interfacial Tension Distribution in Polymer Blends by Incorporating Carbon Nanotubes. **Polymer**, v. 125, p. 90-101, 2017.

GÖLDEL, A; KASALI WAL, R, V; PÖTSCHKE, P. Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(styrene-acrylonitrile). **Macromolecular Journals**, v.30, p.423-429, 2009.

GÖLDEL, A; KASALI WAL, R, V; PÖTSCHKE, P; HEINRICH, G. The kinetics of CNT transfer between immiscible blend phases during melt mixing. **Polymer**. v. 53, p. 411- 421, 2012.

GÖLDEL et al., Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing. **Macromolecules**. v. 44, p. 6094- 421, 6102, 2011.

HASSAN, M, A et al., Production and Characterization of Polyhydroxybutyrate (PHB) Produced by *Bacillus sp.* Isolated from Egypt. **Journal of Applied Pharmaceutical Science** Vol. 6, p. 046-051, 2016

HE G; GINZBURG V, V; BALAZS A, C. Determining the Phase Behavior Ofnanoparticle-filled Binary Blends. **Journal Polym Sci Part B**, v. 44, 2006.

HERBST et al., Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar. **Quim. Nova**, Vol. 27, n.6, p. 986-992, 2004.

HOLMES, P, A. Applications of PHB - A Microbially Produced Biodegradable Thermoplastic. **Physics in Technology**, Vol 16, 1985.

Jl, Y; LI, X. T; CHEN, G, Q. Interactions Between a poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) terpolyester and human keratinocytes. **Biomaterials** vol. 29,2008.

KASALI WAL, R, V.; GÖLDEL, A.; PÖTSCHKE, P.; HEINRICH, G. Influences of Polymer Matrix Melt Viscosity and Molecular Weight on MWCNT Agglomerate Dispersion. **Polymer**, v. 52, p.1027- 1036, 2011.

KASALI WAL, R, V.; GÖLDEL, A.; PÖTSCHKE, P.; HEINRICH, G. The kinetics of CNT Transfer Between Immiscible Blend Phases During Melt Mixing. **Polymer**, v. 53, p, 411-421, 2012.

KARBASI, S. ALIZADEG, Z, M. Effects of Multi-Wall Carbon Nanotubes on Structural and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/chitosan Electrospun Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering. **Bulletin of Materials Science**, v.40 p. 1247-1253, 2017.

KRASOVITSKI, B; MAMUR, A. Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate. **Langmuir**, v.21, n.9 p.3881-3885, 2005.

LIN, X; YIN, M; LUI, Y; LI, L; REN, X; SUN, Y; H, T, S. Biodegradable Polyhydroxybutyrate/ Poly- ϵ - Caprolactone Fibrous Membranes Modified by Silica Composite Hydrol for Super Hydrophobic and Outstanding Antibacterial Application. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**. Vol. 63, pg. 303-311, 2018.

LYU, S. P., BATES, F. S., MACOSKO, C. W. Coalescence in polymer blends during shearing. **Aiche Journal**, v.46, p.229-238, 2000.

LOPEZ, C.C.F; SILVA, M. E; FELIZ, E.B; MANO, V. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de Poli (ϵ -caprolactona), Polihidroxibutirato e Poli (Nisopropilacrilamida): Síntese, Caracterização Térmica e Estudo da Biodegradação. **9o Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande -Paraíba, 2007.**

MA, P.C.; KIM, J.K. **Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2011.

MACOSKO, C. W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. In: **Macromolecular Symposia**. WILEY-VCH Verlag. p. 171-184, 2000.

MAITI, S; SUIN, N; SHIVASTAVA, K; KHATUA, B. Low Percolation Threshold and High Electrical Conductivity in Melt-Blended Polycarbonate/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites in the Presence of Poly(ϵ -caprolactone). **Polymer Engineering and Science**, 2014.

MANRICH, S. Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n 5, p. 307-312, 2004.

MAMUR, A; KRASOVITSKI, B. Line Tension on Curved Surfaces: Liquid Drops on Solid Micro- and Nanospheres. **Langmuir**, v.18 p.8919-8923,2002.

MIRANDA, G, A; RIVAS, B, L; PÉREZ, M, A. Poly (3-Hydroxybutyrate) –Thermoplastic Starch–Organoclay Bionanocomposites: Surface Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2017.

MALMIR, S; MONTERO, M.R; BARRAL, L; BOUZA, R. Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. Volume 93, February 2017.

MCNALLY, T; PÖTSCHKE, P. Polymer–Carbon Nanotube Composites Preparation, Properties And Applications. Chapter 4: Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melts 92-129. **Woodhead Publishing Limited**, 2011.

MONDALA, S; PHUKANA, M; GHATAK, A Estimation of Solid–Liquid Interfacial Tension Using Curved Surface of a Soft Solid. **Physical Sciences**., vol. 112, n. 41, 2015.

MUNIZ, E, C. **Miscibilidade e Separação De Fases De Blendas Poliméricas**. Tese de Doutorado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) -Instituto de Química, 1993.

MUTHURAJ, R; MISRA, M; MOHANTY, A, K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, 2018.

NAIR, L.S., LAURENCIN C.T. Biodegradable Polymers as Biomaterials. **Progress in Polymer Science** vol. 32, p. 762–798, 2007.

NAGUIB, H.F. et al. Thermal properties of biodegradable poly (PHB/PCL-PEG-PCL) urethanes nanocomposites using clay/poly (ϵ -caprolactone) nanohybrid based masterbatch. *Applied Clay Science*. Vol.57 pg. 55-63, 2012.

NATARAJAN, B.; LI, Y., DENG, H.; BRINSON, L.C.; et al., Effect of Interfacial Energetics on Dispersion and Glass Transition Temperature in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v.46, n.7, p. 2833–2841, 2013.

NURIEL, S. et al. Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. **Chemical Physics Letters**, v. 404, n. 4, p. 263-266, 2005.

ONG et al., Poly (3-Hydroxybutyrate)-Functionalised Multi-Walled Carbon Nanotubes/Chitosan Green Nanocomposite Membranes and Their Application in Pervaporation. **Separation and Purification Technology**, v.76 p.419–427,2011.

