



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**Tiago Tibério dos Santos**

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES  
DE NANOCOMPÓSITOS PBAT/ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

Campina Grande – PB  
2019

**Tiago Tibério dos Santos**

**EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES  
DE NANOCOMPÓSITOS PBAT/ARGILAS ORGANOFÍLICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

**Orientadores:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho

Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (in memoriam)

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

S237e

Santos, Tiago Tibério dos.

Efeito das condições de processamento nas propriedades de nanocompósitos PBAT/argilas organofílicas / Tiago Tibério dos Santos. – Campina Grande, 2019.

142 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo".

Referências.

1. PBAT. 2. Argila. 3. Nanocompósitos – Processamento e Propriedades. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Canedo, Eduardo Luis. III. Título.

CDU 678.7(043)

## **VITAE**

- Químico Industrial pela UEPB (2009).
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2012).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2014).

TIAGO TIBÉRIO DOS SANTOS

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE  
NANOCOMPOSITOS PBAT/ARGILAS ORGANOFILICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutor em Ciência  
e Engenharia de Materiais

Aprovado em: 17/04/2019



Dr.<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho  
Orientadora  
PPG-CEMa/UAEMa/UFGG



Dr.<sup>a</sup> Edcleide Maria Araújo  
Examinadora Interna  
PPG-CEMa/UAEMa/UFGG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
Examinador Interno  
PPG-CEMa/UAEMa/UFGG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha  
Examinador Externo  
IAFMa/UFGG



Dr.<sup>a</sup> Dayanne Diniz de Sousa Moraes  
Examinadora Externa  
UAEMA/PNPDI/CAPES/UFGG

## AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela força, perseverança, vitalidade para realização de mais uma etapa da minha vida, por se fazer sempre presente no meu viver e por ter colocado pessoas maravilhosas em meu caminho durante esta caminhada.

Aos meus pais José Tibério e Maria do Céu pela dedicação, força, credibilidade, apoio, segurança, confiança e acima de tudo por estar sempre presente embora nos encontrando distantes.

À minha irmã Cimara Cristina e aos meus padrinhos Ademir Salvino e Eva Maria pela companhia e apoio durante os momentos que passamos juntos.

À Francisca Queiroga (Ché) pela ajuda, pela força e por ser uma pessoa maravilhosa comigo durante todos estes anos.

À minha família em geral, avôs e avós, tios e tias, sobrinhos, primos e primas.

À Prof. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho, pelo estímulo acadêmico, pelas grandes contribuições teóricas, pelo apoio demonstrado desde a graduação, quando tive a satisfação em ser um dos seus alunos de IC, pelos ensinamentos e por ter sido muito mais que uma orientadora, foi uma verdadeira mãe.

Ao Prof. Eduardo Luis Canedo (in memoriam) por sua genealidade e contribuições científicas essenciais para realização dessa pesquisa.

Aos participantes da banca examinadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edcleide Araujo, Prof. Tomás Jefferson, Prof. Dr. Carlos Thiago e à pesquisadora Dr<sup>a</sup>. Dayanne Moraes pelas contribuições prestadas.

À coordenação da Pós-Graduação, em especial ao coordenador Prof. Dr. Romualdo e ao secretário André, pela atenção e disponibilidade.

Aos amigos do grupo de pesquisa da Prof<sup>a</sup> Laura, pela companhia agradável e pela total prontificação em me ajudar no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à Tatiara, João Emídio e Dayane.

À CAPES pelo financiamento para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais e a UFCG pela parceria na realização desse trabalho.

Ao Professor Edson Ito da UFRN pela disponibilidade e comprometimento no desenvolver deste trabalho.

Ao Professor Tomás Jefferson e ao pesquisador Pankaj pelo suporte dado.

A todos os professores e funcionários que fizeram e ainda fazem parte do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao programa ERASMUS MUNDUS e a Universidade do Porto pela oportunidade e experiência única em minha vida de vivenciar outras culturas.

Aos Professores Dr. Rui Miranda Guedes, Fernão Magalhães, Filomena Viana e à pesquisadora Diana, pelo total acolhimento, atenção e ensinamentos durante minha estada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

À minha família em Porto (Pai Edson, Sandro Lucose, Ana Lepinsk, Marcelo), pela convivência nos bons e maus momentos, companheirismo e ensinamentos durante a nossa passagem pelo Porto.

A todos os meus amigos que estiveram presentes comigo direta e/ou indiretamente nesta minha caminhada, em especial a Paula Simone, Anna Raffaella, Akidauana, Elieber, Cristiano Farias, Emanuel Lucena, Leonardo, Dany Campos, Aldo, Glauber Diniz, Roberlândio, Alexandre Dantas, Laelson, Carla, Thiago Pereira e Jorge Vilar por toda a força e companheirismo.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização desta pesquisa, meu muito obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho, nanocompósitos PBAT/argila organofílica contendo 2,5; 5,0 e 7,5%, em massa, de carga foram preparados por duas rotas: (I) mistura direta em misturador interno, operando a 180°C por 15 minutos e velocidades de 60, 120 e 180 rpm e (II) preparação de concentrado (1:1 PBAT/argila organofílica) processados a 180°C, 120 rpm por 15 minutos seguido de diluição com a matriz em extrusora dupla rosca corrotacional até as concentrações desejadas. Nanocompósitos PBAT/argila organofílica C20A preparados conforme rota (I), foram analisados por reometria de torque e as formulações assim processadas foram trituradas, injetadas e caracterizadas por Difração de raios-X (DRX), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e reometria de placas paralelas. Concentrados PBAT/argila contendo três diferentes argilas organofílicas (C10A, C20A e C30B) foram preparados pela rota (II). Os concentrados foram triturados e extrusados em extrusora dupla-rosca corrotacional e diluídos com matriz (PBAT). A matriz pura foi processada nas mesmas condições. Os sistemas obtidos por essa rota foram caracterizados por DRX, DSC, TG, Análise dinâmico-mecânica (DMA), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e reometria de placas paralelas. Os resultados indicam que a condição de processamento em misturador interno que promoveu um maior grau de mistura e melhorias nas propriedades térmicas e reológicas dos nanocompósitos foi a 120 rpm e que, apesar de ambas as rotas gerarem nanocompósitos com estruturas intercaladas a rota II, foi a que gerou estruturas com maior distância interplanar basal e a um leve aumento no grau de cristalinidade dos sistemas investigados. Nanocompósitos preparados pela rota II apresentaram ligeiro aumento na estabilidade térmica que tende a aumentar com o teor de argila. O módulo elástico, obtido por DMA, variou com a concentração e foi independente do tipo de argila organofílica. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) também é independente do teor e tipo de argila.

**Palavras-chave:** PBAT, argila, nanocompósitos, processamento, propriedades.



## ABSTRACT

In this work, PBAT/organoclay nanocomposites with 2.5; 5,0 e 7,5% filler content were prepared by two routes: (I) direct mixing in an internal mixer, operating at 180°C for 15 minutes at speeds of 60, 120 and 180 rpm, and (II) preparation of a masterbatch (1:1 PBAT/organophilic clay) processed at 180°C, 120 rpm for 15 minutes followed by dilution with the matrix in a double screw corrotational extruder to the desired concentrations. Nanocomposites PBAT/C20A organoclay prepared by route (I), were analyzed by torque rheometry and the formulations thus processed were ground, injected and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG) and parallel plate rheometry. PBAT/organoclay masterbatches containing three different organophilic clays (C10A, C20A and C30B) were prepared by route (II). The masterbatches were ground and extruded in co-rotational twin-screw extruder and matrix diluted to the desired concentrations. The neat matrix was processed under the same conditions. The systems obtained by this route were characterized by XRD, DSC, TG, Dynamic-Mechanical Analysis (DMA), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Parallel Plate Rheometry. Results show the processing condition in the internal mixer that led to nanocomposites with higher degree of mixing and better thermal and rheological properties was at 120 rpm and that, although both routes generated nanocomposites with intercalated structures, route II led to structures with greater basal interplanar distance and a slight increase in the degree of crystallinity. Nanocomposites prepared by route II displayed a slight increase in thermal stability which increased with clay content. The elastic modulus, obtained by DMA, varied with clay concentration and was independent of the type of organophilic clay. The glass transition temperature (T<sub>g</sub>) is also independent of clay content and identity.

**Keywords:** PBAT, clay, nanocomposites, processing, properties.

## PUBLICAÇÕES

### Artigos publicados

CARVALHO, L. H.; SANTOS, T. T.; CANEDO, E. L. **Influência das condições de processamento no misturador interno nas propriedades de bionanocompósitos com organoargila.** In: 14º Congresso Brasileiro de Polímeros (14º CBPOL). Àguas de Lindóia – SP 2017.

SANTOS, T. T.; ALMEIDA, T. G.; PEREIRA, C. A. B.; AGRAWAL, P.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Rheological characteristics PBAT/organoclay compounds. **Revista Escola de Minas**, v. 72(2), p. 243-250, 2019.

SANTOS, T. T.; ALMEIDA, T. G.; MORAIS, D. D. S.; MAGALHAES, F. D.; GUEDES, R. M.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Effect of filler type on properties of PBAT/organoclay nanocomposites. **Polymer Buletin.** <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02778-z>, 2019.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura química do copoliéster Ecoflex® .....	21
FIGURA 2 - Unidades das estruturas cristalinas do argilomineral do tipo montmorilonita .....	23
FIGURA 3 - Representação esquemática da sobreposição das camadas do argilomineral do tipo montmorilonita .....	24
FIGURA 4 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via polimerização in situ .....	27
FIGURA 5 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via dispersão por solução .....	27
FIGURA 6 - Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via intercalação por fusão .....	29
FIGURA 7 – Mecanismo de intercalação e/ou esfoliação da organoargila durante a obtenção de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão: (a) orientação das partículas da organoargila, (b) quebra das partículas da organoargila em tamanhos menores e (c) intercalação e/ou esfoliação das camadas da organoargila .....	30
FIGURA 8 – Esquema dos três principais tipos de nanocompósitos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica .....	32
FIGURA 9 – Microrgrafias de MET (acima) e difratogramas de DRX (abaixo) dos três principais tipos de compósitos: (A) microcompósito, (B) nanocompósito intercalado e (C) nanocompósito esfoliado .....	35
FIGURA 10 – Influência das condições de processamento e das características dos materiais na preparação de nanocompósitos .....	39
FIGURA 11 – Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo <i>roller</i> .....	40
FIGURA 12 – Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório .....	41
FIGURA 13 – Rotores tipo <i>roller</i> para misturadores internos de laboratório .....	41
FIGURA 14 – Gráfico típico do torque-tempo no misturador interno, referente às quatro etapas de processamento .....	42
FIGURA 15 – Esquema do posicionamento transversal das roscas em extrusoras dupla rosca .....	43
FIGURA 16 – Esquema do posicionamento axial das roscas em extrusoras dupla rosca completamente interpenetrantes .....	44
FIGURA 17 – Corte de uma extrusora dupla rosca corrotacional genérica ilustrando a nomenclatura de diferentes partes da rosca e das zonas na câmara de processamento .....	45
FIGURA 18 – Efeito autolimpante: o vértice <b>P</b> da rosca 2 raspa a face <b>BC</b> (vermelho) no filete da rosca 1 .....	46

FIGURA 19 – Módulos de armazenamento e perda para nanocompósitos EVA28 e EVA28 a 130 °C .....	61
FIGURA 20 – Estruturas das organoargilas (a) C10A, (b) C20A e (c) C30B, respectivamente .....	74
FIGURA 21 – Fluxograma da metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho .....	75
FIGURA 22 – Representação dos dados gerados a partir do programa INTEGRAL .....	80
Figura 23 – Câmara interna do misturador Haake Rheomix 3000 .....	83
Figura 24 – Curva de temperatura e torque em função do tempo do PBAT puro .....	84
Figura 25 – Curvas de temperatura e torque em função do tempo para o nanocompósito contendo 2,5% de C20A .....	84
Figura 26 – Curvas de temperatura e torque em função do tempo para o nanocompósito contendo 5,0% de C20A .....	85
Figura 27 – Curvas de temperatura e torque em função do tempo para o nanocompósito contendo 7,5% de C20A .....	86
Figura 28 - Curva $\ln Z'$ em função de $\ln N$ para o PBAT puro e seus nanocompósitos .....	90
Figura 29 – Difratrogramas da nanoargila, PBAT e dos compósitos PBAT/Organobentonita nas concentrações (A) 2,5%, (B) 5,0% e (C) 7,5% .....	91
Figura 30 – Curvas de DSC do PBAT e dos nanocompósitos PBAT/Organobentonita obtidos em três taxas (a) 4°C/min, (b) 8°C/min e (c) 16°C/min .....	92
Figura 31 – Curvas de DSC das taxas de cristalização do PBAT e dos seus nanocompósitos em três taxas de resfriamento distintas, (a) 4°C/min, (b) 8°C/min e (c) 16 °C/min .....	93
Figura 32 – Curvas de DSC das taxas de fusão do PBAT e dos seus nanocompósitos em três taxas de aquecimento distintas, (a) 4°C/min, (b) 8°C/min e (c) 16°C/min .....	97
Figura 33 – Curva termogravimétrica da C20A .....	100
Figura 34 – Curvas termogravimétricas do PBAT puro e dos seus nanocompósitos .....	101
Figura 35 - Módulos em cisalhamento de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência para as rotações de 60, 120 e 180 rpm .....	103
Figura 36 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as rotações de 60, 120 e 180 rpm .....	104
Figura 37 - Picos de difração das argilas organofílicas e dos nanocompósitos com C10A (a), C20A (b) e C30B(c), respectivamente .....	105
Figura 38 - Micrografias dos nanocompósitos: PBAT+2,5C10A (a), PBAT+7,5C10A (b), PBAT+2,5C20A (c), PBAT+7,5C20A (d), PBAT+2,5C30B e PBAT+7,5C30B(f) .....	107

Figura 39 – Fluxo de calor versus tempo para o PBAT puro e os nanocompósitos com C10A (a), C20A (b) e C30B (c) (picos exotérmicos para cima) .....	108
Figura 40 – Cristalinidade relativa e taxa de cristalização versus temperatura durante o resfriamento para o PBAT puro e os nanocompositos PBAT/argila organofílica com C10A (a, b), C20A (c,d) e C30B (e,f) .....	109
Figura 41 – Temperatura de pico de cristalização (a) e cristalinidade (b) para o PBAT e seus nanocompositos .....	110
Figura 42 – Fração fundida e taxa de cristalização versus a temperatura durante o aquecimento para o PBAT puro e seus nanocompósitos PBAT/argila organofílica com C10A (a, b), C20 A (c, d) e C30B (e, f) .....	111
Figura 43 – Temperatura de pico de fusão (a) e cristalinidade (b) para o PBAT puro e seus nanocompositos .....	112
Figura 44 – Curvas de TG dos nanocompositos PBAT/argila organofílica com C10A (a), C20A (b) e C30B (c) .....	112
Figura 45 – Módulo de armazenamento para o PBAT puro e seus nanocompositos PBAT/argila organofílica com C10A (a), C20A (b) e C30B (c) .....	113
Figura 46 – Fator de amortecimento para o PBAT puro e seus nanocompósitos com C10A (a), C20A (b) e C30B (c) .....	114

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades típicas do Ecoflex® .....	73
TABELA 2 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio terminal (11-15 minutos) de processamento.....	89
TABELA 3 – Picos de reflexão e distância interplanar basal $d_{(001)}$ .....	90
TABELA 4 – Parâmetros de cristalização retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos PBAT/organobentonita para taxa de resfriamento de 4°C/min .....	94
TABELA 5 – Parâmetros de cristalização retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos PBAT/organobentonita para taxa de resfriamento de 8°C/min .....	95
TABELA 6 – Parâmetros de cristalização retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos PBAT/organobentonita para taxa de resfriamento de 16°C/min .....	95
TABELA 7 – Parâmetros de fusão retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos para taxa de aquecimento de 4°C/min .....	98
TABELA 8 – Parâmetros de fusão retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos para taxa de aquecimento de 8°C/min .....	98
TABELA 9 – Parâmetros de fusão retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos para taxa de aquecimento de 16°C/min .....	99
TABELA 10 - Dados da Curva termogravimétrica da C20A .....	100
TABELA 11 - Distância basal ( $d_{001}$ ) das argilas organofílicas e dos nanocompósitos .....	105
TABELA 12 – Temperatura de transição vítrea em (°C) dos nanocompósitos preparados pela rota (II) .....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AgNP – Nanopartícula de Prata  
AM – Anidrido Maléico  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
BASF – Empresa química alemã  
C10A – Cloisite 10A  
C20A – Cloisite 20A  
C30B – Cloisite 30B  
CMMT – cetil trimetilamônio  
CTC – Capacidade de Troca de Cátions  
DHA – Di-Hexilamina  
DMA – Análise dinâmico-mecânica  
DRX - Difração de raios X  
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial  
EUA – Estados Unidos da América  
ISO – International Organization for Standardization  
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão  
MMT – Montmorilonita  
ODA – Octadecil Amina  
PBAT – Poli (butileno adipato-co-tereftalato)  
PLA – Poli ácido láctico  
RM – Argila Vermelha  
TG – Termogravimetria  
TPS – Amido Termoplástico  
TTS – Sobreposição Tempo-Temperatura  
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais  
UFMG - Universidade Federal de Campina Grande  
UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{m\acute{a}x.}$  - Taxa máxima de cristalização

%C - Fração cristalina

$E$  - Energia dissipada

$f$  - Fator de preenchimento

$G'$  - Módulo de armazenamento

$G''$  - Módulo de perda

$k$  - Fator geométrico

$K$  - Constante de proporcionalidade

$m$  - Massa da batelada

$n$  - ndice de pseudoplasticidade

$T_c$  - Temperatura pico de cristalização

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

$T_m$  - Temperatura de fusão

$V_f$  - Volume livre da câmara de processamento

$X_c$  - Grau de cristalinidade da amostra

$X_c$  - Grau de cristalinidade

$Z$  - Torque registrado no misturador

$\Delta\beta$  - Coeficiente de temperatura da viscosidade

$\dot{\gamma}$  - Taxa de cisalhamento média na câmara de processamento

$\Delta X_c$  - Cristalinidade

$\Delta E$  - Energia mecânica dissipada

$\Delta H_x$  - Calor de fusão da amostra

$\Delta H_m^o$  - Calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino

$\Delta H_c$  - Entalpia de cristalização

$\Delta T_c$  - Intervalo da temperatura de cristalização

$\Delta t_c$  - Intervalo de tempo de cristalização

$\eta$  - Viscosidade do sistema

$\rho$  - Densidade da mistura na temperatura de processamento

$\rho_c$  - Densidade da fase cristalina

$\rho_a$  - Densidade da fase amorfa

$\tau_{1/2}$  - Tempo para 50% cristalização



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
	2.1 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) PBAT ou Ecoflex .....	21
	2.2 Argila .....	22
	2.3 Nanocompósitos polímero-argila .....	25
	2.3.1 Métodos de preparação dos nanocompósitos polímero-argila .....	26
	2.3.2 Morfologia dos nanocompósitos polímero-argila .....	31
	2.4 Processamento de nanocompósitos poliméricos .....	37
	2.4.1 Misturador interno .....	40
	2.4.2 Extrusora dupla rosca .....	43
	2.5 Reologia de polímeros fundidos .....	47
	2.5.1 Reologia de sistemas multifásicos .....	48
	2.5.2 Reologia de nanocompósitos polímero-argila .....	49
	2.5.2.1 Técnicas de medição .....	51
	2.5.2.1.1 Medidas de cisalhamento permanente .....	51
	2.5.2.1.2 Medições dinâmicas de cisalhamento .....	51
	2.5.2.2 Reologia em cisalhamento permanente de nanocompósitos .....	53
	2.5.2.3 Comportamento de pseudoplasticidade .....	54
	2.5.2.4 Comportamento da tensão normal .....	55
	2.5.2.5 Reologia dinâmica .....	57
	2.5.2.5.1 Reologia dinâmica de nanocompósitos .....	58
	2.5.2.6 Limite de percolação .....	60
	2.6 Revisão específica sobre processamento e propriedades de nanocompósitos com matriz de PBAT/argila organofílica .....	62
3	MATERIAS E MÉTODOS.....	72
	3.1 Materiais .....	72
	3.1.1 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) PBAT.....	72
	3.1.2 Cargas .....	73
	3.2 Métodos .....	74
	3.2.1 Preparação dos nanocompósitos PBAT/argila organofílica .....	74

3.2.2	Preparação dos corpos de prova em injetora .....	75
3.2.3	Caracterização dos compósitos .....	76
3.2.3.1	Reometria de torque .....	76
3.2.3.2	Difração de raios X .....	77
3.2.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão .....	78
3.2.3.4	Calorimetria exploratória diferencial .....	78
3.2.3.5	Termogravimetria .....	80
3.2.3.6	Reometria de placas paralelas .....	81
3.2.3.7	Análise dinâmico-mecânica .....	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	83
4.1	Caracterização dos nanocompósitos preparados pela rota (I) .....	83
4.1.1	Reometria de torque .....	83
4.1.2	Difração de raios-X .....	90
4.1.3	Calorimetria exploratória diferencial .....	92
4.1.4	Análise termogravimétrica .....	99
4.1.5	Reometria de placas paralelas .....	101
4.2	Caracterização dos nanocompósitos preparados pela rota (II) .....	105
4.2.1	Difração de raios-X .....	105
4.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão .....	106
4.2.3	Calorimetria exploratória diferencial .....	108
4.2.4	Termogravimetria .....	112
4.2.5	Análise dinâmico-mecânica .....	113
5	CONCLUSÕES .....	116
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	119
	APÊNDICE .....	140

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente conscientização dos problemas ambientais, juntamente com as regulamentações governamentais, vem aumentando o interesse em polímeros biodegradáveis. Esses polímeros apresentam um potencial promissor para solucionar os problemas de resíduos associados com poliolefinas, como polipropileno, polietileno, poli(tereftalato de etileno) e poliestireno. Contudo, a utilização de polímeros biodegradáveis em substituição aos polímeros tradicionais é ainda restrita por apresentarem limitações com relação à processabilidade (baixa estabilidade térmica, podendo sofrer degradação devido ao aquecimento) e pelo fato da maioria de suas propriedades não atender aos requisitos mínimos necessários em diversas aplicações (Someya *et al.*, 2007; Sangroniz *et al.*, 2018).

Esses problemas podem ser minimizados através da formação de blendas e nanocompósitos poliméricos, estes últimos são uma classe de materiais compósitos onde a fase dispersa apresenta dimensões nanométricas. Nesse tipo de material pode haver uma melhora significativa em diversas propriedades quando comparados aos compósitos tradicionais, com a vantagem adicional de utilizar pequenas quantidades de carga (Naveau *et al.*, 2011).

Entretanto, a melhora significativa nas propriedades dos nanocompósitos somente é alcançada quando se atinge um alto nível de intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da nanoargila, formando estruturas esfoliadas e bem dispersas. Para tanto, normalmente são utilizadas argilas montmoriloníticas organicamente modificadas devido à sua disponibilidade, menor custo em comparação a outras nanocargas, método de processamento simples e química de intercalação conhecidos (Singla *et al.*, 2012; Sharma *et al.*, 2018).

A dispersão da argila na matriz polimérica e as propriedades dos nanocompósitos, obtidos por misturas no estado fundido, dependem não só de interações específicas polímero-argila, mas também são fortemente influenciadas pelo equipamento utilizado e pelas condições de processamento, tais como: perfil e velocidade da rosca, temperatura do fundido, bem como, pelas características do polímero: viscosidade, massa molar e distribuição de massa molar. Estas variáveis alteram tanto a cinética de intercalação das cadeias do polímero para o interior das lamelas, quanto a viscosidade do fundido, alterando

o nível de deformação e as tensões sofridas pelo polímero durante o processamento (Esteves *et al.*, 2004).

A reologia tem sido amplamente utilizada no estudo de nanocompósitos em conjunto com técnicas básicas de caracterização (por exemplo, DRX, MEV e MET). As vantagens dos métodos reológicos em relação aos outros, são que as medições podem ser realizadas no estado fundido e que métodos reológicos diferenciais podem ser utilizados para estudar a resposta das estruturas dos nanocompósitos à deformação linear e não linear e para prever como ela irá responder a várias condições de processamento (Solomon *et al.*, 2001; Bhattacharya *et al.*, 2008). A resposta viscoelástica dos nanocompósitos é dependente da temperatura, da taxa de deformação, do tempo de observação e do grau de dispersão dos aglomerados que, por sua vez, dependem entre outros fatores, do grau de compatibilidade entre o polímero e a argila. Dentre as propriedades reológicas, a viscosidade é um dos parâmetros mais utilizados no estudo do comportamento dos materiais poliméricos durante o processamento, uma vez que a maioria dos processos de transformação ocorre sob fluxos cisalhantes (Osswald e Menges, 2003; Cruz *et al.*, 2008; Beatrice *et al.*, 2009).

Esse trabalho tem como objetivo principal estudar a morfologia e as propriedades reométricas e térmicas de nanocompósitos PBAT/argilas organofílicas visando estabelecer uma correlação com o comportamento reológico na formação destes materiais. Para tanto, os seguintes objetivos específicos serão realizados: (i) preparar compósitos PBAT/argilas organofílicas por mistura direta em misturador interno de laboratório e por diluição de concentrados em extrusora dupla rosca corrotacional; (ii) estudar a morfologia dos compósitos visando determinar o grau de intercalação e esfoliação (formação de nanocompósitos) e (iii) caracterizar reologicamente o comportamento desses materiais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para um melhor entendimento sobre as características reológicas dos nanocompósitos PBAT/organobentonita a serem investigados, este capítulo apresenta uma revisão sobre o Poli (butileno adipato co-tereftalato) PBAT ou Ecoflex® (matriz utilizada neste trabalho), nanocompósitos polímero-argila, reologia de polímeros fundidos e processamento.

### 2.1 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) PBAT ou Ecoflex

PBAT é o nome comercial dado ao poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), um copoliéster alifático aromático, considerado biodegradável, derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico com composição de 22,2 mol % de ácido tereftálico, 27,8 mol % de ácido adípico e 50 mol % de butanodiol e pequenas quantidades de diácidos e dióis, produzido através da polimerização randômica dos oligômeros de diésteres de ácido adípico/butanodiol e ácido tereftálico/butanodiol com balanço ajustável entre biodegradação e as propriedades físicas desejáveis (Vieira, 2010). A parte alifática é responsável pela sua biodegradabilidade e a parte aromática fornece boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros (Bittmann *et al.*, 2012).

Durante a sua decomposição, o PBAT comporta-se como um composto orgânico normal. Quando o teor de ácido tereftálico é superior a 35% mol acarreta em uma diminuição significativa na taxa de biodegradação (Vroman e Tighzert, 2009). Isso está relacionado à quantidade de unidades aromáticas, que tornam os materiais mais resistentes a microorganismos (Kijchavengkul *et al.*, 2010; Rychter *et al.*, 2010). A Figura 1 mostra a representação química do copoliéster PBAT.

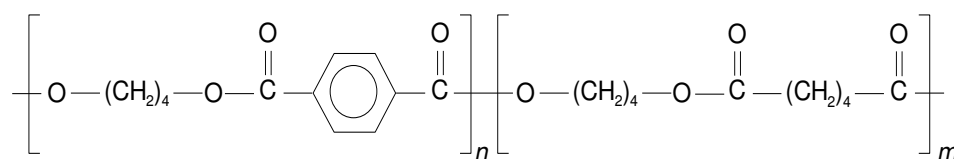


Figura 1 – Estrutura química do copoliéster PBAT.

O PBAT exibe uma excelente compatibilidade com outros poliésteres alifáticos biodegradáveis ou compostos de amido e foi projetado para ser um material forte e flexível com propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno (PE). Por ser um termoplástico, pode ser processado em equipamentos padrão, tais como misturadores, extrusoras e injetoras. Sua principal utilização ocorre em aplicações de filmes (Siegenthaler *et al.*, 2011; Savadekar *et al.*, 2015).

As principais limitações do PBAT, em relação a aplicações industriais e médicas, é a sua resistência mecânica e térmica, as quais limitam seu acesso a alguns setores, como por exemplo, implantes ósseos. No entanto, as desvantagens acima podem ser superadas através da melhoria das suas propriedades térmicas e/ou mecânicas através de técnicas de preenchimento. Verificou-se que a incorporação de nanocargas permite conferir propriedades multifuncionais a vários polímeros (propriedades magnéticas, ópticas, elétricas, térmica, mecânicas e de barreiras melhoradas), em relação a formulações convencionais do mesmo material (Webster *et al.*, 2000; Ferrari, 2005; Vasir *et al.*, 2005; Wu, 2012).

## 2.2 Argila

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que, quando umedecido com água, apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas (Amaral *et al.*, 2010). As unidades das estruturas cristalinas estão representadas na Figura 2.

Os silicatos em camadas mais comuns usados nos nanocompósitos pertencem à família dos filossilicatos trifórmicos, ou seja, de estrutura 2:1. Representantes dessa classe de filossilicatos incluem a montmorilonita, nontronita, beidelita, illita, clorita entre outras (Utracki *et al.*, 2011).

As partículas das argilas são extremamente pequenas e, por isso, sua estrutura pode ser estudada somente por difração de raios X. A camada unitária

das argilas desta família consiste em camadas que estão combinadas de tal forma que camadas octaédricas que contêm alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) permanecem entre duas camadas tetraédricas de silício ( $\text{Si}^{+4}$ ) (Brigatti *et al.*, 2006).

A espessura das camadas de argila situa-se em torno de 1 nm e as dimensões laterais destas camadas podem variar de 30 nm a vários micrômetros, dependendo da argila. O empilhamento das camadas por fracas forças de Van der Waals e eletrostáticas dá origem a um espaço vazio chamado de galeria interlamelar (Brigatti *et al.*, 2006).

Nas camadas, uma quantidade significativa de íons  $\text{Al}^{+3}$  das subcamadas octaédricas é substituído por íons  $\text{Mg}^{+2}$ . Em menor grau, ainda é possível observar trocas do  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Fe}^{+3}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$  nas camadas octaédricas e de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  na camada tetraédrica. Geralmente, os cátions hidratados localizados nas galerias são  $\text{Ca}^{+2}$  e/ou  $\text{Na}^{+}$ . De acordo com o cátion predominante, as montmorilonitas podem ser classificadas como cálcicas ou sódicas, podendo apresentar na estrutura cristalina outros íons em pequenas proporções:  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e cátions hidratados nas galerias:  $\text{K}^{+}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ . O nível destas substituições atípicas é característico da jazida onde a argila foi beneficiada (Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004; Utracki *et al.*, 2011).

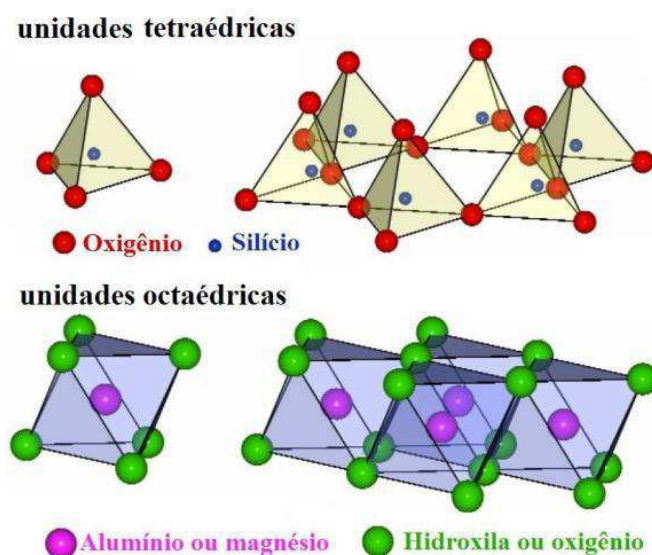


Figura 2 – Unidades das estruturas cristalinas do argilomineral do tipo montmorilonita (Carastan, 2007).

A carga resultante da superfície é conhecida como capacidade de troca catiônica, geralmente chamada de CTC e é expressa como meq/100g. Deve-se ressaltar que esta carga varia de acordo com a camada de modo que o valor reportado é um valor médio em todo o cristal.

As razões pelas quais os silicatos em camada são utilizados no preparo de nanocompósitos poliméricos são: a sua habilidade de dispersão em matrizes poliméricas e a possibilidade de modificar sua superfície através de reações de troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos.

Os silicatos em camadas mais comuns são a montmorilonita, a mica, o talco, a vermiculita, a hectorita e a saponita. Maior atenção é dada à montmorilonita, cuja fórmula geral é  $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , pelo fato de não prejudicar o meio ambiente, por ocorrer naturalmente e estar disponível em grandes quantidades. A distância interplanar da montmorilonita varia de 9,6 Å, quando nenhuma molécula polar está entre as camadas unitárias, até quase uma separação completa em alguns casos (Figura 3) (Anadão, 2011).

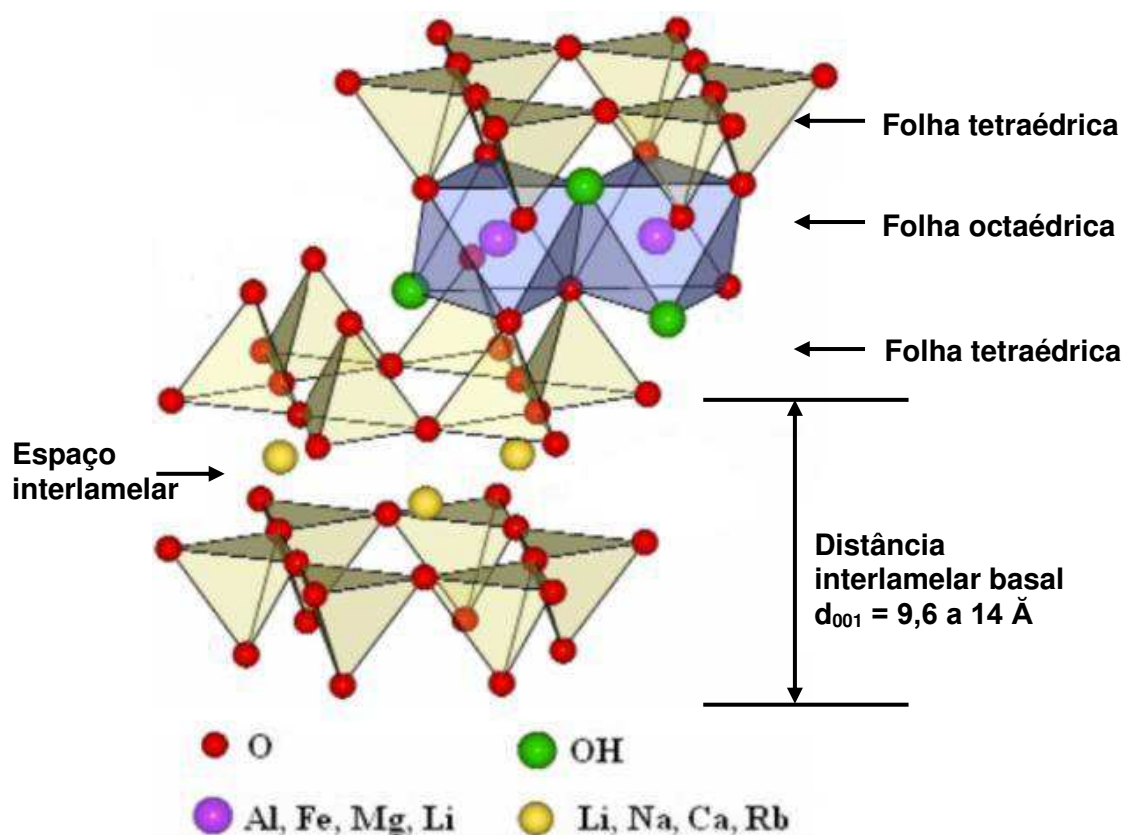


Figura 3 – Representação esquemática da sobreposição das camadas do argilomineral do tipo montmorilonita (Adaptada Carastan, 2007).



A maioria dos polímeros, em particular os copoliésteres e biopoliésteres, são considerados compostos organofílicos. Sendo assim, para obter uma melhor afinidade entre a fase dispersa e a matriz, e eventualmente, para melhorar as propriedades finais dos nanocompósitos que venham a ser formados, os cátions inorgânicos localizados no interior das galerias ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , etc) geralmente são trocados por sais de amônio ou fosfônio. As argilas resultantes deste processo são chamadas organomodificadas e/ou organofílicas e, no caso dos silicatos em camadas, é possível compatibilizar a matriz e a carga, mediante a modificação das características hidrofílicas das lamelas de argila, bem como aumentar a distância interplanar para facilitar a incorporação do polímero no interior das lamelas, conseqüentemente, podendo gerar os nanocompósitos (Zaidi *et al.*, 2010).

A argila é um dos materiais que podem vir a melhorar as propriedades dos nanocompósitos, porém se apenas dispersá-la em uma matriz polimérica sua atuação será de uma carga convencional, mesmo se suas partículas tiverem dimensões nanométricas. Por isso é interessante esfoliá-la durante o processamento e utilizar pequenas concentrações em massa de argila para promover propriedades de reforço ou de retardamento de chama. No caso das argilas organofílicas adicionadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas das argilas desempenham deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila (Fermino, 2011; Morelli, 2009).

### **2.3 Nanocompósitos polímero-argila**

Nanocompósitos são definidos como materiais polifásicos onde a fase dispersa tem uma, duas ou três dimensões com tamanho na ordem de 1 nm ( $10^{-9}$  m) (Hasnain *et al.*, 2019). Os nanocompósitos poliméricos apresentam, em baixos teores de carga (<5% em peso), propriedades únicas, equivalentes ou superiores em propriedades de barreira (Yang *et al.*, 2017; Ammar *et al.*, 2017; Bahreinie *et al.*, 2017), propriedades mecânicas (Devi *et al.*, 2015; Shameli *et al.*, 2015; Asgari *et al.*, 2017), estabilidade térmica (Nistor e Vasile, 2013; Osman *et al.*, 2015) e retardância à chama (Chiou *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2014; Niroumand *et al.*, 2016) em comparação as propriedades exibidas por compósitos

convencionais preparados com teores de carga bem mais elevados (20-50%). Neste trabalho, apenas os nanocompósitos à base de resina polimérica (em particular, poliésteres) e carga do tipo silicato em camadas (em particular, do tipo das esmectitas) serão reportados (Memis *et al.*, 2017; Moustafa *et al.*, 2017; Ajmal *et al.*, 2018; Bee *et al.*, 2018; Bouakaz *et al.*, 2018; Ollier *et al.*, 2018).

As interações entre o polímero e a argila são importantes porque controlam as propriedades dos nanocompósitos. Em nanocompósitos polímero-argila, o polímero orgânico tende a romper o registro das camadas das argilas, envolvendo cada folha individualmente e interagindo de forma nanométrica com a argila (Anadão, 2012). A forte interação polímero-argila é o que promove a formação de nanocompósitos, caso contrário, apenas microcompósitos, criados por agregados de argila na matriz polimérica, são formados (Hasnain *et al.*, 2019).

### **2.3.1 Métodos de preparação dos nanocompósitos polímero-argila**

Três métodos são empregados no preparo de nanocompósitos polímero-argila. O primeiro é a polimerização *in situ* (Figura 4), no qual a argila é dispersa em um monômero líquido ou em uma solução de monômero, de modo que a argila inche e o monômero entre no seu espaço interlamelar. Depois disso, uma reação de polimerização pode ocorrer *in situ*, inclusive no espaço interlamelar da argila (Roghani-Mamagani *et al.*, 2011; Gunning *et al.*, 2014). A reação de polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou catalisador fixo dentro da camada (Mittal *et al.*, 2012). Além disso, a polimerização é uma reação exotérmica que libera calor, e esse calor pode enfraquecer as forças de van de Waals e a força eletrostática entre as camadas de argila. Como resultado, as camadas da argila podem ser mais bem esfoliadas e dispersas na matriz polimérica (Pokharel *et al.*, 2015; Atta *et al.*, 2016; Behniafar *et al.*, 2016).

Na polimerização *in situ*, os fatores críticos que afetam a esfoliação da argila incluem o tipo de argila, a capacidade de troca de cátions e os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar. Além disso, o tipo de monômeros e as condições de polimerização também influenciam significativamente a esfoliação da argila (Wang *et al.*, 2016).

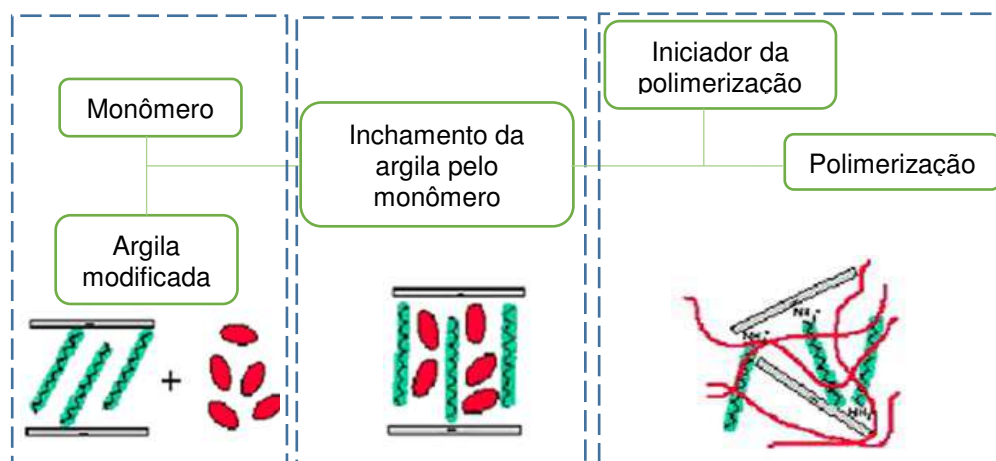


Figura 4 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via polimerização in situ.

