



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

INGRID AZEVEDO GONÇALVES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA SEPIOLITA
NAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS DE PBAT**

CAMPINAS

2020

INGRID AZEVEDO GONÇALVES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA SEPIOLITA
NAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS DE PBAT**

Dissertação apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA INGRID AZEVEDO GONÇALVES, ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. ANA RITA MORALES

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

G586e Gonçalves, Ingrid Azevedo, 1995-
Estudo da influência da modificação superficial da sepiolita nas propriedades dos nanocompósitos de PBAT / Ingrid Azevedo Gonçalves. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Ana Rita Morales.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos. 2. Nanocompósitos poliméricos. 3. Sepiolita. 4. Argila. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study on the influence of surface modification of sepiolite on the properties of PBAT nanocomposites

Palavras-chave em inglês:

Nanocomposites

Polymer nanocomposite

Sepiolite

Clay

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Roniérík Pioli Vieira

Ivanei Ferreira Pinheiro

Data de defesa: 19-03-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6026-3844>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3611756927970223>

Dissertação de Mestrado defendida por Ingrid Azevedo Gonçalves e aprovada em 19 de março de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales - Orientadora

Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Prof. Dr. Roniérrik Pioli Vieira

Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Dr. Ivanei Ferreira Pinheiro

CEPETRO – UNICAMP

A Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa. Dr. Ana Rita Morales, pela paciência, confiança e orientação depositada em mim nos últimos dois anos. Suas palavras e atitudes foram imprescindíveis para meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

À minha família, em especial, meus pais Allan e Fátima, por serem sempre meu alicerce. Obrigada por todo amor, conselhos e apoio que me deram durante minha jornada acadêmica. Sem vocês nada disso seria possível.

Ao LNNano (CNPEN) pela infraestrutura, especialmente ao Prof. Mathias Strauss e Prof. Rodnei Bertazzoli por terem viabilizado esse acesso. À Jairo e Ivanei por terem me ajudado com o processamento e auxílio nos equipamentos.

Às colegas do grupo de pesquisa: Pati, Mayara, Marina e Manu, pelos momentos de descontração e companheirismo que me proporcionaram.

À Profa. Lúcia Mei pelo empréstimo do reagente octadecil isocianato.

Aos ótimos amigos que a FEQ me deu: Jéssica, Plínio e Sandra, pela convivência permitindo momentos alegres e leveza aos momentos mais difíceis.

Ao meu namorado Jairo que me acompanhou durante esses anos, eu agradeço por seu carinho, amizade e incentivo em todas as situações. Obrigado especialmente por me mostrar que a terra seca floresce através da ciência.

À equipe técnica da FEQ, professores, alunos e demais que contribuíram direta ou indiretamente para a produção desse trabalho. Meu muito obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A presente pesquisa visou estudar uma alternativa para a melhoria de propriedades do polímero biodegradável poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) pela preparação de nanocompósitos para o qual o reforço escolhido foi a argila sepiolita. A hidrofiliçidade conferida pelos grupos silanóis da superfície da sepiolita não permite uma boa interação com polímeros hidrofóbicos, como o PBAT, o que indica a necessidade da modificação superficial da argila com agentes promotores de adesão. Neste trabalho a argila foi tratada com o octadecil isocianato (OI) e o 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) a fim de avaliar o efeito da organomodificação nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de PBAT. A primeira etapa constituiu na modificação da sepiolita seguida pelas análises de termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar e difração de Raios-X (DRX) que permitiram confirmar a organomodificação com os dois agentes químicos, inferir as reações envolvidas e os grupos acoplados na superfície da sepiolita. A sepiolita tratada com OI apresentou maior eficiência no tratamento que o APTES além de apresentar organização dos grupos alquil na superfície da carga, com característica de cristalinidade, que se manteve nos nanocompósitos. Nanocompósitos com 2, 4 e 6 % de argilas foram processados em Drais e prensados, e posteriormente caracterizados por DSC, DRX, TGA, FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios mecânicos de tração. DSC e DRX permitiram verificar que não houve alteração do grau de cristalinidade do PBAT ao se adicionar sepiolita com ou sem o tratamento, embora observou-se o efeito nucleante dessa argila. Pela análise TGA verificou-se que a adição das organosepiolitas diminuíram sutilmente a estabilidade térmica dos nanocompósitos, mas sem comprometer a temperatura de processamento. As propriedades mecânicas mostraram que a incorporação da sepiolita sem tratamento ocasionou aumento do módulo elástico, mas comprometeu o alongamento e a tensão de ruptura quando comparado ao polímero puro. Os dois tratamentos permitiram conservar os valores dessas propriedades equivalentes aos do PBAT puro e aumentar o módulo elástico, sendo que o tratamento com OI acarretou em um maior módulo quando comparado às outras amostras com quantidades similares de fase inorgânica. A partir dos modelos de Halpin-Tsai, Maxwell e Russell calculou-se os módulos elásticos teóricos para cada nanocompósito para comparação com os experimentais. O modelo de Maxwell e Russell representaram melhor o sistema estudado. A partir da equação de Halpin-Tsai calculou-se os valores da razão de aspecto da sepiolita nos nanocompósitos, que foram bem inferiores aos esperados, o que sugeriu a presença de aglomerados. Por MEV foi possível observar a presença de cavidades e pontas de fibras na matriz, indicando que, durante o tratamento a sepiolita continha aglomerados que foram separados pelo processamento dos nanocompósitos revelando faces não tratadas, reduzindo áreas de adesão entre carga e matriz. Os bons resultados obtidos no presente estudo revelam o potencial do uso do OI e do APTES como agentes modificadores da sepiolita para reforço do PBAT ou outros poliésteres.

Palavras-chave: nanocompósitos, nanocompósitos poliméricos, sepiolita, argila

ABSTRACT

The present research aimed to study an alternative for the improvement of properties of the biodegradable polymer poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) by the preparation of nanocomposites for which the chosen reinforcement was sepiolite clay. The hydrophilicity provided by the silanol groups on the surface of the sepiolite does not allow a good interaction with hydrophobic polymers, such as PBAT, which indicates the need to modify the clay with adhesion promoting agents. In this study, the clay was treated with octadecyl isocyanate (OI) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in order to evaluate the effect of organomodification on the thermal, mechanical and morphological properties of PBAT nanocomposites. The first step consisted in the modification of sepiolite followed by thermogravimetry (TGA), exploratory differential calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis and X-ray diffraction (XRD) analysis that allowed to confirm the organomodification with both chemical agents, to infer the reactions involved and the coupled groups on the surface of the sepiolite. Sepiolite treated with OI presented higher treatment efficiency than APTES, OI treatment resulted in alkyl groups organization on the surface of the filler, with crystallinity profile, which remained in the nanocomposites. Nanocomposites with 2, 4 and 6 % of clays were processed in Drais and pressed, and thereafter characterized by DSC, XRD, TGA, FTIR, scanning electron microscopy (SEM) and mechanical tensile tests. DSC and XRD permitted to verify that there was no change in the degree of crystallinity of PBAT when adding sepiolite with or without treatment, although the nucleating effect of this clay was observed. TGA analysis showed that the addition of organosepiolites slightly decreased the thermal stability of the nanocomposites but without compromising its processing temperature. The mechanical properties showed that the incorporation of untreated sepiolite caused an increase in elastic modulus, but compromised the elongation and tensile strength when compared to the pure polymer. Both treatments allowed to preserve the values of these properties equivalent to those of pure PBAT and increase the elastic modulus, moreover the treatment with OI resulted in a higher modulus when compared to other samples with similar amounts of inorganic phase. From the Halpin-Tsai, Maxwell and Russell models, the theoretical elastic modulus for each nanocomposite were calculated for comparison with the experimental ones. But the Maxwell and Russell model represented better the studied system. From the Halpin-Tsai equation, the values of the aspect ratio of sepiolite in nanocomposites were calculated, which were much lower than expected, suggesting the presence of agglomeration. From SEM was possible to observe the presence of cavities and fiber tips in the matrix, indicating that during treatment the sepiolite was agglomerated and it was separated by nanocomposite processing revealing untreated faces, reducing areas of adhesion between charge and matrix. The good results obtained in the present study reveal the potential of using OI and APTES as sepiolite modifying agents to reinforce PBAT or other polyesters.