PACHEKOSKI, W.M. **Desenvolvimento de blendas biodegradáveis constituídas de Poli(hidroxibutirato) - PHB e poli (ácido lático) -PLA para a fabricação de filmes**. Tese de Doutorado. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005.

PACHEKOSKI, W.M. DALMOLIN, C; AGNELI, J.M. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Revista Polímeros**, vol. 24, n. 4, p. 501-507, 2014.

PAIVA, L. B. et al., - Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PP e Montmorilonita Organofílica. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n 2, p. 136-140, 2006.

PANAITESCU, D.M et al., Plasticized poly(3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016.

PAUL, D.R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**: Formulation. New York: John Wiley & Sons, 2000.

PEDROSA, M, G. MANEZES, L, R. SILVA, E, O. Efeitos de Nanotubos de Carbono sobre as Propriedades Térmicas e Mecânicas de Biopolímeros. **Acta Scientiae Technicae**, Vol. 4, n.1, 2016.

Petra Pötschke & D. R. Paul (2003) Formation of Co-Continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends, **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, 43:1, 87-141, DOI: 10.1081/MC-120018022

PIEMOLINI, L.T. **Modelagem Estrutural da PHA Sintase de Chromobacterium violaceum para Estudos de Mutação Sítio-Dirigida**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2004.

PORRAS, V, B. RODRIGUEZ, G, J. Thermal processing influence on mechanical, thermal, and biodegradation behavior in poly (β -hydroxybutyrate)/ poly (ϵ -caprolactone) blends: A descriptive model. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016.

QIU, Z; YANG, W; IKEHARA, T; NISHI, T. Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poli (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(3-caprolactone). **Polymer** 46:11814,2005.

QUENTAL, A, C; CARVALHO, F, P; TADA, E, S; FELISBERTI, M, I. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Revista Química Nova**, vol. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RADECKA, I; VERLINDEN, R.A.J. Bacterial synthesis of biodegradable Polyhydroxyalkanoates. **School of Applied Sciences**, University of Wolverhampton, Wolverhampton, UK. 7 February, 2007.

RAMOA, S. D. **Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretano Termoplástico com Negro de Fumo Condutor e Nanotubos de Carbono**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2011.

REDDY, B. S.R. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Croácia: **In Tech**, 2011.

RIBEIRO, B et al., Estudo das Propriedades Elétricas e Térmicas de Compósitos Nanoestruturados de Poli (sulfeto de fenileno) Reforçados com Nanotubos de Carbono. **Revista Polímeros**, Vol 25, n 1, p. 94-100, 2015.

RIBEIRO, B; Avaliação das Propriedades dinâmico Mecânicas e Reológicas de Compósitos Nanoestruturados de PPS/MWCNT. **Revista Polímeros**, vol. 27, p. 56-60, 2017.

ROCHA, M. C. G; COUTINHO, F. M. B; BALKE, S. Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1994.

ROSA, D. S. et al., - Biodegração de PHB, PHB-V e PCL em Solo Compostado. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, n° 4, p. 311-317, 2002.

ROSARIO, F; CASARIN, S.A; AGNELLI J. A. M. Development And Characterization Of Biodegradable Polymer Blends - PHB/Pcl Irradiated With Gamma Rays. **19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Campos do Jordão-SP, 2010.

SILVA, I, D, S; NETO, M.C.B, JAQUES, N.G, WELLEN, R.M.R, CANEDO, E.L. **Efeito Do TiO₂ Na Cristalização A Frio De PHB**. 22° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal -RN, 2016.

SILVA da, E, A. **Desenvolvimento e Caracterização de Blendas De Polimero Biodegradáveis e Polipirrol**. Tese de Doutorado. São Paulo, SP. Universidade de São Paulo-Intitulo de Física, 2009.

SOUZA FILHO, A, G; FAGAN, S, B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Revista Quim. Nova**, Vol. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

SOUZA JUNIOR, O, F. S. M. **Desenvolvimento e Caracterização de Blendas de PHB e EVA com Altos Teores de Acetato de Vinila (VA)**. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP. Universidade de São Paulo, 2017.

SUMITA, M.; SAKATA, K.; ASAI, S. et al., Dispersion of Fillers and the Electrical Conductivity of Polymer Blends Filled with Carbon Black. **Polymer Bulletin**, v.25, p. 265-271, 1991.

SUNDADARAJ, U., MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in polymer blends – the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v.28, p.2647-2657, 1995.

STEINBÜCHEL, A; VALENTIN, H. Diversity of Bacterial Polyhydroxyalkanoic Acids. **Journal of Microbiology Letters**, 1995.

TAGUET, A; CASSAGNAU, P; LOPEZ-CUESTA, P.M. Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano)Fillers In Polymer Blends. **Progress in Polymer Science**, v.39, n.8, p.1526-1563, 2014.

TAGHIZADEH, A; FAVIS, B. D. Carbon nanotubes in blends of polycaprolactone/thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 98 pg. 189-198, 2013.

TAVARES, I, M; CAVALCANTE, M, P; Correlation Between Traditional Techniques and TD-NMR to Determine the Morphology of PHB/PCL Blends. **Polymer Testing**, vol. 58, p. 159-165, 2017.

TELLES, M.R.; SARAN, L.M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S.H. Produção, Propriedades e Aplicações de Bioplástico obtido a partir da Cana-de-Açúcar. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, v. 2, n. 1, p. 52-63, 2011.

THIRE, R. M; ARRUDA, L. C; BARRETO, L. S. Morphology and Thermal Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate)/Attapulgite Nanocomposites. **Materials Research**. Vol. 14, n.3 340-344, 2011

THOMAS, S; SHANKS, R; CHANDRAN, S. **Nanostructured polymer blends**, Elsevier 2014.

ULTRACKI, L. A. Compatibilization of Polymer Blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Volume 80, December 2002

VOGELSANGER et al., Blendas Biodegradáveis de Poli (3-Hidroxibutirato) /Poli (ϵ - Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade. **Materials Research**, v. 6 n. 3, p.359-365, 2003.