O segundo método é a dispersão por solução (Figura 5). O silicato é esfoliado em camadas únicas usando um solvente ou mistura de solventes no qual o polímero ou pré-polímero é solúvel. Tais camadas de silicato, detentoras de forças fracas que as mantêm unidas, podem ser facilmente dispersas em um solvente adequado através do aumento da entropia pela desorganização das camadas que supera a entropia organizacional do sistema (Esteves *et al.*, 2004; Mittal *et al.*, 2012).

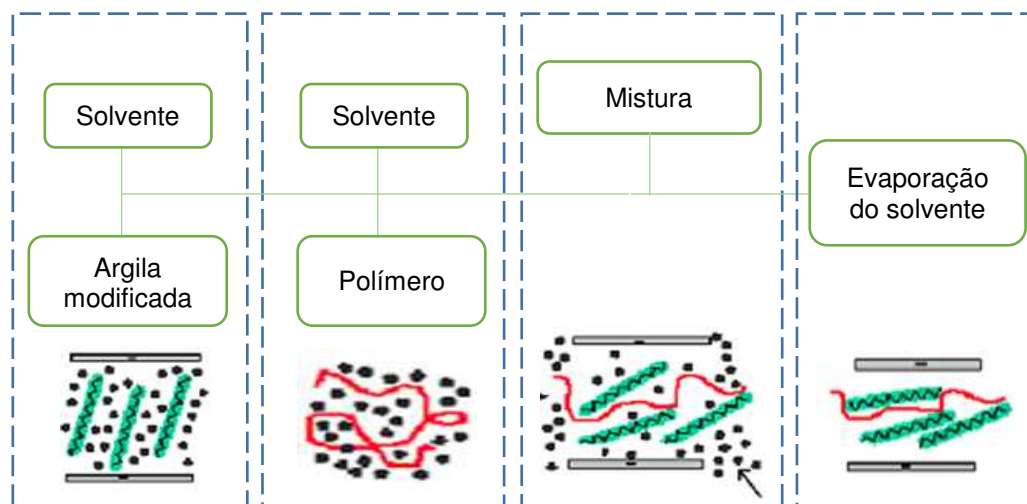


Figura 5 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via dispersão por solução.

O polímero é então adsorvido nas camadas delaminadas e, quando o solvente é evaporado (ou a mistura é precipitada), as camadas modificadas se agregam juntamente com o polímero, formando uma estrutura multicamadas (Anadão *et al.*, 2011).

Para dispersar a argila uniformemente dentro de uma solução polimérica, a argila precisa ser modificada com surfactantes hidrofóbicos. Tal modificação pode fazer com que a argila modificada organicamente resultante seja bem dispersa na solução de polímero (Junior *et al.*, 2014). Segundo Devi *et al.*, 2015, quando a argila modificada organicamente é adicionada a uma solução polimérica, tanto o solvente quanto a molécula do polímero intercalam entre as camadas da argila para expandir o seu espaço interlamelar. Em particular, as longas cadeias poliméricas tendem a se enovelar a fim de diminuir a perda de entropia conformacional, expandindo ainda mais os espaços entre as camadas e finalmente esfoliando a argila.

A intercalação por solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos o que torna este método pouco viável do ponto de vista comercial, ambiental e econômico (Zhu *et al.*, 2019). No entanto, este tipo de preparação permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (Leite *et al.*, 2006).

O terceiro método é o da intercalação por fusão (Figura 6), desenvolvido por Vaia *et al.*, em 1994 e que estimulou o ressurgimento da pesquisa em nanocompósitos. Em comparação com os outros dois métodos, a intercalação por fusão é a técnica mais simples. Neste processo, a argila organofílica é misturada com a matriz polimérica termoplástica no estado fundido, utilizando forças externas impostas por um misturador interno ou por uma extrusora (Bee *et al.*, 2018). Nestas condições, se houver compatibilidade suficiente entre as camadas da argila e o polímero, as moléculas ou cadeias poliméricas podem ser arrastadas para o espaço interlamelar, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado (Osman *et al.*, 2012, 2015; Rooj *et al.*, 2012; Andriani *et al.*, 2013). A força motriz no processo de intercalação por fusão é a contribuição entálpica das interações polímero-argila resultante da intensificação das forças mecânicas que aumenta a mobilidade e a difusão do polímero e, assim, melhora a dispersão e a esfoliação da argila na matriz polimérica (Ngo *et al.*, 2009; Achaby *et al.*, 2013).

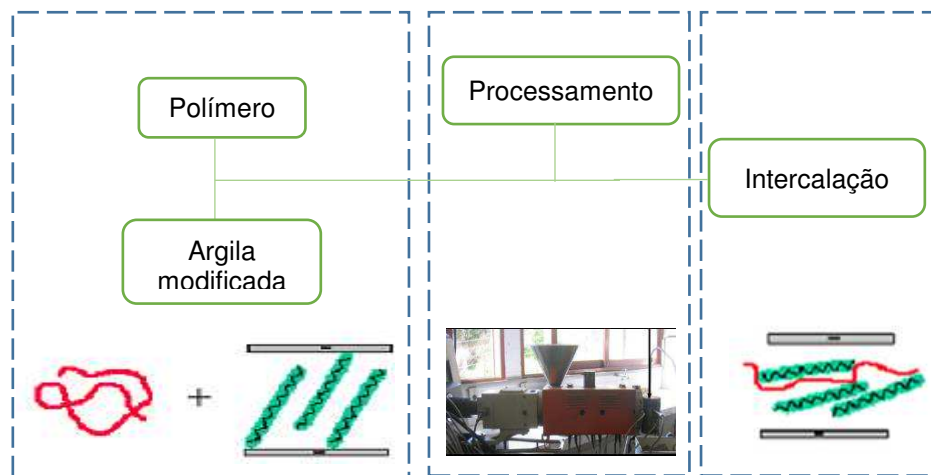


Figura 6 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via intercalação por fusão.

O processo de intercalação por fusão é o método mais versátil e preferencial em relação às técnicas discutidas anteriormente devido a quatro razões básicas: i) a intercalação por fusão é uma abordagem ecologicamente correta devido à ausência de solventes em todo o processo ii) este método pode ser aplicado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como moldagem por injeção e extrusão para produzir nanocompósitos poliméricos; iii) o processo de fusão é acessível para polímeros que não são aplicáveis na intercalação da solução e na polimerização *in situ*; iv) é mais simples que a polimerização *in situ* ou métodos de solução, pois a seleção de um monômero apropriado e solvente compatível não está envolvida (VanderHart *et al.*, 2001; Bhiwankar, 2006; Pavlidou, 2008; Ray, 2013).

Segundo Fornes *et al.*, (2002), o cisalhamento exercido no processo de intercalação por fusão, inicialmente, orienta as partículas de argila na direção do fluxo (Figura 7a). Em seguida, partículas de tamanho menor são obtidas devido à transferência da tensão de cisalhamento exercida pelo polímero para as camadas dos silicatos (Figura 7b). Posteriormente, o cisalhamento e a afinidade polímero/organoargila promovem a difusão destas moléculas para o espaço interlamelar da organoargila, levando à formação de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada (Figura 7c).

Segundo Motamedi *et al.*, (2010), as forças de cisalhamento produzidas durante o processamento de fusão (por exemplo, extrusão), bem como a condição de mistura (velocidade da rosca ou rotor, temperatura e tempo de mistura) funcionam em conjunto para melhorar a dispersão e a intercalação da matriz polimérica nas lamelas da argila. Além disso, a natureza da matriz

polimérica como sua massa molar e polaridade afetam a eficiência da interação entre ambas as fases.

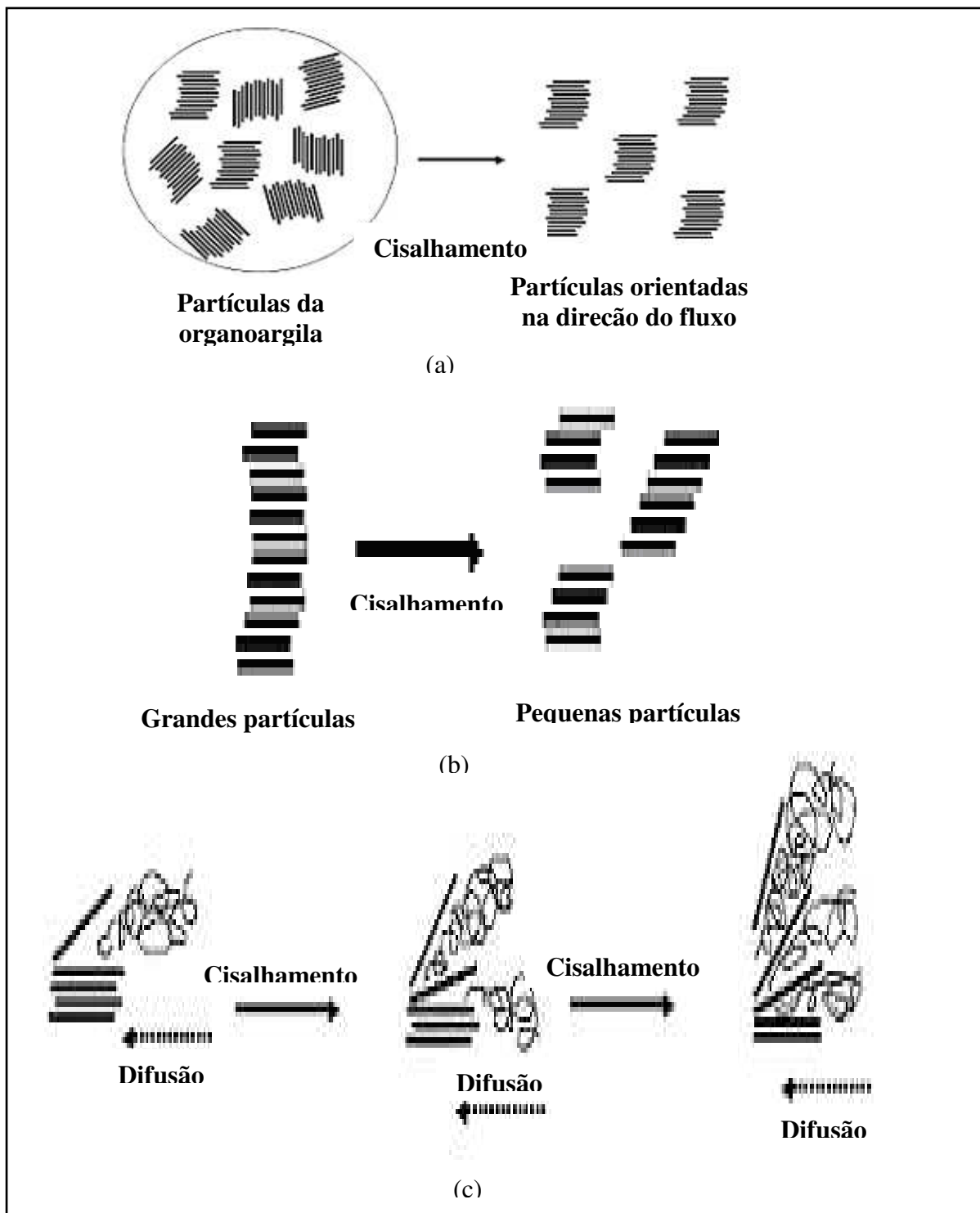


Figura 7 – Mecanismo de intercalação e/ou esfoliação da organoargila durante a obtenção de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão: (a) orientação das partículas da organoargila, (b) quebra das partículas da organoargila em tamanhos menores e (C) intercalação e/ou esfoliação das camadas da organoargila (Adaptada Fornes *et al.*, 2002).

Os equipamentos mais utilizados na intercalação por fusão são a extrusora dupla rosca e o misturador interno com dois rotores, que são baseados no fluxo de cisalhamento (Domenech *et al.*, 2013; Guar *et al.*, 2016).

Além destas três técnicas, outros métodos menos comuns também são abordados na literatura. Alguns autores fizeram uso de fluidos supercríticos de dióxido de carbono (sc-CO<sub>2</sub>) por não agredir o meio ambiente, ter baixo custo e não ser inflamável. O fato de este fluido poder ser utilizado como agente plastificante, que reduz a viscosidade de fundidos poliméricos, e poder ser removido facilmente do produto final, torna-o interessante na produção de nanocompósitos. Além disso, a montmorilonita também pode ser expandida com o uso desse fluido, tornando possível o preparo dos nanocompósitos. Contudo, o sucesso desta técnica é questionável e um maior número de pesquisa é necessário porque poucos autores evidenciaram efetivas melhorias nas propriedades dos materiais obtidos (Anadão, 2012).

A tecnologia sol-gel permite a síntese de argilominerais dentro da matriz polimérica com o uso de uma solução aquosa (ou gel) contendo o polímero e os blocos de silicato que darão origem à argila. Neste processo, o polímero ajuda a nucleação e o crescimento dos cristais e é aprisionado dentro das camadas conforme elas crescem. Contudo, sua grande desvantagem é o uso de altas temperaturas que podem decompor os polímeros (Yeh, 2008; Mittal, 2009).

Por fim, um método menos comum e também empregado, é aquele no qual uma pasta de argila é diretamente misturada com o polímero. A idéia desta técnica consiste no aumento do espaçamento basal da argila no primeiro estágio do processo, pela polimerização dos monômeros ou suspensão da argila em água/solventes e então, a matriz polimérica é intercalada no espaçamento basal aumentado (Anadão, 2012).

### **2.3.2 Morfologia dos nanocompósitos polímero-argila**

Dependendo do grau de interação entre a carga e a matriz e das condições de processamento, três tipos de estrutura de compósitos podem ser gerados (Figura 8):

- Compósito convencional ou micropósitos: a organização das nanocamadas de argila em compósitos convencionais (separadas por

fase) é retida quando misturada com o polímero, mas não há intercalação do polímero na estrutura de argila. Conseqüentemente, a fração de argila nestes compósitos tem pouco ou nenhum papel funcional e atua principalmente como enchimento.

- Nanocompósitos intercalados: Uma ou mais cadeias poliméricas estendidas são intercaladas entre as camadas de silicato resultando em uma morfologia multicamadas bem ordenadas construídas com camadas poliméricas e inorgânicas alternadas.
- Nanocompósitos esfoliados (delaminados): quando as camadas de silicato são completamente e uniformemente dispersas numa matriz polimérica contínua, obtém-se uma estrutura esfoliada ou delaminada. A extensa penetração de polímero, resultando em desordem e eventual delaminação da camada de silicato, produz estruturas esfoliadas consistindo de camadas de silicato individuais de 1 nm de espessura suspensas na matriz polimérica (Saini *et al.*, 2018).

A Figura 8 ilustra esquematicamente as estruturas dos 3 tipos de compósitos mencionados.

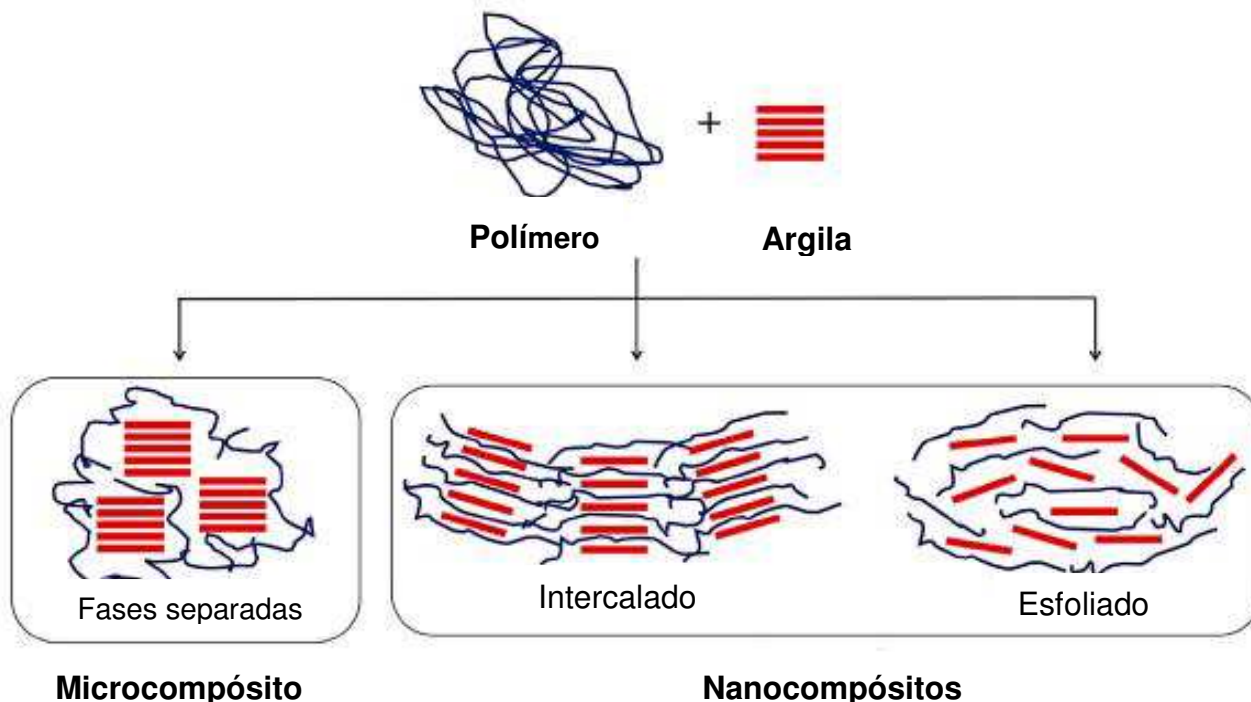


Figura 8 – Representação esquemática das possíveis estruturas obtidas durante a preparação de nanocompósitos poliméricos. (Adaptada Abreu *et al.*, 2017)

A formação e a morfologia dos nanocompósitos estão adicionadas a fatores entrópicos como interações intermoleculares, e entálpicos, mudanças



nas configurações dos componentes. Sendo assim, tentativas de descrição destes sistemas têm sido elaboradas pelos pesquisadores. Como exemplo, Vaia e Giannelis, precursores da intercalação por fusão, desenvolveram um modelo do campo médio para predição das estruturas acima relacionadas, de acordo com a variação da energia livre da mistura polímero-argila decorrente da separação das lamelas de argila (Anadão, 2012).

A variação da energia livre,  $\Delta G$ , associada à separação das camadas e incorporação do polímero, é dividida em dois termos: o termo referente à variação da energia interna,  $\Delta U$ , associado com as mudanças de configuração de vários componentes (Equação 1).

$$\Delta G = H(h) - H(h_0) = \Delta U - T\Delta S \quad (1)$$

Onde  $h$  e  $h_0$  são as separações iniciais e finais das camadas de argila. Sendo assim,  $\Delta G < 0$  indica que o processo de intercalação é favorável.

Tal modelo apresenta como limitação a separação dos termos de configuração, das interações intermoleculares e dos termos da entropia dos vários componentes.

Outros modelos matemáticos também foram desenvolvidos para estudos de simulação da termodinâmica de nanocompósitos polímero-argila. Podem-se citar a teoria do funcional da densidade e o método do campo autoconsistente que relacionam também a termodinâmica e a arquitetura dos nanocompósitos, a interação entre argila e polímero à energia livre e à conformação do polímero e dos surfactantes da argila organomodificada (Anadão, 2012).

A cinética de deformação dos nanocompósitos polímero-argila também é um assunto muito importante para a predição do nanocompósito resultante. Estudos da dinâmica molecular também foram empregados no entendimento da cinética do sistema, por exemplo, o do comportamento de moléculas poliméricas no estado fundido em uma fenda retangular. Observou-se que conforme a afinidade polímero-superfície aumenta, o fluxo através da fenda diminui, assim como em nanocompósitos (Anadão, 2012).

Outros modelos matemáticos também foram utilizados para descrição da cinética do sistema, mas, ainda assim, a cinética é menos compreendida que a termodinâmica.

Segundo Zeng *et al.*, (2008), existe a necessidade do desenvolvimento de modelos que sejam explorados em escalas individuais de tempo e comprimento, além da integração de conceitos que permitam desde as menores escalas até as maiores, ou seja, no domínio quântico, molecular, mesoscópico e macroscópico.

As duas técnicas essenciais e complementares empregadas para caracterizar as estruturas dos nanocompósitos são a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Devido à facilidade e à disponibilidade, a técnica de DRX é mais empregada para comprovar a estrutura do nanocompósito e, ocasionalmente, para estudar a cinética da intercalação no estado fundido (Vaia *et al.*, 1995). Pelo monitoramento da posição, da forma e da intensidade das reflexões basais das camadas distribuídas da argila, a estrutura intercalada ou esfoliada do nanocompósito pode ser identificada.

A Figura 9 apresenta um comparativo entre os padrões de DRX e as micrografias de MET das estruturas dos nanocompósitos. No caso dos microcompósitos, espera-se que o difratograma da estrutura seja semelhante ao difratograma obtido para a argila organofílica pura; não existe alteração no pico de difração referente ao espaçamento basal, enquanto a micrografia mostra aglomerados de carga (Figura 9A).

Normalmente, as análises são feitas até uma pequena extensão de ângulos  $2\theta$ , para que nenhum pico da matriz polimérica cristalina seja visualizado, já que estes ocorrem em altos, ângulos (Paul e Robeson, 2008).

A intercalação das cadeias poliméricas normalmente aumenta o espaçamento entre as camadas em comparação com o espaçamento da argila organofílica pura, levando a uma transferência do pico de difração em direção a menores ângulos  $2\theta$  (como representado na Figura 9B); ou seja, maior espaçamento basal, indicando que a galeria expandiu. O fato de que existe um pico indica que as camadas não estão esfoliadas. As micrografias mostram linhas mais espessas e agrupadas, indicativas de sistemas intercalados, que mantêm o registro entre suas camadas. (Alexandre e Dubois, 2000; Utracki e Kamal, 2002; Sinha Ray e OKamoto, 2003; Paul e Robeson, 2008).

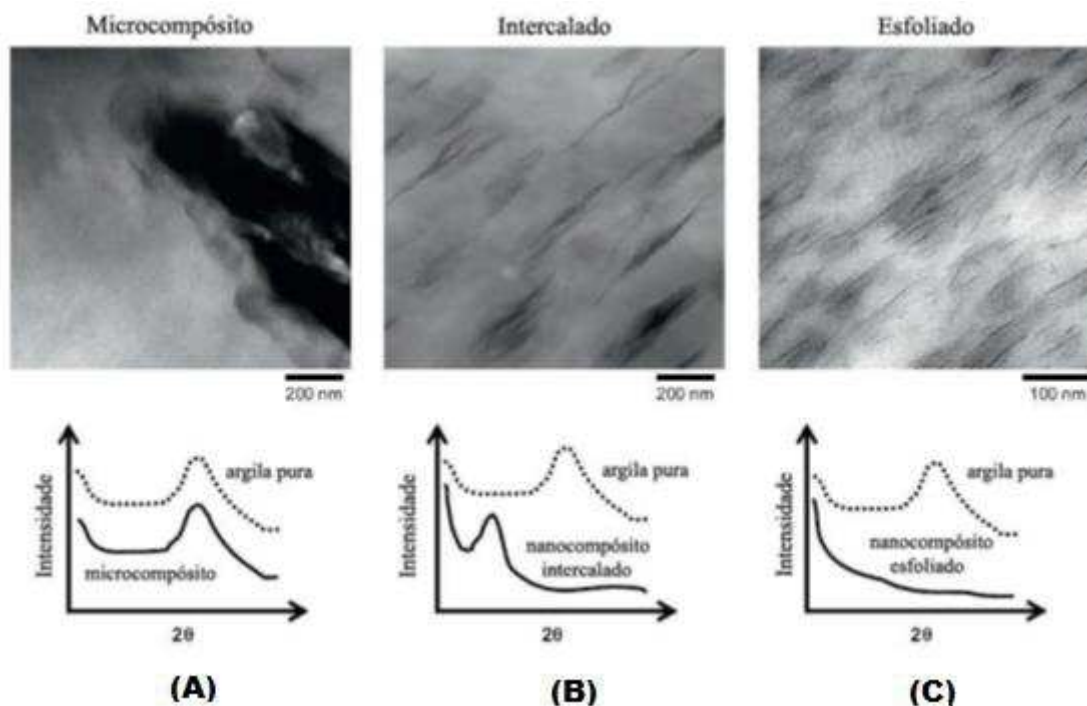


Figura 9 – Micrografias de MET (acima) e difratogramas de DRX (abaixo) dos três principais tipos de compósitos: (A) microcompósito, (B) nanocompósito intercalado e (C) nanocompósito esfoliado (PAUL e ROBENSON, 2008).

Em um nanocompósito esfoliado, nenhum pico de difração é esperado (como mostra a Figura 9C), já que não existe um espaçamento regular entre as camadas da argila e as distâncias entre as camadas seriam enormes, maior do que a análise de DRX pode detectar, uma vez que a resolução desta análise diminui em baixos ângulos, normalmente em torno de  $2\theta < 1^\circ$ , o que equivale a aproximadamente  $d > 8,8$  nm. Em um espaçamento tão grande, a esfoliação reduz a intensidade de espalhamento; então, a análise de DRX não se torna mais informativa.

As micrografias, por sua vez, mostram linhas finas e bem distribuídas, associadas a sistemas esfoliados. Nos nanocompósitos intercalados, a repetição da estrutura em multicamada é preservada, permitindo que o espaçamento entre as camadas seja determinado.

Apesar da análise de DRX oferecer um método conveniente de determinar o espaçamento entre as camadas das argilas na sua forma original e nos nanocompósitos intercalados, pouco pode ser dito sobre a distribuição espacial das camadas da argila ou quaisquer outras inhomogeneidades estruturais nos nanocompósitos. Além disso, algumas argilas inicialmente não exibem picos de

difração bem definidos. Assim, o alargamento do pico e o decréscimo na intensidade são muito difíceis de serem estudados sistematicamente.

Por isso, conclusões sobre o mecanismo de formação dos nanocompósitos e da sua estrutura baseados somente nos padrões de DRX são incompletos, uma vez que os resultados sozinhos não podem ser usados para descrever adequadamente a dispersão da MMT. Uma maneira mais direta de visualizar a morfologia do nanocompósito é pela análise de MET, que permite um entendimento qualitativo da estrutura interna, da distribuição espacial das várias fases e observações de estruturas defeituosas.

Algumas vezes o uso da análise de MET é criticado, já que mostra a morfologia apenas em uma pequena região. Porém, isso pode ser superado obtendo-se micrografias em diferentes magnitudes e de diferentes regiões da amostra, até que uma figura representativa da morfologia seja estabelecida. Além das estruturas intercaladas e esfoliadas bem definidas, outras organizações intermediárias podem existir, apresentando ao mesmo tempo intercalação e esfoliação. Neste caso, um alargamento do pico de difração é muitas vezes observado. Deve-se então realizar as análises de MET para poder definir toda a estrutura (Alexandre e Dubois, 2000; Utracki e Kamal, 2002; Sinha Ray e Okamoto, 2003; Paul e Robeson, 2008).

Num estudo muito interessante sobre a importância de caracterizar as amostras pelas duas técnicas (DRX e MET) antes de classificar os nanocompósitos, Morgan e Gilman (2003) mostraram que resultados equivocados podem ocorrer quando a amostra é analisada apenas por DRX.

Uma amostra sólida de um nanocompósito foi analisada e não apresentou nenhum pico de difração, sugerindo a formação de uma estrutura esfoliada. Entretanto, a análise de MET mostrou a formação de um microcompósito, com a presença de tactóides de MMT não dispersos na matriz. O microcompósito foi macerado e então foi realizada uma nova análise de DRX com a amostra em pó. Desta vez, foi observado um pico de difração para o mesmo ângulo de difração da MMT organicamente modificada, comprovando a formação do microcompósito. Com esses resultados, os autores mostraram a importância da interpretação conjunta das análises de DRX e de MET e a importância da natureza da amostra para a análise de DRX.

Além das análises de DRX e de MET, outras análises também são realizadas para caracterizar os nanocompósitos. Para a caracterização térmica e para o estudo do comportamento do processo de cura dos nanocompósitos poliméricos, as técnicas mais utilizadas são: calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise termomecânica (TMA), análise dinâmico-mecânica (DMA) e reometria (Hussain *et al.*, 2006).

## **2.4 Processamento de nanocompósitos poliméricos**

Nas operações convencionais de processamento de polímeros, como a extrusão e a moldagem por injeção, esses materiais ficam sujeitos a vários tipos de deformações, em virtude da complexidade da geometria desses equipamentos. Por exemplo, durante o processo de extrusão, o polímero sofre cisalhamento no interior da extrusora, pela rotação da rosca, e sofre alongação no início da matriz, pela convergência da mesma. Essa história termomecânica promove o aparecimento de tensões normais e, conseqüentemente, o fenômeno do inchamento do extrudado. Na moldagem por injeção também são observadas deformações de cisalhamento e alongação em regime transiente na rosca recíproca, além de cisalhamento elevado dentro dos canais de alimentação e cavidades dos moldes. Essas deformações podem provocar aparecimento e armazenamento de tensões internas no moldado ou defeitos dimensionais na peça (Alves, 2012).

A forma de dispersar a argila na matriz polimérica tem influência direta sobre as propriedades dos nanocompósitos. Variáveis de processamento tais como, temperatura, viscosidade da matriz o tipo e a taxa de deformação são fundamentais para o processo de esfoliação das argilas (Peltola, 2006; Vermogen, 2005). Nos equipamentos de processamento de polímeros o tipo de deformação que prevalece é o cisalhamento. Porém, os componentes alongacionais da deformação, ainda que pequenos em relação aos componentes de cisalhamento têm um importante papel na dispersão de cargas em matrizes fundidas (Tokihisa, 2006; Manas-Zloczower, 2009).

A tensão de cisalhamento, um dos fatores que mais afetam o processo de formação de nanocompósitos, sofre influência direta da viscosidade da matriz e da taxa de cisalhamento, e pode favorecer a difusão das cadeias poliméricas

para o interior das galerias da argila, a quebra dos aglomerados e o aumento do grau de intercalação/esfoliação, sob certas condições de mistura. Altas velocidades da rosca podem elevar a tensão de cisalhamento, favorecendo a quebra dos aglomerados da argila (Osman *et al.*, 2012, 2015; Andriani *et al.*, 2013).

Entretanto, esse aumento de velocidade também eleva a dissipação viscosa podendo levar à degradação do polímero. Além das variáveis de processamento, as características físicas da carga e sua afinidade com o polímero e o tipo de misturador empregado (misturador de batelada, extrusora monorosca, extrusora dupla-rosca, etc.), influenciam a esfoliação e dispersão das camadas de silicatos e, conseqüentemente, a estrutura do nanocompósito formado (Achaby *et al.*, 2013; Jian *et al.*, 2015).

A Figura 10 ilustra a relação existente entre condições de processamento, características da carga e afinidade química na formação de nanocompósitos. Existem evidências na literatura técnica que a dispersão em escala nanométrica e a esfoliação da argila são favorecidas em condições de processamento que privilegiem a presença de componentes alongacionais no processo de mistura e que utilizem taxas de deformação intermediárias (Dennis *et al.*, 2001, Wang *et al.*, 2010, Kohlgrüber, 2008). Segundo estes autores, taxas de cisalhamento muito baixas não são capazes de promover uma dispersão eficiente, enquanto aquelas por demais elevadas, causam o colapso e aglomeração das estruturas. O componente alongacional seria fundamental para garantir a separação entre as camadas da argila.

A morfologia e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas finais desses materiais e de suas misturas serão então determinadas por essas deformações e tensões sofridas decorrentes do processamento. Assim, torna-se necessário conhecer o comportamento desses materiais, quando em situações de fluxo, para poder prever e compreender a sua morfologia final (Alves, 2012).

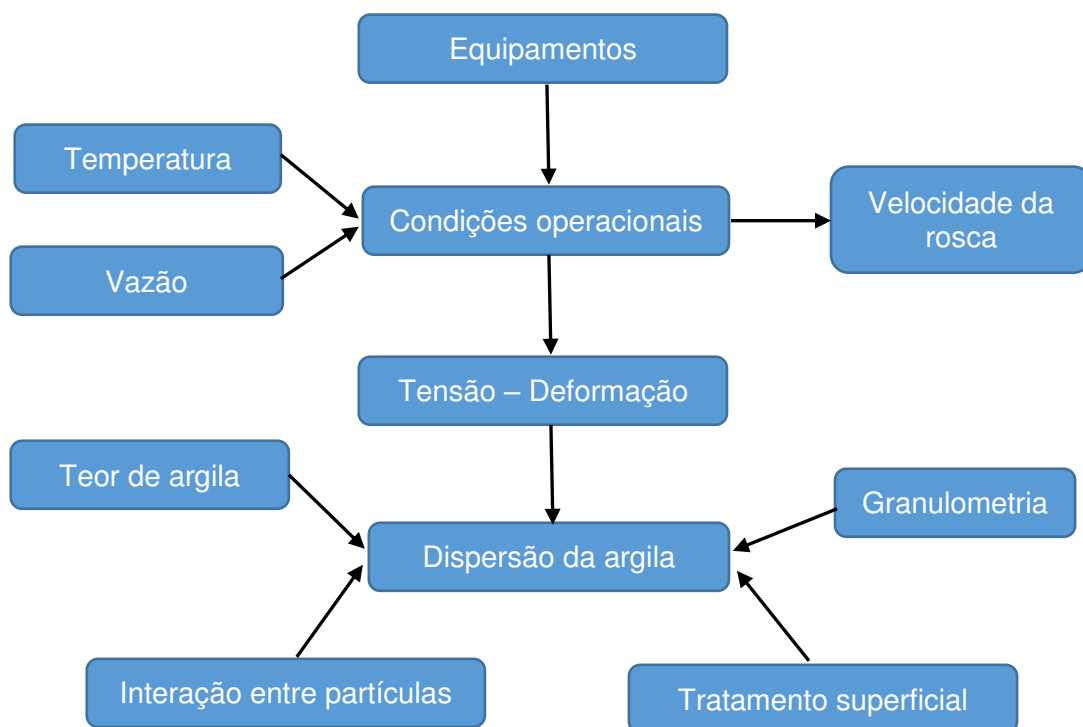


Figura 10 – Influência das condições de processamento e das características dos materiais na preparação de nanocompósitos.

Durante a etapa de incorporação no misturador interno, a mistura simultânea de todos os componentes favorece a presença de um grande número de aglomerados de argila micrométricos dentro da matriz (Medric *et al.*, 2018). Enquanto que na extrusão com dupla rosca se tem velocidades que excedem vários milhares de rotações por minuto (rpm) com potencial de fornecer cisalhamento extremo, normalmente necessário para fragmentar agregados e fornecer boa dispersão em nanocompósitos poliméricos (Zhang *et al.*, 2017).

Segundo Farahanchi *et al* (2018), quando as interações químicas entre polímero e argila são desfavoráveis é necessário um intenso cisalhamento para obtenção de nanocompósitos com estruturas intercaladas e esfoliadas, contudo, a medida que se aumenta ainda mais a velocidade da rosca, tem-se uma degradação significativa do polímero e, portanto, menor viscosidade e módulo de armazenamento.

### 2.4.1 Misturador Interno

Os misturadores internos são equipamentos utilizados para o processamento descontínuo (em batelada), e foram desenvolvidos na segunda metade do século XIX, a partir de misturadores abertos e semiabertos, para o processamento de borracha natural (Valsamis *et al.*, 1997).

O misturador interno de laboratório é formado por duas meias câmaras interconectadas. Dentro de cada meia-câmara é centralizado um rotor com asas helicoidais (raspam a parede da câmara), que gira em direção oposta ao vizinho (contrarrotação). Em escala de laboratório revelaram-se extremamente úteis para testar novos materiais e aditivos e na preparação de pequenas quantidades (da ordem de 50 a 500 g por batelada) de blendas e compósitos de matriz polimérica termoplástica. A Figura 11 ilustra a seção transversal de um típico misturador interno de laboratório.

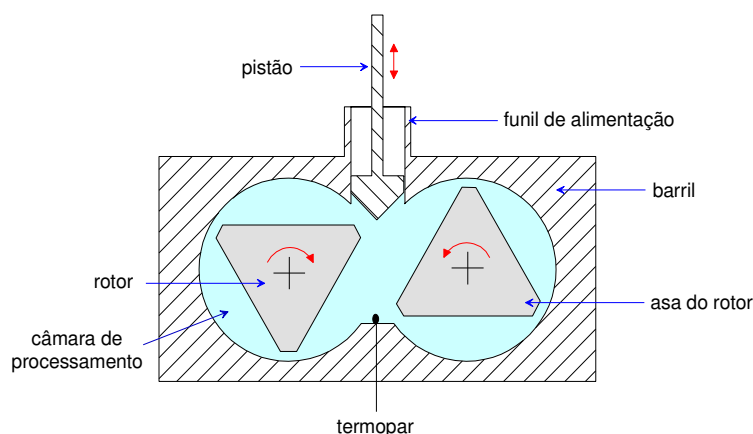


Figura 11 – Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo *roller*. (Canedo e Alves, 2015)

O misturador interno de laboratório é fornecido com rotores permutáveis de modelos variáveis como: *roller*, *sigma*, *cam* e *banbury*. Esses tipos de rotores oferecem diversos graus de mistura. Modelos de alta intensidade de mistura com três asas por rotor (tipo *roller*) são apropriados para a dispersão de partículas em compósitos de matriz termoplástica, ou rotores de baixa intensidade, com asa uma por rotor e maior volume livre (tipo *sigma*) mais adequado para o processamento de alimentos e materiais sensíveis à degradação durante o processamento. A Figura 12 apresenta os modelos dos rotores utilizados.



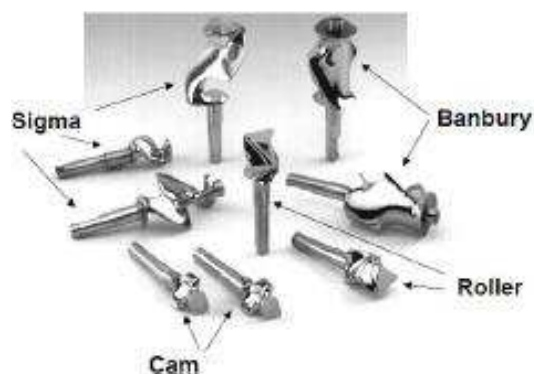


Figura 12 – Tipos de rotores utilizados em misturadores internos em escala de laboratório.

Portanto, ao selecionar o equipamento como elemento de mistura, é sempre necessário identificar o tipo de rotor utilizado. A Figura 13, mostra esquematicamente um par de rotores tipo *roller*.

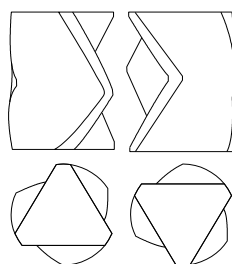


Figura 13 – Rotores tipo *roller* para misturadores internos de laboratórios.

Os misturadores internos são equipamentos versáteis por permitir uma grande liberdade na escolha das condições operacionais como: temperatura, velocidade de rotação e fator de enchimento da câmara de mistura. Algumas variáveis como tempo, temperatura e rotação de mistura são estabelecidas pelo operador, de acordo com as necessidades do processo.

O programa operacional do misturador monitora o torque nos rotores e temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo, fornecendo a informação em forma gráfica e numérica como está exemplificada na Figura 14, (Shih e Wetzel, 2009).

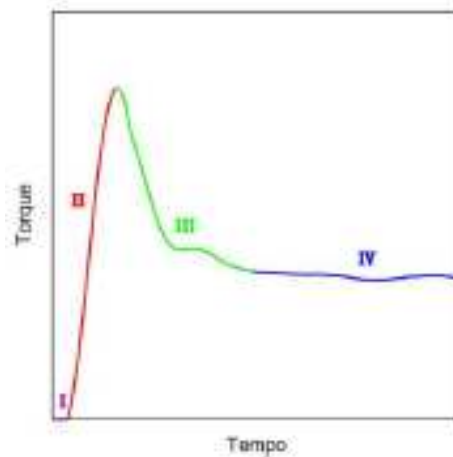


Figura 14 – Gráfico Típico do torque-tempo no misturador interno, referente às quatro etapas de processamento. (Canedo e Alves, 2015).

- I: Torque desprezível: escoamento das partículas sólidas elásticas (torque  $\approx 0$ );
- II: Aumento súbito do torque: deformação plástica e compactação das partículas sólidas poliméricas (torque  $\uparrow$ );
- III: Queda gradual do torque devido à fusão do polímero (torque  $\downarrow$ ).
- IV: Torque aproximadamente constante devido ao escoamento viscoso do polímero fundido (torque estável).

Integrando o torque em função do tempo é possível avaliar a energia mecânica dissipada no material durante o processo conforme a Equação 2:

$$E = 2m\pi \int_0^t N(\xi)Z(\xi)d\xi \quad (2)$$

Onde  $Z$  é o torque total e  $N$  é a velocidade dos rotores:  $t$  é o tempo de processamento,  $m$  é a massa de material na câmara de processamento. Se o torque é medido em N·m e a velocidade de rotação em voltas por segundo, à energia específica e fica expressa em J/g = kJ/kg.

Os misturadores internos são operados com câmara de processamento alimentada de acordo com o seu fator de preenchimento  $f$  (a fração do volume livre da câmara de mistura ocupado pelo material). A massa  $m$  da *batelada* que pode ser processada varia numa faixa relativamente estreita. A correta operação do misturador requer que  $f$  seja mantido durante todos os estágios de processamento em valores próximos a  $0,70 \pm 0,15$ . Massa de batelada e o fator de preenchimento estão relacionados através da Equação 3:

$$m = \rho f V_F \quad (3)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material e  $V_F$  é o volume livre da câmara de processamento.

A densidade depende do estado físico, temperatura e composição do material, mas a massa da batelada e o volume livre são constantes. Consequentemente, o fator de preenchimento varia durante o processamento. Muitas vezes é um desafio manter o valor de  $f$  dentro dos limites aconselháveis durante todo o ciclo de processamento.