Keywords: nanocomposites, polymer nanocomposite, sepiolite, clay

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema com nomenclatura dos polímeros, fonte e degradabilidade.....	17
Figura 2 - Capacidade global de produção de bioplásticos não biodegradáveis e polímeros biodegradáveis do ano de 2018 separado por segmento de mercado.....	18
Figura 3 - Estrutura química do poli (butileno adipato-co-tereftalato).....	19
Figura 4 - Modelo estrutural da sepiolita.....	21
Figura 5 - Estrutura interna das ligações presentes na sepiolita (a linha pontilhada azul indica a célula unitária)	22
Figura 6 - Síntese da sepiolita organomodificada pelo 3-aminopropiltriétoxissilano.....	31
Figura 7 - Mecanismo de interação proposto da nanocelulose modificada com octadecil isocianato e do PBAT.....	32
Figura 8 - Sepiolita em solução de água e etanol.....	36
Figura 9 - Organosepiolita tratada com APTES dispersa em uma solução de água e etanol...37	
Figura 10 - Sepiolita dispersa em tolueno.....	38
Figura 11 - Sepiolita tratada com OI dispersa em tolueno.....	38
Figura 12 - Fluxograma da organomodificação.....	39
Figura 13 - (A) Microscopia eletrônica de transmissão da sepiolita e (B) desenho esquemático das agulhas aglomeradas.....	41
Figura 14 - FTIR da argila sepiolita.....	47
Figura 15 - FTIR (A) da SEP+APTES, da SEP e do APTES e (B) SEP e SEP+APTES na faixa de comprimento de onda entre 3250 e 2500 cm^{-1}	48
Figura 16 - FTIR da SEP+OI, da SEP e do modificante OI.....	50
Figura 17 - Representações dos produtos esperados na superfície da sepiolita usando como modificador (A) APTES e (B) OI.....	51
Figura 18 - Curva termogravimétrica da sepiolita e das organosepiolitas.....	53
Figura 19 - Rearranjo da curva termogravimétrica da sepiolita e das organosepiolitas.....	54
Figura 20 - Curva de DSC da (A) SEP, SEP+APTES e SEP+OI e de (B) SEP+OI na faixa de 27 a 100 $^{\circ}\text{C}$	56
Figura 21 - Curvas de DSC da SEP+OI: 1 $^{\circ}$ aquecimento, resfriamento e 2 $^{\circ}$ aquecimento.....	58
Figura 22 - Difratoograma de raio-X da sepiolita e das organosepiolitas.....	59

Figura 23 - Espectroscopia de FTIR de (a) PBAT, (b) PBAT_SEP2, (c) PBAT_SEP4, (d) PBAT_SEP6, (e) PBAT_APTES2, (f) PBAT_APTES4, (g) PBAT_APTES6, (h) PBAT_OI2, (i) PBAT_OI4 e (j) PBAT_OI6.....	60
Figura 24 - Curva termogravimétrica do PBAT puro e dos nanocompósitos.....	62
Figura 25 - Derivada da curva termogravimétrica do PBAT puro e dos nanocompósitos.....	62
Figura 26 - Difrátograma de raios-X do PBAT, sepiolita e dos nanocompósitos de PBAT com sepiolita/organo-sepiolita.....	65
Figura 27 - Curva de DSC do 1° aquecimento do PBAT puro e dos nanocompósitos.....	67
Figura 28 - Curva de DSC do resfriamento do PBAT puro e dos nanocompósitos.....	68
Figura 29 - Curva de DSC do 2° aquecimento do PBAT puro e dos nanocompósitos.....	69
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV das amostras de (A) PBAT, (B) PBAT_SEP2, (C) PBAT_SEP4, (D) PBAT_SEP6, (E) PBAT_APTES2, (F) PBAT_APTES4, (G) PBAT_APTES6, (H) PBAT_OI2, (I) PBAT_OI4 e (J) PBAT_OI6 com ampliação de 10000x (seta vermelha = ponta de fibra da argila; seta amarela = pequenas cavidades na matriz).....	71
Figura 31 - Módulo elástico dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos.....	78
Figura 32 - Módulo elástico dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com a concentração efetiva de sepiolita.....	79
Figura 33 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos.....	80
Figura 34 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com a concentração efetiva de sepiolita.....	81
Figura 35 - Tensão de ruptura dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos.....	81
Figura 36 - Tensão de ruptura dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com a concentração efetiva de sepiolita.....	82
Figura 37 - Limite de resistência dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos.....	83
Figura 38 - Limite de resistência dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com valor efetivo da fração de sepiolita.....	83
Figura 39 - Gráficos do módulo teórico e experimental dos compósitos de (A) PBAT_SEP, (B) PBAT_APTES e (C) PBAT_OI.....	86
Figura 40 - Dimensões da sepiolita.....	88
Figura 41 - Representação esquemática da modificação da sepiolita com o APTES.....	89
Figura 42 - Representação esquemática da modificação da sepiolita com o OI.....	90