XU et al., Nonisothermal Melt Crystallization and Subsequent Melting Behavior of Biodegradable Poly(hydroxybutyrate)/ Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites. **Journal of Polymer Science**. v. 47, p. 2238–2246, 2009.

XU et al., Crystallization Behavior and Thermal Property of Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate)/ Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite. **Polym. Adv. Technol.** v.22, p. 538–544,2011.

ZAREI, M. KARBASI, S. Evaluation of the Effects of Multiwalled Carbon Nanotubes on Electrospun Poly(3-hydroxybutyrate) Scaffold for Tissue Engineering Applications. **Journal Porous Mater**, 2017. DOI 10.1007.

ZHANG, S; SUN, X; REN, Z; LI, H; YAN, S. The Development of a Bilayer Structure of Poly (Propylene Carbonate)/Poly(3-hydroxybutyrate) Blends From the Demixed Melt. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 17, 2015

ZHIJIANG et al., Electrospun Carboxyl Multi-Walled Carbon Nanotubes Grafted Polyhydroxybutyrate Composite Nanofibers Membrane Scaffolds: Preparation, Characterization And Cytocompatibility. **Materials Science and Engineering C**. v. 82 n.1, p 29-40, 2018.

WANG, Y; HUANG, T et. Al. Carbon nanotubes induced microstructure and property changes of polycarbonate/poly (butylene terephthalate) blend. **Jornal Composites- Part B**, vol. 133, p. 177 – 184, 2018.

WU et al., Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/ PCL Blens. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, p 613-626, 2011.

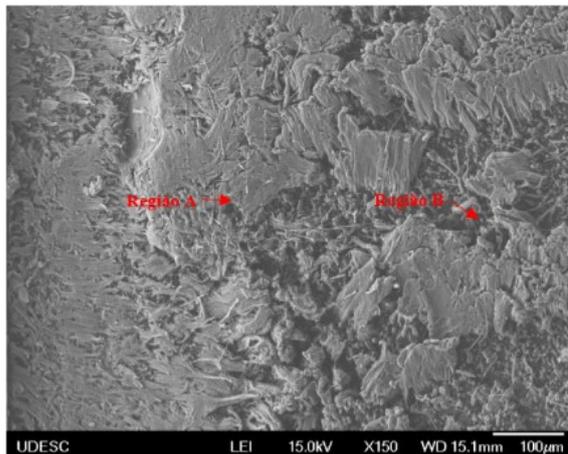
WU et al., Poly(3-Hydroxybutyrate)/Multi Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites: Preparation and Characterizations. *Designed Monomers And Polymers*. v. 16, n. 2, p 99-107, 2013.

ANEXO A- Microscopia Eletrônica De Varredura

As imagens encontradas durante o primeiro ensaio de microscopia eletrônica de varredura realizado sem ataque a região analisada estão dispostas nesse anexo. As Figuras 4.32 a 4.35 apresentam as micrografias para a blenda contendo 40% de PHB com um aumento de 150x, seguido das figuras observadas na região A com um aumento de 500X, 1000X e 5000X, respectivamente. Na Figuras 4.36, 4.37 estão os MEVs para a blenda 45% PHB com um aumento de 500X e 1000X. Para 50% PHB pode-se observar pela Figura 4. 38 duas regiões indicadas onde a análise foi realizada, para a região A. As Figuras 4.39 e 4.40 representam essa região com um aumento de 500x e 1000x. A segunda região observada, a região B sua imagem encontra-se na figura 4.41. A Figura 4.42 apresenta da composição contendo 55% PHB. As Figuras 4.43 e 4.44 mostram as duas regiões A e B analisadas com maior aumento de 500x; por fim, em 60% nota-se nas Figuras 4.45 a 4.47 os MEVS realizados para essa composição com um aumento de 150x, 500x e 100.

- PHB/PCL (40/60) com NTC

Figuras 4.32: Micrografias de MEV do PHB/PCL (40/60) com NTC com resolução de 150X.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.33: Micrografias de MEV do PHB/PCL (40/60) com NTC com resolução de 500X, região A.

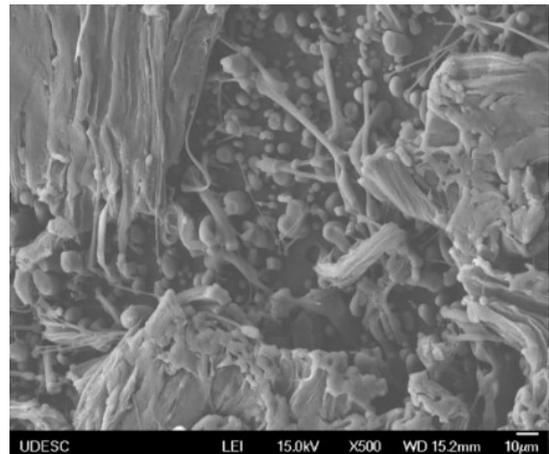
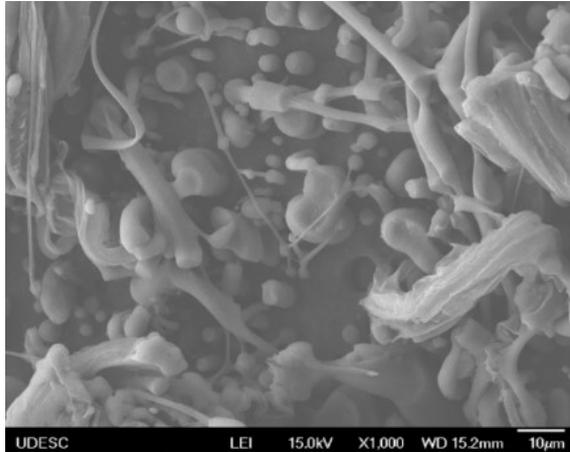
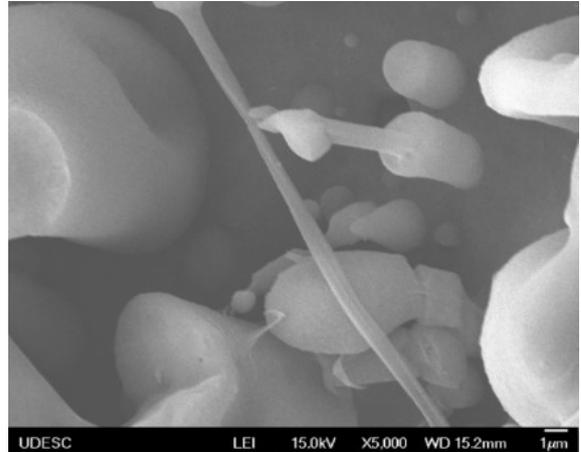