#### 2.4.2 Extrusora dupla rosca

As extrusoras dupla rosca são equipamentos de mistura versáteis, utilizadas na preparação de compósitos termoplásticos, com reforços de materiais fibrosos ou cargas minerais, mistura reativa, etc. (Rauwendaal, 2001). Neste tipo de extrusora, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril e são classificadas quanto ao posicionamento desta como completa ou parcialmente interpenetrantes, tangenciais e independentes, como mostrado na Figura 15.

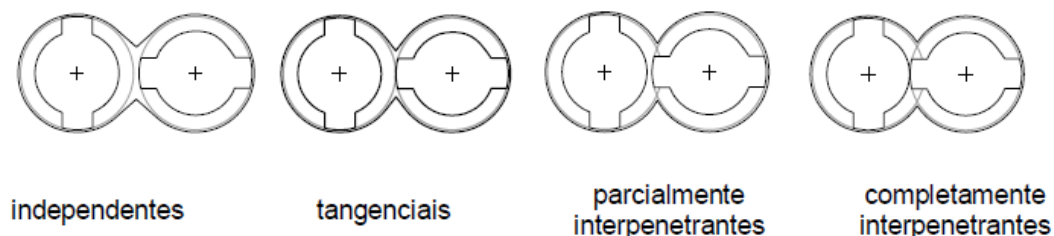


Figura 15 – Esquema do posicionamento transversal das roscas em extrusoras dupla rosca. (Canedo, 2010)

Nas extrusoras dupla rosca completamente interpenetrantes, as roscas estão dispostas de forma que o filete de uma rosca se encaixa no canal da outra, podendo apresentar características auto-limpantes. Este mecanismo reduz a probabilidade de estagnação e degradação do polímero. Em relação ao sentido de rotação, as extrusoras de dupla rosca são ainda classificadas como corrotacionais, quando as roscas giram no mesmo sentido e contrarrotacionais quando giram em sentidos opostos, como ilustrado na Figura 16.

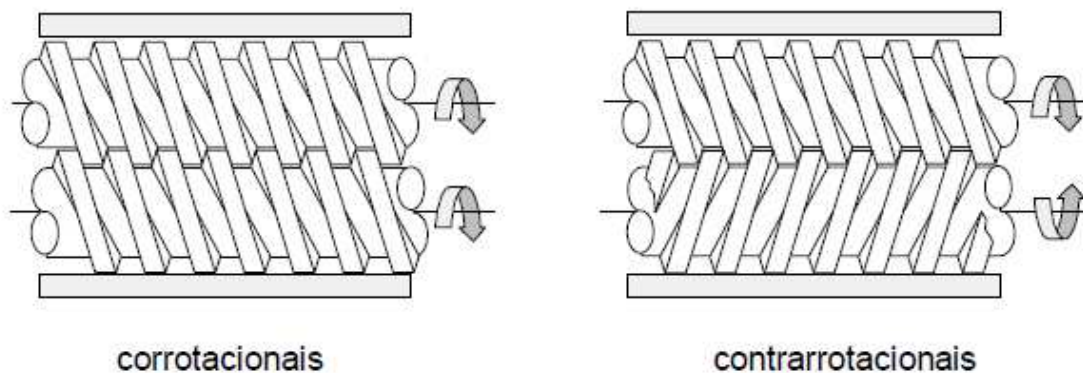


Figura 16 – Esquema do posicionamento axial das roscas em extrusoras dupla rosca completamente interpenetrantes. (Canedo, 2010)

No caso da extrusora corrotacional completamente interpenetrante, o material é empurrado para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro, permitindo um transporte mais eficiente, quando comparado ao das extrusoras de rosca única. Além disso, a ação de mistura na extrusora de rosca dupla é mais intensa, já que na região de entrelaçamento das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividido e transferido de um canal da rosca para o da outra rosca. O aquecimento térmico também é maior quando comparado ao de uma extrusora de rosca única, pela maior exposição do material às paredes aquecidas do barril (Alves, 2012).

Outra característica interessante das extrusoras de dupla rosca corrotacionais disponíveis no mercado, é o caráter modular da rosca e do barril, que permite a montagem de um número elevado de diferentes configurações a partir de uma limitada variedade de componentes. O barril pode ser composto por seções específicas para a alimentação de insumos sólidos, injeção de aditivos líquidos, degasagem, etc; e as roscas formadas por elementos de transporte ou mistura (Alves, 2012).

As extrusoras contrarrotacionais interpenetrantes (completamente) são amplamente utilizadas na indústria para o processamento de materiais termoplásticos de fácil degradação (como formulações de PVC) e também na preparação de compósitos, em sistemas que requerem a remoção de solventes voláteis (desvolatilização) e para processamento reativo. Esses equipamentos também são utilizados como misturadores contínuos, na preparação de compósitos em escala de laboratório. As *extrusoras corrotacionais completamente interpenetrantes* transformaram-se no equipamento de escolha,

tanto na indústria quanto no laboratório, para muitas aplicações que envolvem o processamento de materiais de elevada viscosidade. Na indústria do processamento de polímeros este é o equipamento preferido para a preparação de blendas e compósitos, para degasagem e devolatilização, para processamento reativo, etc. (Dreiblatt e Eise, 1991; White, 1991; White, 2003; Kohlgrüber, 2008; Anderson, 2009; Sakai, 2009).

Na câmara de processamento das extrusoras, o material aderido na parede do barril é removido pelos filetes da rosca que percorrem a superfície do barril na sua rotação. O *gap* (espaço livre ou folga) entre a ponta do filete e a parede interna do barril (Figura 17) é mantido na mínima espessura compatível de forma a ser evitado o acúmulo de uma excessiva quantidade de material submetido a temperaturas elevadas por tempos longos. Os filetes têm *pontas* e *faces* (uma *ativa* – que empurra o material – e outra *passiva*) e as pontas dos filetes definem *vértices* (ativo, passivo) na interseção com as faces (Alves, 2012).

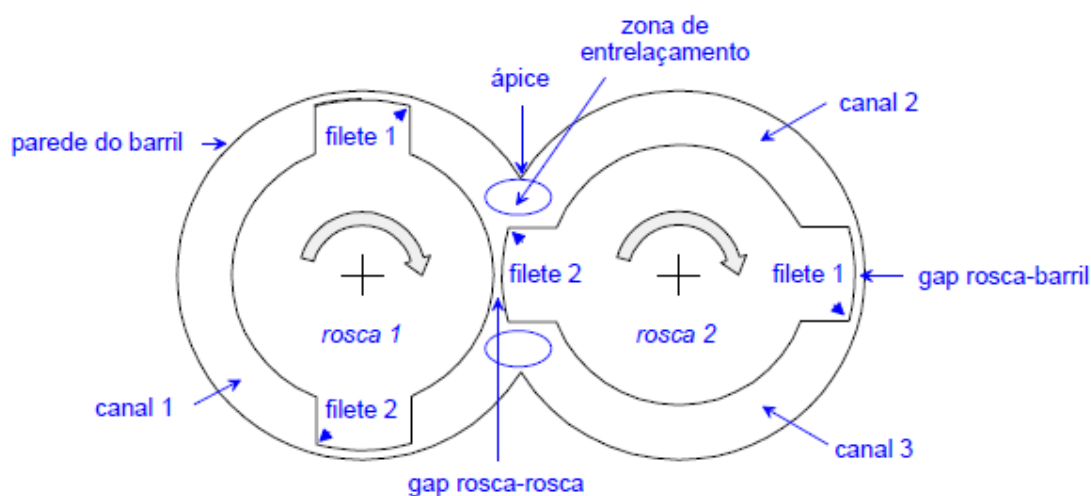


Figura 17 – Corte de uma extrusora dupla rosca corrotacional genérica ilustrando a nomenclatura de diferentes partes da rosca e das zonas na câmara de processamento (Canedo, 2010).

Nas *extrusoras corrotacionais interpenetrantes* os filetes dividem a câmara de processamento em vários canais paralelos conectados unicamente através dos *gaps* entre a ponta dos filetes e barril e entre as duas roscas. Os canais helicoidais ficam abertos na direção axial (ao longo da extrusora), mas isolados uns dos outros. A seção normal dos canais varia periodicamente enquanto os filetes atingem a zona de entrelaçamento entre as duas roscas.

Essa característica é a chave do excelente desempenho destas extrusoras como misturadores contínuos. Uma grande variedade de desenhos para elementos de mistura modulares está disponível para interconectar os canais e aumentar a mistura através e ao longo da câmara de processamento (Canedo, 2010).

Em todas as extrusoras, incluindo as monoroscas, os filetes “raspam” ou “limpam” a superfície interna do barril enquanto giram. Como a maioria dos líquidos (desde a água e os solventes de baixa massa molar até os polímeros fundidos de alta viscosidade) adere às superfícies sólidas em contato com eles, a limpeza impede a formação de espessas camadas de material estagnado na superfície do barril. O material nessas condições não seria bem misturado e, por estar exposto a temperaturas mais elevadas por um período de tempo acima do tempo médio de residência, sofreria degradação. Ainda que a superfície do barril seja limpa pela rotação dos filetes, camadas estagnadas de material acumulam-se na superfície das roscas. Porém, uma das características mais interessantes das extrusoras completamente interpenetrantes é a possibilidade de uma rosca limpar a superfície da outra.

Com o desenho apropriado dos filetes, as extrusoras de dupla rosca corrotacionais entrelaçadas podem ser feitas completamente *auto-limpantes*, com os vértices dos filetes de uma rosca raspando as faces dos filetes da outra rosca e vice-versa (Figura 18). Após uma volta de rosca, as superfícies das duas roscas são completamente raspadas (limpas).

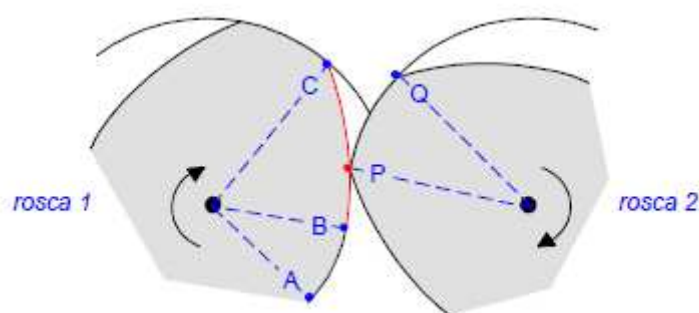


Figura 18 – Efeito autolimpante: o vértice **P** da rosca 2 raspa a face **BC** (vermelho) no filete na rosca 1 (Canedo, 2010).

## 2.5 Reologia de polímeros fundidos

A descrição fenomenológica das propriedades reológicas de um polímero tem por base a definição de três tipos ideais de materiais: **materiais viscosos** (os quais durante a deformação dissipam todo o trabalho externo aplicado), **materiais elásticos** (os quais armazenam todo o trabalho externo aplicado) e os **materiais viscoelásticos** (os quais dissipam e armazenam, antes do trabalho externo aplicado) (Cassagnau, 2008; Kotal e Bhowmick, 2015).

A reologia, de maneira geral, descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões ou vice-versa. Quando um material polimérico no estado fundido (melt) é submetido a uma tensão ou deformação, experimenta uma resistência ao fluxo chamada de viscosidade que, combinada com a elasticidade, apresenta resposta viscoelástica. A viscosidade e a elasticidade do material afetam completamente as características do processamento. Desse modo, a avaliação destas propriedades ajuda a compreender o comportamento do material nos diversos processos de transformação (Vasquez, 2007).

Os materiais poliméricos sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam ao mesmo tempo respostas características de materiais viscosos e elásticos. Essa propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar, como os polímeros.

A elevada massa molar das macromoléculas e, como consequência, as suas inúmeras conformações adquiridas fazem com que se formem nós ou laços temporários (enovelados ou emaranhados) entre as macromoléculas. Esse enovelamento é um processo dinâmico, já que as macromoléculas estão em contínuo movimento (por reptação e movimento Browniano). Logo, ao mesmo tempo em que ocorre o enovelamento entre as macromoléculas, ocorre também o desenovelamento entre elas (desfazem-se os nós). Em outras palavras, nós ou laços inter e intramoleculares estão sendo continuamente formados e desfeitos entre as macromoléculas, existindo, a cada instante, em uma dada região do espaço, uma densidade variável de nós (Kotal e Bhowmick, 2015).

Os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas de sólidos, semissólidos e fluidos são chamados de “reômetros”. Os reômetros permitem analisar de forma mais ampla, a estrutura dos polímeros e as características de

processamento das amostras, fornecendo dados relevantes para a compreensão destes materiais quando submetidos a diversos estados de deformação ou tensão (Schramm, 2006).

### **2.5.1 Reologia de sistemas multifásicos**

A reologia dos sistemas multifásicos não segue o princípio básico da continuidade, pois há variação de propriedades nestes materiais de um ponto a outro. A reologia não é isotrópica, porque o fluxo impõe orientação de partículas ou domínios dentro da matriz. Além disso, o conceito de homogeneidade, que é uma exigência da mecânica contínua, não é seguido, porque a presença de fases leva ao desenvolvimento de gradientes de concentração. No entanto, a reologia dos sistemas multifásicos é expressa em termos de funções reológicas gerais, tais como viscosidade de cisalhamento, módulo de cisalhamento e viscosidade extensional, entre outras (Bhattacharya *et al.*, 2008).

A reologia dos sistemas multifásicos pode ser também afetada pela morfologia, que é o produto de um grande número de propriedades das fases dispersas e contínuas com as interações entre essas fases. A morfologia de um sistema multifásico é frequentemente modificada pela força do campo de fluxo resultante do cisalhamento aplicado. Por conseguinte, espera-se que a propriedade reológica de um sistema multifásico varie de acordo com o cisalhamento aplicado. A morfologia refere-se à estrutura física de um material descrito em termos de forma, orientação e distribuições das fases dispersa e contínua. A morfologia é afetada pela natureza do fluxo devido à mudança na orientação da fase dispersa e do gradiente de concentração induzida (Bhattacharya *et al.* 2008).

A reometria de fluxo multifásica baseia-se no princípio de que a escala de comprimento do fluxo é muito maior do que o tamanho do domínio de fluxo. Desta forma, o sistema multifásico é tratado como um sistema homogêneo e a propriedade medida é um comportamento reológico geral (em massa). Os três principais tipos de fluxo utilizados na medida reológica são o cisalhamento permanente (não varia com  $t$ ), o cisalhamento dinâmico (varia com  $t$ ) e o fluxo extensional. O cisalhamento permanente pode induzir deformação e alterações morfológicas significativas na forma de orientação e distribuição de fases e áreas



interfaciais. O cisalhamento dinâmico, por outro lado, afeta menos a morfologia, pois as medidas são normalmente realizadas na faixa linear viscoelástica, restringindo assim a amplitude de deformação durante a medição. O fluxo extensional leva à deformação uniforme e ausência de vorticidade. No entanto, a extensão pode levar a mudanças significativas na morfologia e orientação da fase dispersa, sejam elas partículas, lamelas ou fibrilas.

### **2.5.2 Reologia de nanocompósitos polímero-argila**

Um grande número de estudos de reologia em nanocompósitos poliméricos tem sido relatado na literatura ao longo dos anos. O foco nos estudos de reologia tem sido em nanocompósitos usando uma matriz termoplástica, embora alguns estudos em termorrígidos e borrachas também tenham sido relatados. Os materiais utilizados principalmente são poliolefinas (Kelarakis *et al.*, 2005; Chae *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2004; Koo *et al.*, 2005; Jian *et al.*, 2003; Gu *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2003; Koo *et al.*, 2003), poliestireno (Zhao *et al.*, 2005; Lim e Park, 2001; Hoffmann *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2003; Sepehr *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2002; Tanoue *et al.*, 2004; Zhong *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2005), poli (tereftalato de etileno) (Shin *et al.*, 2006; Sanchez-Solis *et al.*, 2004), poli (tereftalato de butileno) (Wagener e Reisinger, 2003; Wu *et al.*, 2005a; Wu *et al.*, 2005b; Wu *et al.*, 2006a; Wu *et al.*, 2006b; Scarfato *et al.*, 2005; Scatteia *et al.*, 2004) poliamida (Shen *et al.*, 2005; Incarnato *et al.*, 2001; Vlasveld *et al.*, 2005; Aubry *et al.*, 2005; Tung *et al.*, 2005), policarbonato (Lee e Han, 2003; Potschke *et al.*, 2004; Potschke *et al.*, 2002; Abdel-Goad e Potschke, 2005; Wang *et al.*, 2006; Hsieh *et al.*, 2004), epóxi (Kotsilkova *et al.*, 2005; Dean *et al.*, 2005; Becker *et al.*, 2003; Le Pluart *et al.*, 2004; Mohan *et al.*, 2005), poliéster (Wooster *et al.*, 2005), poliuretano (Plummer *et al.*, 2005) e borracha (Sadhu e Bhowmick, 2005). A maioria das nanocargas utilizadas nesses estudos foram as montmorilonitas não modificadas e modificadas organicamente (MMT) e argila de hectorita, embora outras cargas, tais como carbonato de cálcio, mica, nanofibras de carbono e nanotubos de carbono também tenham sido empregadas.

As principais propriedades reológicas estudadas foram as propriedades de cisalhamento permanentes e dinâmicas, demonstrando o efeito do reforço das nanocargas e as interações entre o polímero e as nanocargas no

comportamento da tensão de cisalhamento e nos módulos dinâmicos. Os módulos dinâmicos foram utilizados em muitos casos para examinar o comportamento pseudo sólido dos nanocompósitos em tempos longos e o reforço das propriedades causadas pela presença das nanocargas. O comportamento viscoelástico linear e não linear foi investigado principalmente através de medidas dinâmicas. As propriedades dinâmicas também foram usadas para estudar a formação de uma rede percolada tridimensional e a estimativa do limite de percolação do reforço a partir do qual a formação da rede é estabelecida e as interações de carga-carga se tornam significativas. As propriedades dinâmicas foram mais utilizadas para diferenciar estruturas intercaladas de esfoliadas e para avaliar o grau de dispersão da carga dentro da matriz polimérica. Além disso, medidas dinâmicas foram utilizadas para estabelecer a sequência de mistura ideal para dispersão da argila.

A reologia dos nanocompósitos à base de argila é afetada pela natureza da estrutura formada, dependendo das interações entre os componentes, nível de intercalação/esfoliação, cisalhamentos impostos, forma de distribuição da carga e orientação dos domínios de fluxo. A fixação das macromoléculas nas arestas da argila intercalada pode produzir ramificações que afetam significativamente a dispersão da argila pelo campo de fluxo externo, o que leva ao aumento da viscosidade, viscoelasticidade e módulo, entre outros.

A reologia tem sido amplamente utilizada no estudo de nanocompósitos em conjunto com técnicas básicas de caracterização como, por exemplo, DRX, MEV e MET. As vantagens dos métodos reológicos em relação aos outros, são que as medições podem ser realizadas no estado fundido e que os métodos reológicos diferenciais podem ser utilizados para estudar a resposta das estruturas dos nanocompósitos à deformação linear e não linear e para prever como ela irá responder a várias condições de processamento. Uma desvantagem dessa técnica é que ela sonda a estrutura híbrida apenas indiretamente (Solomon *et al.*, 2001; Bhattacharya *et al.*, 2008).

Semelhante aos sistemas multifásicos, as medidas reológicas de nanocompósitos poliméricos podem ser divididas em três categorias principais: medidas dinâmicas, permanentes e extensionais. A diferença entre cada um desses testes está na forma como o material é deformado. As propriedades reológicas do fundido são ditadas por uma combinação de estrutura e a força de

interação entre o polímero e o silicato em camadas. Além disso, a estrutura seria crucialmente dependente, não só da força de interação polímero/silicatos em camadas, mas também das propriedades viscoelásticas inerentes da matriz em que as camadas, ou coleção de camadas, são dispersas (Krishnamoorti e Silva, 2000).

#### 2.5.2.1 Técnicas de medição

##### 2.5.2.1.1 Medidas de cisalhamento permanente

A maioria das medidas de cisalhamento permanente para nanocompósitos são realizadas utilizando geometrias paralelas de cone e placa. A reometria rotacional também está sendo empregada para a medição de propriedades dinâmicas. Existe uma variedade de reômetros para as medidas de cisalhamento permanente, onde o controle da temperatura é crítico, porque a maioria das medições são realizadas em temperaturas próximas ao ponto de fusão da matriz polimérica. O controle da temperatura também é necessário para evitar o efeito do aquecimento viscoso. Os reômetros rotativos são adequados para medições em situações de média à baixa da taxa de cisalhamento dos nanocompósitos.

Normalmente, qualquer medida acima de uma taxa de cisalhamento de aproximadamente  $10 \text{ s}^{-1}$  em um reômetro de placas não é apropriada, porque o material tende a ser extrudado (vazar ou escapar) a partir do pequeno espaço da montagem da placa instalada, fornecendo uma leitura imprecisa.

Enquanto os reômetros rotacionais são utilizados para medições de cisalhamento constante em a taxas de cisalhamento mais baixas, os reômetros capilares geralmente são usados para medições em alto cisalhamento. A reologia de alto cisalhamento é necessária para descrever o comportamento do fluxo em processos como a moldagem por injeção e fiação por fusão (*melt spinning*).

##### 2.5.2.1.2 Medições dinâmicas de cisalhamento

Embora as técnicas de estado estacionário sejam amplamente utilizadas para a medição de propriedades viscosas e elásticas, métodos de cisalhamento

permanente podem alterar ou destruir a microestrutura e a morfologia dos nanocompósitos. A medição dinâmica, por outro lado, é uma técnica muito útil para investigar a estrutura desses materiais; é realizada em pequenas deformações e lida com o material com estrutura não perturbada. As medidas dinâmicas fornecem informações valiosas sobre a extensão e dinâmica da estrutura formada por partículas dispersas em fluidos viscoelásticos. Quando testado no estado fundido, normalmente são utilizadas placas paralelas ou conjunto de cone. A maioria dos testes dinâmicos são realizadas na faixa viscoelástica linear do material caracterizados por:

- Teste de varredura de tensão dinâmica (ou de deformação)
- Teste dinâmico de varredura de tempo
- Teste de varredura de frequência dinâmica

As varreduras de tensão ou deformação são realizadas em diferentes frequências (0.1 – 100 rad/s) para determinar a região viscoelástica linear do material. As amostras são submetidas a um esforço de cisalhamento em uma determinada frequência. À medida que a tensão aumenta, a tensão de cisalhamento correspondente também aumenta e a resposta reológica do material é registrada. O parâmetro mais sensível, o módulo de armazenamento ( $G'$ ) é monitorado como uma função da tensão ou do cisalhamento. O intervalo em que  $G'$  permanece constante dá a região viscoelástica linear para o material na temperatura e frequência indicada. Este teste indica a região na qual a deformação é pequena o suficiente para que o módulo seja independente da deformação.

Um teste dinâmico de varredura de tempo é conduzido para estabelecer qualquer variação na medição em uma determinada condição de temperatura e frequência. Neste teste, a amostra é submetida a um cisalhamento oscilatório, que se encontra na região viscoelástica linear, e a resposta dinâmica é registrada com o tempo à temperatura de teste. A variação da resposta dinâmica ( $G'$  e  $G''$ ) é atribuída a degradação ou alterações nas propriedades dos nanocompósitos.

### 2.5.2.2 Reologia em cisalhamento permanente de nanocompósitos

Uma compreensão do comportamento reológico é essencial na reologia de polímeros porque muitos processos industriais, como a extrusão, são conduzidos sob fluxo de cisalhamento constante. A viscoelasticidade, sob cisalhamento constante, fornece informações complementares às medidas de cisalhamento dinâmico linear e não linear em relação à estrutura estável e a capacidade de cisalhar para deformar e reorientar as camadas de silicato nos nanocompósitos. Os importantes parâmetros reológicos medidos com a imposição de cisalhamento são a viscosidade  $\eta$ , o esforço de cisalhamento  $\tau$  e a primeira diferença de tensão normal  $N_1 (= \tau_{11} - \tau_{22})$ .

Essas mesmas características também afetam propriedades viscoelásticas lineares. Por exemplo, há vários relatos que indicam que o aumento na concentração da carga, a redução do seu tamanho para o nível nanométrico, a elevada razão de aspecto (anisométrico ou anisotrópico), e a organofilização dos silicatos em camada melhora muito sua reologia (assim como outras propriedades físicas). Nos nanocompósitos, todos esses fatores são levados em consideração.

Constatou-se que as viscosidades em cisalhamento constante para nanocompósitos, à baixas taxas de cisalhamento, divergem do platô Newtoniano. A divergência aumenta com o aumento da concentração da nanocarga. Em baixas taxas de cisalhamento, os nanocompósitos com quantidades muito pequenas de silicatos apresentam elevada viscosidade, mas acima do limite de percolação, a viscosidade não é observada devido à presença da tensão de escoamento. A tensão de cisalhamento foi observada para os nanocompósitos de poli estireno coisopreno (SI), sugerindo a presença de estrutura onde os tactóides das camadas de silicato não conseguem relaxar de forma independente (Krishnamoorti e Yurekli, 2001).

A tensão de cisalhamento pode ser esperada na presença de estruturas de pequeno porte e também devido à diminuição na distância entre partículas (Le Meins *et al.*, 2002). Assim, em baixas taxas de cisalhamento, a rede de camadas de argila dispersas não é afetada pelo fluxo imposto. Com altas concentrações de partículas, não há evidenciadas evidências de viscosidade de baixo risco de cisalhamento (Solomon *et al.*, 2001). De fato, a dispersão e a

interação, das camadas de silicato na matriz polimérica proporcionam resistência ao fluxo em baixas taxas de cisalhamento. Isso indica a presença de tensão de cisalhamento.

Por outro lado, em altas taxas de cisalhamento, a carga de silicato tem uma influência relativamente pequena sobre a viscosidade no estado estacionário. Em altas taxas de cisalhamento, nanocompósitos de poli (óxido de etileno) (PEO) exibem um comportamento pseudoplástico com uma viscosidade comparável à do PEO puro (Hyun *et al.*, 2001). Uma tendência semelhante tem sido observada por muitos pesquisadores, incluindo (Krishnamoorti *et al.*, 2001) para uma série de nanocompósitos intercalados de poli (dimetil-codifenilsiloxano)/argila com diferentes cargas de silicato e (Gupta *et al.*, 2005) para dispersão esfoliada de poli (etileno acetato de vinila)/argila. Observou-se que a viscosidade de cisalhamento dos nanocompósitos aumentou modestamente com carga de silicato e exibiu comportamento pseudoplástico em altas taxas de cisalhamento.

### 2.5.2.3 Comportamento de pseudoplasticidade

A variação da viscosidade de cisalhamento com taxa de cisalhamento constante e viscosidade complexa com frequência foi relatada para a maioria dos estudos de nanocompósitos. O grau de comportamento pseudoplástico depende de muitas propriedades, incluindo a natureza do polímero, massa molar, distribuição de massa molar, teor de argila, aditivos utilizados, temperatura e a faixa de taxa de cisalhamento empregada. Em baixa taxa de cisalhamento e frequência, o comportamento pseudoplástico é sempre mínimo, como observado para polímeros puros.

O comportamento pseudoplástico dos nanocompósitos, dependendo da concentração, é tal que as suas viscosidades são comparáveis às do polímero puro sob altos índices de cisalhamento e podem ser explicadas como resultado da reorientação das camadas de silicato ou tactóides paralelos à direção do fluxo. Essa capacidade de reorientar as camadas de silicato em resposta a fluxos aplicados externamente também parece controlar as propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos. Os estudos iniciais sobre nanocompósitos de nylon 6 (Kojima *et al.*, 1994, 1995) sugeriram que, após a moldagem por injeção, as

camadas de silicato dos nanocompósitos exibem alinhamento paralelo em altas taxas de cisalhamento. Krishnamoorti e Silva (2000) também relataram a orientação paralela das camadas de silicato em nanocompósitos de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) de extremidade-amarrados pela aplicação de cisalhamento oscilatório de grande amplitude.

Choi *et al.*, (2001) afirmam que a taxa de cisalhamento crítica, que marca o início da pseudoplasticidade, diminui com o aumento do teor de argila. Observaram que o inverso da taxa de cisalhamento crítico fornece uma estimativa do tempo de relaxação mais longo, necessário para relaxar as estruturas elásticas do sistema. Descobriram que, em testes oscilatórios lineares, o tempo de relaxação corresponde à frequência crítica que marca o cruzamento  $G'$  e  $G''$ .

Wagener e Reisinger (2003) desenvolveram um método para quantificar o efeito da tensão de cisalhamento para nanocompósitos de polímero/argila. O seu método baseia-se na estimativa de um expoente de pseudoplasticidade  $n$ , com base na expressão da lei de potência  $\eta = A\omega^n$ , onde  $\eta$  é a viscosidade aparente;  $A$ , é um fator pré-exponencial específico da amostra e  $\omega$  é a frequência de oscilação do reômetro equivalente à taxa de cisalhamento.  $A$ , é a viscosidade medida experimentalmente em  $\omega = 1\text{s}^{-1}$ . Para materiais newtonianos, o valor de  $n$  é zero.

Para os nanocompósitos, a resposta reológica em baixas taxas de cisalhamento é mais representativa para estruturas de plaquetas não orientadas. Sob altas taxas de cisalhamento (ou altas frequências), a estrutura de rede sólida não pode acompanhar a perturbação induzida por cisalhamento. Segundo Wagener e Reisinger (2003), a dinâmica é controlada pela fusão do polímero. Esses autores também demonstraram que o componente de pseudoplasticidade  $n$  pode ser usado para fazer uma comparação qualitativa da qualidade de esfoliação/delaminação de amostras de nanocompósitos preparadas sob condições similares de composição.

#### 2.5.2.4 Comportamento da tensão normal

O estudo da elasticidade de polímeros reforçados com cargas fundidos ainda não recebeu tanta atenção como a viscosidade de cisalhamento

constante, o que pode ser associado a dificuldades experimentais nas medidas Shenoy (1999), Dealy e Wissburn (1990). Para os polímeros não reforçados, a primeira diferença de tensão normal  $N_1$ , a ondulação do extrudado e a queda de pressão de entrada do fluxo capilar são os meios comuns de medir a elasticidade. Em experimentos de cisalhamento constante,  $N_1$  é normalmente usado como medida da elasticidade e é expresso em função do esforço de cisalhamento. A elasticidade do sistema carregado depende de vários fatores, como o tamanho, a forma e a concentração do enchimento.

White *et al.*, (1980) observaram que incorporação de cargas isotrópicas semelhantes, tais como  $TiO_2$ ,  $CaCO_3$ , negro de fumo e esferas de vidro resultaram na diminuição na elasticidade em comparação com a dos polímeros não reforçados. No entanto, eles também mostraram que  $N_1$  aumenta acima do sistema não reforçado somente quando as fibras são usadas como enchimentos. Isto é possivelmente devido a efeitos de partículas hidrodinâmicas como resultado de fortes orientações na direção do fluxo.

Khan e Prud'homme (1987) explicaram que, para cargas isométricas, a componente normal da tensão é zero, enquanto o componente de cisalhamento tem um valor finito e, portanto, menor elasticidade. Porém, no caso de cargas anisométricas (por exemplo, fibras), as tensões normais são maiores, elevando a elasticidade. Han (1974) e Tanaka e White (1980) mostraram que o aumento da concentração de carga diminui a elasticidade dos compósitos. Han (1974) e Shenoy (1999) atribuíram esta resposta à mobilidade reduzida das cadeias de polímero na presença das cargas, levando a uma maior rigidez.

Como mencionado anteriormente, o estudo da elasticidade de polímeros reforçados com cargas fundidas não tem sido extenso, o que significa apenas que dados de elasticidade muito limitados estão disponíveis para o campo relativamente novo de nanocompósitos poliméricos. Krishnamoorti *et al.*, 2001; Ren e Krishnamoorti, 2003; Prasad *et al.*, 2005; Krishnamoorti *et al.*, 2001; Ren e Krishnamoorti, 2003 descobriram que, para os nanocompósitos de SI intercalados,  $N_1$  era independente do conteúdo de reforço em quase todas tensões de cisalhamento. No entanto, em baixas tensões de cisalhamento, os dados de  $N_1$  foram um pouco dispersos, possivelmente devido à medida da força normal estar próxima dos limites da resolução instrumental. Prasad *et al.*, (2005) demonstraram que, para nanocompósitos de EVA intercalados,  $N_1$  era



independente da concentração da carga, mas os comportamentos de  $N_1$  para nanocompósitos esfoliados de EVA eram diferentes. Para os sistemas esfoliados, descobriu-se que  $N_1$  diminui com a incorporação de silicatos. Isso foi atribuído à redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido ao aumento da interação entre essas cadeias e as camadas de silicato.

Segundo Krishnamoorti *et al.*, (2001), para nanocompósitos poliméricos intercalados, a independência de  $N_1$  com o conteúdo de silicato é devido à capacidade das camadas bidimensionais do silicato se orientar preferencialmente na direção do fluxo. Devido a esta orientação, as interações efetivas de carga-carga e suas contribuições para a elasticidade são reduzidas.

#### 2.5.2.5 Reologia dinâmica

As medidas dinâmicas são muito úteis em termos de compreensão da estrutura de materiais em um curto e médio período de tempo. Ao contrário da medição sob cisalhamento permanente, onde a resistência dos materiais sujeitos a grandes tensões é avaliada, as medidas dinâmicas tratam do estado do material sujeito a pequenas deformações, onde a estrutura é estável. Essas medidas fornecem informações valiosas sobre a microestrutura das amostras investigadas, bem como sua capacidade de processamento. O teste dinâmico de um material pode ser conduzido por fluência, relaxamento da tensão ou deformação oscilatória. A reologia de dinâmica oscilatória de fusão geralmente envolve a imposição de uma deformação sinusoidal de pequena amplitude (Equação 4) e a medição da tensão sinusoidal resultante (Equação 5).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (5)$$

onde  $\gamma(t)$  é a deformação sinusoidal;  $\gamma_0$  é a amplitude da deformação;  $\omega$  é a frequência da oscilação;  $\tau(t)$  é a tensão que varia sinusoidalmente;  $\tau_0$  é a amplitude da tensão;  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre a fase.

Informações úteis que podem ser derivadas da reologia dinâmica sob cisalhamento oscilatório, são: o módulo elástico (armazenamento)  $G'$ , o módulo viscoso (perda)  $G''$  e a viscosidade complexa  $\eta^*$  (Equações 6 - 8).

Estes parâmetros viscoelásticos estão diretamente relacionados à estrutura estável dos materiais em questão.

$$G' = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\right) \cos\delta \quad (6)$$

$$G'' = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\right) \sin\delta \quad (7)$$

$$\eta^* = \sqrt{\left[\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2\right]} \quad (8)$$

#### 2.5.2.5.1 Reologia dinâmica dos nanocompósitos

As propriedades de nanocompósitos poliméricos intercalados e esfoliados sob cisalhamento dinâmico linear foram amplamente estudadas na literatura. De modo geral, verificou-se que a região da viscoelasticidade linear era muito sensível à presença de argila, especialmente em baixas frequências. Além disso, o comportamento viscoelástico mudou do comportamento newtoniano para os polímeros não reforçados (i. e.,  $G' \propto \omega^2$  e  $G'' \propto \omega$ ) para um comportamento viscoelástico para nanocompósitos ( $G'$  e  $G'' \propto \omega^0$ ). Os resultados apresentados mostraram que a resposta viscoelástica linear de um nanocompósito de EVA (EVA28 com 5%, em peso, de argila) foi significativamente diferente da matriz de EVA28 pura. Foi sugerido por Solomon *et al.*, (2001) que a resposta viscoelástica linear observada em polipropileno reforçado com argila poderia ser explicada pela formação de uma rede percolada das camadas esfoliadas ou pelo empilhamento de camadas intercaladas chamadas tactóides. Esta explicação pode ser ampliada para explicar o comportamento de muitos nanocompósitos.

Galgali *et al.*, (2001) relataram a diferença no comportamento reológico de nanocompósitos intercalados de polipropileno com e sem compatibilizante. A esfoliação foi aumentada com a presença de um compatibilizante. As camadas de silicato esfoliadas produziram redes percoladas que resistiram significativamente à deformação por cisalhamento.

A relação entre o comportamento reológico e a nanoestrutura dos nanocompósitos poliméricos/silicatos em camadas (PLSN) foi investigada por Lim e Park (2000, 2001). A mudança nanoestrutural de nanocompósitos intercalados de poliestireno (PS) foi monitorada pela medida reológica. Os

autores observaram que alterações nas propriedades da interface dos nanocompósitos durante a intercalação (o recozimento a 200 °C numa câmara de aquecimento do reômetro em atmosfera de N<sub>2</sub>) foi refletida no módulo de armazenamento. Para os nanocompósitos de PS, o módulo de armazenamento aumentou com o tempo de recozimento até um valor constante, sugerindo que a saturação da intercalação havia ocorrido. Além disso, Lim e Park (2001) relataram uma diferença no comportamento reológico das morfologias intercalada e esfoliada de nanocompósitos polímero/silicato. Os nanocompósitos de poliestireno com estrutura intercalada exibiram um ligeiro aumento no módulo em baixas frequências com um comportamento similar ao platô Newtoniano, enquanto os nanocompósitos de PE-g-MA/silicatos esfoliados exibiram um comportamento distinto; semelhante a um platô Newtoniano em baixas frequências e módulos mais elevados em altas frequências, devido à forte interação com as camadas do silicato.

Resposta reológica semelhante (comportamento semelhante a um material pseudoplástico reforçado) em G' e G'' foi observado em sistemas de poliestireno reforçado com negro de fumo (Lobe e White, 1979). A principal diferença entre esses materiais e PLSNs é o alto percentual de reforços, em microcompósitos (cerca de 25% em peso de negro de fumo e 40 a 60% para vidro) em comparação com cargas PLSN de 2 a 5% em peso. Os PLSNs apresentam comportamento pseudoplástico em cargas tão baixas devido à elevada razão de aspecto das camadas de silicato, a sua dispersão melhorada na matriz polimérica e à boa interação entre camadas de silicato e as cadeias do polímero.

Os principais achados relatados por vários autores são os seguintes.

- Com cargas anisotrópicas (por exemplo, silicatos em camadas), a formação de uma superestrutura em rede percolada ocorre em um percentual de reforço muito menor.
- Os sistemas esfoliados mostraram aumento dramático nas propriedades viscoelásticas lineares em comparação com os sistemas intercalados.

A transição do estado líquido para o sólido nos polímeros não reforçados e reforçados pode ser analisada a partir da Lei da potência com a inclinação de G' em baixas frequências. Esta inclinação caracteriza a natureza estável destes

nanocompósitos. Ferry (1980) observou que, para os homopolímeros não reticulados, as inclinações viscoelásticas lineares da Lei da Potência, que podem ser expressas como  $G' \propto \omega^2$  e  $G'' \propto \omega$  ( $e \eta^* \propto \omega$ ), são usadas nesta análise porque são muito sensíveis às mudanças na estrutura do material. A formação de tais estruturas restringe a mobilidade das cadeias de polímero, aumentando sua capacidade de armazenar energia. Essa capacidade de armazenamento de energia é descrita como a resposta sólida de  $G'$  em baixas frequências.

#### 2.5.2.6 Limite de Percolação

Em qualquer dispersão, a interação partícula-partícula é estabelecida quando as partículas entram em contato umas com as outras em concentrações elevadas. Para partículas esféricas, essa interconexão depende da disposição geométrica das partículas dentro da dispersão. A extensão da interligação altera-se quando a disposição geométrica ou a "estrutura" muda, por exemplo, cúbica para hexagonal. Esta estrutura também determina a concentração máxima admissível das partículas em uma dispersão. Embora uma grande quantidade de trabalho, tanto teórico como experimental, tenha sido realizado nas últimas décadas para estimar a fração máxima de macro partículas dispersas que não interagem, o problema torna-se bastante complicado quando ocorre a interação de partículas anisométricas ultrafinas com alta razão de aspecto.

Os métodos reológicos têm sido amplamente utilizados para detectar a presença de estruturas de interconexão. Uma técnica particularmente útil é investigar a estrutura interna com foco nas propriedades de gelificação Horst & Winter (2000). Os géis físicos podem ser vistos como uma rede tridimensional percolada em que a conectividade macroscópica das partículas surge da interação física (Kelarakis *et al.*, 2005). No ponto de gel, a resposta viscoelástica do sistema muda do comportamento de um líquido para o de um pseudo-sólido.

A medição dinâmica é muito útil na análise da resposta viscoelástica de dispersões nanoestruturadas. É usada para prever o limite da intensa conectividade entre partículas ou reticulação física, muitas vezes referido como o limite de percolação. A partir de um ponto de vista reológico, a evolução do ponto de gel pode ser caracterizada por um platô (inclinação nula) na curva de  $\tan\delta$  versus a frequência em baixas frequências. Esse platô da inclinação nulo

na curva de  $\tan\delta$  reflete a fronteira entre dois fatores opostos: o valor negativo da inclinação da curva  $\tan\delta$  para fundidos e o valor positivo para sólidos. Esta observação é amplamente conhecida como critério Winter-Chambon (Winter e Chambon, 1986). Este ponto crítico de gel depende do reforço e da temperatura do enchimento (Kelarakis *et al.*, 2005).

O baixo limite de percolação (0,5% em peso) para os nanocompósitos de PE/nanofibras de carbono, determinado pelo método reológico, está diretamente relacionado à alta razão de aspecto da nanofibra. O limite de percolação para partículas de aciculares bem dispersas foi estimado (Kelarakis *et al.*, 2005) como sendo proporcional ao inverso da razão de aspecto, com valores variando de 0.0006 a 0.002 (na relação de volume) para razões de aspecto entre 250 e 1000, respectivamente. A percolação não pode ser totalmente definida pela geometria da dispersão, porque também depende da força relativa das interações polímero-polímero, carga-carga e polímero-carga.

O limite de percolação varia amplamente, dependendo da relação carga-carga, do polímero, carga-polímero e do grau de intercalação e esfoliação alcançado nos nanocompósitos. Usando métodos reológicos dinâmicos, o limite de percolação é obtido a partir da resposta viscoelástica linear, medindo-se os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) dos nanocompósitos. Pasanovic-Zujo *et al.*, (2004a) mediu  $G'$  de nanocompósitos de EVA28 – com bentonitas sódicas. Os resultados são mostrados na Figura 19.