Figura 43 – Representação esquemática da incorporação de sepiolita sem tratamento dispersa em PBAT.....	93
Figura 44 – Representação esquemática da incorporação de sepiolita tratada com APTES dispersa em PBAT.....	94
Figura 45 – Representação esquemática da incorporação de sepiolita tratada com OI dispersa em PBAT.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compilado de estudos com organosepiolitas tratadas com diferentes tipos de silano utilizados para reforço em nanocompósitos poliméricos.....	26
Tabela 2 - Propriedades do Ecoflex F Blend C1200.....	40
Tabela 3 - Identificação das amostras.....	42
Tabela 4 - Faixa da banda nos espectros de FTIR do APTES e suas referências.....	49
Tabela 5 - Análise elementar da sepiolita pura e organomodificada.....	52
Tabela 6 - Valores calculados da quantidade de carbono, nitrogênio e razão molar experimental e teórica das argilas com e sem modificantes.....	52
Tabela 7 - Dados do TGA e DTG das curvas do PBAT e dos nanocompósitos.....	63
Tabela 8 - Grau de cristalinidade obtida por DRX do PBAT puro e dos nanocompósitos.....	66
Tabela 9 - Dados do DSC para PBAT puro e dos nanocompósitos.....	67
Tabela 10 - Cristalinidade do PBAT e dos nanocompósitos calculados por DRX E DSC.....	70
Tabela 11 - Propriedades mecânicas do PBAT e dos nanocompósitos.....	77
Tabela 12 - Módulo elástico teórico e fração volumétrica de sepiolita.....	85
Tabela 13 - Desvio médio percentual dos modelos.....	85
Tabela 14 - Razão de aspecto das amostras.....	87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. OBJETIVOS.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Polímeros biodegradáveis.....	17
2.2. PBAT.....	19
2.3. Nanocompósitos poliméricos.....	20
2.4. Sepiolita.....	21
2.5. Nanocompósitos de PBAT e sepiolita.....	23
2.6. Efeito da organomodificação da sepiolita em nanocompósitos poliméricos.....	25
2.7. Modelos teóricos do módulo de elasticidade.....	33
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Tratamento da sepiolita.....	35
3.1.1. Materiais.....	35
3.1.2. Quantidade de modificantes.....	35
3.1.3. Tratamento utilizando silano.....	36
3.1.4. Tratamento utilizando isocianato.....	37
3.1.5. Fluxograma esquemático das organomoficações.....	39
3.2. Nanocompósitos de PBAT/sepiolita.....	40
3.2.1. Materiais.....	40
3.2.2. Preparação dos nanocompósitos.....	40
3.3. Caracterizações.....	42
3.3.1. Caracterizações das argilas.....	42
3.3.1.1. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	42
3.3.1.2. Análise elementar.....	43
3.3.1.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.3.1.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	43
3.3.1.5. Difração de raios-X (DRX).....	44
3.3.2. Caracterizações dos nanocompósitos.....	44
3.3.2.1 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	44
3.3.2.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	44
3.3.2.3. Difração de raios-X (DRX).....	44
3.3.2.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	45

3.3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.3.2.6. Ensaio mecânico- Tração.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Caracterização das argilas.....	47
4.1.1. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.1.2. Análise elementar.....	51
4.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)	53
4.1.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	55
4.1.5. Difração de raios-X (DRX).....	58
4.2. Caracterizações dos nanocompósitos.....	59
4.2.1. Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	62
4.2.3. Difração de raios-X (DRX).....	64
4.2.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	66
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
4.2.6. Ensaio mecânico- Tração	77
4.2.7. Módulo elástico teórico x experimental.....	84
4.3. Discussão geral dos resultados e propostas esquemáticas.....	88
5. CONCLUSÕES.....	96
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
APÊNDICES.....	112
APÊNDICE A.....	112
APÊNDICE B.....	116
APÊNDICE C.....	121

1 INTRODUÇÃO

Apresentar baixo custo produtivo, ser facilmente moldável, hidrofóbico e bio-inerte foram características determinantes para o plástico ser aplicado em diversas áreas, como, por exemplo, indústria automobilística, construção civil, em embalagens, setor médico e eletrônico (ABIPLAST, 2018; LEBRETON; ANDRADY, 2019). Por ter se tornado um bem de consumo tão necessário, as estimativas são de que sua produção duplique nos próximos 20 anos (LEBRETON; ANDRADY, 2019). Para colocar essa previsão em perspectiva, pode-se citar a produção mundial de plástico dos anos de 2017 e 2018 que foram de 348 e 359 milhões de toneladas, respectivamente (PLASTICS EUROPE, 2019).

O alto consumo dos plásticos convencionais associado ao longo tempo para degradarem fez com que se buscasse alternativas e o desenvolvimento de novos materiais poliméricos (BRITO et al., 2011). Um dos caminhos se dá pela reciclagem (HUNT et al., 2015; SANCHEZ et al., 2017) através da rota química ou mecânica (RAGAERTA; DELVA; GEEM, 2017). Outra alternativa foi a introdução de biopolímeros e dos polímeros que são biodegradáveis. Os biodegradáveis, de forma simplificada, são assim classificados quando se decompõem em H₂O, CO₂ e biomassa sob condições específicas pela norma técnica ASTM D 6400-12 após 180 dias de ensaio.

Dentre os polímeros biodegradáveis, o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) destaca-se por sua flexibilidade e por ter o maior alongamento à ruptura entre os poliésteres biodegradáveis. A sua aplicação tem sido proposta para diversas áreas, por exemplo, na agricultura para fabricação de filmes *mulch* (SOUZA et al., 2019), em filmes para embalagens de alimentos (RHIM et al. 2013; TERCI, 2018), sacos de lixo compostáveis (SAIBUATRONG; CHEROENNET; SUWANMANEE, 2017) e até mesmo na área médica (FUKUSHIMA et al., 2012; FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013a).

Porém o PBAT ainda tem menor resistência termo-física e mecânica quando comparado aos polímeros convencionais (FERREIRA et al., 2019; FUKUSHIMA et al., 2012; MOURA et al, 2017). Para aprimorar propriedades mecânicas, térmicas, de barreira a água e gases e a inflamabilidade dos polímeros, trabalhos relatam a incorporação de argilas (BASTARRACHEA; DHAWAN; SABLANI, 2010; MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014; ZAINI; ISMAIL; RUSLI, 2017). Uma argila visada atualmente com grande potencial para reforço de polímeros, devido ao seu formato de agulha e tamanho nanométrico, é a sepiolita. Isto é evidenciado pelo número de publicações no tema, como na plataforma *Science Direct* que apresenta um total de 122 artigos com os termos *sepiolite* e *polymer* incluídas no título,

resumo ou nas palavras-chaves, sendo cerca de 80 % dos estudos feitos apenas nessa década (2010-2019). Entretanto, a incorporação da sepiolita em matriz de PBAT ainda foi pouco explorada, pois até onde conseguiu-se encontrar, conta apenas com os trabalhos de Fukushima, Rasyida e Yang (2013a); Fukushima e colaboradores (2012); Terci (2018); Olivato et al. (2015) e Olivato et al. (2017). Contudo, o que se sabe por outras matrizes poliméricas é que o caráter hidrofílico da argila, conferido devido à grande quantidade de grupos silanóis (SiOH), pode não proporcionar uma boa compatibilidade com polímeros polares hidrofóbicos (BASURTO et al., 2012; CHEN et al., 2007, 2012). Como alternativa a esse problema surge o tratamento superficial da argila, originando a organosepiolita, que visa melhorar a sua molhabilidade no polímero.

Alguns trabalhos têm sido elaborados visando ao tratamento da sepiolita especificamente com um silano denominado 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e apresenta resultados promissores. Duquesne e colaboradores (2007) relataram que em matriz de policaprolactona (PCL) reforçada com 3 % sepiolita funcionalizada com o APTES obteve-se um aumento de 4,8 MPa na tensão de ruptura em relação à mesma concentração dessa argila sem modificação. Porém, até o momento, nenhum trabalho com a sepiolita organomodificada pelo 3-aminopropiltriétoxissilano e aplicada à matriz de PBAT foi encontrado na literatura, gerando o atrativo para produção e análise das propriedades térmicas e mecânicas desse compósito, assim como a interação da argila com o PBAT.