Figura 4.34: Micrografias de MEV do PHB/PCL (40/60) com NTC com resolução de 1000X, região A



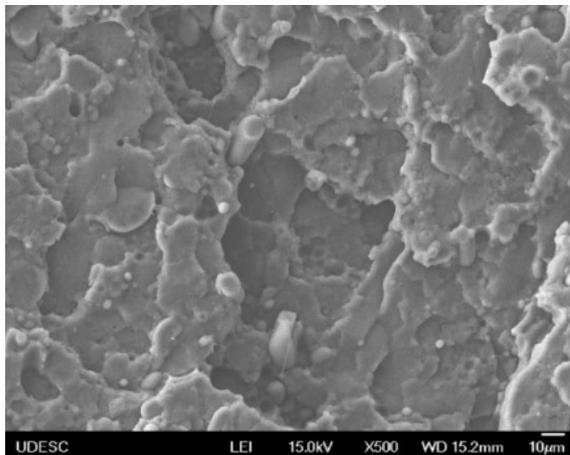
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.35: Micrografias de MEV do PHB/PCL (40/60) com NTC com resolução de 5000X, região A.



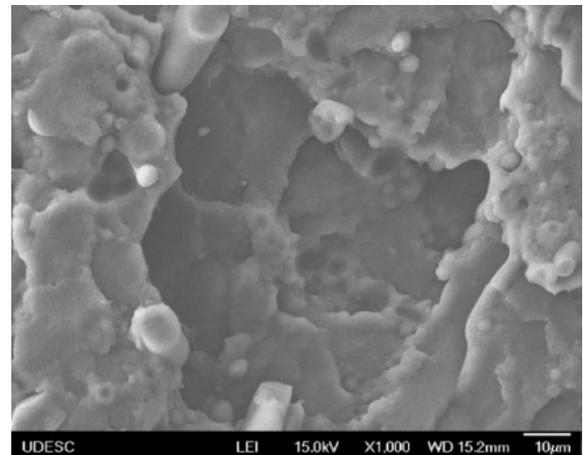
- PHB/PCL (45/55) com NTC

Figura 4.38: Micrografias de MEV do PHB/PCL (45/55) em resolução de 500X.



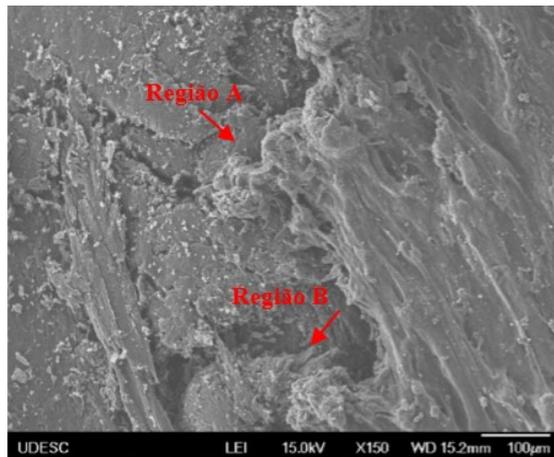
Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.37: Micrografias de MEV do PHB/PCL (45/55) com NTC com resolução de 1000X.



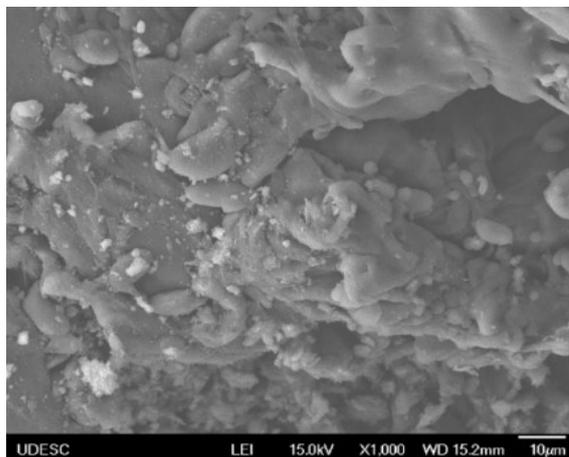
- PHB/PCL (50/50) com NTC

Figura 4.38: Micrografias de MEV do PHB/PCL (50/50) com NTC com resolução de 150X.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.40: Micrografias de MEV do PHB/PCL (50/50) com NTC com resolução de 1000X, região A.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.39: Micrografias de MEV do PHB/PCL (50/50) com NTC com resolução de 500X, região A.