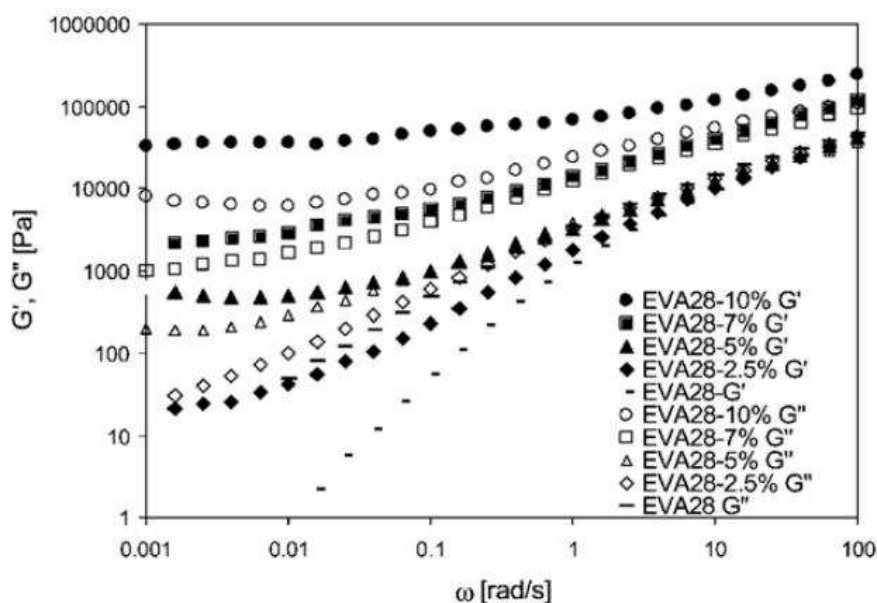


Figura 19 - Módulos de armazenamento e perda para nanocompósitos EVA28 e EVA28 a 130 ° C (Pasanovic-Zujo *et al.* 2004a).

Geralmente, o EVA28 exibe comportamento semelhante ao de um líquido ( $G' \propto \omega^2$  e  $G'' \propto \omega$ ), onde  $G''$  excede  $G'$  em baixas frequências. Os nanocompositos EVA28, em baixas frequências, apresentaram comportamento semelhante ao de um sólido, como observado na Figura 19, onde  $G'$  e também  $G''$  se tornaram independentes da frequência em baixas frequências. Também foi observado comportamento semelhante ao de um sólido com nanocompósitos intercalados, mas em altos níveis de concentração de argila (Krishnamoorti & Giannelis, 1997; Ren *et al.*, 2000). Esse comportamento, semelhante ao de um sólido, pode ser atribuído à forte interação entre camadas de argila esfoliadas e as cadeias de polímero (Galgali *et al.*, 2001). Esse mesmo comportamento foi observado para muitos outros polímeros, incluindo uma série de nanocompósitos de nylon, poli ( $\epsilon$ -caprolactona) e PE-g-MA (Krishnamoorti e Giannelis, 1997; Lim e Park, 2001). Em contraste, as estruturas intercaladas dos nanocompósitos de PS/argila exibiram um aumento menos pronunciado dos módulos nas frequências baixas e altas. Observa-se que a estrutura da rede das camadas de argila, em sistemas esfoliados, ocorre em teores mais baixos de argila do que em sistemas intercalados.

## **2.6 Revisão específica sobre processamento e propriedades de nanocompósitos com matriz de PBAT/argila organofílica**

Ao longo dos anos, vários estudos vêm sendo desenvolvidos sobre preparação de nanocompósitos de matriz PBAT/argila organofílica. Na sua maioria, esses estudos visam a otimização das propriedades destes sistemas com a adição de pequenos percentuais de cargas (1-10%). Entretanto, a melhora significativa nas propriedades dos nanocompósitos somente é alcançada quando se atinge um alto nível de interação das cadeias poliméricas com as lamelas das nanocargas. São poucos os trabalhos que investigam o comportamento reológico na formação de nanocompósito reportados na literatura. A caracterização reológica dos nanocompósitos após a mistura pode permitir determinar o nível de dispersão e de distribuição da argila nestes materiais.

Beatrice *et al.* (2009) estudaram os níveis de dispersão e distribuição de uma argila montmorilonita organofílica em nanocompósitos com matriz de PBAT

e avaliaram as estruturas geradas nesses materiais. De acordo com os autores, as lamelas da nanoargila estavam intercaladas em todas as amostras, pois o seu pico característico (001) ainda pôde ser observado nos difratogramas. O módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) dos nanocompósitos, na região de baixas frequências, sofreram um aumento devido à presença da nanoargila. Com isso, esses materiais passaram a se comportar de forma semelhante aos sólidos, mesmo estando no estado fundido, o que pode ser explicado em termos do desenvolvimento de uma estrutura percolada.

Faleiros *et al.* (2009) avaliaram o efeito da concentração e velocidade de rotação da rosca nas propriedades mecânicas de um nanocompósito à base de poliéster biodegradável. Segundo os autores e conforme esperado, as propriedades mecânicas (tensão e deformação) obtidos foram diferentes daqueles do poliéster biodegradável puro. Houve uma melhora significativa das propriedades de algumas formulações estudadas, indicando que uma boa homogeneização da mistura foi obtida, com interações interfaciais fortes entre o poliéster e a nanoargila.

Monhaty e Nayak (2010) avaliaram nanocompósitos biodegradáveis de PBAT/organobentonitas. Os autores destacaram que houve um aumento no espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das argilas nos nanocompósitos, o que evidencia a possível formação de nanocompósitos com estrutura intercalada. Estudos morfológicos, utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), também confirmaram que as nanocargas foram finamente dispersas na matriz de PBAT e que havia estruturas parcialmente esfoliadas juntamente com intercaladas. Os ensaios mecânicos mostraram que os nanocompósitos preparados com a argila B109 exibiram maior módulo elástico. As propriedades térmicas dos nanocompósitos apresentaram aumentos na  $T_g$ ,  $T_c$  e estabilidade térmica em relação ao polímero virgem. Houve também aumento no módulo de armazenamento ( $G'$ ) e na taxa de biodegradação com a incorporação das argilas, devido à natureza hidrofílica da argila.

Mohanty e Nayak (2010b) estudaram a influência da modificação do amido e do tipo e teor de argila no desempenho de nanocompósitos de PBAT preparados pelo método de intercalação por fusão. Para tal, estudaram blendas PBAT/TPS, com teores de amido de até 40%, e compósitos PBAT/amido/argila organofílica (C20A e C30B) com teores de amido de 30% e de cargas de até 5%,

bem como de sistemas PBAT-g-MA/TPS30%/argila organofílica com 3% de C20A e C30B. Obtiveram propriedades otimizadas para as blendas contendo 30% de TPS onde aumentos no módulo e alongamento na ruptura de até 107% e 21% foram obtidos e que o módulo aumentou linearmente com o teor de TPS. Nos nanocompósitos PBAT/30%TPS, propriedades otimizadas foram obtidas com incorporação de 3% de argila C30B onde aumentos no módulo e alongamento na ruptura de 252 e 144% foram obtidos. Sistemas PBAT-g-MA/30%TPS (PBAT-g-MA obtido por extrusão reativa), tiveram módulo elástico e alongamento na ruptura de 7 e 5%, respectivamente, maiores do que a blenda não modificada. A incorporação de 3% de argila C30B ao sistema PP-g-MA/30%TPS provocou aumento de 263 e 148%, respectivamente, no módulo e alongamento na ruptura e de 584 e 189% em relação à matriz PBAT.

Yang e Qiu (2011) estudaram os efeitos da incorporação de argila organofílica na cristalização, estabilidade térmica e propriedades dinâmico-mecânicas da matriz pura e de nanocompósitos PBAT/C30B. Segundo os autores, houve formação de nanocompósitos de estrutura esfoliada em baixos teores de argila (< 5% em peso). Quando o teor de argila foi aumentado para 8% em peso houve a formação simultânea de nanocompósitos com estruturas parcialmente esfoliada e intercalada. Estudos não isotérmicos de cristalização por fusão indicaram que a argila C30B elevou a cristalinidade do PBAT, aparentemente por nucleação heterogênea. A estabilidade térmica do PBAT diminuiu ligeiramente nos nanocompósitos. No entanto, o módulo de armazenamento ( $G'$ ) do PBAT aparentemente aumentou com o aumento da carga C30B nos nanocompósitos PBAT/C30B.

Chen et al. (2011) avaliaram a influência do tensoativo octadecilamina (ODA) na modificação química de argilas montmoriloníticas na preparação de nanocompósitos PBAT/MMT-ODA. Segundo os autores, os resultados revelaram que a morfologia da superfície dos nanocompósitos de PBAT/MMT-ODA foi mais homogênea do que a de PBAT/MMT. Resultados de MET indicaram que a dispersão da MMT-ODA modificada na matriz de PBAT foi mais fina do que a MMT sem modificação. A adição da argila organofílica aumentou a temperatura de cristalização do PBAT. Além disso, a adição de ODA na argila MMT melhorou a estabilidade térmica de nanocompósitos PBAT. A resistência à tração foi pouco afetada, enquanto o módulo de Young aumentou com o teor de



argila. A fotodegradação e a hidrólise de PBAT foram reduzidas pela adição de MMT e de MMT-ODA.

Bonel *et al.* (2011) estudaram a cinética de cristalização induzida por fluxo de nanocompósito PBAT/Montmorilonita. Segundo os autores, a matriz polimérica estava intercalada nas lamelas da nanoargila. Os módulos de armazenamento e de perda do nanocompósito, a baixas frequências, indicaram que a nanoargila apresentava uma boa dispersão e distribuição no polímero. A presença da argila diminuiu o tempo de indução da cristalização na maioria das condições, devido às suas interações com as moléculas da matriz polimérica.

Morita *et al.* (2012) avaliaram o efeito da incorporação de uma nanoargila organofílica livre de sal de amônio nas propriedades mecânicas e de biodegradação de nanocompósitos PBAT/Novaclay™, de acordo com a norma ASTM G 160. PBAT com e sem incorporação de Novaclay™ foi caracterizado antes e após a biodegradação em solo organicamente enriquecido por até 180 dias. Segundo os autores, o estudo mostrou que a incorporação de uma nanocarga organofílica livre de sal de amônio em um poliéster biodegradável é viável, e que as propriedades mecânicas foram significativamente aumentadas com adição de nanoargila. A amostra que apresentou os melhores resultados de biodegradação foi PBAT/Novaclay™, após 180 dias no solo, o que apresentou a maior perda de peso e alterações na superfície mais pronunciadas.

Shahlari e Lee (2012) estudaram a adição de uma matriz rígida (PLA) juntamente com silicatos em camadas organicamente modificados com o intuito de melhorar as propriedades do PBAT. Segundo os autores, a adição de PLA e de silicatos em camadas organicamente modificados ao PBAT resultaram em melhorias significativas nas propriedades termomecânicas e na resistência à tração e à flexão em comparação ao PBAT puro. As lamelas da argila foram parcialmente dispersas nas fases de PBAT e PLA, enquanto que uma grande parcela das lamelas foi localizada na interface. A incorporação da argila organofílica diminuiu significativamente o tamanho da fase dominante (PLA). Essa redução, no entanto, não se traduziu em melhores propriedades alongacionais.

Barbas *et al.* (2013) utilizando reometria on-line e in-line com espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), monitoraram a evolução da dispersão de um sistema polímero/argila organofílica ao longo do eixo de uma

extrusora dupla rosca. Segundo os autores, independente do perfil da rosca utilizado a dispersão se desenvolve rapidamente na primeira parte da máquina, e, em seguida diminui, apesar do nível de dispersão final ser significativo. Constataram também, que a degradação térmica do tensoativo da argila e da matriz polimérica poderia contribuir para a reversão da dispersão observada.

Ojijo e Ray (2013) fizeram uma revisão crítica dos métodos mais importantes utilizados no processamento de bionanocompósitos, que se baseiam em matrizes biodegradáveis e nanocargas, com atenção específica sobre as técnicas de processamento por fusão. A correlação entre os procedimentos de processamento e as estruturas dos nanocompósitos resultantes vem sendo elucidada. Dos vários tipos de nanocargas, particular atenção foi dada a argilas e nanotubos de carbono devido ao seu uso generalizado no campo dos bionanocompósitos. Segundo os autores, no caso de silicatos em camadas, observou-se que a delaminação das argilas nas matrizes de biopolímeros não é fácil, principalmente quando a técnica de preparação é a intercalação por fusão com extrusão reativa. Para a técnica de intercalação por fusão, são necessárias condições favoráveis que dependem do processamento e das interações entre o polímero e a argila. Na maioria dos estudos, apenas nanocompósitos com até 5% em peso de nanoargila geraram estruturas esfoliadas. Um maior número de pesquisas precisa ser feito para desenvolver métodos inovadores para aumentar a extensão de esfoliação dos silicatos em camadas em biopolímeros.

Zehetmeyer *et al.* (2013) avaliaram a influência do teor de carga nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de nanocompósitos PBAT/nanopartículas de prata (AgNPs). Segundo os autores, os resultados das propriedades mecânicas mostraram que a presença das nanopartículas em concentrações de até 1% em massa não levam a diferenças significativas quando comparadas à matriz pura. Foi observado um considerável aumento no módulo de armazenamento com a adição das AgNPs. Essas nanopartículas não atuam como um reforço, atuam apenas como enchimento, não alterando significativamente as propriedades mecânicas destes materiais.

Mondal *et al.* (2014) estudaram a atividade antimicrobiana e a biodegradação em nanocompósitos PBAT/argila. Segundo os autores, foram preparados filmes de nanocompósitos pela técnica de intercalação por fusão

usando montmorilonita natural (MMT) e montmorilonita modificada com cetiltrimetilamônio (CMMT). Análises de MET comprovaram a melhor dispersão da argila modificada (CMMT) na matriz de PBAT quando comparada com a argila natural (MMT), o que foi atribuído a uma melhor compatibilidade entre a matriz e a argila modificada (CMMT). A taxa de transmissão de vapor de água através do PBAT diminuiu mais na presença de CMMT do que de MMT. Os filmes de nanocompósitos PBAT/CMMT mostraram uma taxa de biodegradação menor que os filmes de PBAT/MMT. A presença do grupo quaternário de amônio garantiu aos nanocompósitos PBAT/CMMT uma atividade antimicrobiana adequada.

Al-ltry *et al.* (2014) investigaram o comportamento reológico de PLA e PBAT modificados por um extensor de cadeia multifuncional epoxídico. Os polímeros modificados foram preparados utilizando extrusão reativa em extrusora dupla rosca. Os biopolímeros modificados são termorreologicamente complexos, e esta complexidade foi atribuída à formação de ligações covalentes entre ambos os polímeros e o extensor de cadeia. Contrariamente ao reportado em outros trabalhos, não foi possível gerar uma curva mestre de sobreposição tempo-temperatura (TTS).

Chen e Yang (2015) prepararam e caracterizaram nanocompósitos de PBAT com nanopartículas de MMT obtidos pela técnica de intercalação por fusão. MMT natural foi modificada com octadecilamina (APD) ou di-hexilamina (DHA). O PBAT puro foi enxertado com anidrido maleico através do processo de intercalação por fusão. Segundo os autores, os resultados de MET mostraram uma dispersão mais homogênea para o sistema MMT-APD na matriz PBAT quando comparada com a MMT pura. A adição da argila organofílica resultou em aumento na temperatura de cristalização do PBAT. Além disso, os resultados da análise termogravimétrica mostraram que a adição do tensoativo APD na MMT melhorou a estabilidade térmica dos nanocompósitos de PBAT. A resistência à tração foi pouco afetada, enquanto que o módulo de Young foi aumentado com a adição de nanoargilas. A enxertia de PBAT com anidrido maleico resultou em uma melhor interação entre a matriz polimérica e os silicatos em camadas, devido à formação de ligações físicas e químicas, e a dispersão de argilas organofílicas foi melhorada.

Liu *et al.* (2015) avaliaram o efeito da adição de uma argila vermelha (RM) nos comportamentos reológicos, mecânicos e de cristalização de compósitos PBAT/argila vermelha. Segundo os autores, as propriedades reológicas e o comportamento de cristalização dos compósitos com diferentes teores de RM (0, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso) foram investigados. A temperatura de cristalização do PBAT aumentou com a introdução da argila vermelha. As propriedades reológicas dos compósitos, tais como: o módulo de armazenamento, módulo de perda e viscosidade, bem como a temperatura de fusão cristalina dos compósitos, também aumentaram enquanto a cristalinidade foi ligeiramente diminuída com o aumento do teor de RM.

Costa *et al.* (2015) investigaram a degradação e a extensão de cadeia do PBAT com um aditivo extensor de cadeia exopídico (Joncryl). Segundo os autores, PBAT virgem e aditivado com diferentes concentrações de extensor de cadeia foram processados em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo “roller”. A variação da massa molar foi estimada a partir de dados de temperatura e torque versus tempo, fornecidos pelo equipamento durante o processamento do fundido. Os resultados indicaram que o efeito do aditivo depende fortemente da temperatura de processamento. A aditivação durante o processamento do fundido nos níveis testados (0,5-8%), não somente compensou a discreta degradação da resina durante o processamento no misturador interno como resultou no aumento líquido da massa molar: a massa molar mais que duplicou a 230°C com 2% de aditivo. Para elevadas concentrações de aditivo foram observados longos tempos de indução com queda catastrófica do torque atribuído à mistura imperfeita dos componentes.

Kashi *et al.* (2016) prepararam uma série de nanocompósitos por dispersão de nano-plaquetas de grafeno (GNP) em poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e investigaram seus efeitos na reologia em cisalhamento estático e dinâmico dos nanocompósitos e temperatura de processamento através de medições oscilatórias. Segundo os autores, as propriedades viscoelásticas da matriz mostraram aumento significativo com adição da carga (GNP). O comportamento de fluxo para amostras com maior quantidade de carga foi semelhante ao de um sólido, enquanto o PBAT puro e os nanocompósitos com baixos teores de GNP apresentaram comportamento semelhante ao de um

líquido. Curiosamente, com o aumento da temperatura de processamento, a transição líquido-sólido ocorreu em concentrações mais baixas de GNP; caindo de 11,5% à 160°C para 7,0% em peso à 220°C. Além disso, as propriedades viscoelásticas de alguns dos nanocompósitos aumentaram com o aumento da temperatura. Essas observações sugerem que a percolação não se originou apenas da formação de rede entre as plaquetas, mas pode estar relacionada à uma rede combinada à gelificação PBAT-GNP, que aumentou com o aumento da temperatura, levando a uma resposta mais sólida em temperaturas elevadas. A variação da viscosidade de cisalhamento de nanocompósitos com a temperatura também mostrou que o aumento do teor de GNP reduz a sensibilidade da viscosidade à temperatura, levando a um aumento da viscosidade relativa dos nanocompósitos com o aumento da temperatura.

Adrar *et al.* (2017) estudaram a morfologia e as propriedades térmicas e reológicas de nanocompósitos poliméricos de argila (CPN) com dispersão simultânea de grafeno e organomontmorilonitas (OMt) em matrizes biodegradáveis de PBAT preparados pela técnica de intercalação por fusão. Foram utilizadas duas OMt polares diferentes, Cloisite 15A e Cloisite 30B, com uma composição de 3% em peso, bem como grafeno funcionalizado com epóxi (EFG) em diferentes percentuais (1, 3 e 5% em peso) e um agente compatibilizante enxertado de anidrido maleico em cadeias de PBAT (PBATgMA), com o intuito de avaliar o efeito da incorporação deste compatibilizante na dispersão de diferentes nanopartículas na matriz de PBAT. A estrutura dos nanocompósitos foi examinada usando análise de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Segundo os autores, a co-adição de EFG e OMt permitiu uma melhor dispersão dessas nanocargas e estruturas mais intercaladas foram obtidas. Os resultados reológicos mostraram um aumento do módulo de armazenamento  $G'$  nos diferentes nanocompósitos PBAT/nanocargas, particularmente após a co-adição de OMt e EFG. As propriedades térmicas, avaliadas por termogravimetria (TG) foram sensivelmente melhoradas pela associação dessas nanocargas. De acordo com todos os resultados obtidos pode se especular que um sinergismo entre grafeno e OMt foi produzido na matriz de PBAT. No entanto, este fenômeno foi reduzido após a adição do compatibilizante PBATgMA, provavelmente por

causa das interações repulsivas que foram produzidas entre este agente compatibilizante e o grafeno funcionalizado com epóxi.

Freitas *et al.* (2017) estudaram o efeito da argila montmorilonita (MMT) e/ou extensor de cadeia (CE) sobre as propriedades reológicas, morfológicas e de biodegradação da mistura PLA/PBAT preparada pela técnica de intercalação por fusão. O comportamento de biodegradação foi avaliado pela evolução de CO<sub>2</sub> após enterramento no solo. Segundo os autores, a incorporação de CE resultou em um aumento na viscosidade complexa das misturas de PLA/PBAT, um aumento na cristalinidade do PLA e uma diminuição no diâmetro da fase dispersa. A incorporação de MMT resultou em um aumento na viscosidade complexa, maior sensibilidade ao cisalhamento e uma diminuição no diâmetro da fase dispersa. A incorporação de CE resultou num ligeiro efeito nas propriedades reológicas da mistura de PLA/PBAT na presença de MMT. A mistura PLA não reforçada/PBAT apresentou maior quantidade de CO<sub>2</sub> evoluído, e as micrografias indicaram que a degradação tende a ocorrer na superfície das amostras. A MMT retardou a biodegradação das misturas de PLA/PBAT mesmo que suas superfícies apresentassem algumas fissuras e poros em algumas regiões. A mistura de PLA/PBAT+CE apresentou a menor quantidade de CO<sub>2</sub> evoluído.

Ren *et al.* (2017) prepararam nanocompósitos à base de PBAT com nanofolhas de óxido de grafeno (GONS) pela técnica de intercalação por fusão. Segundo os autores, as propriedades de barreira dos filmes preparados foram melhoradas pela introdução de uma quantidade extremamente baixa de nanofolhas de óxido de grafeno (GONS). A permeabilidade ao O<sub>2</sub> e ao vapor de água diminuiu mais de 70% e 36%, respectivamente, com o reforço de 0,35% de GONS. O desempenho de barreira melhorado foi atribuído à excelente impermeabilidade e dispersão das nanofolhas de GONS, bem como à forte adesão interfacial entre a matriz de PBAT e GONS. Além disso, a resistência à tração e o módulo de Young do nanocompósito PBAT/GONS aumentaram em 13 e 23% (de 24,6 para 27,8 MPa e 58,5 para 72,2 MPa), respectivamente, em relação ao PBAT puro. A incorporação do GONS também conferiu à matriz de PBAT uma excelente estabilidade térmica.

Adrar *et al.* (2018) avaliaram a influência das organomontmorilonitas (OMt), Cloisite 15A e Cloisite 30B, uma não polar e a outra polar,

respectivamente, do grafeno funcionalizado com epóxi (EFG) e misturas de OMt/EFG nas propriedades de compósitos à base de poli (ácido láctico) (PLA) e PBAT. Foram preparadas misturas de PLA/PBAT, OMt-PLA/PBAT, EFG-PLA/PBAT e OMt/EFG-PLA/PBAT, através da técnica de intercalação por fusão e as propriedades morfológicas, interfaciais, reológicas e mecânicas dos diferentes sistemas foram estudadas. Os autores concluíram que, um efeito sinérgico foi alcançado quando da incorporação combinada de OMt com EFG na mistura de PLA/PBAT, conduzindo a melhora nas propriedades reológicas e mecânicas. O módulo de armazenamento ( $G'$ ) aumentou devido à formação de redes percoladas mais fortes pelas nanopartículas dispersas em baixas frequências. Com relação aos testes de tração, os autores observaram um aumento no módulo elástico e no alongamento na ruptura. Este efeito sinérgico resultou da co-dispersão e da melhor interação interfacial mostrado por difração de raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Diante do exposto, pretende-se avaliar a morfologia e as propriedades reométricas, reológicas e térmicas de nanocompósitos PBAT/argilas organofílicas preparados por duas rotas distintas, visando estabelecer uma correlação com o comportamento reológico na formação destes materiais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e a metodologia utilizados para realização deste trabalho que foi dividido em duas etapas, a saber:

**Etapa 1** – Na primeira etapa, sistemas PBAT/argila organofílica C20A foram preparados em misturador interno operando com rotores tipo roller a 180°C por 15 minutos nas velocidades de 60, 120 e 180 rpm. Dados de reometria de torque desses sistemas foram analisados. As formulações processadas no misturador interno foram trituradas, injetadas e caracterizadas por DRX, DSC, TG e reometria de placas paralelas.

**Etapa 2** – Masterbatches (concentrados) PBAT/argila (50/50) com três argilas organofílicas distintas (C10A, C20A e C30B) foram preparados em misturador interno operando a 120 rpm e 180°C por 15 min. Os concentrados foram triturados e extrusados em extrusora dupla-rosca co-rotacional e diluídos com matriz (PBAT), de modo a obter formulações com 2,5%, 5% e 7,5% de cada uma das argilas mencionadas. A matriz pura foi processada nas mesmas condições para efeito comparativo. Os compostos assim obtidos foram caracterizados por DRX, DSC, TG, DMA, MET e reometria de placas paralelas.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Poli (butileno adipato-co-tereftalato) PBAT

O copolímero do ácido tereftálico e butanodiol e ácido adípico e butanodiol, é chamado de poli (butileno adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT). É um termoplástico semicristalino com razão molar 1:1 dos comonômeros e comercializado pela BASF com o nome de Ecoflex®. Cabe assinalar que publicações técnicas da BASF mencionam um terceiro comonômero trifuncional, que poderia gerar uma estrutura ramificada. Porém, nem a estrutura química, nem a proporção deste terceiro comonômero foram reveladas pelo fabricante (Yamamoto *et al.*, 2002). Algumas propriedades típicas do PBAT são apresentadas na Tabela 1:



Tabela 1 – Propriedades típicas do PBAT (BASF, 2012).

Propriedade	Unidade	Ecoflex®
Densidade (ISO 1183)	g/cm <sup>3</sup>	1,25 - 1,27
Índice de fluidez – 190 °C, 2,16 Kg (ISO 1113)	g/10min	2,7 - 4,9
Volume fundido – MVR 190°C, 2,26 Kg (ISO 1113)	ml/10min	2,5 - 4,5
Ponto de fusão (DSC)	°C	110 – 120
Ponto de amolecimento Vicat (ISO 306)	°C	80
Dureza Shore D (ISO 868)	-	32
Transparência (ASTM D 1003)	%	82
Tensão Ruptura (ISO 527)	N/mm <sup>2</sup>	32/36
Alongamento (ISO 527)	%	580/820
Taxa de permeação ao Oxigênio	cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *d*bar)	1600
Taxa de permeação ao vapor de água	g/(m <sup>2</sup> *d)	140

De acordo com o fabricante, as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de Ecoflex®, principal aplicação da resina, são superiores às dos filmes de polietileno de baixa densidade com índice de fluidez semelhante. Em relação à fusão, dados de nossa equipe de pesquisa revelam uma temperatura de pico na faixa de 100 a 120°C e um ponto de fusão (temperatura em que se completa o processo de fusão) em torno de 140°C. O calor latente de fusão medido fica na faixa de 12 a 18 J/g, e a cristalinidade é baixa, difícil de estimar devido à ausência de dados para o material 100% cristalino (Azevedo, 2013).

### 3.1.2 Cargas

Montmorilonitas sódicas comerciais, modificadas quimicamente com íons quaternários de amônio de estruturas variadas (Figura 20), comercializadas sob os nomes Cloisite 10A (C10A), Cloisite 20A (C20A) e Cloisite 30B (C30B), fornecidas pela Southern Clay Products, Gonzales, Texas/EUA, foram utilizadas como nanocargas. Essas organoargilas são comercializadas na forma de pó com granulometria inferior a 0,074 mm e com capacidade de troca de cátions (CTC) de 1,25 meq/g, 0,95 meq/g e 0,90 meq/g de organoargila, respectivamente.

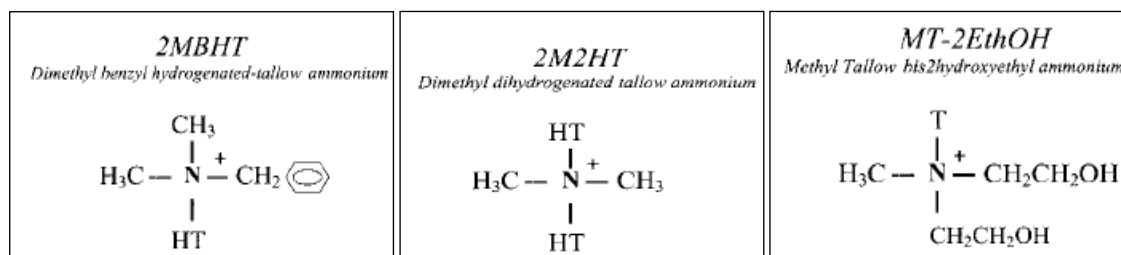


Figura 20 – Estruturas das organoargilas (a) C10A, (b) C20A e (c) C30B, respectivamente. “T” representa o tensoativo que foi utilizado para modificar a argila.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparação dos compósitos PBAT/argilas organofílicas

O PBAT e a carga foram utilizados como recebidos (isto é, sem nenhuma etapa de secagem prévia ao processamento) de acordo com recomendação do fabricante (BASF). Compósitos contendo 2,5; 5,0 e 7,5% em massa de carga foram preparados por duas rotas:

- (a) Mistura direta em misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”), operando a 180°C por 15 minutos a 60, 120 e 180 rpm. Nessa primeira fase apenas a organoargila C20A foi utilizada na preparação dos nanocompósitos. O software do equipamento forneceu valores numéricos de tempo (t), temperatura interna T (tomada como temperatura média do material dentro da câmara de processamento durante a fase de processamento do fundido) e torque total Z.
- (b) Mistura em dois estágios: concentrado com 50%, em massa, das organoargilas (C10A, C20A e C30B) processados como indicado no item (a) em rotação única de 120 rpm, foram diluídos até a concentração desejada com a matriz PBAT em extrusora dupla rosca corrotacional JS-20 operando com rosca de alta intensidade de mistura, a 480 rpm, taxa de alimentação de 10 Kg/h e o perfil de temperatura do barril mantido em 160°C.

As misturas foram realizadas no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

A Figura 21 apresenta o fluxograma simplificado da metodologia utilizada.

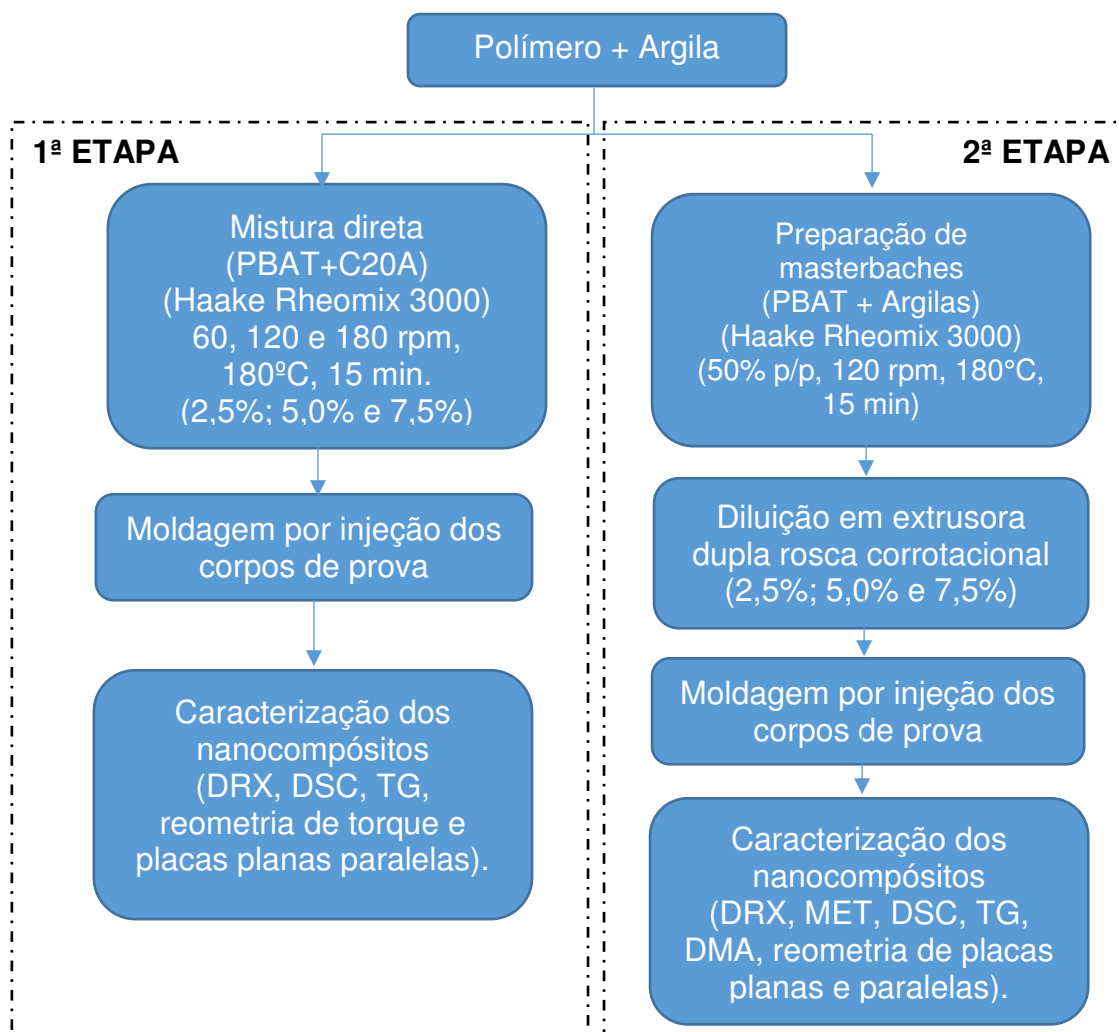


Figura 21 – Fluxograma da metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho.

### 3.2.2 Preparação dos corpos de prova em injetora

A moldagem dos corpos de prova de PBAT e seus nanocompósitos foi realizada em máquina injetora modelo Arburg Allrounder 270V, com força de fechamento de 30 toneladas. Os corpos de prova foram moldados por injeção conforme as normas ASTM D638. O perfil de temperatura de injeção foi 140/160/160/165/170°C, com tempo de resfriamento de 50 segundos e temperatura do molde de 30°C.

A injeção das amostras foi realizada no Laboratório de Processamento de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/RN.

### 3.2.3 Caracterização dos compósitos

#### 3.2.3.1 Reometria de torque

Testes no misturador interno foram realizados à temperatura de parede constante. Durante o último estágio do processamento, quando o material se encontra completamente fundido, o torque  $Z$  é diretamente proporcional à viscosidade do fundido  $\eta$ .

$$Z \propto \eta \quad (10)$$

A viscosidade é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na temperatura e na massa molar dos materiais, e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros durante o processamento. Para testes realizados a diferentes velocidades de rotação dos rotores, o índice de pseudoplasticidade  $n$  pode ser estimado pela regressão linear de  $\ln(Z^*)$  versus  $\ln(N)$ , onde  $N$  é a velocidade de rotação. Para todos os termoplásticos conhecidos, com pouquíssimas exceções, a viscosidade depende da massa molar média ponderal  $M_w$  de acordo com a “lei da potência 3,4” (Dealy e Larson, 2006). Para o processamento a temperatura constante de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade  $n$ :

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (11)$$

Para o PBAT  $n \approx 0,8$  é o valor obtido a partir de dados experimentais nas condições de processamento adotadas (Costa *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2016; Alves *et al.*, 2016).

Porém, como mencionado anteriormente, o torque também depende da temperatura. Durante o processamento, em que pede que a temperatura de parede seja mantida constante, a temperatura do fundido tende a aumentar como o tempo de processamento devido ao atrito. Além disso, é sabido que polímeros tendem a degradar quando sujeitos a altas temperaturas e cisalhamento. Conseqüentemente, a variação do torque durante o estágio final de processamento, pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e da massa molar da matriz (Carvalho *et al.*, 2019).

O efeito da temperatura na viscosidade, e, portanto, no torque, pode ser eliminado ajustando-se o torque à uma temperatura de referência:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (12)$$

Onde  $Z^*$  é o torque ajustado à temperatura de referência  $T^*$  (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do fundido  $T$ ). Esse torque é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse  $T^*$  (constante) e  $\beta$  é o coeficiente exponencial de temperatura do material. No caso do PBAT, o valor  $\beta \approx 0,020^\circ \text{C}^{-1}$  foi determinado experimentalmente por Alves *et al.*, (2016).

Escolhido um intervalo de tempo  $\Delta t$  ao término do processamento (no caso presente o intervalo escolhido foi entre 11 e 15 minutos de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura  $T^*$  é uma medida da taxa de degradação do polímero:

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{\Delta Z^*}{\Delta t} \quad (13)$$

Onde  $Z^*$  é o torque ajustado médio no intervalo  $\Delta t$ .

A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar:

$$R_M = \frac{1}{\Delta t} \left( \frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{1/(2,5+n)} \quad (14)$$

Se  $\Delta t$  é expresso em minutos,  $100 R_z$  é o “% de variação de torque (ajustado) por minutos de processamento” e  $100R_M$  é o “% de variação de massa molar média ponderal por minuto de processamento” nos estágios finais de processamento (Costa *et al.*, 2015).

Os ensaios de reometria de torque foram realizados somente em sistemas PBAT/argila organofílica C20A no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

### 3.2.3.2 Difração de raios X (DRX)

As argilas organofílicas, a matriz pura e os nanocompósitos PBAT /argilas organofílicas obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX). A distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) das argilas e dos nanocompósitos, calculadas manualmente, foram determinadas em equipamento XRD-6000 Shimadzu utilizando como fonte incidente a radiação  $K_\alpha$  do cobre, com comprimento de

onda  $\lambda = 0,154$  nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $30^\circ$ , a uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

A distância interplanar basal foi avaliada através da aplicação da Lei de Bragg.

$$d_{(001)} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (15)$$

As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do DEMa/CCT/UFCG.

### 3.2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram conduzidas em equipamento FEI Morgani 268D, operando a uma voltagem de aceleração de 100kv. As amostras foram cortadas do centro dos corpos de prova moldados por injeção e preparadas através de um crio-ultramicrotômo RMC Boeckeler Instruments, modelo MT7000, e diatomo de faca diamantada, tipo CrioHisto  $45^\circ$ , à temperatura de  $-70^\circ\text{C}$  e velocidade de corte de  $0,3$  mm/s.

As análises por MET foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LAMM) do CETENE/PE.

### 3.2.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Testes de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidos em equipamento TA Instruments DSC Q20, utilizando cadinho de alumínio hermeticamente fechado sob atmosfera de nitrogênio, fluxo de  $50$  mL/min. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente  $5$  mg obtidas a partir dos corpos de prova injetados. Um programa térmico em três estágios foi utilizado: aquecimento de  $25^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , resfriamento até  $25^\circ\text{C}$  e reaquecimento até  $200^\circ\text{C}$ . As taxas de aquecimento/resfriamento foram de  $4$ ,  $8$  e  $16^\circ\text{C}/\text{min}$ , sendo o primeiro aquecimento realizado a uma taxa de  $32^\circ\text{C}/\text{min}$ .

O programa **INTEGRAL**<sup>1</sup>, desenvolvido pelo grupo de pesquisa da UFCG, foi utilizado para analisar os dados de DSC. Esse programa integra numericamente picos de cristalização ou fusão, ponto a ponto, utilizando uma linha de base reta entre o ponto inicial e final do evento e um algoritmo simples (a “regra de Simpson”). Os dados de entrada são a fração mássica da matriz, a massa da amostra utilizada no teste e o calor latente de fusão do polímero.

A taxa de cristalização ou fusão foi avaliada em função do tempo através das Equações 16 e 17:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (16)$$

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (17)$$

Onde:  $J(t)$  é o fluxo de energia (sinal do DSC),  $J_0(t)$  é a linha de base virtual durante o evento em questão,  $E_0$  é o calor latente de fusão ou cristalização (dado pela área entre o pico  $J$  e a linha base  $J_0$ ),  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos inicial e final do evento e  $x$  pode ser expresso tanto em termos do tempo de início do evento  $\tau$  quanto em termos da temperatura  $T$  investigada pela Equação 18. Em estágios não isotérmicos, sobre taxa de aquecimento  $\phi = |dT/dt|$  constante, a temperatura  $T$  é uma função linear do tempo  $t$ .

$$T = T_1 + \phi\tau \quad (18)$$

e

$$\tau = t - t_1 \quad (19)$$

em que  $t_1$  é o tempo desde o início do evento e  $T_1$  a temperatura no início do evento. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente em um fator de escala.

O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável ( $\Delta H_c$ ) é avaliado pela Equação 20 como:

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{w_p m_s} \quad (20)$$

---

<sup>1</sup> Programa **INTEGRAL** © 2010 Eduardo Luis Canedo. Versão 3B de 08-09-2014. O nome do arquivo executável é **INTEGRAL1B.exe**.

onde  $m_S$  é a massa de amostra e  $w_P$  é a fração mássica de polímero cristalizável (PBAT).

A mudança de cristalinidade durante o evento ( $\Delta X_c$ ) é estimada pela Equação 21 como:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \quad (21)$$

Onde:  $\Delta H_x$  = calor de fusão da amostra e  $\Delta H_m^0 = 114 \text{ J/g}$  é o calor de fusão do PBAT hipoteticamente 100% cristalino (Herrera *et al.*, 2002).