Um estudo realizado anteriormente por Pinheiro (2016), pertencente ao grupo de pesquisa, indicou que um nanocompósito polimérico de PBAT e nanocristais de celulose modificados quimicamente com octadecil isocianato apresentaram mudanças nas propriedades mecânicas, cristalinas e térmicas do PBAT na presença desses nanocristais. A incorporação de celulose e fibras vegetais em matrizes poliméricas é amplamente estudada e sabe-se da importância de se tratar os grupos hidroxila (OH) localizados em sua superfície devido à hidrofiliabilidade da carga (HUDA et al., 2008; JIN et al., 2019; KARNANI, KRISHNAN E NARAYAN, 1997; KHANJANZADEH et al., 2018). O tratamento superficial dos grupos OH podem ser realizados de maneira análoga nos grupos silanóis (SiOH) da sepiolita. Os resultados promissores apresentados no trabalho de Pinheiro (2016) impulsionaram o interesse de estudar as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos produzidos com a sepiolita organomodificada com o octadecil isocianato devido à ausência dessa via nas referências até agora pesquisadas.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho envolve avaliar o efeito de diferentes tratamentos superficiais da sepiolita na interação entre esta nanocarga e a matriz polimérica de PBAT e nas propriedades do nanocompósito destes componentes.

Objetivos específicos

- Realizar dois tratamentos distintos na sepiolita, com 3-aminopropiltriétoxissilano e octadecil isocianato, e observar a eficiência na modificação da superfície da sepiolita.
- Preparar nanocompósitos de PBAT com as sepiolitas modificadas;
- Caracterizar os nanocompósitos quanto às propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas, avaliando a dispersão da sepiolita na matriz de PBAT e a interação entre eles.

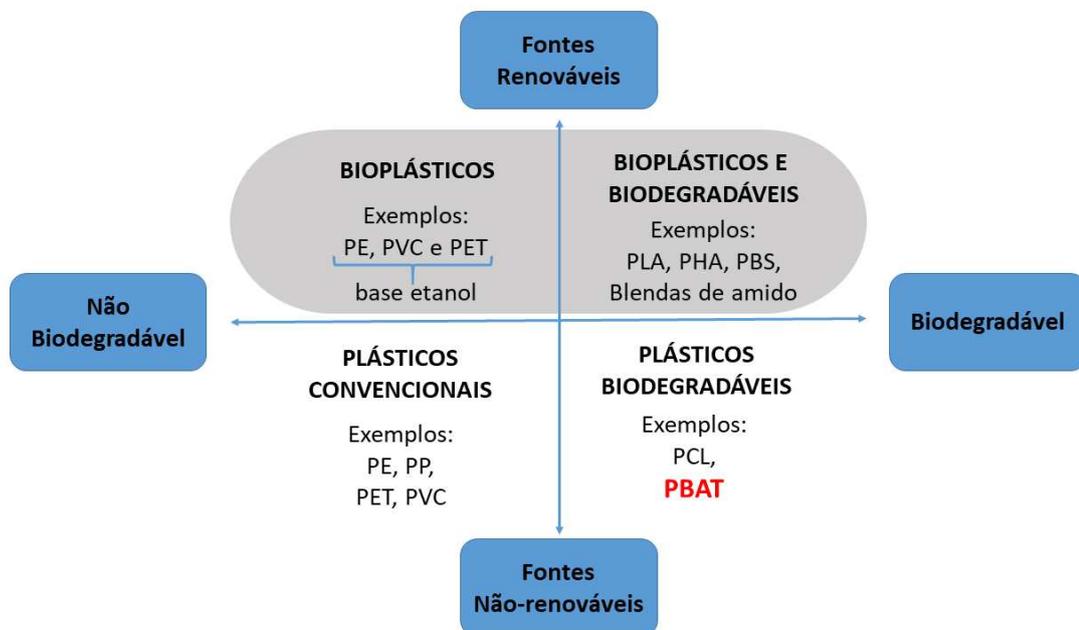
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímero biodegradável é aquele que sob condições favoráveis do meio e temperatura são consumidos por micro-organismos de ocorrência natural (bactérias, fungos e algas), degradando-o em semanas ou meses (ASTM D6400, 2012; BRITO et al., 2011; MOHANTY et al., 2005). Através da ação enzimática, os micro-organismos usam as cadeias do material como nutriente e produzem água, gás carbônico, compostos orgânicos e biomassa, sem gerar resíduos tóxicos para o meio (DE PAOLI, 2009; MOHANTY et al., 2005).

Plásticos biodegradáveis podem ser provenientes de fontes renováveis (como amido, celulose e quitina) ou de fontes não renováveis como, por exemplo, o petróleo ou uma mistura entre biomassa e petróleo (BRITO et al., 2011). Caso sua matéria-prima seja oriunda de fontes renováveis esse polímero é chamado de bioplástico (MOHANTY et al., 2005), porém não é por ele ser um bioplástico que será biodegradável. Na Figura 1 apresenta-se um esquema com nomenclaturas dos polímeros, fonte, degradabilidade e alguns exemplos.

Figura 1 - Esquema com nomenclatura dos polímeros, fonte e degradabilidade

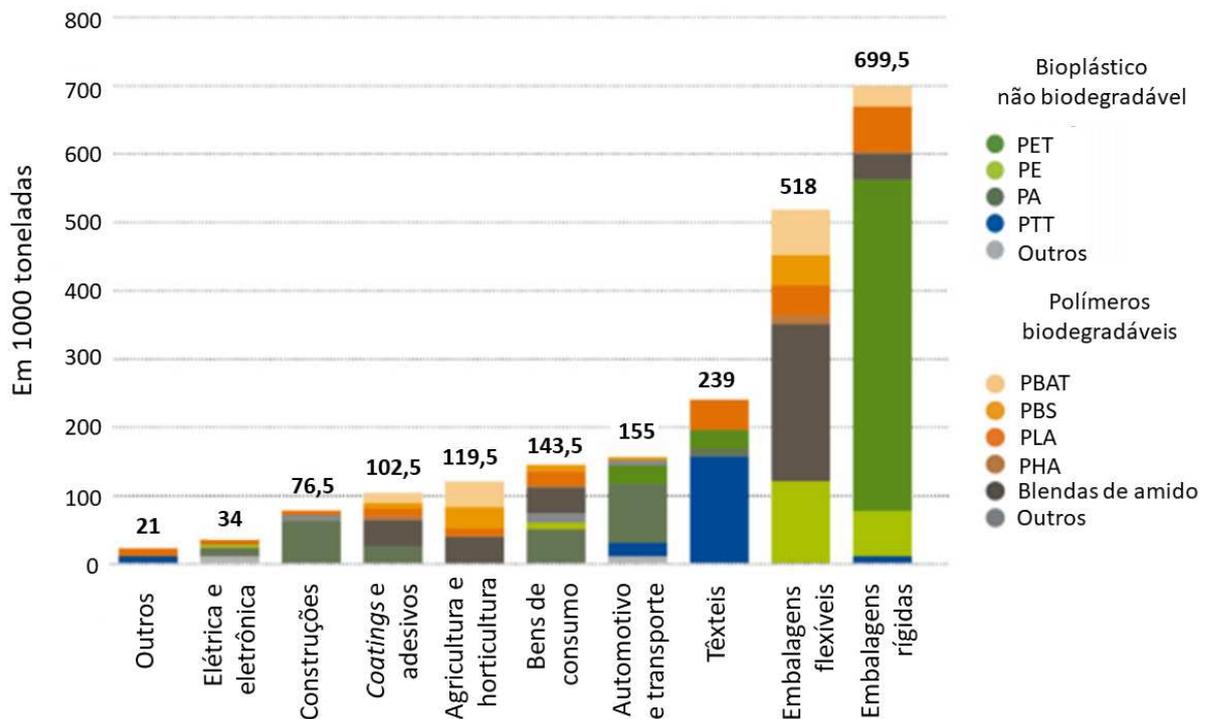


Fonte: ABIPLAST (2018); Brito et al. (2011)