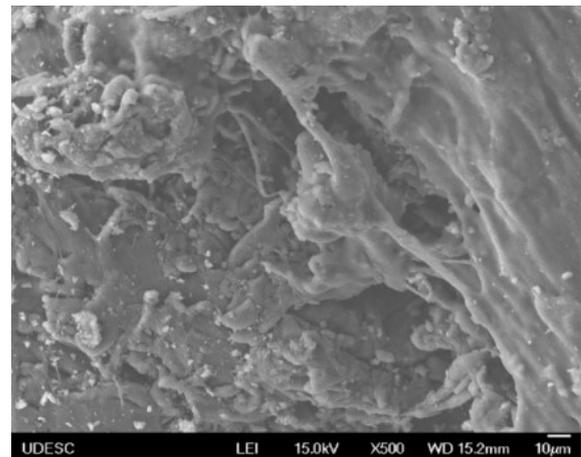
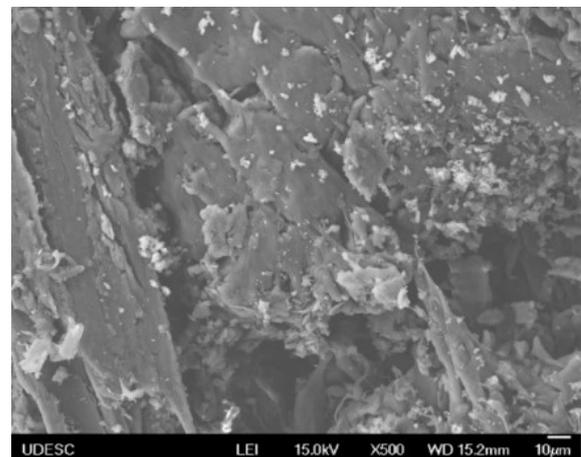
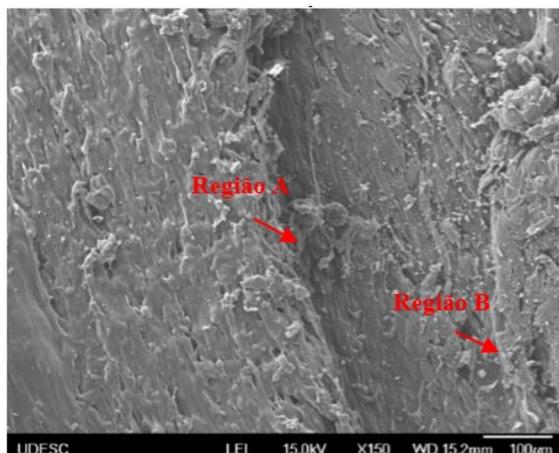


Figura 4.41: Micrografias de MEV do PHB/PCL (50/50) com NTC com resolução de 500X, região B.



- PHB/PCL (55/45) com NTC

Figura 4.42: Micrografias de MEV do PHB/PCL (55/45) com NTC com resolução de 150X.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.43: Micrografias de MEV do PHB/PCL (55/45) com NTC com resolução de 500X, região A.

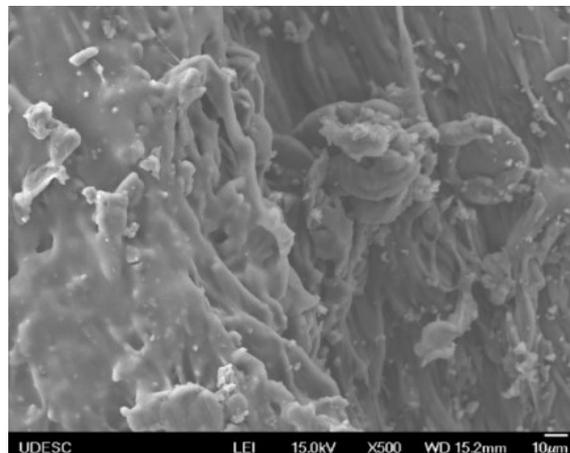
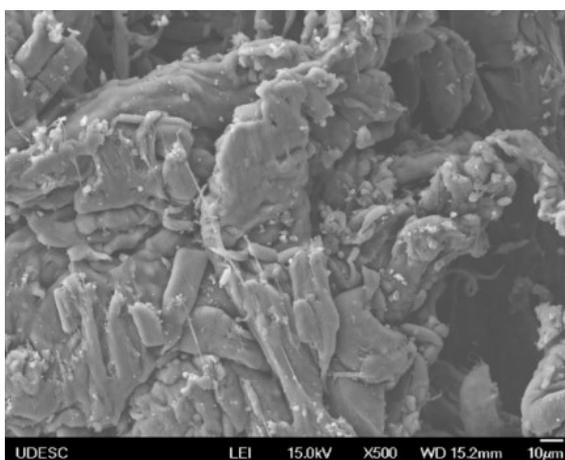


Figura 4.44: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (55/45) com NTC com resolução de 500X, região B.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

- PHB/PCL (60/40) com NTC

Figura 4.45: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (60/40) com NTC com resolução de 150X.

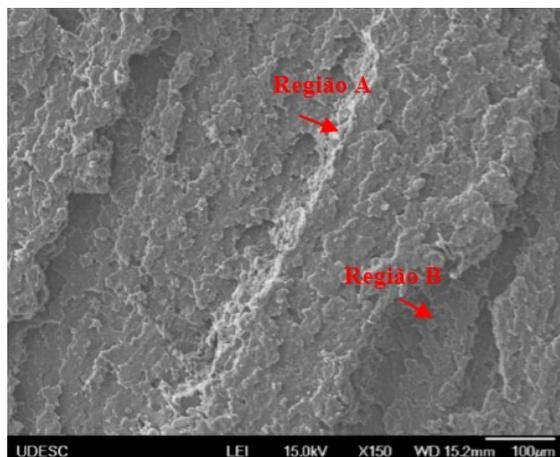
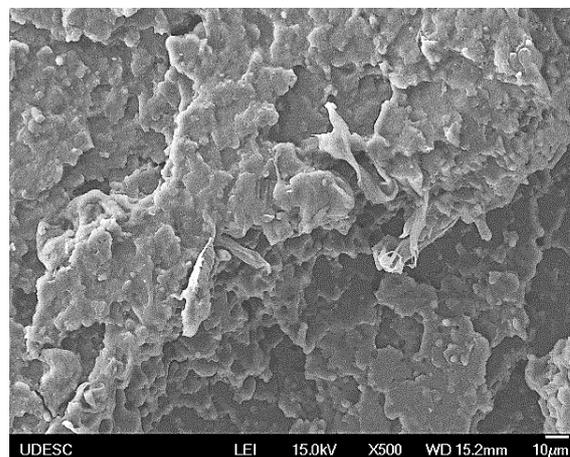
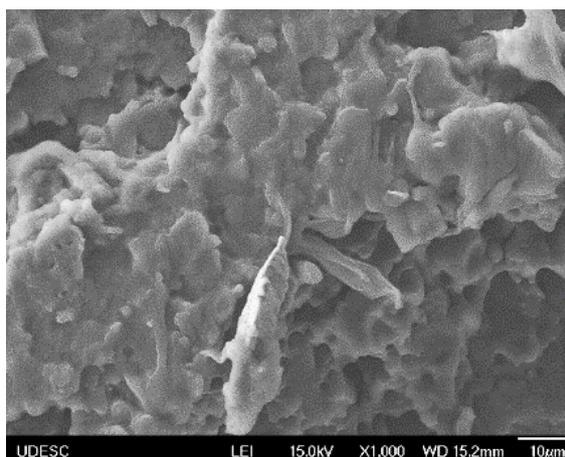


Figura 4.46: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (60/40) com NTC com resolução de 500x.