A Figura 22 apresenta um exemplo do arquivo EXT e os dados gerados a partir do programa INTEGRAL.

```

INPUT:  0  1  1  105.00  76.00  5.11  97.50  114.00

*** SPECIAL POINTS ***
  x %      time m      temp C
  0,1      0,5343      102,88
  1,0      1,2311      100,09
  5,0      2,0554      96,80
  10,0     2,5117      94,98
  20,0     3,0633      92,78
  50,0     4,0443      88,87
  80,0     4,8476      85,65
  90,0     5,2456      84,05
  95,0     5,6026      82,62
  99,0     6,2908      79,86
  99,9     6,9103      77,38

*** SYMMETRIC INTERVALS ***
  dx %      dtime m      dtemp C      ca 1/m
  0,1-99,9  6,3760      25,49      0,1565
  1-99      5,0597      20,23      0,1937
  5-95      3,5471      14,18      0,2537
  10-90     2,7339      10,93      0,2926
  20-80     1,7843      7,13       0,3363

*** OTHER PARAMETERS ***
E0:        71,28 mJ
dH:        0,14 J/g
Xc:        0,13 %
tau:       3,51 m
cmax:     0,3896 1/m
FWHH:     2,3417 m      9,37 C

*** MAXIMA ***
temp pico: 87,49 C   time pico: 4,3902 m   c pico: 0,3896 1/m

```

Figura 22 – Representação dos dados gerados a partir do programa INTEGRAL.

Os ensaios de DSC foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG/PB.

### 3.2.3.5 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  com range de temperatura de  $30$  a  $1000^\circ\text{C}$  para as argilas organofílicas e de  $30$  a  $600^\circ\text{C}$



para PBAT puro e os sistemas PBAT/argilas organofílicas. Os testes foram conduzidos em atmosfera de N<sub>2</sub>. O fluxo de gás N<sub>2</sub> foi de 100 mL/min.

Os ensaios de TG foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

### 3.2.3.6 Reometria de placas paralelas

O comportamento reológico dos sistemas PBAT/G20A com teores de argila de 2,5%; 5,0% e 7,5% processados em misturador interno operando em distintas velocidades (60, 120 e 180 rpm) e a uma única temperatura (180°C) processados conforme rota (i), foi determinado por reometria de placas. Em um reômetro de placas paralelas Physica MCR 301 da Anton Paar (Graz, Austria) com placas de 25 mm e um gap de 1 mm, operando em modo oscilatório com amplitude de 1°. O intervalo de taxa de cisalhamento adotado foi entre 0,0628 a 600 s<sup>-1</sup> em 180 °C. A viscosidade dos materiais foi modelada visando determinar a existência de tensão de escoamento aparente e sua dependência com o teor de carga e condição de processamento no misturador interno.

Os dados referentes ao estudo reológico (reometria de placas) da matriz e dos compostos processados na segunda etapa do estudo, isto é, daqueles obtidos a partir de masterbatches em misturador interno e posteriormente diluídos em extrusora e injetados na forma de corpos de prova de tração do tipo I (ASTM D638) conforme descrito na Seção 3.2.2, foram realizados no mesmo equipamento descrito anteriormente, operando a 170 °C, 180°C e 190 °C em frequências entre 0,01 a 600s<sup>-1</sup>.

Os ensaios reológicos foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

### 3.2.3.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As medidas dinâmico-mecânicas de flexão em 3 pontos foram realizadas usando um DMA 242 E Artemis (Netzsch) na faixa de temperatura de -80°C a 90°C com taxa de aquecimento de 2°C/min sob atmosfera controlada de

nitrogênio durante o aquecimento e resfriamento. Para os testes de flexão em 3 pontos, todos os corpos de prova tiveram uma forma retangular com dimensões típicas de 40 x 9,8 x 3,25 mm (comprimento x espessura x largura) e foram testadas em 3 frequências distintas 1, 10 e 20 Hz.

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP/Porto, Portugal.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos nanocompósitos preparados pela rota (I)

#### 4.1.1 Reometria de torque

O misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 é um equipamento muito utilizado para incorporar aditivos e preparar compósitos e blendas de matriz termoplástica em pequenas quantidades. São obtidos resultados de torque e temperatura como funções do tempo. Estes podem receber tratamento quantitativo através de modelos matemáticos.

A Figura 23 ilustra a câmara interna do misturador com o PBAT e a nanocarga. Todas as amostras foram processadas nas condições descritas na seção 3.2.1. Para efeitos de comparação, o PBAT puro foi processado nas mesmas condições.

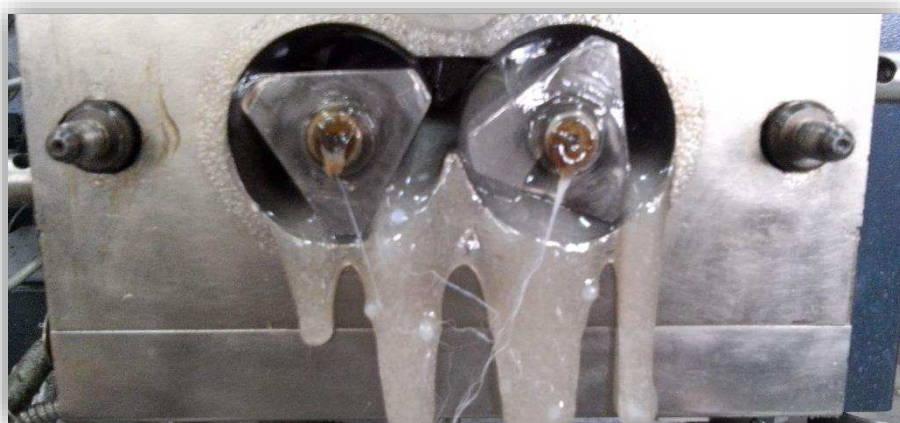


Figura 23 – Câmara interna do misturador Haake Rheomix 3000.

As curvas de temperatura e torque em função do tempo da matriz pura e dos nanocompósitos contendo 2,5; 5,0 e 7,5% da nanocarga estão representadas nas Figuras 24, 25, 26 e 27, respectivamente.

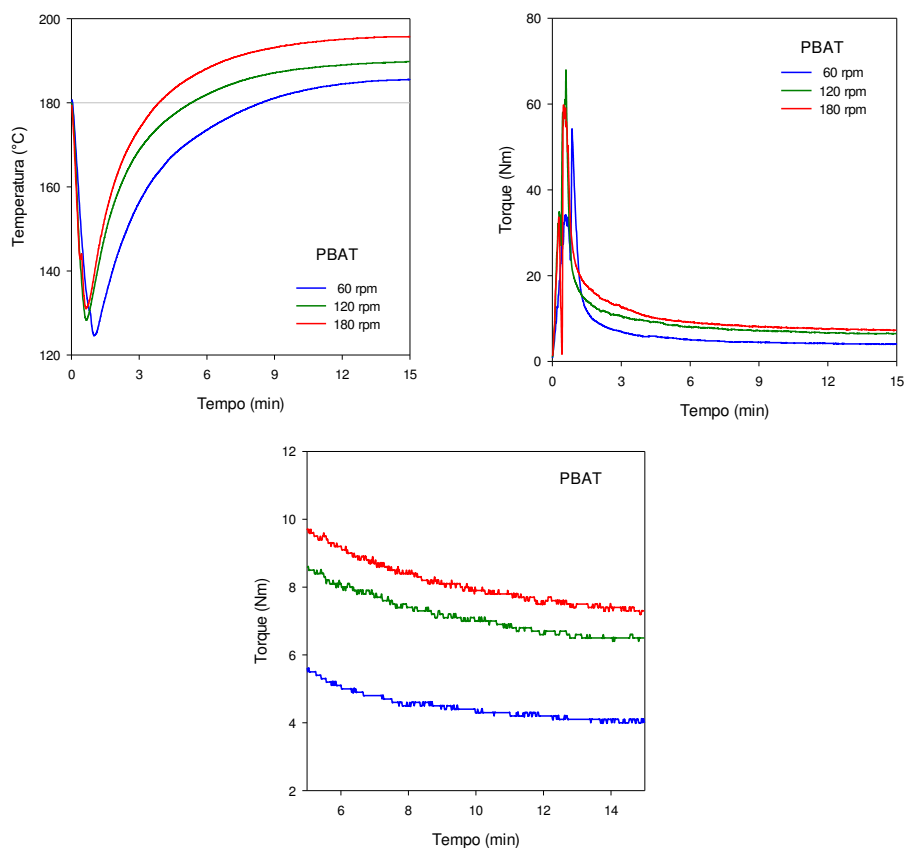


Figura 24 – Curva de temperatura e torque em função do tempo do PBAT puro.

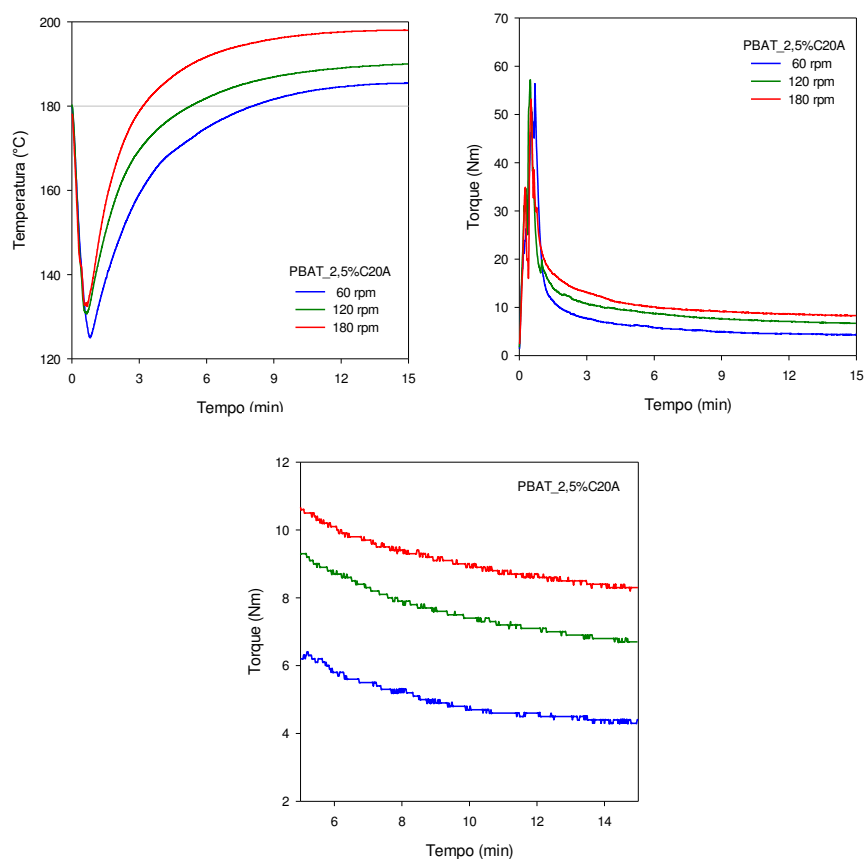


Figura 25 – Curvas de temperatura e torque em função do tempo para o nanocompósito contendo 2,5% de C20A.

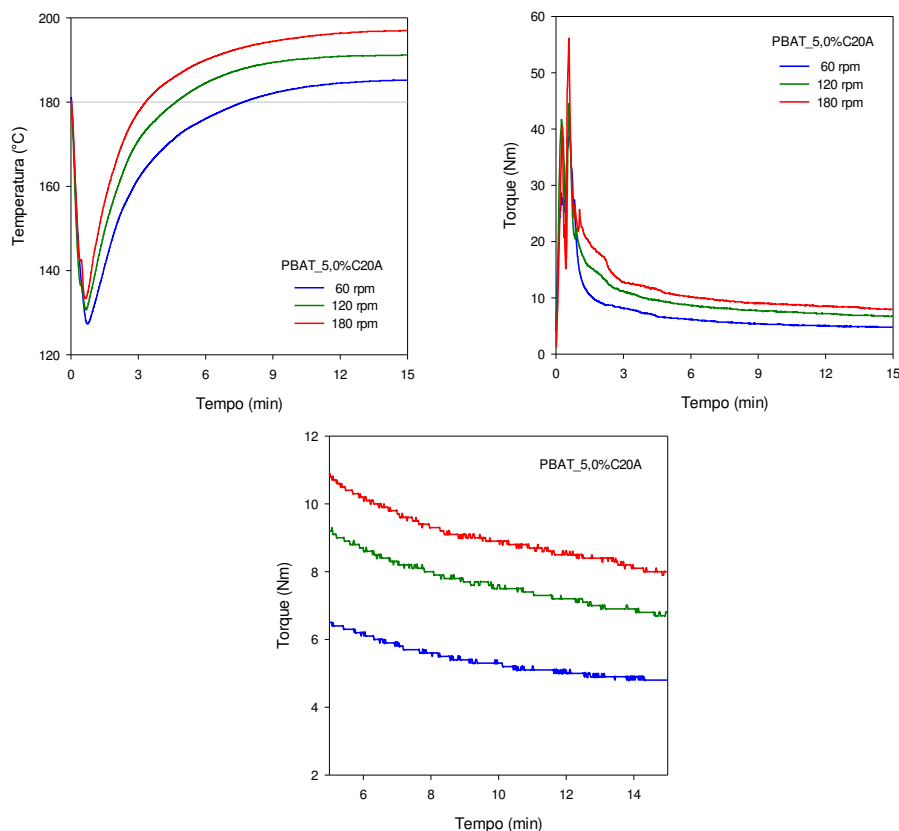


Figura 26 – Curvas de temperatura e torque em função do tempo para o nanocompósito contendo 5,0% de C20A.

O torque no misturador interno é diretamente proporcional à taxa de dissipação de energia mecânica na câmara de processamento. No início do processamento, observa-se o pico de torque característico, atribuído à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados durante o aquecimento dos insumos: atrito partícula-partícula e partícula-paredes da câmara, deformação plástica irreversível das partículas deformáveis (PBAT e nanocarga) submetidas a tensões compressivas e cisalhantes. A energia mecânica dissipada é transformada em energia interna, resultando no aquecimento do material, até atingir o ponto de fusão do PBAT. A fusão do PBAT resulta na drástica queda do torque e os mecanismos de dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados são substituídos pela dissipação viscosa no fundido, um mecanismo de dissipação menos eficiente (Canedo e Alves, 2015).

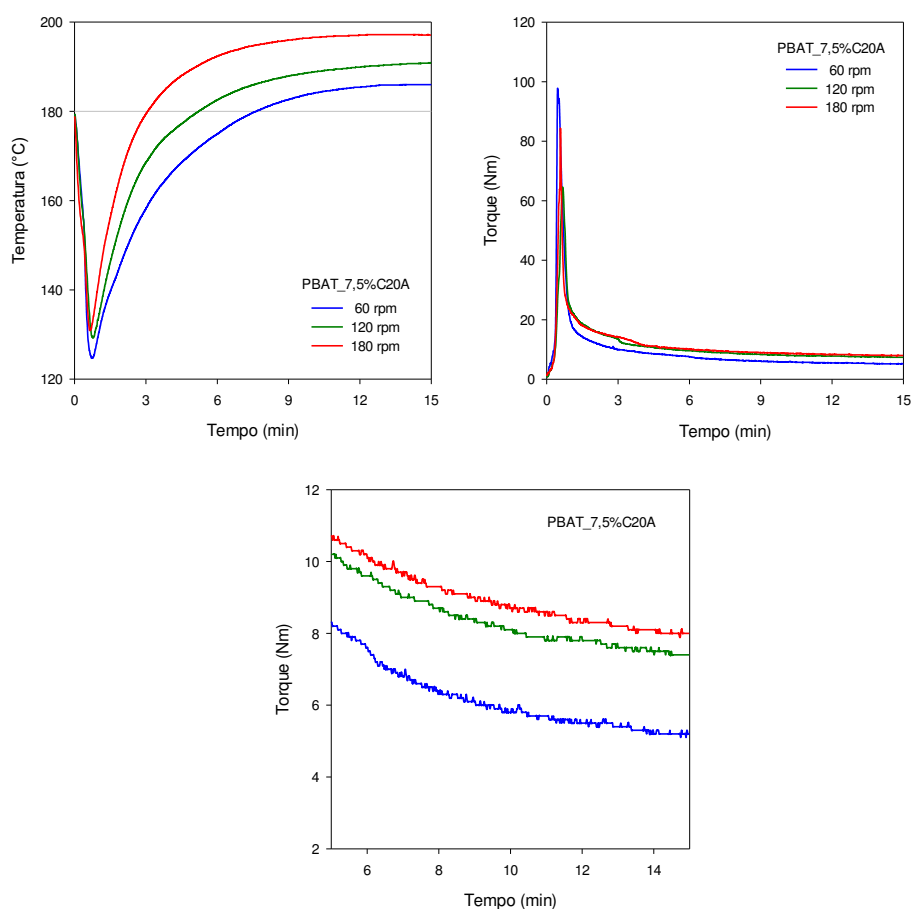


Figura 27 – Curvas de temperatura e torque em função do tempo para o nanocompósito contendo 7,5% de C20A.

No processamento das amostras de PBAT puro e dos nanocompósitos, observa-se a relativa estabilização do torque entre 6 a 9 minutos de processamento. Assume-se que, nessas condições, o polímero se encontra substancialmente no estado fundido. Observa-se um significativo aumento da temperatura com o tempo, acompanhado de uma moderada diminuição do torque.

De especial interesse é análise do torque nos estágios finais de processamento, ou *torque terminal*, aqui medido no intervalo de 11 a 15 minutos de processamento. Nessas condições, assume-se que o torque é proporcional à viscosidade do sistema (Canedo e Alves, 2015).

$$Z = kf\eta\dot{\gamma} \quad (22)$$

onde  $Z = Z(t)$  é o torque registrado no misturador;  $k$  é um fator geométrico, com unidades de volume, que depende do modelo de misturador e do tipo de rotores;  $f$  é o fator de preenchimento;  $\eta$  é a viscosidade do sistema; e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento média na câmara de processamento, que depende da combinação misturador-rotores, da velocidade de rotação dos rotores e – em menor grau – do índice de pseudoplasticidade local do fundido. Para o misturador utilizado e um material com índice de pseudoplasticidade na faixa de 0,5 a 0,75, operado a 60 rpm, tem-se  $\dot{\gamma} \approx 35 \text{ s}^{-1}$  (Canedo e Alves, 2015).

Considerando blendas ou compósitos sem interações específicas entre a matriz e a fase dispersa, a viscosidade do sistema depende de:

- Taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ ; constante para processos realizados no mesmo equipamento à mesma velocidade rotação dos rotores, como é o caso presente. Conseqüentemente, a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser desconsiderada na análise dos resultados.
- Temperatura média do material na câmara de processamento, que é uma função do tempo,  $T = T(t)$ .
- Massa molar média da matriz polimérica,  $M$ ; a dependência pode afetar os resultados comparativos se ocorrem reações químicas – geralmente degradação – durante o processamento.
- Fração de carga (C20A), expressa geralmente como fração volumétrica  $\phi$  determinada nas condições de processamento:

$$\phi = \left( 1 + \frac{1-w}{\omega} \cdot \frac{\rho_{C20A}}{\rho_{PBAT}} \right)^{-1} \quad (23)$$

onde  $w$  é fração mássica de C20A,  $\rho_{C20A} = 1,72 \text{ g/cm}^3$  é densidade da C20A e  $\rho_{PBAT} = 1,26 \text{ g/cm}^3$  é densidade do PBAT à temperatura de processamento (Walsh e Zoller, 1995).

Na análise do torque terminal em testes individuais, onde a concentração de carga é constante, a viscosidade ou o torque pode ser considerada como sendo função da temperatura do sistema e da massa molar da matriz;

$$Z = Z(T, M) \quad (24)$$

Com o intuito de verificar a possível degradação da matriz, que resultaria na variação da massa molar com o tempo de processamento, a dependência do torque com a temperatura é eliminada, e avaliado o torque “corrigido”  $Z^*$  a uma temperatura de referência  $T^*$  (Canedo e Alves, 2015):

$$Z^* = Z \exp\{n\beta(T - T^*)\} \quad (25)$$

onde  $Z$  e  $T$  são o torque e a temperatura “reais”, registrados pelo software o misturador como funções do tempo,  $n$  é índice de pseudoplasticidade e  $\beta$  é o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade. Para o sistema em estudo pode-se aproximar  $n \approx 0,8$  e  $\beta \approx 0,02^\circ\text{C}^{-1}$  (Rauwendaal, 2014).

O aumento na temperatura e no torque dos nanocompósitos (Figuras 30, 31, 32 e 33) foi proporcional ao aumento das taxas de cisalhamento. Em princípio, quanto maior a temperatura de um material fundido, menor a viscosidade (e, portanto, menor o torque). É possível que o aumento no torque com a taxa de cisalhamento, observado para os nanocompósitos, seja reflexo de um aumento na intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da organoargila, o que elevaria a viscosidade dos sistemas.

O intervalo de tempo e processamento de 11 a 15 minutos foi escolhido para analisar a relação torque-temperatura-tempo de acordo com o procedimento descrito na metodologia, tomando como temperatura de referência  $T^* = 180^\circ\text{C}$ .

O torque ajustado, é uma função apenas da massa molar e diminui linearmente com o tempo, em todos os casos, mesmo que de forma mínima, durante os estágios finais de processamento. A taxa de variação (a inclinação da reta) é maior para os nanocompósitos do que para a matriz pura, e depende (ainda que não muito fortemente) da concentração da carga (organoargila C20A). A redução do torque ajustado com o tempo durante esta fase sugere a degradação térmica incipiente da matriz polimérica durante o processamento.

A taxa relativa de alteração do torque ajustado é considerada como uma medida da taxa de degradação Equação (13), conforme visto na metodologia. Vários parâmetros de interesse para o processamento da matriz PBAT pura e dos nanocompósitos PBAT/C20A, que podem auxiliar a quantificar o efeito da



carga (C20A) na degradação da matriz, são apresentados na Tabela 2, incluindo os valores médios do torque ajustado, - Rz, e a taxa relativa de variação da massa molar média ponderal, -R<sub>M</sub>, calculada de acordo com as Equações (13) e (14), mostradas na metodologia.

Tabela 2 – Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio terminal (11-15 minutos) de processamento.

Composição	Rotação (rpm)	Z <sub>medio</sub>	T <sub>medio</sub> (°C)	Z* <sub>medio</sub>	dZ*/dT (Nm/min)	Rz (%min <sup>-1</sup> )	R <sub>M</sub> (%min <sup>-1</sup> )
PBAT Puro	60	4,1312	184,8696	4,5533	-0,0242	0,5315	0,1738
	120	6,6012	189,2738	7,9458	-0,0555	0,6985	0,2285
	180	7,5004	195,355	10,196	-0,0959	0,9406	0,3077
2,5%C20A	60	4,4696	184,9246	4,9316	-0,0454	0,9206	0,2979
	120	6,9396	189,3871	8,3714	-0,1029	1,2292	0,3977
	180	8,5004	197,7796	12,1295	-0,1318	1,0866	0,3516
5,0%C20A	60	4,9442	184,7725	5,4387	-0,0628	1,1547	0,3876
	120	7,0175	190,9621	8,7370	-0,1786	2,0442	0,6862
	180	8,3412	196,59	11,6217	-0,2045	1,7596	0,5907
7,5%C20A	60	5,4025	185,69	6,0528	-0,1074	1,7744	0,6129
	120	7,6475	190,2713	9,3902	-0,1004	1,0692	0,3693
	180	8,2196	197,12	11,575	-0,1909	1,6492	0,5697

No presente caso, observa-se um ligeiro aumento da taxa de degradação média (Rz) (Tabela 2) à medida que o teor de argila aumenta de 0% (matriz pura) para 7,5% de C20A. Essas pequenas alterações nas taxas, são atribuídas ao aumento da degradação da matriz devido à presença da organoargila (C20A) e pela fricção ocasionada pelo aumento na velocidade dos rotores. Altas velocidades dos rotores podem elevar a tensão de cisalhamento, favorecendo a quebra dos aglomerados da argila (Osman *et al.*, 2012, 2015; Andriani *et al.*, 2013). O mesmo pode ser observado na taxa de variação da massa molar média ponderal (R<sub>M</sub>). No entanto, consideram-se que as taxas são baixas e que a degradação sob processamento pode ser desprezada em primeira aproximação.

A Figura 28 de ln Z x ln N ilustra que na taxa de cisalhamento prevalente no misturador interno à temperatura de processamento, as características reológicas dos materiais correspondem a zona de transição entre o comportamento Newtoniano e a Lei da Potência (Platô Newtoniano). Nessas

condições, o índice local de pseudoplasticidade varia com a velocidade de rotação dos rotores e o valor obtido pela regressão linear é um valor médio válido nas condições de processamento no misturador interno.

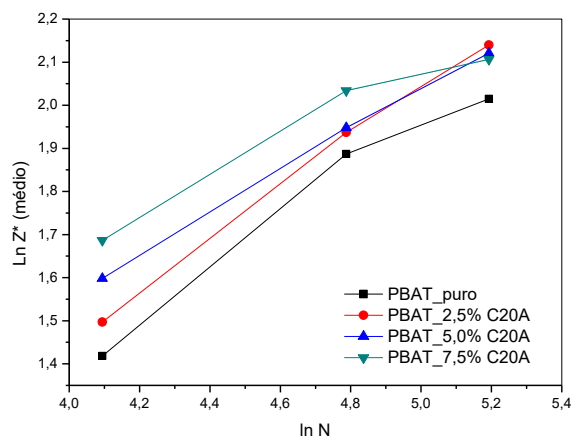


Figura 28 – Curva  $\ln Z'$  em função de  $\ln N$  para o PBAT puro e seus nanocompósitos.

#### 4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Na Tabela 3 estão apresentados os valores numéricos das reflexões basais ( $d_{001}$ ) e ( $d_{002}$ ) e das distâncias interplanares dos sistemas investigados. Os difratogramas da organoargila, matriz polimérica e dos nanocompósitos com diferentes percentuais de carga estão apresentados na Figura 29.

Tabela 3 – Picos de reflexão e distância interplanar basal  $d_{(001)}$ .

Amostras	Teor de argila (%)	2 $\theta$ (°)		$d_{(001)}$ (002) (nm)	
		1	2	(nm)	(nm)
C20A		3,43	7,27	2,57	1,21
PBAT		-	-	-	-
PBATC20A_60rpm	2,5	2,85	5,24	3,10	1,68
PBATC20A_120rpm		2,70	5,09	3,27	1,73
PBATC20A_180rpm		2,92	4,95	3,02	1,78
PBATC20A_60rpm	5,0	2,78	5,02	3,17	1,76
PBATC20A_120rpm		2,48	4,81	3,56	1,83
PBATC20A_180rpm		2,99	-	2,95	-
PBATC20A_60rpm	7,5	3,06	5,02	2,88	1,76
PBATC20A_120rpm		2,99	5,46	2,95	1,62
PBATC20A_180rpm		3,14	-	2,81	-

De acordo com o difratograma da argila C20A, pode-se observar picos em  $2\theta$  em  $3,43^\circ$  e  $7,27^\circ$ , correspondentes aos planos (001) e (002), respectivamente, e a presença de um terceiro pico a  $19,89^\circ$  (Figura 29c)

característico do plano (020) confirmando a presença predominante da montmorilonita na referida amostra.

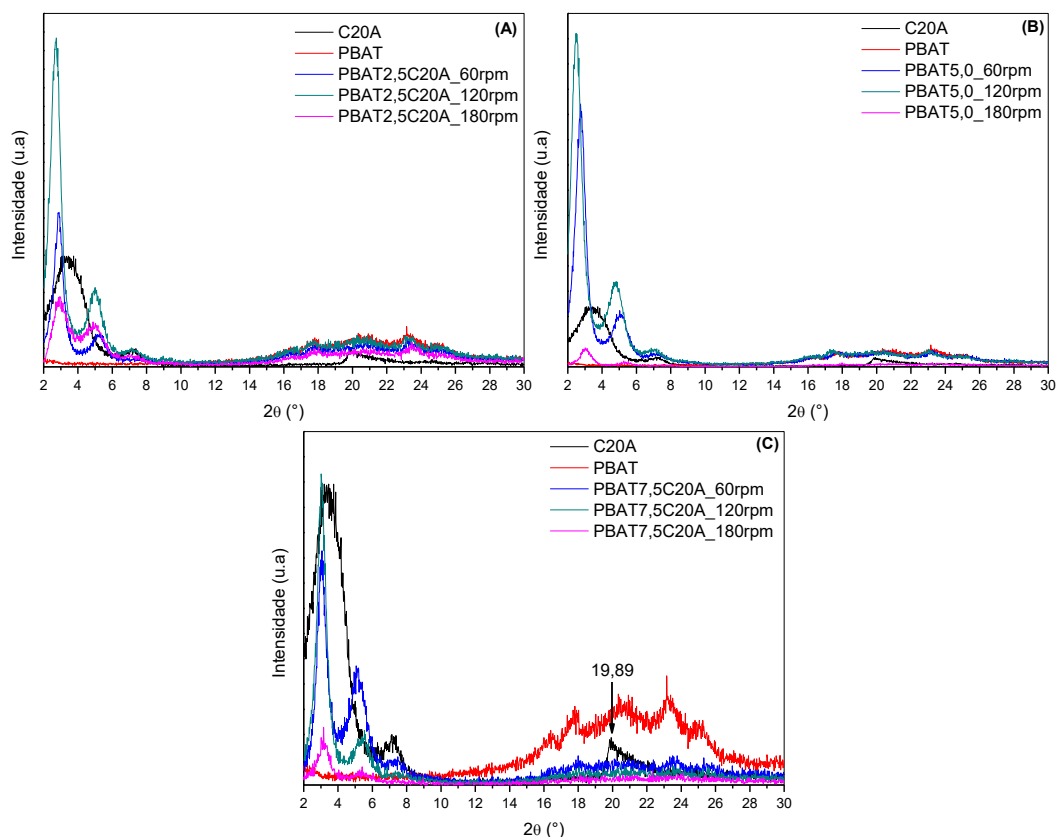


Figura 29 – Difratrogramas da organoargila, PBAT e dos nanocompósitos PBAT/argila organofílica nas concentrações (A) 2,5%, (B) 5,0% e (C) 7,5%.

De modo geral, observa-se para todos os nanocompósitos, que a incorporação da nanoargila favoreceu um aumento da distância interplanar basal dos sistemas, indicando a formação de estruturas intercaladas. Maiores valores foram obtidos para as composições com menores percentuais da nanocarga (2,5 e 5,0%) e menores rotações dos rotores (60 e 120 rpm), com destaque para a composição contendo 5,0% da argila organofílica processada a 120 rpm que apresentou um aumento de quase 39%.

Para que ocorra uma boa interação entre a superfície da argila e a matriz polimérica, é necessário que o polímero seja capaz de penetrar no interior dos espaços interlamelares, aumentando assim a distância entre duas camadas adjacentes de argila. À medida que essa distância aumenta, a dispersão e a homogeneização da argila na matriz tornam-se melhores, facilitando uma resposta conjunta da argila e do polímero quando alguma solicitação mecânica

é aplicada ao material. É essa resposta que se busca quando nanopartículas lamelares são adicionadas como agente de reforço em uma matriz qualquer (Naveau *et al.*, 2011).

A técnica de difração de raios X mostra-se insuficiente para uma conclusão mais contundente a respeito da formação de estruturas intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas, tornando necessária a investigação por outras técnicas ainda que de forma qualitativa, como por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão e reologia.

#### 4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 30 apresenta as curvas DSC referente ao fluxo de calor (mW) em função do tempo (t), obtidos com um programa de temperatura em três estágios como descrito na seção 3.2.3.3, para a matriz pura e seus nanocompósitos em três taxas de aquecimento/resfriamento distintas, 4, 8 e 16°C/min.

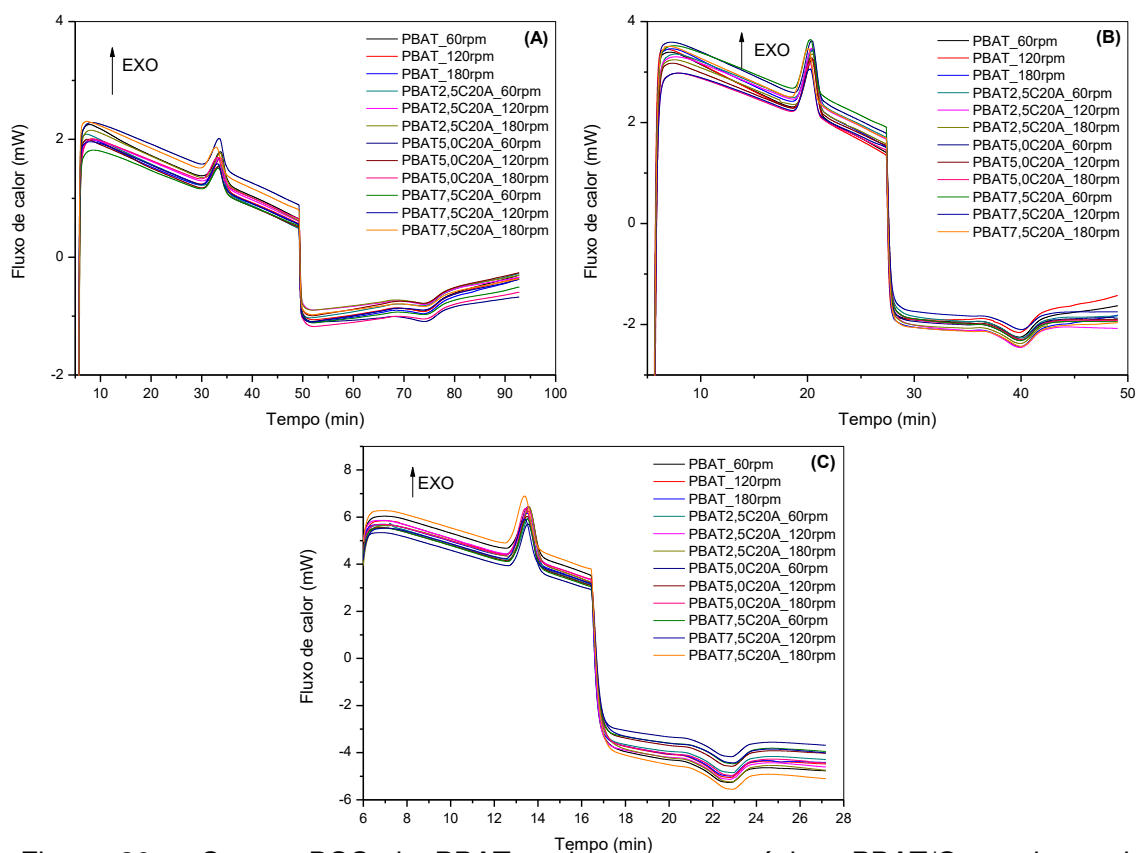


Figura 30 – Curvas DSC do PBAT e dos nanocompósitos PBAT/Organobentonita obtidos em três taxas (a) 4°C/min, (b) 8°C/min e (c) 16°C/min.

Vale ressaltar que o primeiro aquecimento não foi reportado, uma vez que, serviu apenas para apagar a história térmica do material. Para todas as formulações observa-se um pico de cristalização a partir do fundido (exotérmico) durante o resfriamento e um pico de fusão (endotérmico) durante o aquecimento.

A Figura 31 apresenta as curvas DSC referentes à cristalização em função da temperatura para o PBAT e seus nanocompósitos, durante o resfriamento nas três taxas de aquecimento/resfriamento utilizadas, 4, 8 e 16°C/min. Os dados de DSC, foram analisados utilizando o software INTEGRAL, como descrito na seção 3.2.3.3.

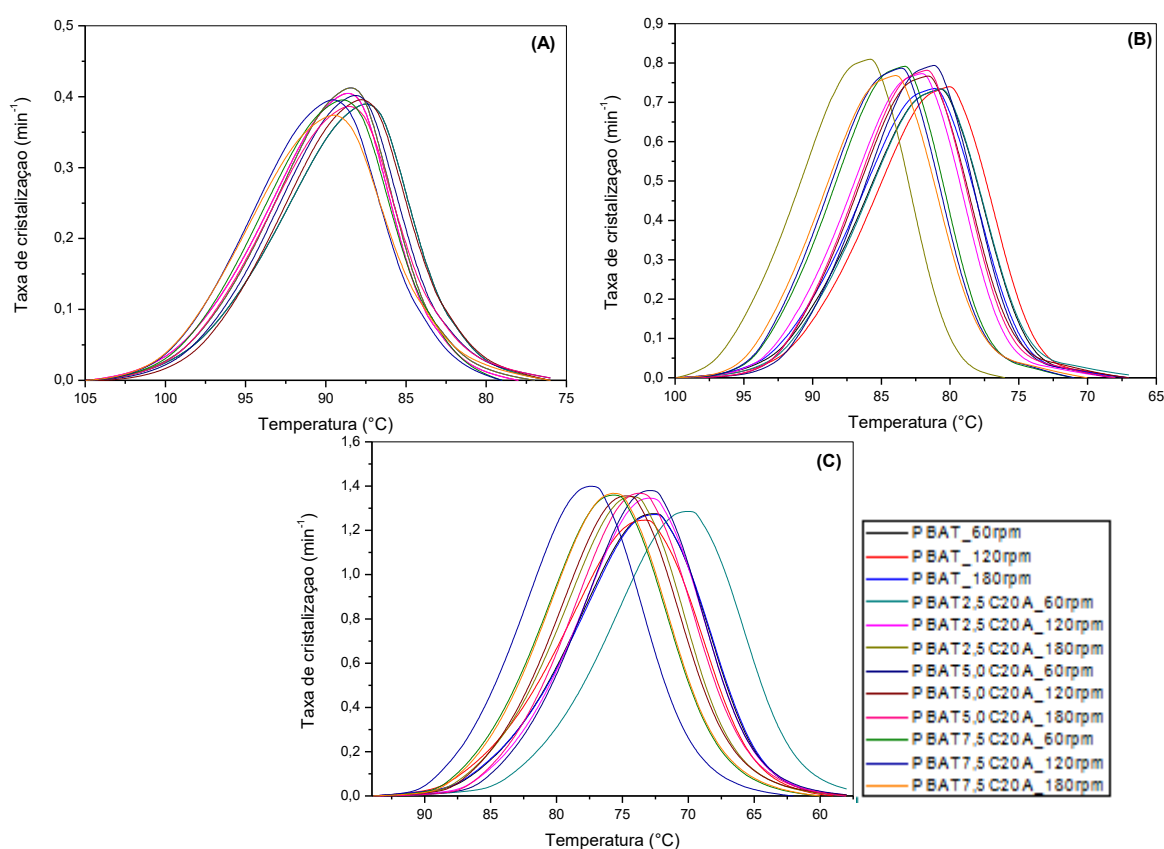


Figura 31 – Curvas DSC das taxas de cristalização do PBAT e dos seus nanocompósitos em três taxas de resfriamento distintas, (a) 4°C/min, (b) 8°C/min e (c) 16  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Os dados indicam que a taxa de cristalização aumenta com a taxa de resfriamento (entre 0,37 e 0,41  $\text{min}^{-1}$ ; 0,73 e 0,81  $\text{min}^{-1}$  e entre 1,25 e 1,40  $\text{min}^{-1}$  para taxas de resfriamento de 4, 8 e 16  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , respectivamente), tendendo a aumentar com o teor da organoargila e é praticamente independente da velocidade dos rotores. A presença da nanoargila nos nanocompósitos aumentou discretamente a taxa de cristalização.

Em todos os casos, o pico de cristalização apresenta-se simétrico. Observa-se que a cristalização completa ocorre entre 105°C e 75°C (intervalo de temperatura de cristalização de 30°C) para uma taxa de resfriamento de 4°C/min e para as taxas de resfriamento de 8 e 16°C/min a cristalização completa acontece entre 100°C - 70°C (intervalo de temperatura de cristalização de 30 °C) e 97,5° - 57,5 °C (intervalo de temperatura de cristalização de 40°C), ou seja, na taxa de resfriamento mais alta tem-se um aumento de 10°C no intervalo da temperatura de cristalização. Toda fase cristalizável do PBAT e dos nanocompósitos PBAT/argila organofílica muda de fase nos intervalos de temperatura citados.

As Tabelas 4, 5 e 6 ilustram os valores provenientes das curvas de cristalização a partir do resfriamento, avaliados pelo programa INTEGRAL como descrito na seção 3.2.3.3.

Tabela 4 – Parâmetros de cristalização retirados das curvas DSC para o PBAT e os nanocompósitos PBAT/argila organofílica para taxa de resfriamento de 4°C/min.

Amostra	$\Delta T_c$ (1-99%) (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PBAT_60rpm	20,46	87,29	15,0	13,0	0,39	9,32	3,86
PBAT_120rpm	21,21	87,33	15,0	13,0	0,38	9,40	3,72
PBAT_180rpm	21,41	88,12	16,0	14,0	0,38	9,36	3,66
PBAT2,5C20A_60rpm	20,23	87,5	14,0	13,0	0,39	9,37	3,51
PBAT2,5C20A_120rpm	19,22	87,6	14,0	12,0	0,40	9,07	3,34
PBAT2,5C20A_180rpm	19,36	87,4	14,0	12,0	0,41	8,85	3,33
PBAT5,0C20A_60rpm	20,31	88,18	15,0	13,0	0,40	9,05	3,32
PBAT5,0C20A_120rpm	19,53	88,79	14,0	12,0	0,39	9,29	3,24
PBAT5,0C20A_180rpm	20,72	89,53	15,0	13,0	0,38	9,46	3,32
PBAT7,5C20A_60rpm	18,55	88,95	14,0	12,0	0,39	9,42	3,21
PBAT7,5C20A_120rpm	18,51	89,53	14,0	12,0	0,39	9,44	3,10
PBAT7,5C20A_180rpm	20,50	90,51	15,0	13,0	0,37	9,87	3,17

$\Delta T_c$ =Intervalo da temperatura de cristalização;  $T_c$  = temperatura pico de cristalização;  $\Delta H_c$  = entalpia de cristalização;  $X_c$  = grau de cristalinidade;  $C_{m\acute{a}x}$ . = taxa máxima de cristalização;  $\Delta T_{1/2}$  = largura do pico a metade da altura;  $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% cristalização.