Na área científica, as pesquisas envolvendo polímeros biodegradáveis são altamente populares, tanto que a plataforma Web of Science apresentou 113342 resultados para os termos “*biodegradable polymers*” no dia 22 de novembro de 2019, sendo em torno de 41 % destes publicados no período de 2015-2020. Em relação aos setores do mercado, os plásticos biodegradáveis e biopolímeros têm aplicação nos mais variados setores, como em embalagens, na agricultura/horticultura, na área têxtil, dentre outros (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

A capacidade global de produção de bioplásticos não biodegradáveis e polímeros biodegradáveis do ano de 2018, separado por segmento de mercado, se encontra na Figura 2. A área de maior aplicação desses polímeros é em embalagens com aproximadamente 58 % da produção global e o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é o mais proeminente. Além de embalagens, é possível ver o PBAT aplicado na agricultura e na área de *coatings* e adesivos.

Figura 2 - Capacidade global de produção de bioplásticos não biodegradáveis e polímeros biodegradáveis do ano de 2018 separado por segmento de mercado

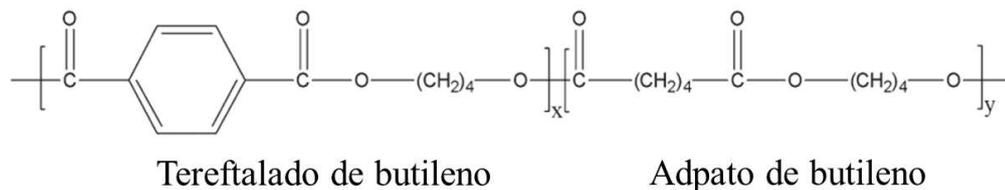


Fonte: EUROPEAN BIOPLASTICS (2018)

2.2 PBAT

O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um polímero sintético baseado em recursos fósseis, produzido a partir do petróleo, sendo um copoliéster alifático aromático derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico (FERREIRA et al., 2019; FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013a). É um copolímero linear aleatório formado pelas unidades tereftalado de butileno (BT) e as unidades adpato de butileno (BA) (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). Sua fórmula estrutural pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química do poli (butileno adipato-co-tereftalato)



Fonte: adaptado de Xiao et al. (2008)

O PBAT é biocompatível, totalmente biodegradável, flexível, susceptível a soldabilidade e com características de impressão (FERREIRA et al., 2019; FUKUSHIMA et al., 2012; TERCI, 2018; VACCIOLI, 2015). Algumas propriedades mecânicas (como aproximadamente 30 MPa de resistência a tração e 700 % de alongamento na ruptura), a boa facilidade de processamento e seu aspecto são comparáveis às do polietileno de baixa densidade (PEBD), apresentando uma vantagem que é a maior resistência ao rasgo do PBAT, o que o torna um candidato em potencial a aplicações em que o PEBD é empregado (FERREIRA et al., 2019; TERCI, 2018; TOUCHALEAUME et al., 2016; VACCIOLI, 2015).

As aplicações visadas para o PBAT são inúmeras como, por exemplo, em embalagens (sacos de lixo compostáveis, de alimentos, plástico filme), produtos de higiene (filme *backsheet* de fraldas), na agricultura (filmes *mulch*) e no campo biomédico (FERREIRA et al., 2019; FUKUSHIMA et al., 2012; LI et al., 2018; SAIBUATRONG; CHEROENNET; SUWANMANEE, 2017). Por possuir o maior alongamento na ruptura que muitos poliésteres biodegradáveis, inclusive o poli(ácido láctico) (PLA), torna-se promissor em embalagens (FUKUSHIMA et al., 2012; OLIVATO et al., 2017). Entretanto, a aplicação do PBAT nessa área é limitado em virtude de seu custo relativamente alto, propriedades mecânicas e térmicas inferiores quando comparado aos polímeros convencionais, além de alta taxa de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água em relação ao PEBD (FERREIRA et al., 2019; FUKUSHIMA et al., 2012; BASF, 2013; TERCI, 2018). Para o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas,

térmicas e de permeabilidade, uma estratégia adotada pode ser a incorporação de cargas inorgânicas ou orgânicas na matriz polimérica, originando um compósito (CHEN; CHEN; YANG, 2011; OLIVATO et al, 2017; PINHEIRO et al., 2017; TERCI, 2018).

2.3 NANOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O termo compósito se refere à mistura de dois ou mais componentes, multifásicos, formado por um componente estrutural ou de reforço e um componente matricial (CRUZ, 2013). O reforço é um componente descontínuo que tem como função proporcionar resistência ao esforço e o componente matricial é contínuo, agindo como meio para transferência desse esforço (SILVA, 2017). Os materiais poliméricos são incorporados com compostos sintéticos ou naturais como forma de melhorar suas propriedades ou reduzir custos (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Materiais comumente usados para tal fim são na forma de partículas (por exemplo, carbonato de cálcio), fibras (por exemplo, fibras de vidro) ou partículas em forma de placa (por exemplo, mica) (PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

No compósito constituído entre o polímero e a carga, existe uma fronteira entre as duas fases chamada de interface. É através dessa interface que os esforços serão transmitidos entre as duas fases por meio de forças de adesão, e essas forças podem ser de natureza física (interdifusão), química (interações de Van der Waals, ligações covalentes ou iônicas) ou mecânica (atrito, ancoragem devido à rugosidade) (DALPIAZ, 2006).

As propriedades mecânicas do compósito são intrinsecamente relacionadas ao tamanho da carga, sua concentração, orientação no compósito, aglomeração das cargas, dispersão do reforço, adesão entre carga/matriz e espessura da interface (DALPIAZ, 2006; FU et al, 2008; PUKANSZKY et al., 1990).