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

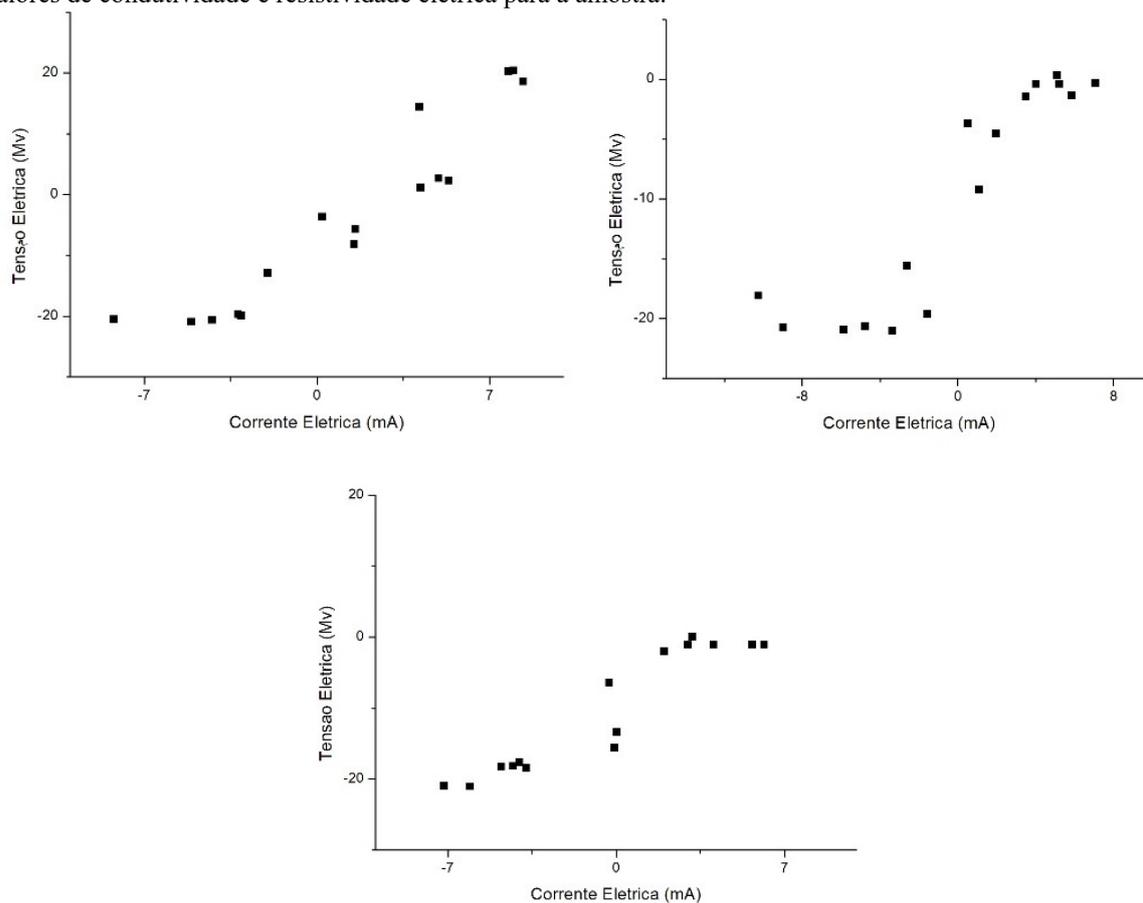
Figura 4.47: Micrografias de MEV-FEG do PHB/PCL (60/40) com NTC com resolução de 1000x



ANEXO B- Medida De Condutividade Elétrica Em Quatro Pontas

As Figuras 4.27,28,29,30 e 31 apontam os gráficos encontrados para as três análises realizadas da Medida De Condutividade Elétrica Em Quatro Pontas para as amostras.

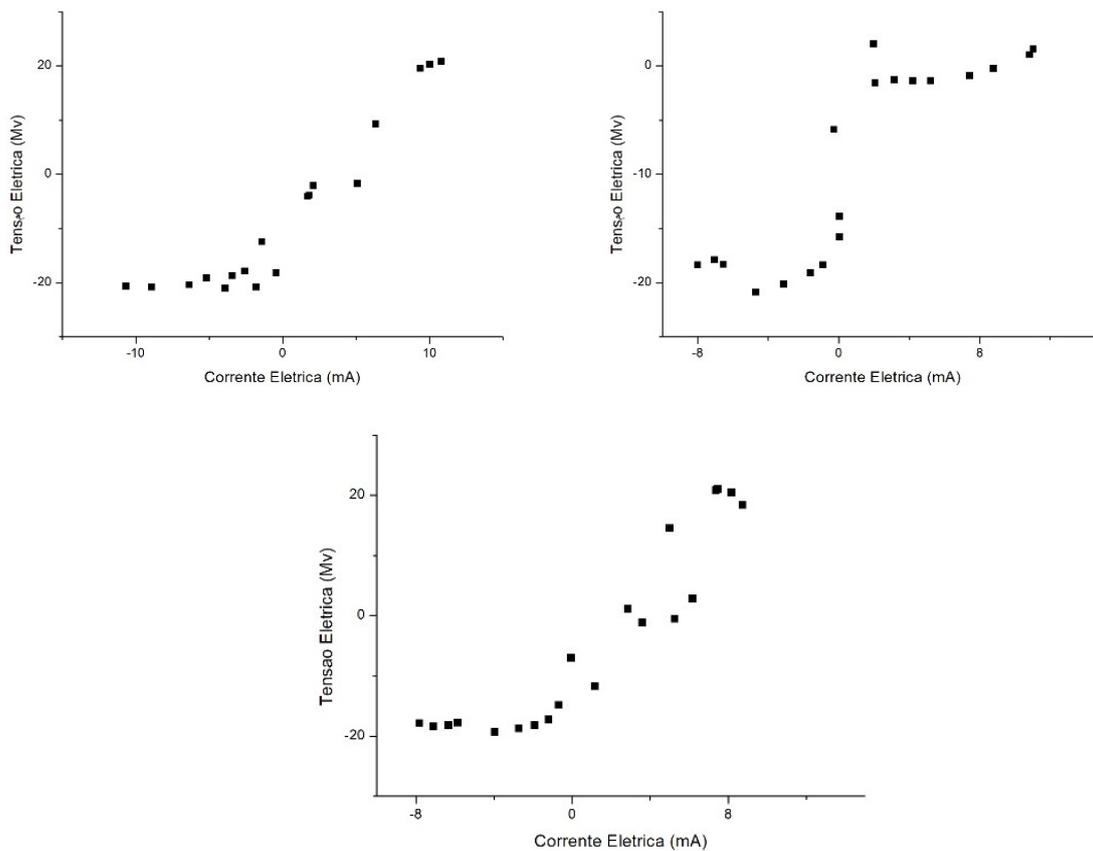
Figura 4.21: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 40% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.