Tabela 5 – Parâmetros de cristalização retirados das curvas DSC para o PBAT e os nanocompósitos PBAT/argila organofílica para taxa de resfriamento de 8°C/min.

<b>Amostra</b>	$\Delta T_c$ (1-99%) (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PBAT_60rpm	21,17	80,71	17,0	15,0	0,73	10,18	1,90
PBAT_120rpm	20,86	81,06	17,0	14,0	0,74	10,13	1,95
PBAT_180rpm	21,20	81,13	17,0	15,0	0,73	10,16	1,86
PBAT2,5C20A_60rpm	22,22	80,68	17,0	15,0	0,73	10,13	1,85
PBAT2,5C20A_120rpm	20,31	81,07	16,0	14,0	0,77	9,65	1,71
PBAT2,5C20A_180rpm	17,08	80,85	16,0	14,0	0,81	9,43	1,43
PBAT5,0C20A_60rpm	19,32	98,91	16,0	14,0	0,79	9,43	1,65
PBAT5,0C20A_120rpm	20,66	99,90	17,0	15,0	0,77	9,70	1,62
PBAT5,0C20A_180rpm	19,82	100,68	16,0	14,0	0,78	9,59	1,61
PBAT7,5C20A_60rpm	18,75	82,30	16,0	14,0	0,79	9,51	1,54
PBAT7,5C20A_120rpm	19,05	82,58	15,0	13,0	0,79	9,59	1,52
PBAT7,5C20A_180rpm	19,98	83,96	16,0	14,0	0,77	9,78	1,52

Tabela 6 – Parâmetros de cristalização retirados das curvas de DSC para o PBAT e os nanocompósitos PBAT/argila organofílica para taxa de resfriamento de 16°C/min.

<b>Amostra</b>	$\Delta T_c$ (1-99%) (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PBAT_60rpm	23,45	72,58	19,0	16,0	1,28	11,72	1,08
PBAT_120rpm	23,66	72,27	18,0	16,0	1,25	12,04	1,05
PBAT_180rpm	23,66	73,48	19,0	17,0	1,27	11,67	1,10
PBAT2,5C20A_60rpm	23,98	71,94	18,0	16,0	1,26	11,51	1,15
PBAT2,5C20A_120rpm	22,69	72,99	19,0	16,0	1,35	10,97	1,03
PBAT2,5C20A_180rpm	22,86	72,38	18,0	16,0	1,35	10,92	0,98
PBAT5,0C20A_60rpm	22,22	72,98	18,0	16,0	1,38	10,71	0,99
PBAT5,0C20A_120rpm	22,83	73,73	18,0	16,0	1,36	10,87	0,95
PBAT5,0C20A_180rpm	22,13	74,74	18,0	15,0	1,37	10,82	0,93
PBAT7,5C20A_60rpm	22,15	73,75	18,0	16,0	1,36	10,92	0,91
PBAT7,5C20A_120rpm	21,38	75,45	17,0	15,0	1,40	10,60	0,84
PBAT7,5C20A_180rpm	28,62	75,72	18,0	16,0	1,37	10,81	0,91

Os dados nas Tabelas 4, 5 e 6 evidenciam que a temperatura de cristalização tende a diminuir com a taxa de resfriamento (permanecendo em torno de 88, 82 e 73 °C para taxas de resfriamento de 4, 8 e 16 °C/min, respectivamente) e é independente da velocidade dos rotores ou do teor da organoargila nos nanocompósitos. Resultados anômalos foram obtidos para o sistema contendo 5,0% de argila e resfriado a 8 °C/min que apresentou valores de temperatura de cristalização mais elevados, por volta de 100 °C, que tenderam aumentar com a velocidade dos rotores (de 98,9 – 100,7 °C, conforme a velocidade dos rotores aumentou de 60 a 180 rpm). Foi observado que dentro da incerteza dos dados experimentais, o grau de cristalinidade das amostras ( $X_c$ ) parece ser independente do teor de argila ou da velocidade dos rotores. A cristalinidade média em todos os sistemas avaliados foi de  $12,67 \pm 0,62$ ,  $14,25 \pm 0,59$  e  $15,92 \pm 0,49$  para as taxas de resfriamento de 4, 8 e 16 °C/min, respectivamente. Portanto, os resultados indicam uma tendência muito discreta ao aumento na cristalinidade média com a taxa de resfriamento e com o aumento do teor da argila organofílica.

Feng *et al.*, (2014) mostraram a influência de nanotubos de carbono em um compósito com PBAT. Para o PBAT puro, ocorreu a redução da temperatura de cristalização com aumento da taxa de resfriamento. As amostras de compósitos também apresentaram temperaturas de cristalização mais elevada do que o PBAT puro, sugerindo que a presença dos nanotubos tiveram um efeito nucleante.

Yang e Qiu (2011) estudaram compósito de PBAT com argila (C30B) com diferentes taxas de resfriamento, comparando com o PBAT puro nas mesmas condições. Com a adição da argila, a temperatura deslocou-se para uma faixa de temperatura mais elevada. Além disso, os valores da temperatura do pico de cristalização do PBAT puro e dos nanocompósitos diminuíram com o aumento das taxas de resfriamento, pois as amostras não tiveram tempo suficiente para cristalizar em taxas de resfriamento maiores.

Na Figura 32 estão apresentadas as curvas DSC relativas à fusão em função da temperatura para o PBAT e seus nanocompósitos, durante o segundo aquecimento nas três taxas de aquecimento utilizadas, 4, 8 e 16 °C/min. Os dados obtidos pelo programa do DSC, foram analisados utilizando o software INTEGRAL, como descrito na seção 3.2.3.3.



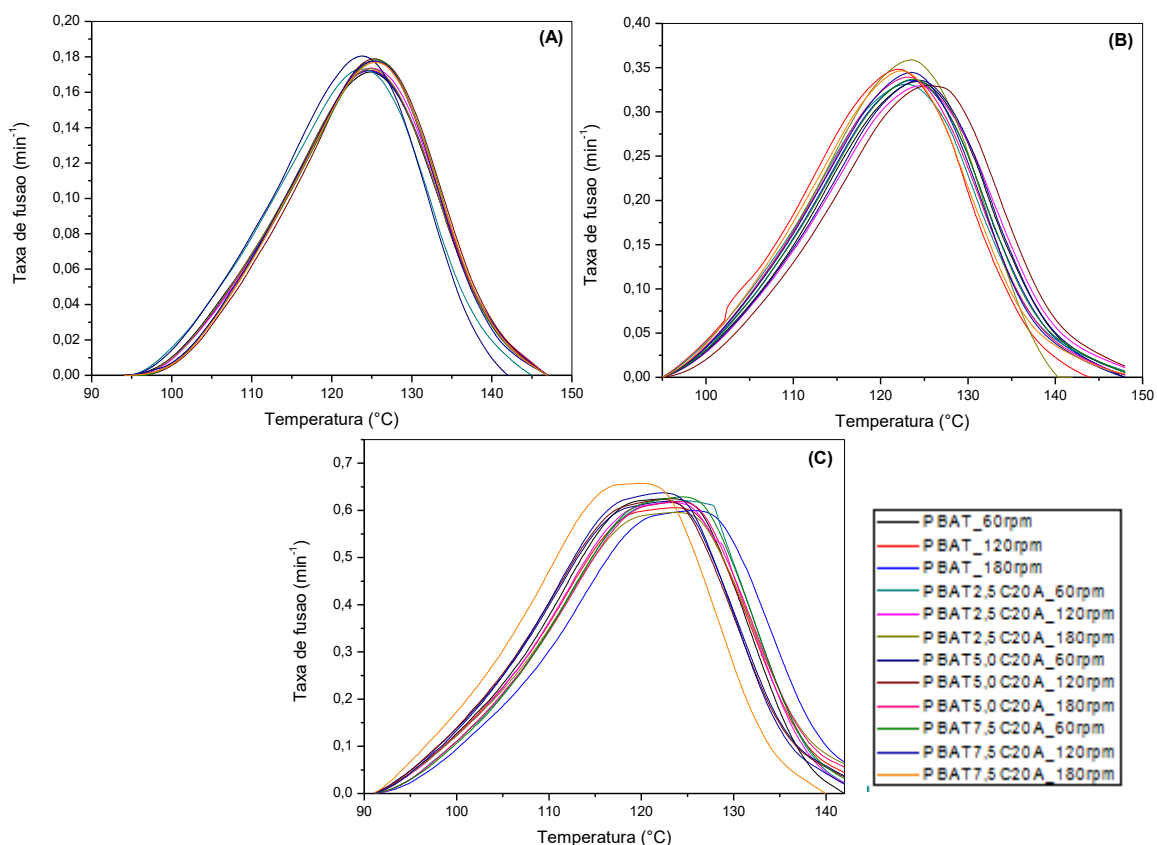


Figura 32 – Curvas DSC das taxas de fusão do PBAT e dos seus nanocompósitos em três taxas de aquecimento distintas, (a) 4°C/min, (b) 8°C/min e (c) 16°C/min.

Não foram detectadas variações significativas na temperatura de fusão em função do aumento do teor da organoargila e/ou na velocidade dos rotores. A temperatura de fusão dos nanocompósitos é semelhante à temperatura de fusão do PBAT (125 °C), ou seja, não variam significativamente com a adição da nanocarga à matriz polimérica. Comportamento semelhante ao reportado por Scheibel *et al.*, (2013) para um sistema com PBAT contendo nanopartículas de prata. Em todos os casos foi observado um pico de fusão praticamente simétrico.

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os valores provenientes das curvas de fusão a partir do segundo aquecimento, avaliados pelo programa INTEGRAL como descrito na seção 3.2.3.3.

Tabela 7 – Parâmetros de fusão obtidos das curvas DSC para o PBAT e os nanocompósitos para taxa de aquecimento de 4°C/min.

<b>Amostra</b>	$\Delta T_m$ (1-99%) (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PBAT_60rpm	47,84	124,99	12,0	10,0	0,17	22,1	6,43
PBAT_120rpm	40,57	124,95	11,0	10,0	0,17	21,9	6,33
PBAT_180rpm	40,41	124,66	11,0	10,0	0,17	21,9	6,28
PBAT2,5C20A_60rpm	39,77	125,04	11,0	10,0	0,17	22,1	6,25
PBAT2,5C20A_120rpm	40,09	124,89	11,0	9,0	0,17	21,8	6,36
PBAT2,5C20A_180rpm	40,19	124,97	11,0	9,0	0,17	21,9	6,32
PBAT5,0C20A_60rpm	37,33	125,01	10,0	9,0	0,18	21,3	6,13
PBAT5,0C20A_120rpm	39,09	125,33	10,0	9,0	0,18	21,2	6,17
PBAT5,0C20A_180rpm	39,31	125,40	11,0	9,0	0,17	21,4	6,30
PBAT7,5C20A_60rpm	39,07	125,84	10,0	9,0	0,18	21,5	6,17
PBAT7,5C20A_120rpm	39,35	125,46	10,0	9,0	0,18	21,5	6,46
PBAT7,5C20A_180rpm	39,12	125,64	10,0	9,0	0,18	21,7	6,28

Tabela 8 – Parâmetros de fusão obtidos das curvas DSC para o PBAT e os nanocompósitos para taxa de aquecimento de 8°C/min.

<b>Amostra</b>	$\Delta T_m$ (1-99%) (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PBAT_60rpm	41,79	124,46	12,0	11,0	0,33	22,5	3,18
PBAT_120rpm	38,98	123,95	11,0	10,0	0,35	21,8	2,97
PBAT_180rpm	42,06	124,72	12,0	10,0	0,33	22,4	3,13
PBAT2,5C20A_60rpm	43,65	124,85	12,0	11,0	0,33	22,6	3,08
PBAT2,5C20A_120rpm	44,05	124,50	12,0	11,0	0,33	22,8	3,23
PBAT2,5C20A_180rpm	36,66	124,61	11,0	9,0	0,36	21,5	3,05
PBAT5,0C20A_60rpm	42,72	124,27	12,0	11,0	0,33	22,3	3,20
PBAT5,0C20A_120rpm	43,40	125,44	12,0	11,0	0,33	22,7	3,26
PBAT5,0C20A_180rpm	42,06	125,06	12,0	10,0	0,34	22,3	3,08
PBAT7,5C20A_60rpm	42,77	124,75	12,0	10,0	0,34	22,3	3,13
PBAT7,5C20A_120rpm	41,44	125,46	11,0	10,0	0,34	21,9	3,09
PBAT7,5C20A_180rpm	42,07	125,61	12,0	10,0	0,35	21,8	3,01

De acordo com as Tabelas 7, 8 e 9, a temperatura de fusão permaneceu entre 123 °C e 126 °C, independente do aumento do teor da organoargila nos nanocompósitos ou das velocidades dos rotores. Pode-se observar também que a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade aumentaram discretamente com o aumento da taxa de aquecimento.

Tabela 9 – Parâmetros de fusão obtidos das curvas DSC para o PBAT e os nanocompósitos para taxa de aquecimento de 16°C/min.

Amostra	$\Delta T_m$ (1-99%) (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)
PBAT_60rpm	40,70	123,14	13,0	11,0	0,62	24,3	1,67
PBAT_120rpm	44,35	123,58	13,0	12,0	0,60	24,8	1,71
PBAT_180rpm	44,95	123,74	14,0	13,0	0,60	25,0	1,76
PBAT2,5C20A_60rpm	41,50	124,93	13,0	11,0	0,62	24,4	1,70
PBAT2,5C20A_120rpm	42,06	123,52	13,0	12,0	0,62	24,6	1,69
PBAT2,5C20A_180rpm	46,16	124,74	14,0	12,0	0,60	25,0	1,72
PBAT5,0C20A_60rpm	43,88	124,52	13,0	12,0	0,62	24,3	1,65
PBAT5,0C20A_120rpm	43,65	125,21	13,0	12,0	0,62	24,2	1,64
PBAT5,0C20A_180rpm	44,54	125,00	13,0	12,0	0,62	24,2	1,70
PBAT7,5C20A_60rpm	42,08	126,53	13,0	12,0	0,63	24,1	1,70
PBAT7,5C20A_120rpm	41,93	126,41	13,0	11,0	0,64	23,8	1,62
PBAT7,5C20A_180rpm	39,53	124,85	12,0	11,0	0,66	23,2	1,54

$\Delta T_m$ =Intervalo da temperatura de fusão;  $T_m$ = temperatura pico de fusão;  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão;  $X_c$  = grau de cristalinidade;  $C_{m\acute{a}x}$ . = taxa máxima de fusão;  $\Delta T_{1/2}$  = largura do pico a metade da altura;  $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% fusão.

#### 4.1.4 Termogravimetria (TG)

A Figura 33 apresenta a curva TG da argila organofilica C20A e na Tabela 10 estão os valores representativos do intervalo de temperatura ( $\Delta T$ ) e perda de massa ( $\Delta M$ ) para cada etapa do processo. Esses dados foram obtidos a partir da extrapolação das linhas de base e sua interseção com a tangente no ponto de inflexão da curva com a curva da derivada termogravimétrica (DTG). Esse mesmo método foi adotado para as demais composições. Com o objetivo de

facilitar o entendimento quanto à determinação das etapas de degradação foram apresentadas curvas representativas correspondentes à primeira derivada.

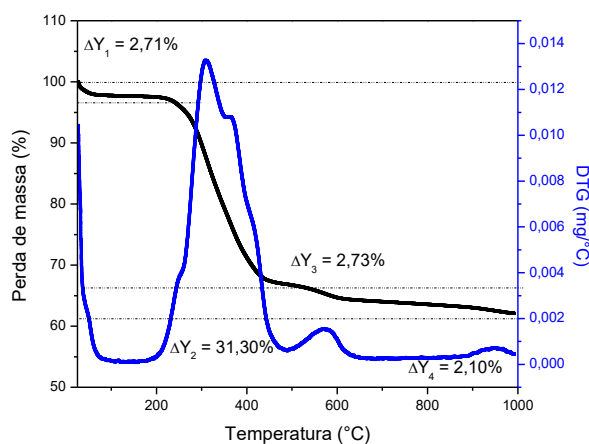


Figura 33 – Curva TG da C20A.

Tabela 10 - Dados da curva TG da C20A

Amostra	Etapas	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta M$ (%)	Resíduo a 1000 $^{\circ}C$
C20A	I	170	2,71	-
	II	250	31,30	-
	III	200	2,73	-
	IV	350	2,10	61,15

Observa-se na Figura 33 que a perda de massa da C20A ocorre em quatro etapas: a primeira etapa ocorreu na faixa de 30-200 $^{\circ}C$ , associada à volatilização da água livre, adsorvida e coordenada, com perda de massa em torno de 2,71% (ver Tabela 10); a segunda etapa ocorreu entre 200 e aproximadamente 450  $^{\circ}C$ , correspondente à decomposição dos resíduos do sal (surfactante) e à liberação dos grupos olefina e amina presentes na estrutura da argila (Mansoori *et al.*, 2011; Naderi-Samani *et al.*, 2017), com uma perda de massa 31,30%. A terceira etapa ocorreu entre 450 e 650 $^{\circ}C$  e a quarta e última etapa entre 650 a 1000 $^{\circ}C$ , com perda de massa de 2,73% e 2,10%, respectivamente, e pode ser atribuída à perda de hidroxilas estruturais da montmorilonita (Hedley *et al.*, 2007; Paiva *et al.*, 2008). De acordo com Xie *et al.* (2001) a estabilidade térmica de argilas organofílicas depende do tipo de cátion orgânico, comprimento e número de cadeias alquílicas.

A Figura 34 ilustra a curva TG do PBAT puro e dos seus nanocompósitos preparados pela rota (I).

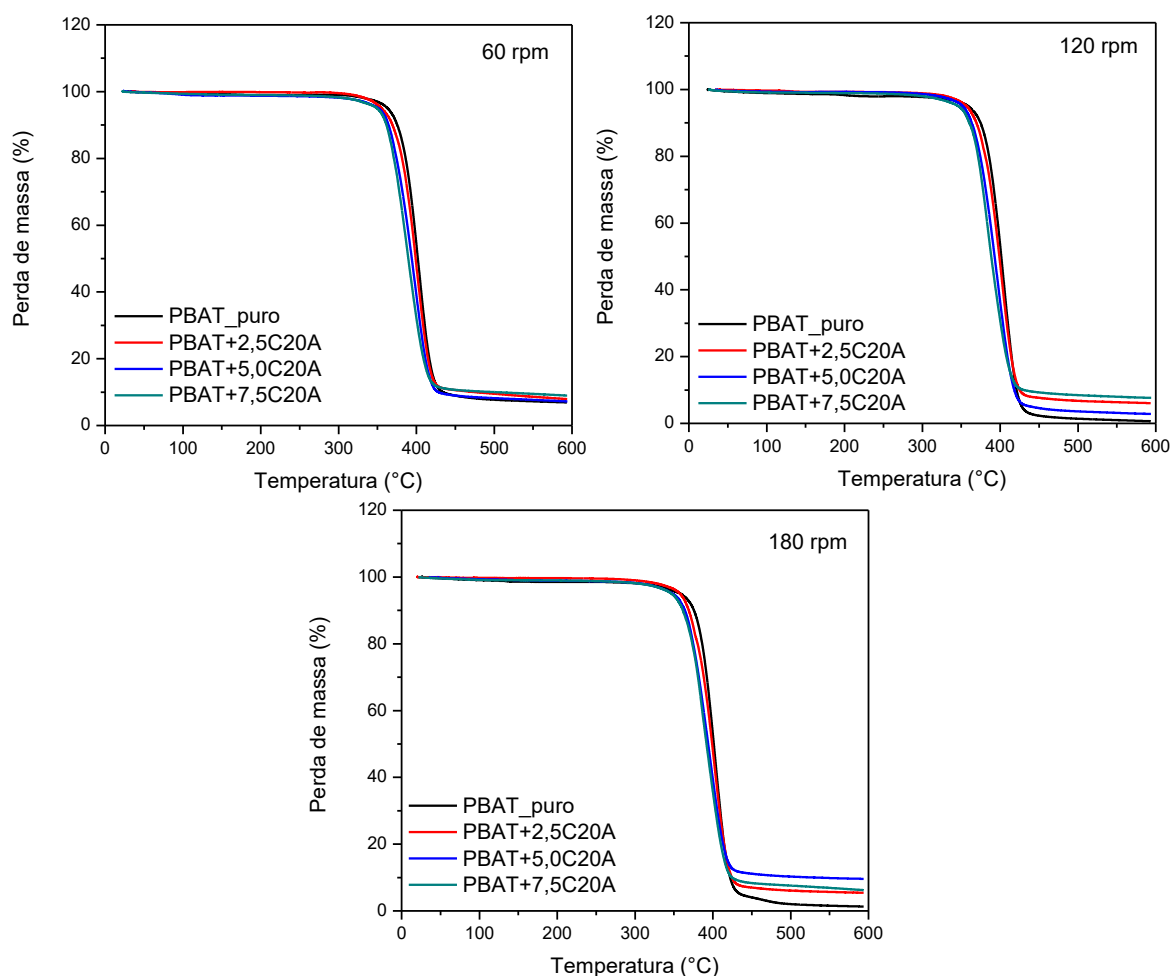


Figura 34 – Curvas TG do PBAT puro e dos seus nanocompósitos.

A Tabela A1 (informações complementares - Apêndice) exhibe os valores iniciais, máximo e médio da temperatura de decomposição, perda de massa e resíduo a 600 °C. A perda de massa observada na curva TG para o PBAT puro nas rotações de 60, 120 e 180 rpm ocorreu em um único estágio a uma temperatura média de 404°C, 406°C e 402°C, respectivamente. A estabilidade térmica do PBAT diminuiu ligeiramente com a adição da argila organofílica, com o aumento da concentração de argila e não houve uma relação efetiva com o aumento da rotação.

#### 4.1.5 Reometria de placas paralelas

Análises de propriedades reológicas sob elevadas taxas de cisalhamento, realizadas em reometria capilar, permitem estudar o comportamento reológico do polímero fundido em situação similar à encontrada durante processos de

extrusão e injeção, possibilitando, por exemplo, definir o tipo e as condições de processamento ao qual o material pode ser submetido. Já a análise das propriedades reológicas sob baixas taxas de cisalhamento, realizada em reometria rotacional, permite determinar o módulo de perda e de armazenamento e verificar a existência ou não de miscibilidade em sistemas poliméricos no estado fundido, entre outras propriedades (Memon e Muller, 1998; Scuracchio *et al.*, 2004; Cruz *et al.*, 2008).

A Figura 35 ilustra o módulo de armazenamento  $G'$  e o módulo de perda  $G''$ . O módulo aumenta com a frequência ( $\omega$ ), sendo o módulo de perda maior que o módulo de armazenamento ( $G' < G''$ ) para todas as frequências. No entanto, os módulos dos nanocompósitos convergem em altas frequências, sugerindo um ponto de cruzamento em  $\omega > 100 \text{ s}^{-1}$ . A presença da organoargila aumenta os valores dos módulos devido à formação de rede e à transição para o comportamento pseudo-sólido.

O valor absoluto da viscosidade complexa foi calculado como:

$$|\eta^*| = \frac{(G'^2 + G''^2)^{1/2}}{\omega} \quad (26)$$

O modelo empírico Cox-Merz (Cox & Merz, 1958) permite a estimativa da viscosidade normal (cisalhamento) em função da taxa de cisalhamento:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (27)$$

O modelo de Cox-Merz tem sido amplamente discutido e periodicamente reconsiderado na literatura reológica (Cox & Merz, 1958; Dealy & Larson, 2006). O modelo parece ser aplicável às suspensões concentradas nas condições testadas no presente trabalho (Winter, 2009). Viscosidades estimadas de acordo com as Equações (26) e (27) são apresentadas na Figura 36.

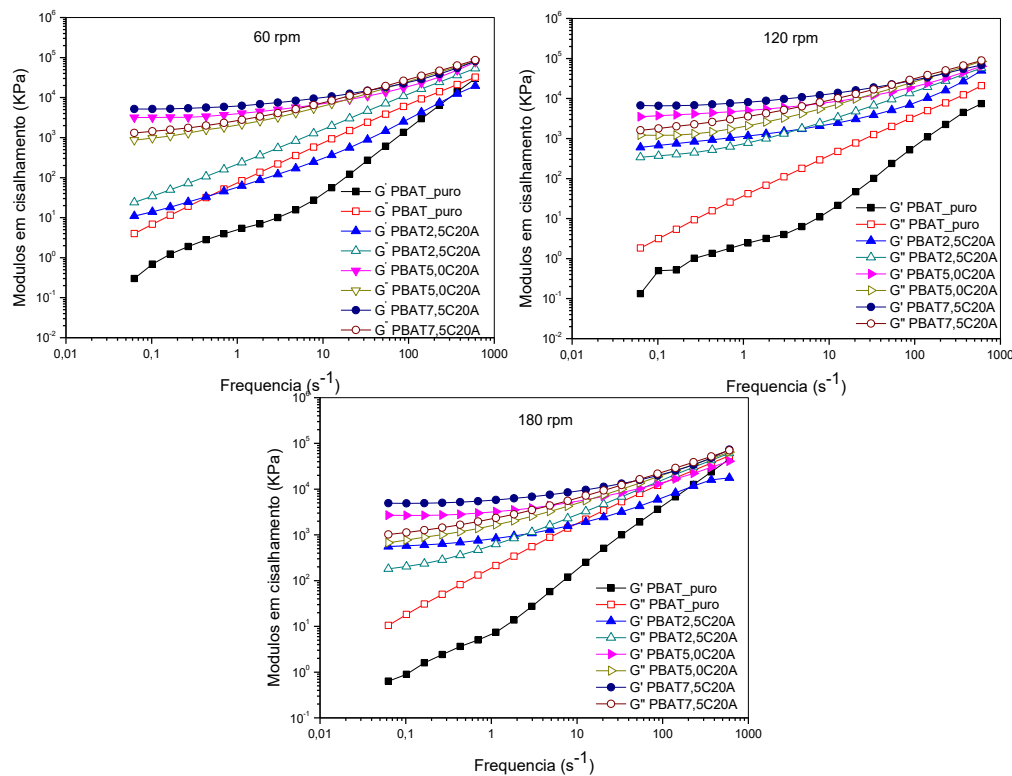


Figura 35 – Módulos em cisalhamento de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência para as rotações de 60, 120 e 180 rpm.

A Figura 36 ilustra que a dependência da viscosidade da matriz com a taxa de cisalhamento segue o padrão normal com platô Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento ( $\dot{\gamma} < 1s^{-1}$ ), dependência segundo a lei da potência em altas taxas de cisalhamento ( $\dot{\gamma} > 100s^{-1}$ ), com uma transição branda entre os dois regimes ( $1s^{-1} < \dot{\gamma} < 100s^{-1}$ ). Tal como observado para a matriz pura, em elevadas taxas de cisalhamento, os sistemas contendo 2,5, 5,0 e 7,5% da organoargila seguem a lei da potência, embora com a viscosidade mais elevada, e que aumentou com o aumento do teor de carga. Um platô Newtoniano não foi observado nos compostos estudados em baixas taxas de cisalhamento. Ao invés disso, a viscosidade variou proporcionalmente com a taxa de cisalhamento, indicando a existência de uma tensão de escoamento  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ .

Sabe-se que a existência de uma tensão de escoamento em compostos contendo silicatos em camadas é indicação de uma morfologia intercalada e/ou esfoliada (Incarnato *et al.*, 2004; Bhattacharya *et al.*, 2008). Assim, os resultados obtidos nesta investigação evidenciam a dispersão, a nível nanométrico, para todas as composições contendo a organoargila C20A, o que corrobora com os dados obtidos por DRX.

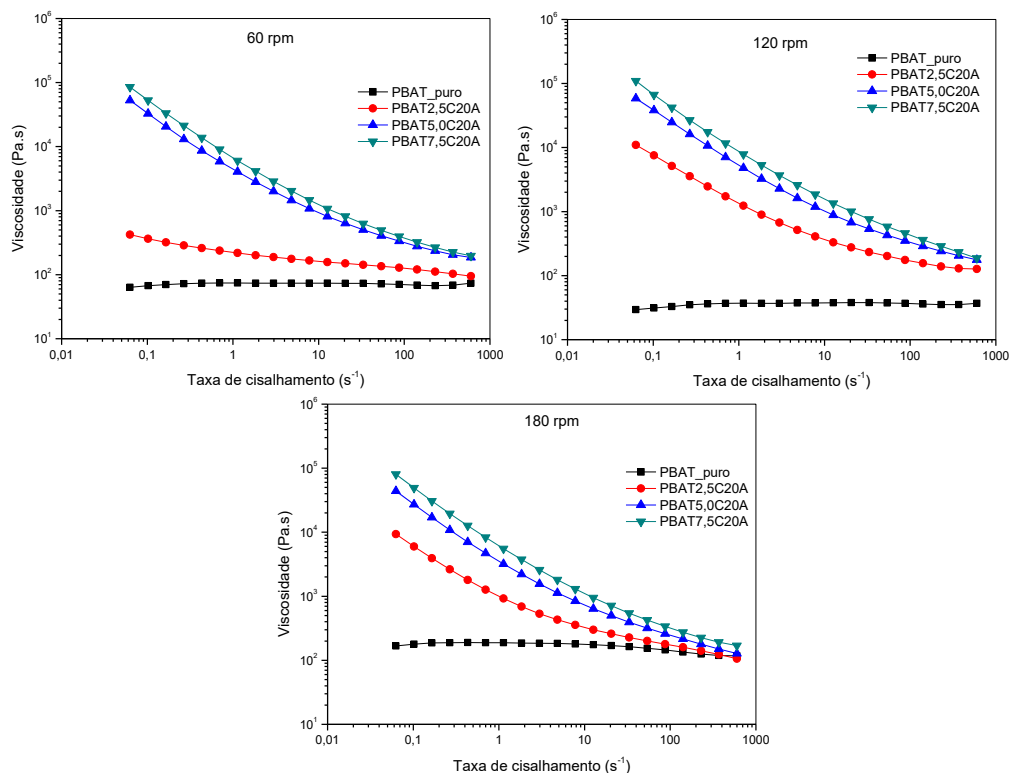


Figura 36 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as rotações de 60, 120 e 180 rpm.

Para todas às velocidades de processamento no misturador interno em estudo, observa-se que houve a dispersão da matriz nas lamelas da argila organofílica e que nas condições de 120 e 180 rpm esse efeito foi notório para todos os sistemas contendo a argila organofílica, independente do teor. Para a composição de 2,5% e processada a 60 rpm, essa dispersão foi bem discreta quando comparada as outras duas condições de processamento.

Na segunda etapa do trabalho foram selecionadas mais duas argilas organofílicas sendo uma polar, Cloisite C30B, e a outra apolar, Cloisite C10A, ambas com propriedades distintas da argila organofílica utilizada na primeira etapa, Cloisite C20A. Os resultados obtidos na primeira etapa, indicam que as melhores condições de processamento no misturador interno foram obtidas a altas velocidades dos rotores, 120 rpm e 180 rpm e 15 minutos. Logo, resolveu-se processar as demais misturas contendo as três argilas organofílicas, conforme item 3.2.1, a 120 rpm, uma vez que a 180 rpm a degradação da matriz é maior. Os resultados da segunda etapa estão apresentados a seguir.



## 4.2. Caracterização dos nanocompósitos preparados pela rota (II)

### 4.2.1 Difração de raios-X

Os picos de difração das argilas organofílicas e dos nanocompósitos são mostrados na Figura 38 e os valores numéricos da distância basal (001) para o primeiro pico de difração foram determinados e estão relatados na Tabela 11.

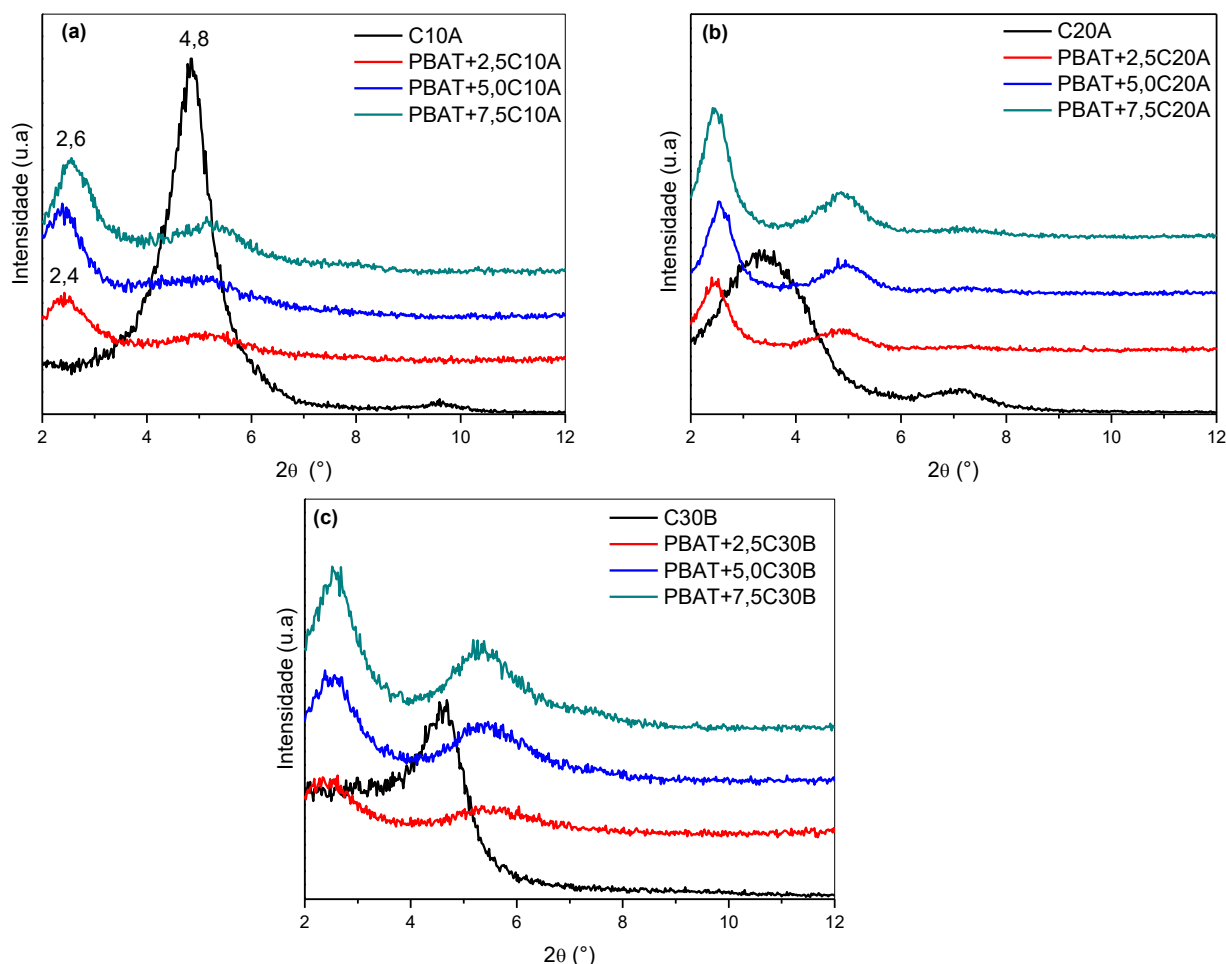


Figura 37 – Picos de difração das argilas organofílicas e dos nanocompósitos com C10A (a), C20A (b) e C30B(c), respectivamente.

Tabela 11 – Distância basal ( $d_{001}$ ) das argilas organofílicas e dos nanocompósitos.

Sistemas	C10A	C20A	C30B
Argila Organofílica (AO)	1,82	2,65	1,92
PBAT+2.5% AO	3,68	3,57	3,71
PBAT+5.0% AO	3,79	3,43	3,53
PBAT+7.5% AO	3,41	3,66	3,47

Um deslocamento significativo do pico de difração para ângulos menores (maior espaçamento basal) foi observado em todos os sistemas estudados. Isso reflete um aumento na distância interplanar basal de até 100%, 38% e 80% nos sistemas contendo as argilas C10A, C20A e C30B, respectivamente. No entanto, independente da distância basal inicial, todas as argilas em todas as concentrações levaram à mesma distância basal nos compostos:  $3,6 \pm 0,1$ , sugerindo um grau idêntico e significativo de intercalação. Os gráficos de DRX sugerem esfoliação insignificante (Utracki *et al.*, 2004; Bhattacharya *et al.*, 2008; Falcão *et al.*, 2017; Almeida *et al.*, 2017).

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 38 (a-f) ilustra as imagens de MET dos nanocompósitos PBAT/argila organofílica na escala nanométrica e permite uma observação visual direta da dispersão das argilas organofílicas na matriz PBAT.

Os nanocompósitos apresentam uma morfologia multicamada composta por camadas alternadas de polímeros e inorgânicos (indicadas pelas setas) e algumas camadas dispersas, revelando um nível significativo de intercalação dessas argilas organofílicas com o PBAT. O aumento da concentração de argila organofílica nos nanocompósitos melhora ligeiramente o nível de dispersão (Yang *et al.*, 2011; Fukushima *et al.*, 2013; Bouakaz *et al.*, 2018). Este efeito sinérgico resultou da co-dispersão e da melhor interação interfacial mostrado por DRX e MET (Adair *et al.*, 2018).

Mondal *et al.*, (2014) comprovaram uma melhor dispersão da argila organofílica na matriz de PBAT, o que foi atribuído a uma melhor compatibilidade entre a matriz e a argila organofílica.

Segundo Ojijo e Ray (2013), no caso de silicatos em camadas, a delaminação das argilas nas matrizes de poliésteres não é fácil, principalmente quando a técnica de preparação é a intercalação por fusão com extrusão reativa. Uma vez que, são necessárias condições favoráveis que dependem do processamento e das interações entre o polímero e argila. Na maioria dos estudos, apenas nanocompósitos com até 5% em peso de argila organofílica geraram estruturas esfoliadas.

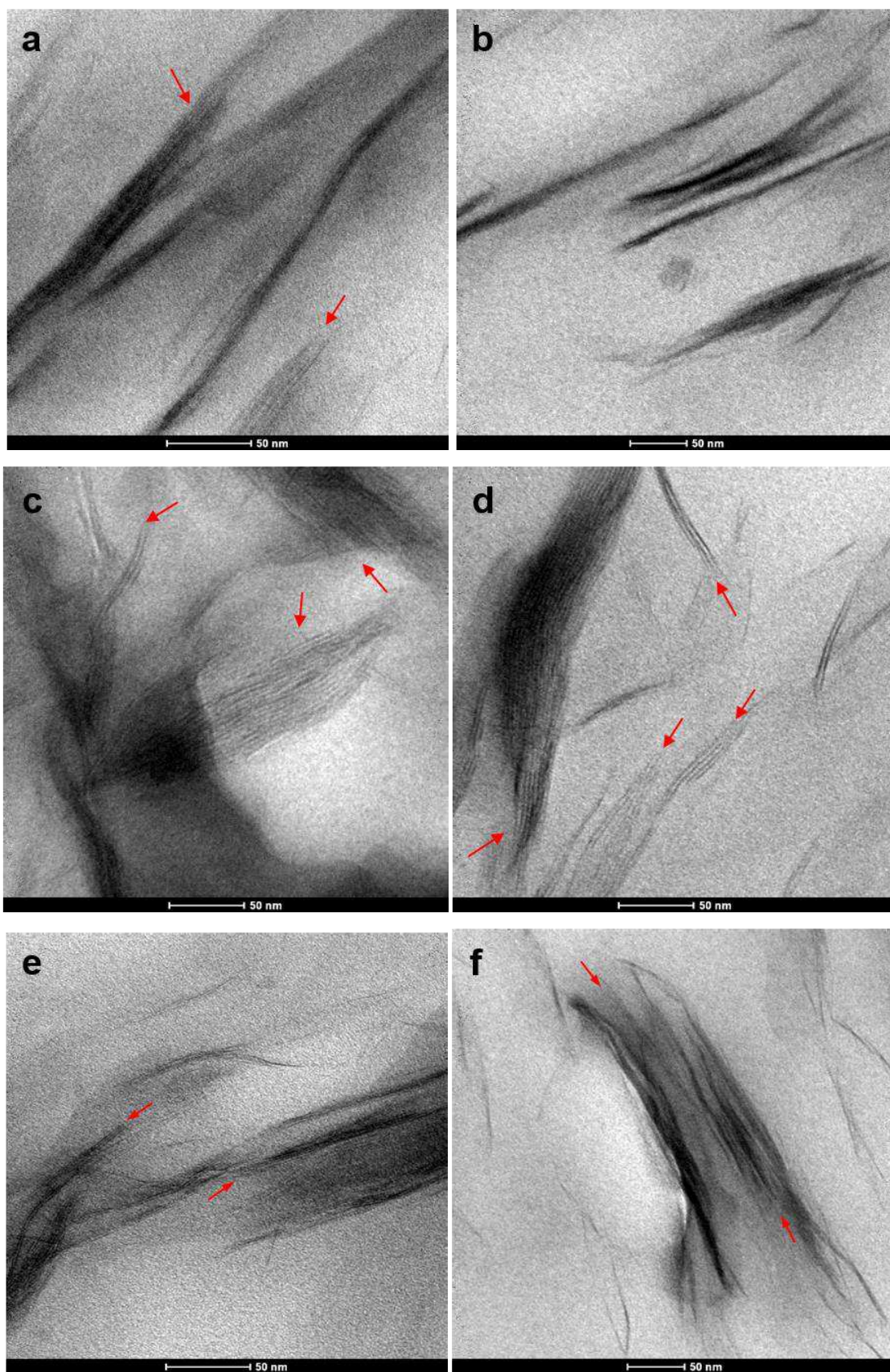


Figura 38 – Micrografias dos nanocompósitos: PBAT+2,5C10A (a), PBAT+7,5C10A (b), PBAT+2,5C20A (c), PBAT+7,5C20A (d), PBAT+2,5C30B e PBAT+7,5C30B(f).