Quando pelo menos uma das dimensões do reforço é inferior a 100 nm e este está disperso em uma matriz polimérica, a mistura é denominada de nanocompósito polimérico (CHEN et al., 2007). Reforços de dimensões nanométricas possuem alta relação superfície-volume e grande atividade superficial (MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014). Devido à maior área superficial da carga, ocorre também o aumento das interfaces entre o polímero e a carga (DALPIAZ, 2006). Isso é um dos motivos que ocasionam melhoras significativas nas propriedades dos nanocompósitos em relação ao polímero puro mesmo em concentrações muito baixas das cargas (MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014; PUGGAL et al., 2016). A adição de cargas de tamanho nanométrico como argilas, negro de fumo e nanotubos de carbono, por exemplo, como reforço em polímeros, propicia aumento das propriedades térmica, mecânica,

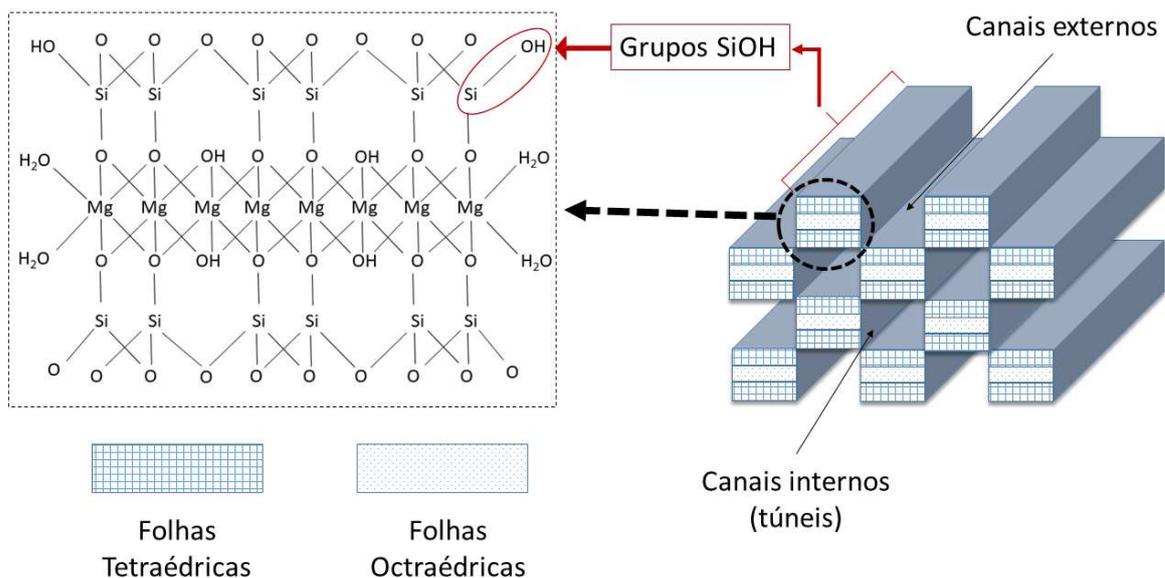
propriedades de barreira a gases e inflamabilidade (CHEN; CHEN; YANG, 2011; ZAINI; ISMAIL; RUSLI, 2017). A dispersão adequada das nanopartículas na matriz e a forte interação entre carga e polímero são determinantes para que ocorra os efeitos desejados nas propriedades dos compósitos (CHEN et al., 2007; MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

2.4 SEPIOLITA

As aplicações da sepiolita são as mais diversas, tais como: absorvente/adsorvente industrial, adesivos, substituição de amianto, agente de purificação fluido de perfuração, suporte de catalisadores e de biocidas, absorvente de odor em cama de animais domésticos (*pet litter*), aditivo de alimentação animal, revestimento asfáltico, purificação de águas domésticas e industriais e como aditivo reológico usado em tintas e selantes (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; LUZ; ALMEIDA, 2005; WYPYCH, 2016).

Essa argila natural é composta de silicato de magnésio hidratado fibroso com fórmula de célula unitária $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ (AL-ANI; GERTISSER; ZHOLOBENKO, 2018). É pertencente ao grupo de filossilicatos 2:1 com sua estrutura constituída por duas folhas tetraédricas contínuas de sílica e uma folha octaédrica central e descontínua de átomos de magnésio formando túneis em seu arranjo e proporcionando alta porosidade a argila (Figura 4) (ALVAREZ et al., 2011; BILOTTI, 2009; MA et al., 2007).

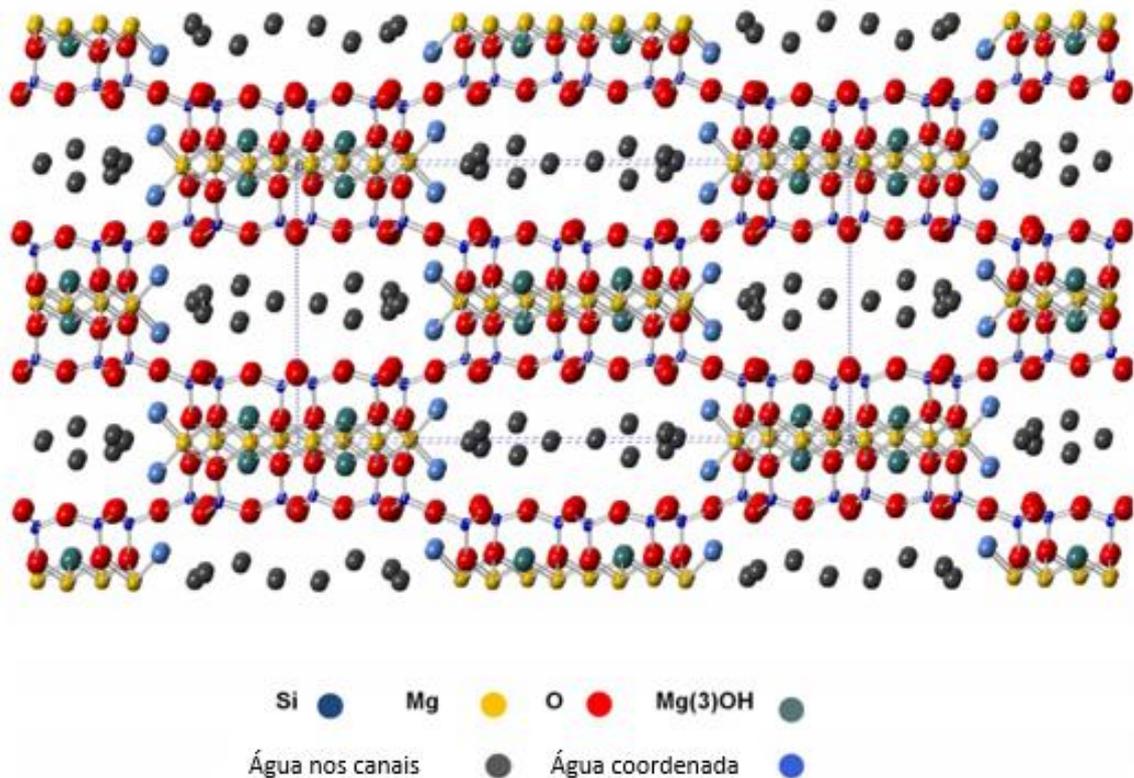
Figura 4 - Modelo estrutural da sepiolita



Fonte: adaptado de Sabah; Çelik (2005)

As partes externas da superfície da sepiolita apresentam uma alta concentração de grupos Si-OH, espaçados a cada 5 Å ao longo do comprimento da agulha sepiolita os quais conferem caráter hidrofílico à superfície da argila (BASURTO et al.; 2012; TARTAGLIONE et al., 2008). A Figura 5 apresenta o arranjo estrutural das ligações dos átomos internos da sepiolita. As folhas tetraédricas são compostas por ligações do tipo Si-O-Si e, devido à folha central octaédrica ser descontínua, os cátions de magnésio completam sua coordenação com duas moléculas de água estrutural (água coordenada), as quais são ligadas por meio de ligações de hidrogênio a moléculas de água zeolíticas localizadas dentro dos túneis (TARTAGLIONE et al., 2008). Além da água zeolítica, os túneis contêm cátions trocáveis de Ca^{2+} e Mg^{2+} proporcionando à argila uma capacidade de troca catiônica de cerca de 30 meq /100g (BASURTO et al., 2012; BOKOBZA et al., 2004).