	1 Análise	2 Análise	3 Análise
Resistividade	1,93E+06	1,05E+06	1,27E+06
(Ω.cm)			
Condutividade	5,19E-07	9,56E-07	7,91E-07
(S.cm⁻¹)			

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

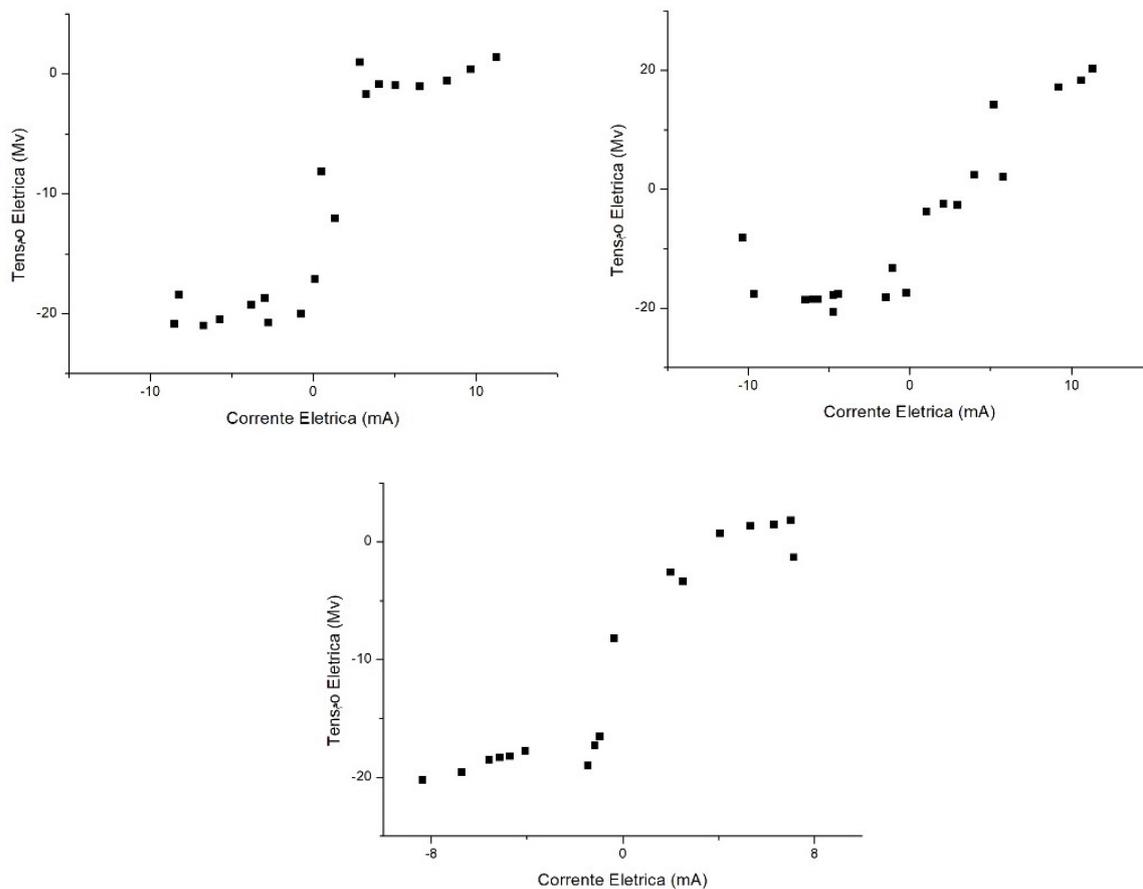
Figura 4.22: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 45% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.



	1 Análise	2 Análise	3 Análise
Resistividade ($\Omega.cm$)	1,96E+06	1,16E+06	2,24E+06
Condutividade ($S.cm^{-1}$)	5,10E-07	8,61E-07	4,46E-07