### 4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 39 ilustra o gráfico do fluxo de calor versus tempo durante os estágios de temperatura de resfriamento e aquecimento para o PBAT puro e seus nanocompósitos.

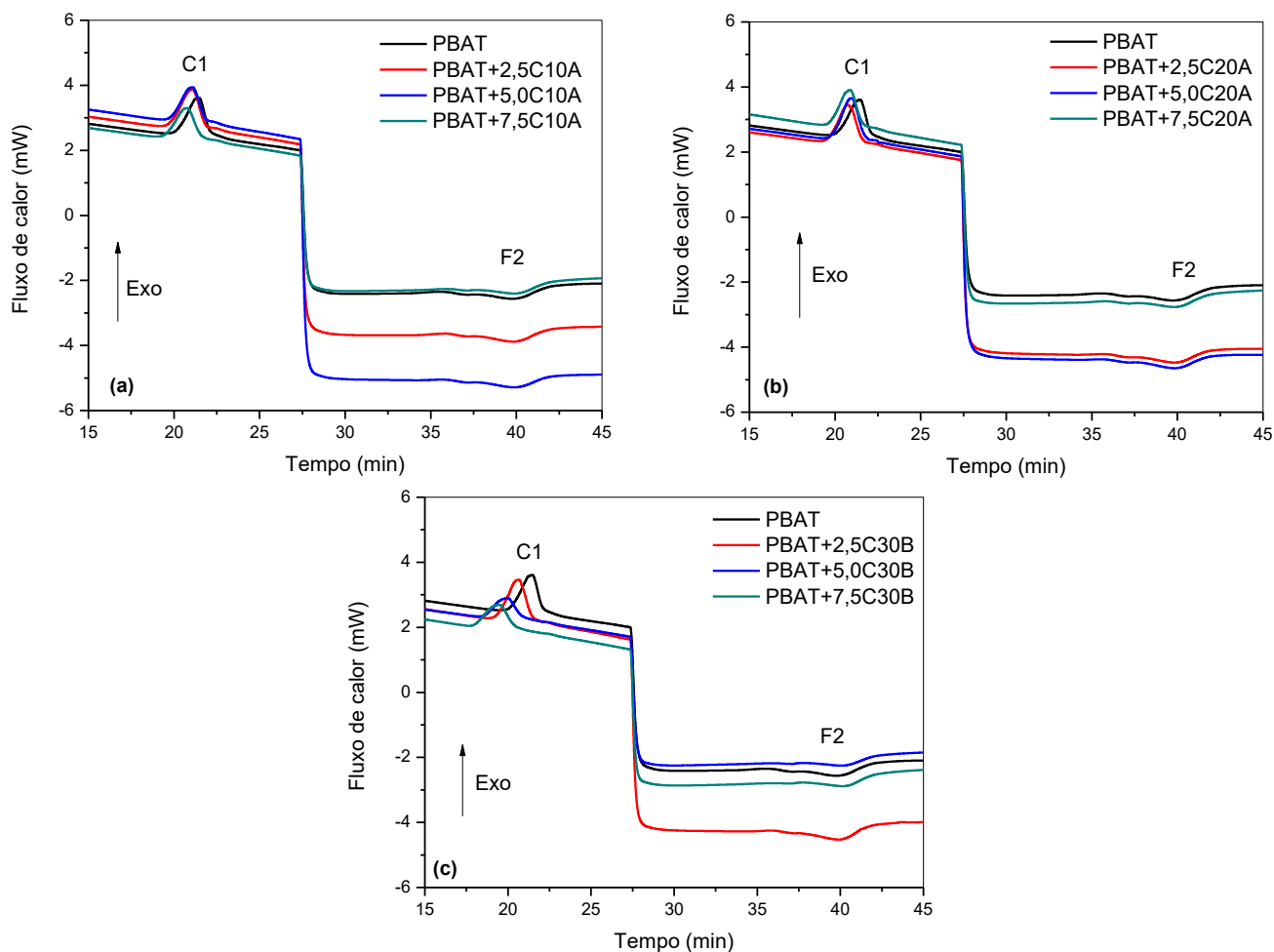


Figura 39 – Fluxo de calor versus tempo para o PBAT puro e os nanocompósitos com C10A (a), C20A (b) e C30B (c) (picos exotérmicos para cima).

Picos únicos de cristalização (codificados C1) durante o estágio de resfriamento e picos de fusão no aquecimento (codificado F2) foram observados em todas as amostras estudadas. Picos rasos de fusão foram obtidos, indicando um sistema de baixa cristalinidade. Os picos de cristalização e de fusão durante o aquecimento foram analisados em detalhe para determinar alguns parâmetros de transição.

Os resultados numéricos para o pico de cristalização do PBAT puro e dos nanocompósitos investigados são exibidos na Tabela A2 (Apêndice). A cristalinidade relativa e a taxa de cristalização em função da temperatura para o

evento de cristalização de PBAT e seus nanocompósitos são mostradas na Figura 40.

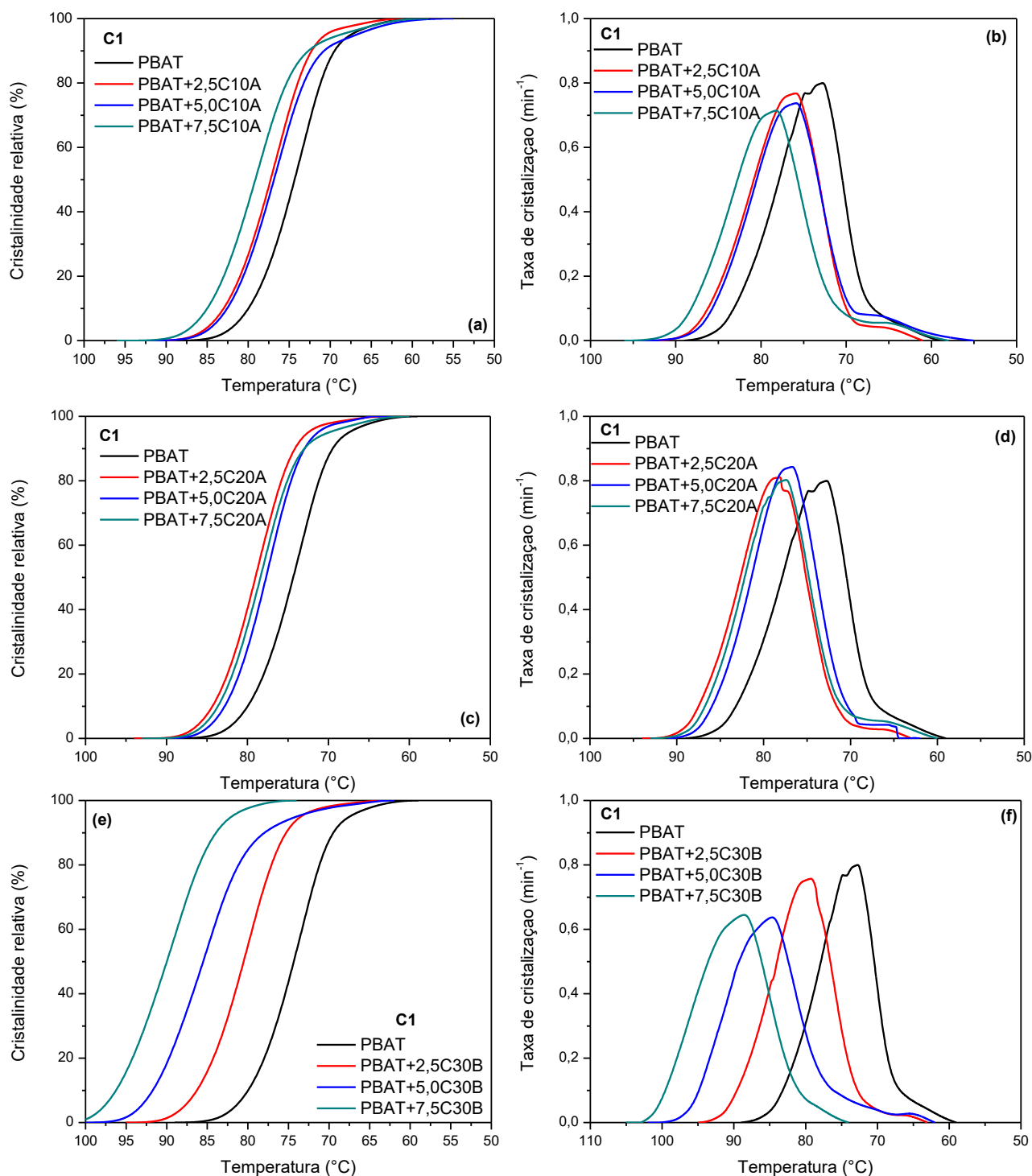


Figura 40 – Cristalinidade relativa e taxa de cristalização versus temperatura durante o resfriamento para o PBAT puro e os nanocompositos PBAT/argila organofílica com C10A (a, b), C20A (c,d) e C30B (e,f).

A Figura 41 ilustra dois parâmetros característicos do evento de cristalização para todas as amostras estudadas: a temperatura máxima de cristalização e o grau de cristalinidade.

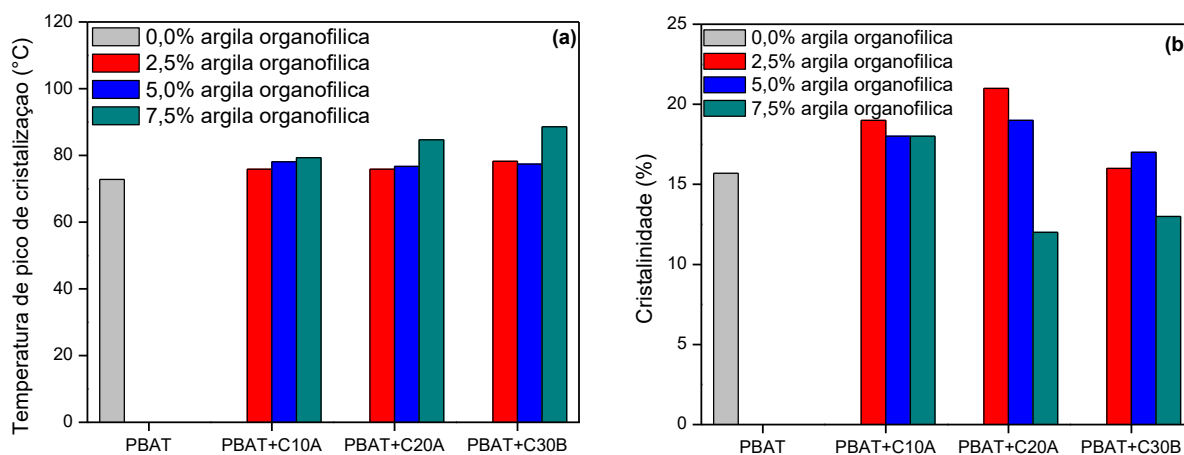


Figura 41 – Temperatura de pico de cristalização (a) e cristalinidade (b) para o PBAT e seus nanocompositos.

Os dados indicam que a temperatura de cristalização aumenta com a concentração, independentemente da argila organofílica utilizada. As temperaturas de cristalização aumentaram (em relação ao PBAT) em aproximadamente 4 a 5°C para compósitos com C10A e C20A, independentemente da concentração de argila organofílica. Para os compósitos preparados com C30B, a temperatura de cristalização aumenta de 6,5 a 15,8 °C, dependendo do nível de argila. Isto sugere um efeito de nucleação da carga particulada sólida (George, 2016). Resultados semelhantes foram obtidos por Chen *et al.*, (2011); Chen e Yang (2015).

Alterações na cristalinidade são pequenas e ambíguas: aumento de 2 a 3% para os compostos C10A e C20A, decréscimo de 1,4% para os compostos C30B.

Resultados numéricos para o pico de fusão do PBAT e os nanocompósitos investigados são reportados na Tabela A3 (Apêndice) que contem informações complementares. O mesmo estudo utilizado para o evento de resfriamento foi realizado para o segundo evento de fusão (F2), conforme mostrado na Figura 42.

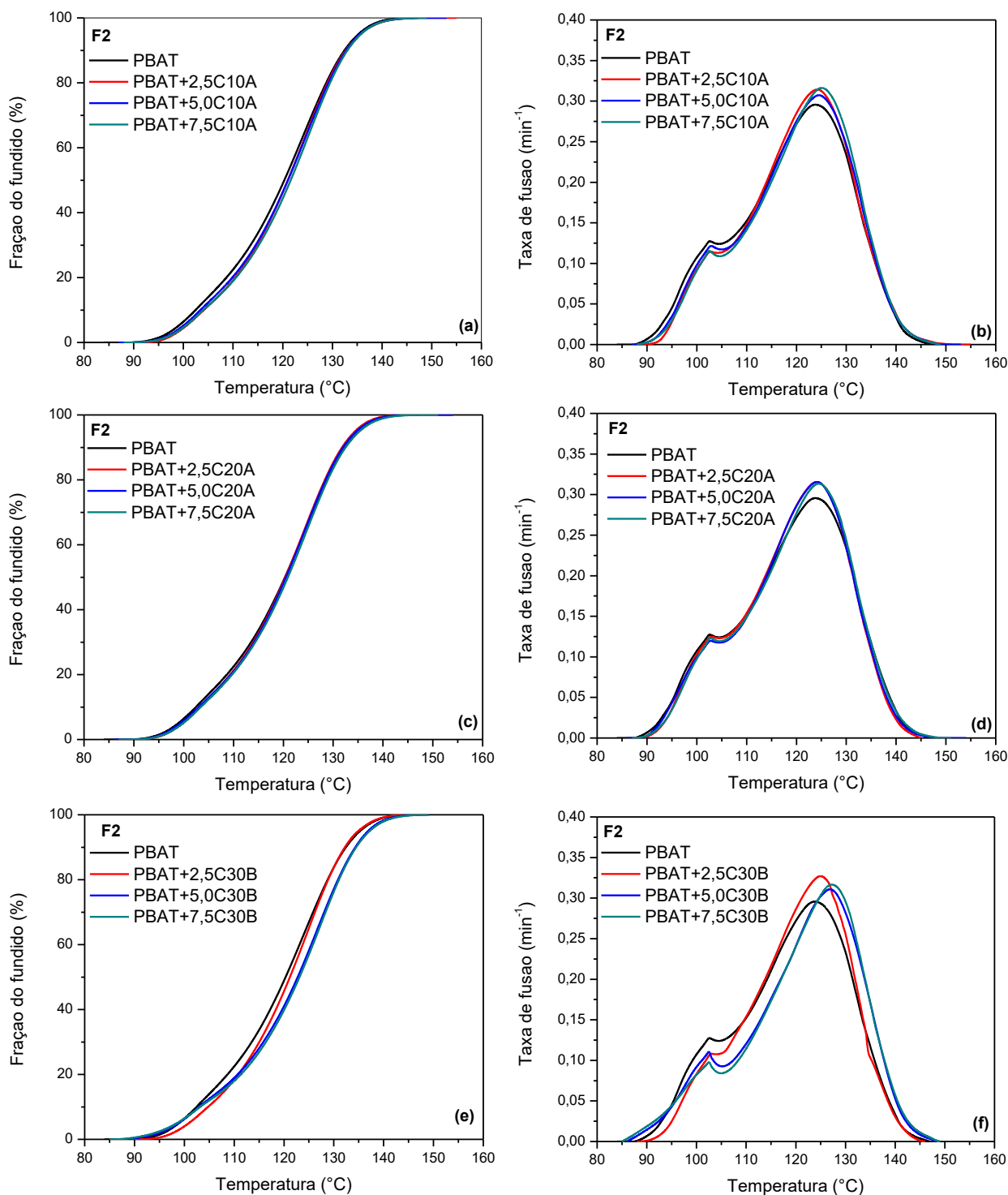


Figura 42 – Fração fundida e taxa de cristalização versus a temperatura durante o reaquecimento para o PBAT puro e seus nanocompósitos PBAT/argila organofílica com C10A (a, b), C20 A (c, d) e C30B (e, f).

Vários parâmetros da segunda fusão para todas as amostras testadas são mostrados na Figura 43.

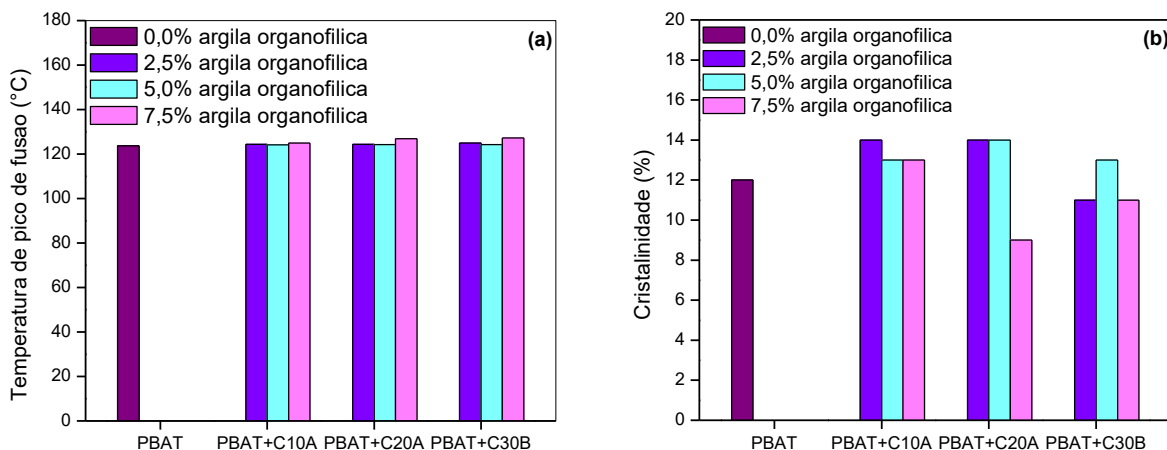


Figura 43 – Temperatura de pico de fusão (a) e cristalinidade (b) para o PBAT puro e seus nanocompositos.

Os dados mostram que a temperatura de fusão é independente da presença, tipo e percentual de argila organofílica.

#### 4.2.4 Termogravimetria (TG)

As curvas TG do PBAT puro e dos nanocompositos obtidos na segunda etapa são apresentadas na Figura 44.

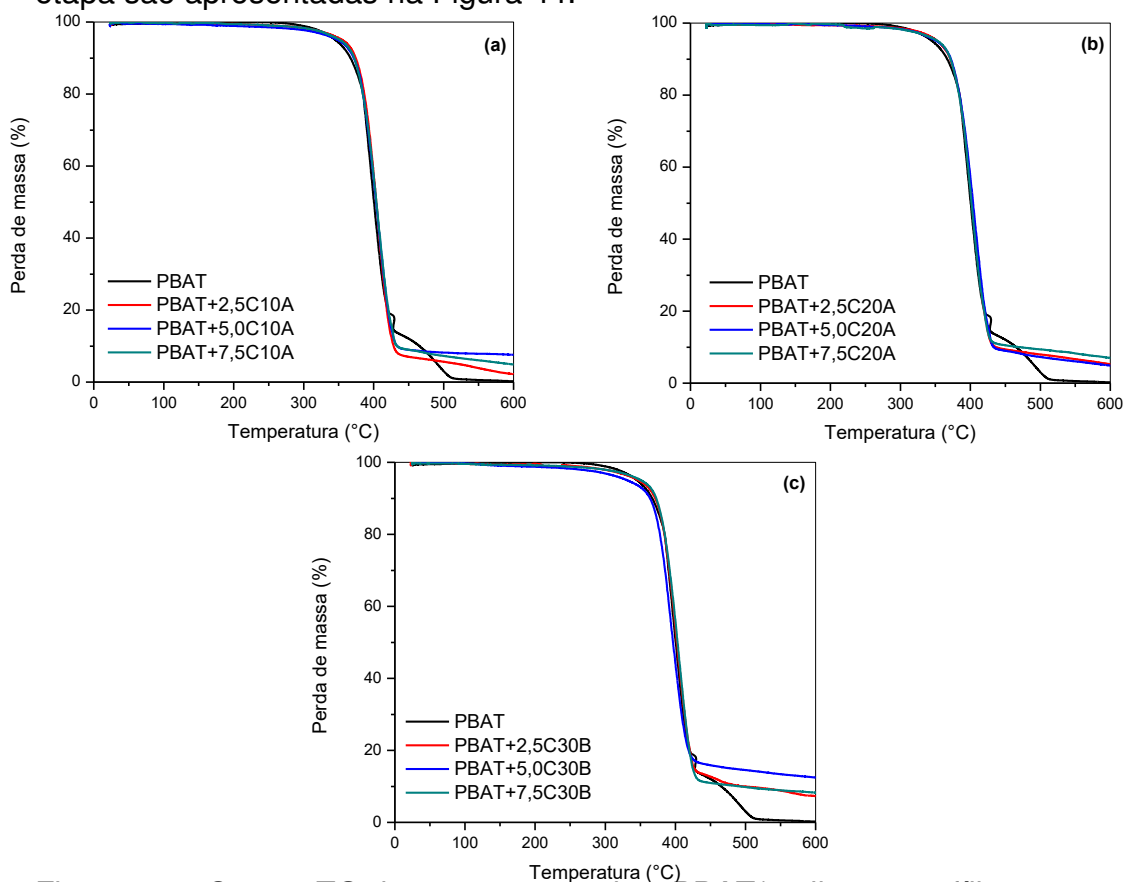


Figura 44 – Curvas TG dos nanocompositos PBAT/argila organofílica com C10A (a), C20A (b) e C30B (c).



A Tabela A4 (Informações Complementares – Apêndice) exibe os valores inicial, máximo e médio da temperatura de decomposição, perda de massa e resíduo a 600°C. A perda de massa observada na curva TG do PBAT ocorre em um único estágio a uma temperatura média de 390°C, perdendo mais de 80% de sua massa entre 370 e 420°C a uma taxa relativamente alta de quase 20%/min. A estabilidade térmica do PBAT aumentou ligeiramente com a incorporação de argila organofílica; aumentos médios em  $T_{1/2}$  de 9 °C, 5 °C e 2°C para os compósitos com C10A, C20A e C30B, respectivamente, e parecem ser independentes da concentração de carga.

#### 4.2.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A Figura 45 ilustra o módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura para o PBAT puro e seus nanocompósitos investigados.

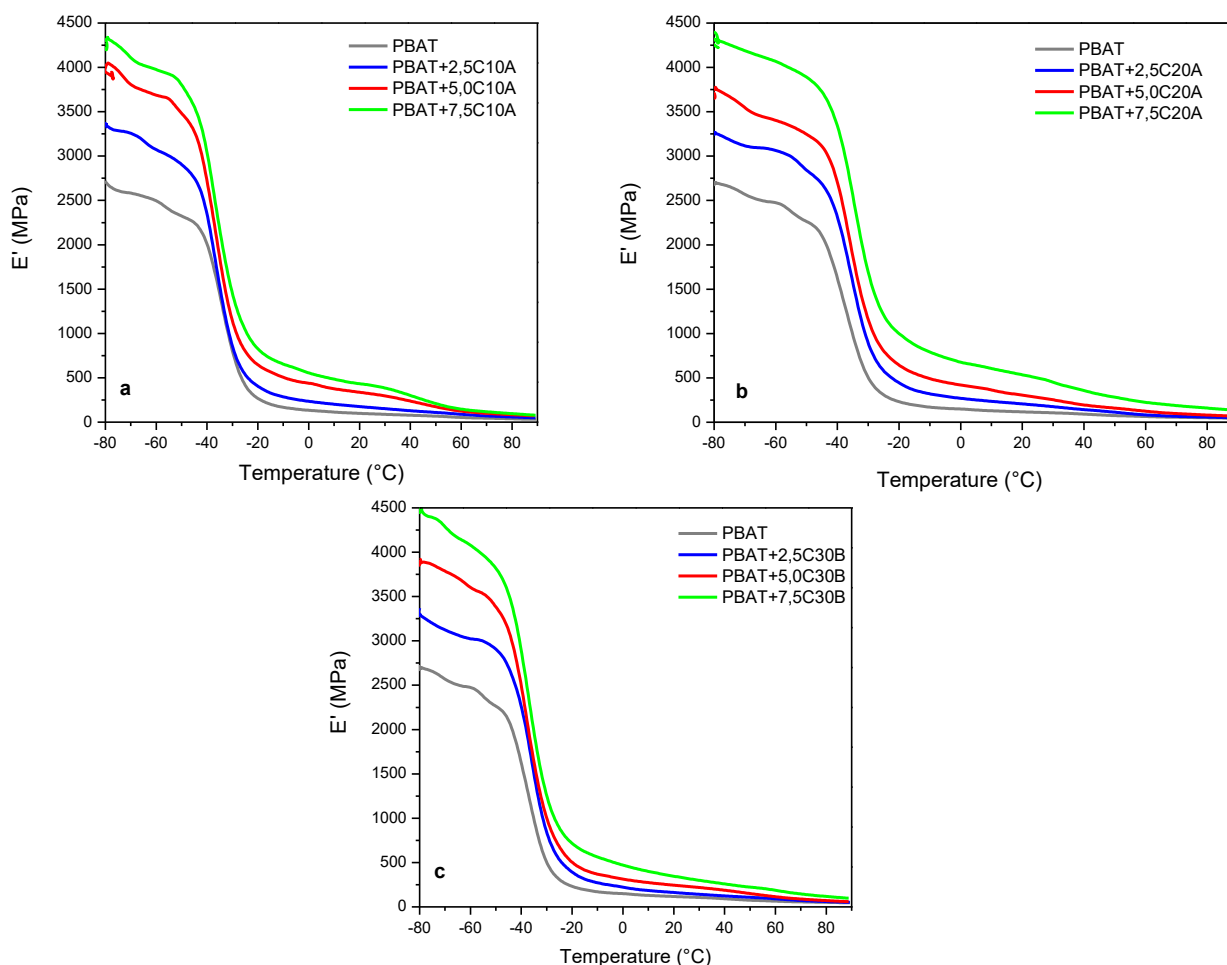


Figura 45 – Módulo de armazenamento para o PBAT puro e seus nanocompósitos PBAT/argila organofílica com C10A (a), C20A (b) e C30B (c).

Em todos os sistemas, a adição de argila organofílica afeta o módulo de elasticidade, que aumenta com a concentração de argila (2x a 3x) e é virtualmente independente do tipo de argila organofílica. O módulo diminui com a temperatura, de 2500 a 4000 MPa a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (antes da transição vítrea) para 100 MPa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Resultados semelhantes são relatados em outros sistemas compostos por PBAT/argila organofílica (Mohanty *et al.*, 2010 e Adrair *et al.*, 2018).

A Figura 46 ilustra as curvas do fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) para o PBAT puro e seus nanocompósitos PBAT/argilas organofílicas.

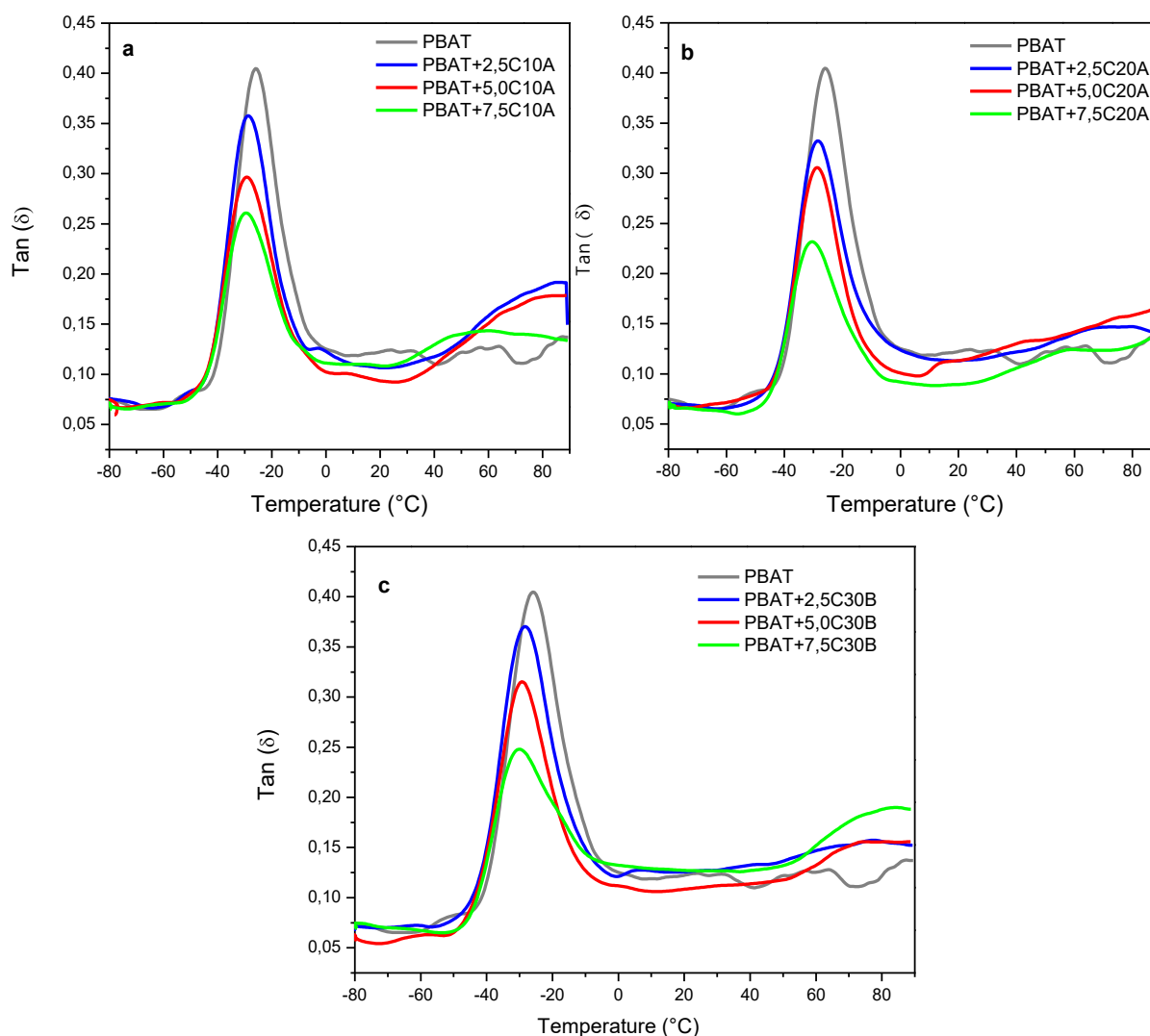


Figura 46 – Fator de amortecimento para o PBAT puro e seus nanocompósitos com C10A (a), C20A (b) e C30B (c).

O pico de transição vítrea do PBAT é observado em torno de  $-28,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , conforme relatado na literatura (Mohanty *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2015). A  $T_g$

dos nanocompositos é virtualmente independente do tipo e conteúdo de argila, como detalhado na Tabela 12.

**TABELA 12** – Temperatura de Transição Vítrea (em °C) dos nanocompósitos preparados pela rota (II).

<b>Teor de argila (%)</b>	<b>PBAT/C10A</b>	<b>PBAT/C20A</b>	<b>PBAT/C30B</b>
0,0	-25,8	-25,8	-28,6
2,5	-28,6	-28,5	-28,3
5,0	-28,9	-28,5	-29,2
7,5	-29,6	-30,4	-30,2

## 5 CONCLUSÕES

### 1ª ETAPA – ROTA I

- A interação do polímero com argila organofílica aumentou a viscosidade do fundido (observada pelo aumento do torque) nos nanocompósitos.
- A condição de processamento em misturador interno que promoveu propriedades térmicas e reológicas otimizadas foi a 120 rpm.
- O comportamento reológico da matriz e dos nanocompósitos preparados foram investigados por reometria de torque e por reometria de placas paralelas para entender os efeitos da interação entre a matriz e a organoargila no comportamento reológico destes materiais. Os resultados indicaram que a viscosidade complexa, o módulo de perda e o módulo de armazenamento tiveram aumentos devido à maior interação do polímero com a organoargila, favorecida pelo melhor grau de mistura na condição de processamento de 120 rpm.
- A incorporação de argilas organofílicas ao PBAT conduz a estruturas significativamente intercaladas, com espaçamento entre camadas virtualmente independente do tipo de argila e de sua concentração. Nenhuma esfoliação substancial foi verificada. Os resultados de DRX foram consistentes com as imagens de MET.

### 2ª ETAPA – ROTA II

- Os nanocompósitos preparados pela rota (II) apresentaram maiores distâncias interplanar basal e grau de cristalinidade e o espaçamento entre camadas independe do tipo de argila.
- Dados de análises termogravimétrica indicaram que os nanocompósitos preparados pela rota (II) apresentaram ligeiro aumento na estabilidade térmica e que essa propriedade tende a aumentar com o teor de argila. Aumentos mais expressivos foram obtidos para o sistema contendo a argila Cloisite 10A.

- A cristalização por fusão foi facilitada pela presença de argilas organofílicas, resultando em uma diminuição da temperatura de cristalização, particularmente em nanocompositos preparados com Cloisite 30B, sem mudanças significativas na cristalinidade. Estes resultados podem ser atribuídos ao efeito nucleante das nanopartículas de argila.
- O módulo elástico, obtido por DMA, depende da concentração de argila, mas é virtualmente independente do tipo de argila organofílica.
- A temperatura de transição vítrea é independente de ambos, o teor e tipo de argila.
- Em geral, compósitos preparados com as três argilas organofílicas apresentaram comportamento semelhante. No entanto, a argila Cloisite 30B tem o maior efeito sobre a temperatura de cristalização do PBAT.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Processar compostos PBAT/argila organofílica utilizando diferentes configurações de rosca e diferentes tempos de mistura.
- Investigar a utilização de um agente compatibilizante nas propriedades dos compostos PBAT/argila organofílica.
- Avaliar os efeitos degradativos do PBAT durante as etapas de processamento com a interação do agente compatibilizante e de argilas organofílicas.
- Fazer um estudo comparativo das propriedades mecânicas dos compostos PBAT/argila organofílica e PBAT/agente compatibilizante/argila organofílica com modelos matemáticos existentes.
- Avaliar a influência do agente compatibilizante e de argilas organofílicas no processo biodegradativo do PBAT.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-GOAD, M.; POTSCHEKE, P.; Rheological characterization of melt processed polycarbonate multiwalled carbon nanotube composites, **J. Non-Newtonian FluidMech**, v. 128 (1), p. 2–6, 2005.

ABREU, A. S. L. M.; MOURA, I. G.; SÁ, A. V.; MACHADO, A. V. A. **Biodegradable polymer nanocomposites for packaging applications**. In: Food Packaging. Elsevier, p. 329-363, 2017.

ACHABY, M. E.; ENNAJIH, H.; ARRAKHIZ, F. Z.; KADIB, A. E.; BOUHFID, R.; ESSASSI, E.; QAISS, A. Modification of montmorillonite by novel geminal benzimidazolium surfactante and its use for the preparation of polymer organoclay nanocomposites. **Composites Part B Engineering**, v. 51(51), p. 310–317, 2013.

ADRAR, S.; HABI, A.; AJJI, A.; GROHENS, Y. Synergistic effects in epoxy functionalized graphene and modified organomontmorillonite PLA/PBAT blends. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 65-75, 2018.

ADRAR, S.; HABI, A.; AJJI, A.; GROHENS, Y. Combined effect of epoxy functionalized graphene and organomontmorillonites on the morphology, rheological and termal properties of poly (butylenes adipate-co-terephthalate) with or without a compatibilizer. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 306-315, 2017.

AJMAL, A. W.; MASOOD, F.; YASIN, T. Influence of sepiolite on thermal, mechanical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 11-19, 2018.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ALMEIDA, T. G.; COSTA, A. R. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. PHB/Bentonite Compounds. Effect of clay modification and thermal aging on properties. **Materials Research**, v. 20, p. 1503-1510, 2017.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: physico-chemical and rheological properties. **European Polymer Journal**, v. 58, p. 90-102, 2014.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97 (10), p. 1898-1914, 2012.

ALVES, T. S.; SILVA NETO, J. E.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.01.002, 2016.

ALVES, T. S. **Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica**. 2012. 240f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

AMARAL, R. L.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; CÂMARA, J. G. A.; SILVA, D. D. C.; FERREIRA, J. M.; BARAÚNA, O. S.; ABREU, C. A. M.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Preparação e uso de uma argila organofílica como adsorvente da mistura de benzeno e tolueno. Em: Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) e 8º Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA). Foz de Iguaçu, 2010.

AMMAR, A.; ELZATAHRY, A.; AL-MAADEED, M.; ALENIZI, A. M.; HUG, A. F.; KARIM, A. Nanoclay compatibilization of phase separated polysulfone/polyimide films for oxygen barrier. **Journal Clay Science**, v. 137, p. 123-134, 2017.

ANADÃO, Priscila. **Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila**. Artliber Editora, 2012.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; DÍAZ, F. R. V. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósito polímero/argila e tendências para o futuro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.21, p.443-452, 2011.

ANDERSON, P. G. Mixing practices in co-rotating twin screw extruders, In: I. Manas-Zloczower (ed) **Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice**, 2nd Ed. Hanser, Munich, p. 497-215, 2009.

ANDRIANI, Y.; MORROW, I. C.; TARAN, E.; EDWARDS, G. A.; SCHILLER, T. L.; OSMAN, A. F.; MARTIN, D. J. In vitro biostability of poly (dimethyl siloxane/hexamethylene oxide)-based polyurethane/layered silicate nanocomposites. **Acta Biomaterials**, v. 9(9), p. 8308–8317, 2013.

ASGARI, M.; ABOUELMAGD, A.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HPDE/clay nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 439-448, 2017.

ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; ALOTHMAN, Z. A.; TAWFEEK, A. M.; ABDEL GHAFAR, A.; Hamad, N.A., 2016. Effect of zeta potential of exfoliated amphiphilic montmorillonite nanogels on removal efficiencies of cationic dye water pollutant. **International Journal Electrochemical Science**, v.11(5), p. 3786–3802, 2016.

AUBRY, T.; RAZAFINIMARO, T.; MÉDÉRIC, P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. **Journal of Rheology**, v. 49, p. 425-440, 2005.

AUBRY, T.; RAZAFINIMARO, T.; MEDERIC, P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite, **J. Rheol**, v. 49(2), p. 425–440, 2005.



AZEVEDO, J.B., **Development and characterization of compounds PBAT-starch/rice husk**, PhD Thesis, Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Brazil, 2013.

BALLMAN, R.L. Extensional Flow of Polystyrene Melt, **Rheol. Acta**, v. 4 (2), p. 137–140, 1965.

BARBAS, J.M.; MACHADO, A.V.; COVAS, J.A. Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer-organoclay nanocomposites. **Chemical Engineering Science**, v. 98, p. 77-87, 2013.

BASF - Ficha técnica do produto impressa, 2012.

BASTIOLI, C. (ED), **Handbook of Biodegradable Polymers**. Rappra (2005).

BAHREINI, Z.; HEYDRAI, V.; NAMDARI, Z. Effects on nano-layered silicates on mechanical and chemical properties of acrylic-melamine automotive clear coat. **Pigments Resin Technology**, v. 46(5), p. 333-341, 2017.

BHATTACHARYA, S. N.; KAMAL, M. R.; GUPTA, R. K. **Polymeric nanocomposites: theory and practice**. Hanser Gardner Publications, 2008. ISBN 1569903743.

BHIWANKAR, N. N.; WEISS, R. A. Melt intercalation/exfoliation of polystyrene-sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers. **Polymer**, v. 47, p. 6684-6691, 2006.

BEATRICE C. A. G.; MARINI J.; FAVARO M. M.; BRANCIFORTI M. C.; BRETAS R. E. S. Processamento e caracterização reológica de nanocompósitos de poli (butileno adipato cotereftalato)/montmorilonita. Em: Anais do 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

BECKER, O.; SOPADE, P.; BOURDONNAY, R.; HALLEY, P.J.; SIMON, G.P. Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High-Functionality Epoxy Resins. Part II: The Influence of na Organoclay on the Rheological Behavior of Epoxy Prepolymers, **Polymer Engineer Science**, v. 43(10), p. 1683–1690, 2003.

BEE, S-L.; ABDULLAH, M. A. A.; BEE, S-T.; SIN, L. T.; RAHMAT, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Sciene**, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.003>, 2018.

BEHNIAFAR, H.; AHMADI-KHANEHGAH, A.; YAZDI, M. Enhanced heat stability and storage modulus in novel PTMO-intercalated clay platelets/PTMO-based polyurethane nanocomposites. **Journal Polymer Research**, v. 23(9), p. 1–10, 2016.

BITTMANN, B.; R. SOUZA, L. BARRAL, M. V. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M.-J. ABAD, Nanoclay-reinforced poly(butylene adipate-co-terephthalate)

biocomposites for packaging applications. **Polym. Compos.** v. 33, p. 2022-2028, 2012.

BONEL, A.B.; REGO, B.T.; BEATRICE, C.A.G; MARINI, J.; BRETAS, R.E.S. Cinética de cristalização induzida por fluxo de nanocompósito de poli(butileno adipato-co-tereftalato)/montmorilonita. Em: Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão – SP – Outubro, 2011.

BOUAKAS, B. S.; HABI, A.; GROHENS, Y.; PILLIN, I. Effect of combinations of nanofillers on rheology-structure relations in biodegradable poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 35-47, 2018.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: UfScar, 2010.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; **Handbook of clay Science**, cap. 2, Amsterdam: Elsevier, p. 19-86, 2006.

CANEDO, E. L.; ALVES, T.S. **Processamento no Misturador Interno de Laboratório**, DOI:10.13140/RG.2.2.23644.64647, Campina Grande, 2015.

CANEDO, E. L. **Extrusoras de dupla rosca - Parte I: características geométricas**. Manuscrito não publicado © 2010.

CARASTAN, D.J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**, 2007, p. 117. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Escola Politécnica-São Paulo.

CARVALHO, L. H.; NASCIMENTO FILHO, A. A.; MORAIS, D. D. S. Preparation and characterization of extruded PBAT/organoclay films. **Materials Today: Proceedings**, v. 8, p. 812-819, 2019.