Figura 5 - Estrutura interna das ligações presentes na sepiolita (a linha pontilhada azul indica a célula unitária)



Fonte: adaptado de Al-Ani; Gertisser; Zholobenko (2018)

As dimensões da sepiolita podem variar aproximadamente de 0,2 a 2 µm de comprimento, de 10 a 30 nm de largura e de 5 a 10 nm de espessura, e, seus túneis de 3,6 Å x 10,6 Å ao longo do eixo dos cristais (ZAINI; ISMAIL; RUSLI, 2017). Como consequência da

estrutura na forma de agulha e dos túneis presentes, essa argila apresenta uma grande área superficial específica, em torno de 800 m²/g, dos quais 300 m²/g se localizariam na região externa da fibra e 500 m²/g na interna (BASURTO et al., 2012; SABAH; ÇELIK, 2005).

Além da grande área superficial, a sepiolita possui uma alta capacidade de sorção existente em três sítios: nos íons de oxigênio da folha tetraédrica, nos sítios de cátions trocáveis e nos grupos SiOH (BILOTTI, 2009; DUARTE-NETO et al., 2014). Como a adsorção é influenciada pelo tamanho, forma e polaridade das moléculas envolvidas, as que são grandes e as de baixa polaridade não conseguem penetrar nos túneis, contudo, podem ser adsorvidas na superfície externa (BILOTTI, 2009).

Graças a sua alta área superficial, tamanho nanométrico e sua notável propriedade de adsorção, a aplicação da sepiolita em nanocompósitos poliméricos, pode melhorar a processabilidade e as propriedades de resistência mecânica e térmica em relação aos polímeros puros (CHEN et al., 2007; KOTAL; BHOWMICK, 2015).

2.5 NANOCOMPÓSITOS DE PBAT E SEPIOLITA

A incorporação da sepiolita em matriz de PBAT, até onde conseguiu-se encontrar, conta apenas com os trabalhos de Fukushima e colaboradores (2012); Fukushima, Rasyida e Yang (2013a); Olivato et al. (2015); Olivato et al. (2017) e Terzi (2018). Entretanto, nenhum desses trabalhos apresentou a modificação superficial da argila.

O estudo de Fukushima e colaboradores (2012) apresentou a incorporação de 5 % e 10 % de sepiolita na matriz de PBAT para fins médicos e aplicações industriais. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram boa dispersão da carga na matriz. Por meio de análise termogravimétrica (TGA) foi possível observar um aumento de até 8 °C para degradação inicial e de 9 °C para a temperatura de degradação máxima em relação ao polímero puro. A rigidez do polímero com a incorporação da carga aumentou em relação ao PBAT sem a argila, e teve uma tendência de crescimento quanto maior a concentração. O módulo de armazenamento obtido por Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA) aumentou em relação ao polímero puro e também foi proporcional ao aumento da concentração. Além da sepiolita, esse trabalho também incorporou montmorilonita (modificada e não modificada) e mica sintética (com e sem modificação) e a sepiolita foi a que apresentou o maior aumento do módulo de armazenamento.

O trabalho de Fukushima, Rasyida e Yang (2013a) foi uma continuação do trabalho mencionado anteriormente. Esse estudo focou na degradação hidrolítica e na

biocompatibilidade dos nanocompósitos produzidos com adição de 10 % de argila. A resistência à compressão não apresentou aumento significativo com a adição da sepiolita e o módulo elástico foi ligeiramente maior que quando comparado ao do polímero puro. Esses valores são muito inferiores quando comparadas as da montmorilonita (modificada e não modificada) e da mica sintética (com e sem modificação). Pelo que foi discutido no tópico anterior, imagina-se que havendo uma melhor adesão entre o polímero (hidrofóbico) e a carga (hidrofílica), os valores de resistência a compressão e do módulo elástico podem ser maiores.

Olivato e colaboradores (2015) incorporaram 1, 3 e 5 % de sepiolita em uma blenda de amido termoplástico (TPS) e PBAT. Nanocompósitos produzidos apenas com PBAT/ 3 % de sepiolita e TPS/ 3 % de sepiolita também foram produzidas. A adição de 3 % da argila resultou no aumento das propriedades mecânicas do TPS em 128 MPa no módulo de Young e um aumento de 8 % no alongamento, enquanto que para o PBAT a sepiolita causou um aumento de 17MPa no módulo de Young e uma redução no alongamento de ruptura. O trabalho constatou que as propriedades foram superiores em blendas com a concentração maior de TPS. Pelos resultados, a sepiolita apresentou, aparentemente, maior interação com o TPS do que com o PBAT.

O trabalho de Olivato et al. (2017) teve a intenção de complementar estudo anterior (OLIVATO et al., 2015) ao produzir nanocompósitos com blenda de PBAT/TPS e a incorporação de 1, 3 e 5 % de sepiolita analisando o comportamento dinâmico-mecânico, absorção de água, propriedades térmicas e ópticas dos nanocompósitos produzidos e o papel da sepiolita nessas propriedades. Os resultados destacaram aumento de 25 °C na T_g do PBAT pela análise termodinâmico-mecânica (DMTA) na blenda com razão de 50/50 (PBAT/TPS) ao se adicionar 5 % de sepiolita em comparação a blenda sem a carga. Entretanto, na blenda com maior quantidade de PBAT, 80/20 (PBAT/TPS) a argila não influenciou no valor de T_g. Notou-se pela análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) que a sepiolita influenciou na cristalização dos nanocompósitos sem causar interferência na organização dos cristais. E, em relação a opacidade, a adição da argila ocasionou uma menor transparência das amostras.

Houve um trabalho com PBAT, sepiolita, montmorilonita e dióxido de titânio (TiO₂) feito por uma componente do mesmo grupo de pesquisa desse trabalho que tinha o intuito de produzir filmes para aplicação em embalagens (TERCI, 2018). Para as propriedades mecânicas a análise estatística indicou que a adição das cargas foi significativa apenas para o módulo de elasticidade. Pela análise de MEV a autora indicou presença de cavidades e pontas de fibra nas superfícies fraturadas dos filmes que continham sepiolita, indicando a falta de aderência da argila no PBAT. Esta alta de aderência na interface foi a justificativa para o não

atendimento dos resultados esperados nas propriedades mecânicas e de barreira. Foi discutido que uma solução seria o tratamento organofílico da sepiolita para conferir uma maior interação entre esta e a matriz polimérica.

De fato, existem estudos tratando cargas para a incorporação no PBAT, visando à maior adesão na matriz polimérica. Podem ser citados os trabalhos com fibras naturais de cânhamo (CONZATTI et al., 2018), nanoquitina (MENG et al., 2019), nanocristais de celulose (PINHEIRO et al., 2017), wollastonita (BHEEMANENI et al., 2018) e argilas sintéticas (XIE et al., 2016) e naturais, como a montmorilonita (CHEN; CHEN; YANG, 2011; FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013b). Quanto à incorporação de montmorilonita o tratamento acabou favorecendo uma maior dispersão e intercalação da carga na matriz (CHEN; CHEN; YANG, 2011; FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013b). Ocorreu também o aumento das propriedades mecânicas (CHEN; CHEN; YANG, 2011; FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013b) e diminuição da permeabilidade ao vapor d'água (CHEN; CHEN; YANG, 2011), por exemplo. No trabalho de Fukushima e colaboradores (2013b) foi discutido como os dois tipos de tratamento na montmorilonita promoveram níveis de dispersão e afinidade carga/matriz distintos entre si e, conseqüentemente, alteraram as características morfológicas e propriedades termo-mecânicas dos nanocompósitos.