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

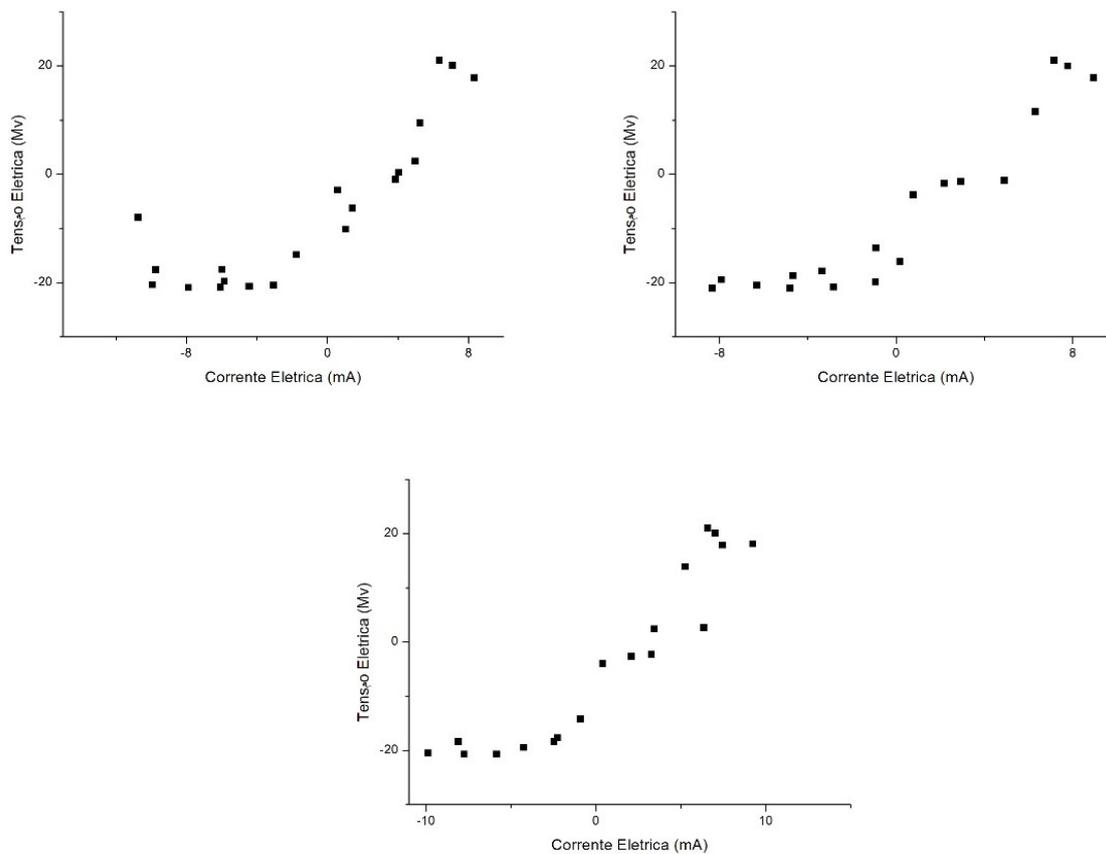
Figura 4.23: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 50% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.



	1 Análise	2 Análise	3 Análise
Resistividade ($\Omega.cm$)	1,29E+06	1,76E+06	1,52E+06
Condutividade ($S.cm^{-1}$)	7,75E-07	5,69E-07	6,57E-07

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

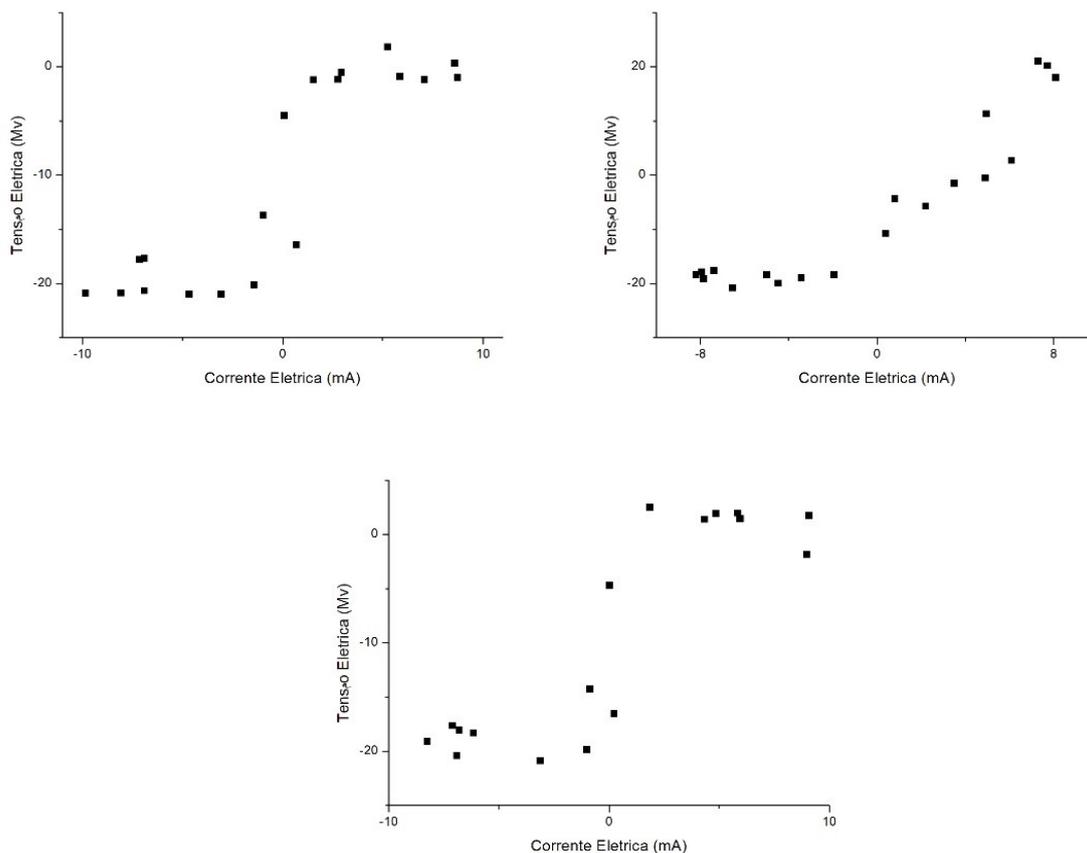
Figura 4.24: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 55% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.



	1 Análise	2 Análise	3 Análise
Resistividade ($\Omega.cm$)	1,18E+06	1,54E+06	1,46E+06
Condutividade ($S.cm^{-1}$)	8,46E-07	6,51E-07	6,87E-07

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 4.25: Gráfico da corrente elétrica vs. tensão elétrica para a amostra contendo 60% de PHB e tabela com os valores de condutividade e resistividade elétrica para a amostra.



	1 Análise	2 Análise	3 Análise
Resistividade ($\Omega.cm$)	9,02E+05	1,26E+06	9,41E+05
Condutividade ($S.cm^{-1}$)	1,11E-06	7,94E-07	1,06E-06

Fonte: Elaborada pela autora (2019).