CASADO, E. B. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química-São Paulo, 2009.

CASSAGNAU, P. Melt rheology of organoclay and fumed sílica nanocomposites. **Polymer**, v. 49(9), p. 2183-2196, 2008.

CHAE, D.W.; KIM, K.J.; KIM, B.C. Effects of silicalite-1 nanoparticles on rheological and physical properties of HDPE, **Polymer**, v. 47 (10), p. 3609 – 3615, 2006.

CHEN, J.H.; YANG, M.C. Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay. **Materials Science and Engineering C**, v. 46, p. 301-308, 2015.

CHEN, J.H.; CHEN, C.C.; YANG, M.C. Characterization of nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending with organoclay. **J Polym Res** v. 18, p. 2151-2159, 2011.

CHEN, D.; YANG, H.; HE, P.; ZHANG, W. Rheological and extrusion behavior of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites, **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1593–1600, 2005.

CHIOU, J. Y.; HUANG, T. K.; HSIEH, K. H.; LIN, J. J. Fine dispersion of phosphazeneamines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect. **Journal Polymer Resin**, v. 21(6), p. 1-9, 2014.

CHOI, H.J.; KIM, S.G.; HYUN, Y.H.; JHON, M.S. Preparation and rheological characterization of solvent cast poly (ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposites, **Macromol. Rapid Commun**, v. 22 (5), p. 320–325, 2001.

COGSWELL, F.N. Tensile deformations in molten polymers, **Rheol. Acta**, v. 8 (2), p. 187–194, 1969.

COSTA, A.R.M.; ALMEIDA, T.G.; SILVA, S.M.L.; CARVALHO, L.H.; CANEDO, E.L. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETAS, R. E. S. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18 (2), p. 144-151, 2008.

DEALY, J.M.; WISSBURN, K.F. **Melt Rheology and Its Roles in Plastics Processing**, Chapman and Hall, London, New York, 1990.

DEAN, D.; WALKER, R.; THEODORE, M.; HAMPTON, E.; NYAIRO, E. Chemorheology and properties of epoxy/layered silicate nanocomposites, **Polymer**, v. 46 (9), p. 3014–3021, 2005.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 9513-9522, 2001.

DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2ª edição, São Paulo, Editora Artliber, 2008.

DEVI, K. S. U.; PONNAMMA, D.; CAUSIN, V.; MARIA, H. J.; THOMAS, S. Enhanced morphology and mechanical characteristics os clay/styrene butadiene rubber nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 568-576, 2015.

DOMENECH, T.; PEUVREL-DISIDIER, E.; VERGNES, B. The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites. **Composites Science Technology**, v. 75, p. 7-14, 2013.

DREIBLATT, A.; EISE, K. Intermeshing corotating twin-screw extruders, in: C. Rauwendaal (ed) **Mixing in Polymer Processing**. Marcel Dekker, New York, p. 241-266, 1991.

ESLAMI, H.; GRMELA, M.; BOUSMINA, M. Linear and nonlinear rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. **Journal of Rheology**, v.54, p. 539, 2010.

ESLAMI, H.; GRMELA, M.; BOUSMINA, M. Nonlinear viscoelasticity of polymer nanocomposites under large amplitude oscillatory shear flow. **Journal of Rheology**, v.57, p. 767, 2013.

ESTEVEZ, A.C.C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de matérias híbridas. **Química Nova**, v. 27 (5), p. 798-806, 2004.

FALCÃO, G. A. M.; VITORINO, M. B. C.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/Organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 4423-4436, 2017.

FALEIROS, D.E.M.; GIRALDI, A.L.F.M.; MARIANI, P.D.; MEI, L.H.I. Efeito da concentração e velocidade de rotação da rosca na propriedade mecânica do nanocompósito poliéster biodegradável. Em: Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química de Iniciação Científica (COBEQ-IC) – Uberlândia, Minas Gerais, 2009.

FENG, S.; WU, D.; LIU, H.; CHEN, C. LIU, J.; YAO, Z. XU, J. ZHANG, M. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. **Thermochemica Acta**, doi:10.1016/j.tca.2014.04.020, 2014.

FERMINO, M. D. **Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósitos HMSPP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) com uma Betonita Brasileira**. Dissertação (Mestrado). 2011.

FERRARI, M. Cancer nanotechnology: opportunities and challenges. **Nature Reviews Cancer**, v. 5, n. 3, p. 161-171, 2005.

FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, John Wiley and Sons, New York, 1980.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Polymer**, v. 43(22), p. 5915–5933, 2002.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. **Journal Polymer Research**, v. 20, p. 302, 2013.

FREITAS, A. L. P.; FILHO, L. R. T.; CALVAO, P. S.; SOUZA, A. M. C. Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 62, p. 189-195, 2017.

GALGALI, G.; RAMESH, C.; LELE, A., A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites, **Macromolecules**, v. 34 (4), p. 852–858, 2001.

GEORGE, W. Handbook of nucleating agentes. Chemtec Publishing. Toronto, 2016.

GIGANTE, V.; CANESI, I.; CINELLI, P.; BEATRICE COLTELLI, M.; LAZZERI, A. Rubber toughening of Polylactic acid (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): mechanical properties, fracture mechanics and analysis of brittle – ductile behavior while varying temperature and test speed. **European Polymer Journal**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.015>, 2019.

GU, S.Y.; REN, J.; WANG, Q.F. Rheology of Poly(Propylene)/Clay Nanocomposites, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91 (4) , p. 2427–2434, 2004.

GUERRA, P. M. **Modificação química do amido de mandioca e blendagem com poliéster biodegradável**. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-São Paulo.

GUNNING, M. A.; GEEVER, L. M.; KILLION, J. A.; LYONS, J. G.; CHEN, B.; HIGGINBOTHAM, C. L. The effect of the mixing routes of biodegradable polylactic acid and polyhydroxybutyrate nanocomposites and compatibilised nanocomposites. **Journal Thermoplastic Composites Materials**, v. 29(4), p. 538–557, 2014.

GUPTA, R.K.; PASANOVIC-ZUJO, V.; BHATTACHARYA, S.N. Shear and extensional rheology of EVA/layered silicate-nanocomposites, **Journal Non-Newtonian Fluid Mechanical**, v. 128 (2–3), p.116–125, 2005.

HAN, C.D. Rheological properties calcium carbonate-filled polypropylene melts, **Journal Applied Polymer Science**, v. 18, p. 821–829, 1974.

HASNAIN, M. S.; AHMAD, S. A.; CHAUDHARY, N.; HODA, M. N.; NAYAK, A. K. **Biodegradable polymer matrix nanocomposites for bone tissue engineering**. In: Applications of nanocomposite materials in orthopedics. Elsevier, 2019.

HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. **Applied clay Science**, v. 35, p. 180-188, 2007.

HOFFMANN, B.; DIETRICH, C.; THOMANN, R.; FRIEDRICH, C.; MULHAUPT, R. Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay, **Macromolecular Rapid Commun**, v. 21 (1), p. 57–61, 2000.

HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R.E. Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, **Journal of Composite Materials**, v. 40 (17), p. 1511-1575, 2006.

HSIEH, A.J.; MOY, P.; BEYER, F.I.; MADISON, P.; NAPADENSKY, E.; REN, J.; KRISHNAMOORTI, R. Mechanical Response and Rheological Properties of Polycarbonate Layered-Silicate Nanocomposites, **Polymer Engineer Science**, v. 44 (5), p. 825–837, 2004.

HYUN, Y. H.; LIM, S.T.; CHOI, H.J.; JHON, M.S. Rheology of Poly (ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites, **Macromolecules**, v. 34 (23), p. 8084–8093, 2001.

INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; SCATTEIA, L.; ACIERNO, D. Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites, **Polymer**, v. 45 (10), p. 3487–3496, 2004.

JIAN, L.; ZHOU, C.; GANG, W.; WEI, W.; YING, T.; QING, L. Preparation and Linear Rheological Behavior of Polypropylene/MMT Nanocomposites, **Polymer Composites**, v. 24 (3), p. 323–331, 2003.

JUNIOR, J. P. C.; SOARES, I. L.; LUETKMEYER, L.; TAVARES, M. I. B. Preparation of high impact polystyrene nanocomposites with organoclay by melt intercalation and characterization by low-field nuclear magnetic resonance. *Chem. Eng. Process. Process Intensif*, v. 77(3), p. 66–76, 2014.

KASHI, S.; GRUPTA, R. K.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S. N. Viscoelastic properties and physical gelation of poly (butylene adipate-coterephthalate)/graphene nanoplatelet nanocomposites at elevated temperatures. **Polymer**, doi: 10.1016/j.polymer.2016.08.097, 2016.

KELARAKIS, A.; YOON, K.; SOMANI, R.J.; CHEN, X.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Rheological study of carbon nanofiber induced physical gelation in polyolefin nanocomposite melt, **Polymer**, v. 46 (25), p. 11591–11599, 2005.

KHAN, S.A.; PRUD'HOMME, R.K. Melt rheology of filled thermoplastics, **Reviews in chemical engineering**, v. 4, p. 205–270, 1987.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, S.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymers Degradation Stabilization**, v. 95, p. 2641-2647, 2010.

KIM, T.H.; JANG, L.W.; LEE, D.C.; CHOI, H.J.; JHON, M.S. Synthesis and Rheology of Intercalated Polystyrene/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites, **Macromol. Rapid Commun**, v. 23 (3), p. 191–195, 2002.

KIM, T. H.; LIM, S.T.; LEE, C.H.; CHOI, H.J.; JHON, M.S. Preparation and Rheological Characterization of Intercalated Polystyrene/Organophilic Montmorillonite Nanocomposite, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 87 (13), p. 2106–2112, 2003.

KOHLGRÜBER, K (ED), **Co-Rotating Twin-Screw Extruders**. Hanser (2008).

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; KAJI, K. Fine structure of nylon-6-clay hybrid, **J. Polym. Sci.: Part B**, v. 32 (4), p. 625–630. 1994.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; KAJI, K. Novel preferred orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid, **J. Polym. Sci.: Part B**, v. 33 (7), p. 1039–1045, 1995.

KOO, C.M.; KIM, M.J.; CHOI, M.H.; KIM, S.O.; CHUNG, I. J. Mechanical and Rheological Properties of the Maleated Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites with Different Morphology, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 88 (66), p. 1526–1535, 2003.

KOO, C.M.; KIM, J.H.; WANG, K.H.; CHUNG, I.J. Melt-Extensional Properties and Orientation Behaviors of Polypropylene-Layered Silicate Nanocomposites, **J. Polym. Sci.: Part B**, v. 43(2), p. 158–167, 2005.

KOTAL, M.; & BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127-187, 2015.

KOTSILKOVA, R.; FRAGIADAKIS, D.; PISSIS, P. Reinforcement Effect of Carbon Nanofillers in an Epoxy Resin System: Rheology, Molecular Dynamics, and Mechanical Studies, **J. Polym. Sci. Part B**, v. 43 (5), p. 522–533, 2005.

KRISHNAMOORTI, R.; SILVA, A.S. Rheological properties of polymer/layered silicate nanocomposites”, In: Pinnavaia, T. J., Beall, G.W. (Eds.), **Polymer-Clay Nanocomposites**, John Wiley and Sons, New York, 2000.

KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, **Current Opinion in Colloid and Interface Sci.**, v. 6 (5), p. 464–470, 2001.

LE MEINS, J.F.; MOLDENAERS, P.; MEWIS, J. Suspensions in Polymer Melts. 1. Effect of Particle Size on the Shear Flow Behavior, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41(25), p. 6297–6304, 2002.

LE PLUART, L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H.; HALLEY, P.; GERARD, J.F. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors, **Appl. Clay Sci.**, v. 25 (3–4), p. 207–219, 2004.

LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; SCOTT PARENT, J. Time and shear dependent rheology of maleated polyethylene and its nanocomposites, **Polymer**, v. 45 (19), p. 6595–6600, 2004.

LEE, K.M.; HAN, C.D. Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites, **Polymer**, v. 44 (16), p. 4573–4588, 2003.

LEITE, I.F., RAPOSO, C.M.O., CARVALHO, L.H., SILVA, S.M.L. Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita, **Revista Matéria**, v. 11 (3), p. 260-266, 2006.

LI, J.; ZHOU, C.; WANG, G.; ZHAO, D. Study on Rheological Behavior of Polypropylene/Clay Nanocomposites, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 89 (13), p. 3609–3617, 2003.

LIM, Y.T.; PARK, O.O., Rheological evidence for the microstructure of intercalated polymer/layered silicate nanocomposites, **Macromol. Rapid Commun**, v. 21 (5), p. 231–235, 2000.

LIM, Y.T.; PARK, O.O. Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites, **Rheol. Acta**, v. 40 (3), p. 220–229, 2001.

LIU, L.; ZHANG, Y.; LV, F.; YANG, B.; MENG, X. Effects of red mud on rheological, crystalline, and mechanical properties of red mud/PBAT nanocomposites. **Polymer Composites**, 2015.

MANAS-ZLOCZOWER (editora): **Mixing and Compounding of Plastics: Theory and Practice**, 2ª edição. Carl Hanser Verlag, Munique, 2009.

MARINI J.; BEATRICE C. A. G.; FAVARO M. M.; BRANCIFORTI M. C.; BRETAS R. E. S. Influência da temperatura de processamento no comportamento reológica de nanocompósito de PCL/MMT. Em: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro, 2009.

MAZUR, L. P. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(l-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville.

MEISSNER, J. Development of a Universal Extensional rheometer, for the uniaxial extension of polymer melts, **Transactions of the Soc. Rheol**, v. 16, p. 405–420, 1972.

MEMIS, S.; TORNUK, F.; BOZKURT, F.; DURAK, M. Z. Production and characterization of a new biodegradable fenugreek seed gum based active nanocomposite film reinforced with nanoclays. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 669-675, 2017.



MEMON, N. A.; & MULLER, R. Interface, morphology, and the rheological properties of polymethylmethacrylate/impact modifier blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36(14), p. 2623-2634, 1998.

MITTAL, V. Polymer layered silicate nanocomposites: a review. **Materials**, v. 2, p. 992-1057, 2009.

MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; KIM, H. J.; DONG, H. J. Investigation of seawater effects on the mechanical properties of untreated and treated mmt-based glass fiber/vinylester composites. **Ocean Engineer**, v. 108, p. 393-401, 2015.

MOHAN, T.P.; RAMESH KUMAR, M.; VELMURUGAN, R. Rheology and curing characteristics of epoxy-clay nanocomposites, **Polym. Int.**, v. 54 (12), p. 1653 – 1659, 2005.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. **Int J Plast Technol**, v.13(2), p. 163-185, 2010.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays. **Int J Plast Technol** v. 14(2), p. 192-212, 2010.

MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MOLLICK, M.M.R.; MAITY, D.; SAHA, N.R.; RANGARAJAN, V.; RANA, D.; CHATTOPADHYAY, D. Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. **Journal Applied Polymer Science**, 2014.

MANSOORI, A.; REZA ZAMANLOO, G.; MASOOLEH, T. M. Polymer montmorillonite nanocomposites: chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A. **Polymer Composites**, v. 32, p. 1225-1234, 2011.

MORELLI, F. C. **Nanocompósito de PP/PP-g-MA/Argila Organofílica: Processamento, Propriedades Mecânicas, Termo-mecânicas e de Permeação de Gás**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos-UFScar, São Carlos-São Paulo.

MORGAN, A.B., GILMAN, J.W. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329-1338, 2003.

MORITA, R.Y.; RICHART, F.S.; BARBOSA, R.V.; MUNARO, M.; KLOSS, J.R. Influence organophilic ammonium-free nanoclay incorporation on mechanical properties and biodegradability of biodegradable polyester. **Macromol. Symp**, v. 319, p. 108-113, 2012.

MOTAMEDI, P.; BAGHERI, R. Investigation of the nanostructure and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites. **Materials Des**, v. 31, p. 1776-1784, 2010.

MOUSTAFA, H.; GALLIARD, H.; VIDAL, L.; DUFRESNE, A. Facile modification of organoclay and its effect on the compatibility and properties of novel biodegradable PBE/PBAT nanocomposites. **Europe Polymer Journal**, v. 87, p. 188-199, 2017.

NAVEAU, E.; DOMINKOVICS, Z.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; HÁRI, J.; RENNER, K.; ALEXANDRE, M.; PUKÁNSZKY, B. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 47, p.5-15, 2011.

NIROUMAND, J. S.; PEIGHAMBARDoust, S. J.; SHENAVAR, A. Polystyrene-based composites and nanocomposites with reduced brominated-flame retardant. **Iran Polymer Journal**, v. 25(7), p. 607-614, 2016.

NISTOR, M. T.; VASILE, C. Influence of the nanoparticle type on the thermal decomposition of the green starch poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites. **Journal Thermal Analitics Calorimetric**, v. 111(3), p. 1903-1919, 2013.

NGO, T. D.; TON-THAT, M. T.; HOA, S. V.; COLE, K. C. Effect of temperature, duration and speed of pre-mixing on the dispersion of clay/epoxy nanocomposites. **Composite Science Technology**, v. 69(11-12), p. 1831-1840, 2009.

OJIJO, V.; RAY, S.S. Processing strategies in bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1543-1589, 2013.

OLLIER, R. P.; DÁMICO, D. A.; SCHROEDER, W. F.; CYRAS, V. P.; ALVAREZ, V. A. Effect of clay treatment on the thermal degradation of PHB based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 146-152, 2018.

OSMAN, A. F.; ALAKRACH, A. M.; KALO, H.; AZMI, W. N. W.; HASHIM, F. In vitro biostability and biocompatibility of ethyl vinyl acetate (EVA) nanocomposites for biomedical applications. **Researche Advenced**, v. 5(40), p. 31485-31495, 2015.

OSMAN, A. F.; ANDRIANI, Y.; EDWARDS, G. A.; SCHILLER, T. L.; JACK, K. S.; MORROW, I. C.; MARTIN, D. J. Engineered nanofillers: impact on the morphology and properties of biomedical thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Research Advanced**, v. 2(24), p. 9151-9164, 2012.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. **Materials Science of polymers for engineers**. Hanser, 2003. ISBN 3446224645

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DÍAZ, F.R.V., Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização, **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications, **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.

PASANOVIC-ZUJO, V.; GUPTA, R.K.; BHATTACHARYA, S.N. Effect of vinyl acetate content and silicate loading on EVA nanocomposites under shear and extensional flow, **Rheol. Acta, Parte A**, v. 43 (2), p. 99–108, 2004.

PAUL, D.R., ROBESON, L.M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Prog. Polymer Science**, v. 33(11), p.19-98, 2008.

PEIXOTO, L. S. **Preparação de compósitos e nanocompósitos poliméricos in situ**. Programa de Engenharia Química, UFRJ, COPPE. 2012. 234 f.Tese (doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro,

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19 (3), p. 212-217, 2009.

PELTOLA, P.; VALIPAKKA, E.; VUORINEN, J.; SYRJALA, S.; HANHI, K. Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 46, p. 995-1000, 2006.

PINHEIRO, I. F.; FERREIRA, F. V.; SOUZA, D. H. S.; GOUVEIA, R. F.; LONA, L. M. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 356-365, 2017.

PLUMMER, C.J. G.; RODLERT, M.; BUCAILLE, J.L.; GRUNBAUER, H.J.M.; MANSON, J.A.E. Correlating the rheological and mechanical response of polyurethane nanocomposites containing hyperbranched polymers, **Polymer**, v. 46 (17), p. 6543–6553, 2005.

POKHAREL, P.; CHOI, S.; DAI, S. L. The effect of hard segment length on the thermal and mechanical properties of polyurethane/graphene oxide nanocomposites. **Composites A: Applied Science Manufacturing**, v. 69, p. 168–177, 2015.

POTSCHKE, P.; FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, **Polymer**, v. 43 (11), p. 3247–3255, 2002.

POTSCHKE, P.; ABDEL-GOAD, M.; ALIG, I.; DUDKIN, S.; LELLINGER, D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, **Polymer**, v. 45 (26), p. 8863–8870, 2004.

PRASAD, R. **Melt Strength and Morphology of Ethylene-Vinyl Acetate (EVA)-Layered Silicate nanocomposites**, PhD thesis, RMIT University (Australia), 2005.

RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, ISBN 1569905398, 2014.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, 4th Ed. Hanser, Munich, 2001.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci.** v. 28, p. 1539-1641, 2003.

RAY, S. S. Clay-containing polymer nanocomposites: from fundamentals to real applications. Elsevier Ltd. Amsterdam, p. 416, 2013.

REN, J.; SILVA, A, S.; KRISHNAMOORTI, R. Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites, **Macromolecules**, v. 33 (10), p. 3739–3746, 2000.

REN, J.; KRISHNAMOORTI, R. Nonlinear Viscoelastic Properties of Layered-Silicate-Based Intercalated Nanocomposites, **Macromolecules**, v. 36(11), p. 4443–4451, 2003.

REN, P-G.; LIU, X-H; REN, F.; ZHONG, G-J.; JI, X.; XU, L. Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly (butylene adipate-coterephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties. **Polymer Testing**, v. 58, p. 173-180, 2017.

ROGHANI-MAMAQANI, H.; HADDADI-ASL, V.; NAJAFI, M.; SALAMI-KALAJAHI, M. Preparation of nanoclay–dispersed polystyrene nanofibers via atom transfer radical polymerization and electrospinning. **Journal Applied Polymer Science**, v. 120(3), p. 1431–1438, 2011.

ROOJ, S.; DAS, A.; STÖCKELHUBER, K. W.; MUKHOPADHYAY, N.; BHATTACHARYYA, A. R.; JEHNICHEN, D.; HEINRICH, G. Pre-intercalation of long chain fatty acid in the interlayer space of layered silicates and preparation of montmorillonite/natural rubber nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 67–68(2), p. 50–56, 2012.

RYCHTER, P.; KAWALEC, M.; SOBOTA, M.; KURCOK, P.; KOWALCZUK, M. Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 839-847, 2010.

SADHU, S.; BHOWMICK, A. K. Unique Rheological Behavior of Rubber Based Nanocomposites, **Journal Polymer Science: Part B**, v. 43 (14), p. 1854–1864, 2005.

NADERI-SAMANI, H.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; SHOJA RAZAVI, R.; RAMAZANI, M. The effects of organoclay on the morphology, thermal stability, transparency and hydrophobicity properties of polyamide – imide/nanoclay nanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 112, p. 162-168, 2017.

SAINI, R. K.; BAJPAI, A. K.; JAIN, E. **Fundamentals of bionanocomposites**. In: Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites. Elsevier, 2018.

SANCHÉZ-VALDES, S.; MÉNDEZ-NONELL, **Journal Polymer Bulletin**, v. 63, p. 921-933, 2009.

SANCHEZ-SOLIS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M.R.; CALDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and Rheological Studies on Polyethylene Terephthalate-Montmorillonite Nanocomposites, **Polym. Eng. Sci.**, v. 44, p. 1094–1102, 2004.

SANGRONIZ, A.; GONZALEZ, A.; MARTIN, L.; IRUSTA, L.; IRIARTE, M.; ETXEBERRIA, A. Miscibility and degradation of polymer blends based on biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.023, 2018.

SAKAI, T. Intermeshing twin screw extruders, in: I. Manas-Zloczower (ed) **Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice**, 2nd Ed. Hanser, Munich, 2009, p. 981-1018.

SAVADEKAR, N. R.; KADAM, P. G.; MHASKE, S. T. Studies on the effect of nano-alumina on the performance properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 11, p. 1522-1536, 2015.

SCARFATO, P.; SCATTEIA, L.; COSTA, G.; ACIERNO, D. Effect of the Organoclay Structure on Morphology and Rheological Response of PBT Nanocomposites, **Macromol. Symp**, v. 228 (1), p. 125–138, 2005.

SCATTEIA, L.; SCARFATO, P.; ACIERNO, D. Rheology of PBT-layered silicate nanocomposites prepared by melt compounding, **Plastics Rubber and Composites**, v. 33 (2), p. 85–91, 2004.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 2ª Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

SCHEIBEL, J. M, ZEHETMEYER, G, OLIVEIRA, RVB. Análises térmicas dos nanocompósitos de PBAT/nanopartículas de prata. Em: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímero, Outubro, 2013.

SCURACCHIO, C. H.; BRETAS, R. E. S.; ISAYEV, A. I. Blends of PS with SBR devulcanized by ultrasound: Rheology and Morphology. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 36(1), p. 45-75, 2004.

SEPEHR, M.; UTRACKI, L. A.; ZHENG, X.; WILKIE, C.A. Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part II. Rheology and mechanical performance, **Polymer**, v. 46 (25), p. 11569–11581, 2005.

SHAHLARI, M.; LEE, S. Mechanical and morphological properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid) blended with organically modified silicate layers. **Polymer Engineering and Science**, p.1420-1428, 2012.

SHAMELI, K.; ZAKARIA, Z.; HARA, H.; AHMAD, M. B.; MOHAMAD, S. E.; NORDIN, M. F. M.; LIWAMOTO, K. Poly (lactic acid)/organoclay blend nanocomposites: structural, mechanical and microstructural properties. **Digest Journal Nanomaterials Biostruct**, v.10(1), p. 323–329, 2015.

SHARMA, B.; CHHIBBER, R.; MEHTA, R. Effect of mixing parameters on mechanical properties of organoclay epoxy nanocomposites. **Materials today: Proceedings**, v. 5, p. 276-286, 2018.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6/attapulgite nanocomposite and studies on their percolated structure. **Polymer**, v.46, p. 5758-5766, 2005.

SHENOY, A.V. **Rheology of filled polymer systems**, Kluwer Academic Publisher, London, 1999.

SHIH, C.; WETZEL, M. D. Continuous process visualization: visual observation, on-line monitoring, model-fluid extrusion and simulation. In: I. Manas-Zloczower (ed), **Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice**". 2nd Ed. Hanser; Munich. 2009, p. 473-576.

SHIN, D.H.; YOON, K.H.; KWON, O.H.; MIN, B.G.; HWANG, C. I. Surface Resistivity and Rheological Behaviors of Carboxylated Multiwall Carbon Nanotube-Filled PET Composite Film, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 99 (3), p. 900–904, 2006.

SIEGENTHALER, K. O.; KUNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. **Advanced Polymer Science**, v. 245, p. 91-136, 2012.

SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S.N. Clay modification by the use of organic cations. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 21-25, 2012.

SINHA RAY, S., OKAMOTO, M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing, **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539–1641, 2003.

SOLOMON, M. J.; ALMUSALLAM, A. S.; SEEFELDT, K. F.; SOLOMON, M. J.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARDAN, P. Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials, **Macromolecules**, v. 34 (6), p. 1864-1872, 2001.

SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. Biodegradation of poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 730-736, 2007.

TAN, F. T., Cooper, D. G., Et al. – Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms. **Polymer degradation and stability**. v. 93, p. 1479-1485, 2008.

TANAKA, H.; WHITE, J. L. Experimental investigations of shear and elongational flow properties of polystyrene melts reinforced with calcium carbonate titanium dioxide and carbon black, **Polym. Eng. Sci.**, v. 20 (14), p. 949–956, 1980.

TANOUE, S.; UTRACKI, L.A.; GARCIA-REJON, A.; SAMMUT, P.; TON-THAT, M.T.; PESNEAU, I.; KAMAL, M.R.; LYNGAAE-JORGENSEN, J. Melt Compounding of Different Grades of Polystyrene With Organoclay. Part 2: Rheological Properties, **Polym. Eng. Sci.**, v. 44 (6), p. 1061–1076, 2004.

TOKIHISA, M.; YAKEMOTO, K; SAKAI, T.; UTRACKI, L.A.; SEPEHR, M.; LI, J.; SIMARD, Y, Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v.46, p. 1040-1050, 2006.

TREECE, M. A.; ZHANG, W.; MOFFITT, R. D.; OBERHAUSER, J. P. Twin-Screw extrusion of polypropylene-cay nanocomposites: influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 898-911, 2007.

TUNG, J.; GUPTA, R.K.; SIMON, G.P.; EDWARD, G.H.; BHATTACHARYA, S.N. Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites, **Polymer**, v. 46 (23), p. 10405–10418, 2005.

UTRACKI, L. A.; BROUGHTON, B.; GONZÁLEZ-ROJANO, N.; CARVALHO, L. H.; ACHETE, C. A. Clays for polymeric nanocomposites. **Polymer Engineer Science**, v. 51, p. 559-572, 2011.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Rapra Technology, Shawbury UK, 2004.

UTRACKI, L.A., KAMAL, M.R. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 27, p. 43-67, 2002.

VAIA, R.A., JANDT, K.D., KRAMER, E.J., GIANNELIS, E.P. Kinetics of Polymer Melt Intercalation, **Macromolecules**, v. 28, p. 8080 – 8085, 1995.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chem. Mater**. v. 6, p. 1017-1022, 1994.

VALSAMIS, L.; CANEDO, E.; DONOIAN, G. Evaluating the performance of internal mixers. In: (Ed.). **The Mixing of Rubber: Springer**, p.221-235. ISBN 9401064601, 1997.

VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. Solide-state NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. 1. Crystallinity, morphology and the direct influence of Fe<sup>3+</sup> on nuclear spins. **Chemical Materials**, v. 31, p. 3781-3795, 2001.

VASIR, J. K.; REDDY, M. K.; LABHASETWAR, V. D. Nanosystems in drug targeting: opportunities and challenges. **Current Nanoscience**, v. 1, n. 1, p. 47-64, 2005.

VASQUEZ, A. M. A. **Estudos das Propriedades Reológicas de Polipropileno em Fluxo de Cisalhamento e Fluxo Elongacional**. 2007.Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo. Escola Politécnica-São Paulo.

VLASVELD, D.P.N.; DE JONG, M.; BERSEE, H.E.N.; GOTSIS, A.D.; PICKEN, S. J. The relation between rheological and mechanical properties of PA6 nano- and micro-composites, **Polymer**, v. 46 (23), p. 10279–10289, 2005.

VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K.; SEGUELA, R.; DUCHET RUMEAU, J.; BOUCARD, S.; PRELE, P. Evaluation of the Structure and Dipersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 38, p. 9661-9669, 2005.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com carga e fibras naturais vegetais**. 2010, 162 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos-São Paulo.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. **Biodegradable polymers**. Materials 2, p.307-344, 2009.

WAGENER, R.; REISINGER, T. J. G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, **Polymer**, v. 44 (24), p. 7513–7518, 2003.

WALSH, D.; ZOLLER, P. **Standard pressure volume temperature data for polymers**. CRC Press, ISBN 1566763282, 1995.

WANG, Z.; XIE, G.; WANG, X.; LI, G.; ZHANG, Z. Rheology enhancement of polycarbonate/calcium carbonate nanocomposites prepared by melt-compounding, **Materials Letters**, v. 60 (8), p. 1035–1038, 2006.



WANG, X.; WU, L.; LI, J. Influence of Nanozirconia on the Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate) Prepared by In Situ Bulk Polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 163–170, 2010.

WANG, X.; SU, Q.; SHAN, J.; ZHENG, J. The effect of clay modification on the mechanical properties of poly (methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ suspension polymerization. **Polymer Composites**, v. 37(6), p. 1705–1714, 2016.

WEBSTER, T. J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R. H.; SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R. Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. **Biomaterials**, v. 21, n. 17, p. 1803-1810, 2000.

WHITE, J. L. Twin and multiscrew extrusion, In J. L. White, H. Potente (eds), **Screw Extrusion**. Hanser, Munich, p. 353-433, 2003.

WHITE, J. L. **Twin Screw Extrusion - Technology and Principles**. Hanser, Munich, 1991.

WHITE, J. L.; CZARNECKI, L.; TANAKA, H. Experimental studies of the influence of particle and fiber reinforcement on the rheological properties of polymer melts, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 53, p. 825–835, 1980.

WINTER, H.H.; CHAMBON, F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, **J. Rheol**, v. 30 (2), p. 367–382, 1986.

WOOSTER, T. J.; ABROL, S.; MACFARLANE, D. R. Rheological and mechanical properties of percolated cyanate ester nanocomposites, **Polymer**, v. 46 (19), p. 8011–8017, 2005.

WU, H.; KRIFA, M.; KOO, J. H. Flame retardant polyamide 6/nanoclay/intumescente nanocomposite fibers through electrospinning. **Text. Res. Journal**, v. 84(10), p. 1106–1118, 2014.

WU, D.; ZHOU, C.; HONG, Z.; MAO, D.; BIAN, Z. Study on rheological behaviour of poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, **European Polymer Journal Part A**, v. 41 (9), p. 2199–2207, 2005.

WU, D.; ZHOU, C.; YU, W.; XIE, F. Study on rheological behaviour of poly (butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites Effect of Flocculated Structure on Rheology of Poly(butylene terephthalate)/Clay Nanocomposites, **Journal Polymer Science: Part B**, v. 43 (19), p. 2807–2818, 2005.

WU, D.; ZHOU, C.; YU, W.; XIE, F. Effect of Blending Sequence on the Morphologies of Poly(butylene terephthalate)/Epoxy/Clay Nanocomposites by a Rheological Approach, **Journal Applied Polymer Science: Part A**, v. 99 (1), p. 340–346, 2006.

WU, D.; ZHOU, C.; ZHENG, H. A Rheological Study on Kinetics of Poly(butylene terephthalate) Melt Intercalation, **Journal Applied Polymer Science: Part B**, v. 99 (4), p. 1865–1871, 2006.

WU, CH. –S. Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites. **Carbohydrate polymer**. V. 87, p. 1249-1256, 2012.

YAMAMOTO, M. U.; WITT, G.; SKUPIN, D.; BEIMBORN, R. J.; MÜLLER. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: Ecoflex®, In: Y. D. A. Steinbüchel (editor) **Biopolymers - Polyesters III – Applications and Commercial Products**. Wiley-VCH, New York, 2002.

YANG, F.; MUBARAK, C.; KEIEGEL, R.; KANNAN, R. M. Supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) dispersion of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites: Structural, mechanical, thermal, and barrier properties. **Journal Applied Polymer Science**, v. 134(18), p. 1–11, 2017.

YANG, F.; QIU, Z. Preparation, crystallization, and properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.119, p. 1426-1434, 2011.

YEH, J. M.; CHANG, K, C. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 275-291, 2008.

XAVIER, P. F. S. P. **Estudo reológico em regimes permanente e oscilatório de nanocompósitos com matriz de polipropileno**. 2012 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W-P.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, p. 339-350, 2001.

ZAIDI, L.; KACI, M.; BRUZAUD, S.; BOURMAUD, A.; GROHENS, Y. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocompósitos. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1751-1758, 2010.

ZEHETMEYER, G., SCHEIBEL, JM, OLIVEIRA, RVB. Nanocompósitos biodegradáveis de PBAT/nanopartículas de prata: caracterização das propriedades mecânicas. Em: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Outubro, 2013.

ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, p. 191-269, 2008.

ZENG, Q.H., WANG, D.Z., YU, A.B., LU, G.Q. Synthesis of Polymer–Montmorillonite Nanocomposites by *In Situ* Intercalative Polymerization, **Nanotechnology**, v. 13, p. 549-553, 2002.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J. D. Rheological Characterization of Polystyrene-clay nanocomposite to compare the degree of exfoliation and dispersion. **Polymer**, v. 46, p. 8641-8660, 2005.

ZHONG, Y.; ZHU, Z.; WANG, S.Q., Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, **Polymer**, v. 46 (9), 3006–3013, 2005.

ZHU, T. T.; ZHOU, C. H.; KABWE, F. B.; WU, Q. Q.; LI, C. S.; ZHANG, J. R. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 48-66, 2019.

## APÊNDICE

**TABELA A1** – Dados Termogravimétricos para o PBAT puro e seus nanocompositos preparados pela rota (I).

Amostras	Rotação (rpm)	Etapa	$T_1$	$T_2$	$T_{1/2}$	$\Delta m$	$100 \times R$	Resíduo a 600°C (%)
			(°C)			(%)	(min <sup>-1</sup> )	
PBAT puro	60	I	382.0	425.6	403.8	90.9	20.8	6.4
PBAT +2.5C20A		I	372.9	423.9	398.4	89.7	17.6	7.7
PBAT+5.0C20A		I	363.9	423.9	393.9	90.9	15.1	6.4
PBAT+7.5C20A		I	360.9	422.6	391.7	90.9	14.7	8.9
PBAT puro	120	I	379.5	431.9	405.7	95.4	18.2	0.6
PBAT+2.5C20A		I	374.6	425.3	399.9	91.7	18.1	5.7
PBAT+5.0C20A		I	363.4	422.0	392.7	94.9	16.2	2.4
PBAT+7.5C20A		I	360.0	420.4	390.2	90.3	14.9	7.5
PBAT puro	180	I	377.9	427.0	402.4	95.9	19.4	0.6
PBAT+2.5C20A		I	369.6	427.0	398.3	94.0	16.3	5.2
PBAT+5.0C20A		I	366.6	420.4	393.5	89.0	16.5	8.9
PBAT+7.5C20A		I	365.0	420.4	392.7	90.8	16.4	5.7

**TABELA A2** – Parâmetros de Cristalização do PBAT puro e dos seus nanocompósitos preparados pela rota(II) a uma taxa de 8°C/min.

Amostras	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	$\Delta T_c$	$T_c$	$C_{max}$	$\tau_{1/2}$	$\Delta H_c$	$\Delta X_c$
	(°C)					(min <sup>-1</sup> )	(min)	(J/g)	(%)
PBAT	86.9	74.4	60.4	26.5	72.8	0.80	1.58	0.18	15.7
PBAT/2.5C10A	89.7	77.3	62.3	27.4	75.9	0.78	1.56	0.22	19.0
PBAT/5.0C10A	90.0	76.9	57.3	32.7	75.9	0.74	1.66	0.23	21.0
PBAT/7.5C10A	92.3	79.1	59.7	32.6	78.2	0.71	1.65	0.18	16.0
PBAT/2.5C20A	90.6	79.0	64.2	26.4	78.1	0.81	1.45	0.20	18.0
PBAT/5.0C20A	88.8	77.7	64.9	24.0	76.7	0.84	1.40	0.22	19.0
PBAT/7.5C20A	90.0	78.4	61.4	28.6	77.4	0.80	1.46	0.19	17.0
PBAT/2.5C30B	92.8	80.5	64.4	28.5	79.3	0.76	1.55	0.21	18.0
PBAT/5.0C30B	98.0	85.5	63.3	34.8	84.7	0.64	1.57	0.14	12.0
PBAT/7.5C30B	101.5	90.0	75.5	26	88.6	0.64	1.45	0.15	13.0

**TABELA A3** – Parâmetros de fusão para o PBAT puro e dos seus nanocompósitos preparados pela rota(II) a uma taxa de 8°C/min..

Amostras	$T_{0.1}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9}$	$\Delta T_m$	$T_m$	$C_{max}$	$\tau_{1/2}$	$\Delta H_m$	$\Delta X_m$
	(°C)					(min <sup>-1</sup> )	(min)	(J/g)	(%)
PBAT	90.4	120.3	144.1	53.7	123.6	0.30	3.74	0.14	12.0
PBAT/2.5C10A	93.0	121.0	146.0	52.9	124.4	0.31	3.50	0.16	14.0
PBAT/5.0C10A	91.2	121.0	145.3	54.0	124.4	0.31	3.73	0.16	14.0
PBAT/7.5C10A	91.2	121.6	145.5	54.3	124.9	0.32	3.80	0.13	11.0
PBAT/2.5C20A	91.7	120.4	142.5	50.9	124.1	0.32	3.59	0.15	13.0
PBAT/5.0C20A	91.2	120.5	143.1	51.9	124.3	0.32	3.66	0.16	14.0
PBAT/7.5C20A	91.1	120.9	145.0	53.9	124.3	0.31	3.73	0.14	13.0
PBAT/2.5C30B	92.2	121.2	143.1	50.8	124.9	0.33	3.62	0.15	13.0
PBAT/5.0C30B	88.2	122.8	145.8	57.7	126.9	0.31	4.32	0.11	9.0
PBAT/7.5C30B	87.2	123.1	146.4	59.2	127.2	0.32	4.50	0.13	11.0

**TABELA A4** – Dados Termogravimetricos para o PBAT puro e seus nanocompositos preparados pela rota (II).

Amostras	Etapa	$T_1$	$T_2$	$T_{1/2}$	$\Delta m$	$100 \times R$	Resíduo a 600°C (%)
		(°C)			(%)	(min <sup>-1</sup> )	
PBAT	I	370.5	418.8	392.2	82.6	19.1	0.4
PBAT/2.5C10A	I	375.1	429.6	402.4	90.5	16.6	2.6
PBAT/5.0C10A	I	371.9	426.4	399.2	87.6	16.1	5.3
PBAT/7.5C10A	I	375.1	431.2	403.2	88.7	15.8	5.0
PBAT/2.5C20A	I	370.5	420.8	395.6	88.9	17.7	5.4
PBAT/5.0C20A	I	370.5	426.2	398.4	88.4	15.9	5.2
PBAT/7.5C20A	I	369.2	424.9	397.0	87.9	15.8	7.2
PBAT/2.5C30B	I	375.4	416.6	396.0	84.5	20.5	7.8
PBAT/5.0C30B	I	363.8	418.1	390.0	81.4	15.0	13.2
PBAT/7.5C30B	I	369.5	423.7	396.6	85.0	15.7	8.5

**TABELA A5** – Módulo de armazenamento durante a tensão (em GPa) dos nanocompósitos preparados pela rota(II).

Teor de argila (%)	PBAT/C10A			PBAT/C20A			PBAT/C30B		
	-60°C	20°C	80°C	-60°C	20°C	80°C	-60°C	20°C	80°C
0.0	2.500	0.099	0.038	2.480	0.117	0.051	2.480	0.117	0.051
2.5	3.080	0.176	0.058	3.070	0.206	0.058	3.030	0.162	0.060
5.0	3.690	0.336	0.083	3.410	0.305	0.085	3.610	0.244	0.071
7.5	3.980	0.432	0.095	4.070	0.535	0.159	4.090	0.345	0.117