2.6 EFEITO DA ORGANOMODIFICAÇÃO DA SEPIOLITA EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Encontra-se a funcionalização da sepiolita em estudos não visando apenas o propósito de reforço em nanocompósitos poliméricos, mas também como adsorvente catiônico e aniônico para tratamento de águas residuais (MOREIRA et al., 2017) e como fluido de perfuração (ZHUANG et al., 2018a, 2018b). Para a funcionalização diferentes classes de modificantes foram utilizados em trabalhos científicos: epóxidos (TARTAGLIONE et al., 2008; RUIZ-HITZKY; CASAL, 1985), silanos (MOREIRA et al., 2017; MASOOD; HAIDER; YASIN, 2019), amina (NIKOLIC et al., 2017; TARTAGLIONE et al., 2008), sais de amônio quaternário (SABAH, TURAN, CELIK, 2002; ZHUANG et al., 2018a, 2018b) e isocianatos (CHEN et al., 2012; FERNANDEZ-HERNANDEZ; RUIZ-HITZKY, 1979; RUIZ-HITZKY; FERNANDEZ-HERNANDEZ; SERRATOSA, 1979).

O enxerto com os silanos permite a maior dispersão dessa argila em compostos de baixa polaridade (incluindo polímeros) quando comparados à argila sem o tratamento (RUIZ-HITZKY et al., 2013). A estabilidade das organosepiolitas são excelentes, já que os grupos

ligados são eliminados somente após aquecimento a temperaturas elevadas por combustão ou pirólise (RUIZ-HITZKY et al., 2013). Um compilado com organosepiolitas tratadas com diferentes silanos utilizados para reforço em nanocompósitos poliméricos em diversas matrizes pode ser visto na Tabela 1. Nela é apresentado o polímero usado como matriz, o tipo de silano usado para organomodificação da sepiolita, a concentração mássica da argila na matriz, os efeitos da adição da sepiolita/organosepiolita nos nanocompósitos e as referências dos estudos.

Tabela 1 - Compilado de estudos com organosepiolitas tratadas com diferentes tipos de silano utilizados para reforço em nanocompósitos poliméricos

Polímero	Silano	Concentração	Efeito nas propriedades	Fonte
Acetato de vinila (EVA)	3- Aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)	1; 3; 5 e 7 %	-Aumento da temperatura de decomposição para adição de até 5 % de argila organomodificada em relação à sem tratamento e ao EVA puro. - Aumento do módulo de elasticidade e da resistência a tração.	BIDSORKHI et al., 2017
Poliuretano (PU)	3-Aminopropiltriethoxissilano (APTES)	1; 3 e 5 %	- Aumento (em relação ao PU puro) em até 69 % da resistência à tração e 90 % do alongamento de ruptura com a sepiolita organomodificada. - Melhora na estabilidade térmica com aumento de até 20 °C na temperatura de degradação inicial (temperatura para 5 % de perda de massa).	CHEN et al., 2007*

Tabela 1- Continuação

Poliuretano (PU)	3- Aminopropiltrietoxissilano (APTES)	<p>-1; 3 e 5 % para TGA e DSC</p> <p>-2 e 5 % para avaliação do envelhecimento a 120 °C por 72 h</p>	<p>- A temperatura inicial de degradação do PU de 286 °C aumentou entre 17-21°C com 1, 3 e 5 % de argila, sendo atribuído ao efeito de barreira física da sepiolita aos produtos de decomposição térmica;</p> <p>- Os espectros de espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras envelhecidas mostraram que o nanocompósito produzido com 2 % de sepiolita funcionalizada foi mais resistente à oxidação térmica do que o PU.</p> <p>- Para as amostras envelhecidas, em comparação com as sem envelhecimento: houve uma redução da resistência à tração de 70,9 % para o PU e de 67,2 e 55,1 % nos nanocompósitos com 2 e 5 % de argila, respectivamente; e uma redução do alongamento na ruptura de 92,0 % para o PU e de 90,6 e 88,7 % para os nanocompósitos com 2 e 5 %, respectivamente</p>	CHEN et al., 2012*
Poli 2-hidróxi etil acrilato (PHEA)	3-metacriloxipropiletoxisilano (MPTMS); Octiltrimetoxissilano (OTMS)	~ 1 %	<p>- A temperatura de degradação inicial dos nanocompósitos com sepiolita sem tratamento e as sepiolitas tratadas com o MPTMS e OTMS aumentou em 13, 21 e 15 °C, respectivamente, em relação ao PHEA.</p> <p>- A adição da sepiolita melhorou as propriedades mecânicas (teste de tração) em relação ao PHEA, entretanto o tratamento com MPTMS apresentou melhores resultados que com o OTMS.</p>	VOLLE et al., 2012
Poli (acrilonitrila – estireno – butadieno) (ABS)	Viniltrimetoxissilano (VTMO); Aminossilano (HS)	5 %	<p>- Aumento do módulo de elasticidade quando comparado ao ABS puro em 26 e 23 % para o VTMO e HS, respectivamente.</p> <p>- Diminuição significativa no alongamento de ruptura e na resistência ao impacto quando comparada ao ABS.</p>	BASURTO et al., 2012*

Tabela 1- Continuação

Poli (3-hidroxi-octanoato) (PHO)	Viniltrimetoxisilano (VTMS)	1; 3 e 5 %	<ul style="list-style-type: none"> - A biodegradabilidade dos nanocompósitos de sepiolita e PHO permaneceu mesmo com o tratamento com o VTMS. - A temperatura de fusão (T_m) permaneceu inalterada com a adição da argila e seu tratamento. - A temperatura de cristalização teve um aumento de 8, 9 e 12 °C para a adição de organosepiolita de 1, 3 e 5 %, respectivamente e a formação de um pico mais agudo em relação ao polímero puro, indicando o efeito nucleante da argila. - A temperatura de degradação inicial do nanocompósito com a organosepiolita teve um aumento de até 7 °C em comparação ao PHO. - A adição da sepiolita tratada diminuiu o do módulo de elasticidade do PHO de até 32, 79 e 100 MPa com 1, 3 e 5 % de argila, respectivamente. - A resistência à tração aumentou 44 % e o alongamento na ruptura foi 16 vezes maior com 5 % de sepiolita em relação ao do PHO puro. 	MASOOD; HAIDER; YASIN, 2019*
Poli (ácido láctico) (PLA)	3- Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS)	0,5; 1,0; 1,5; 3,0 %	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento da resistência à tração do nanocompósito com 1,5 % da argila tratada de 13 % e 24 % em relação à argila sem tratamento e ao PLA puro, respectivamente. - Aumento do módulo de elasticidade da sepiolita tratada quando comparada ao nanocompósito sem a modificação para todas as concentrações. 	MOAZENI; MOHAMAD; DEHBARI, 2015

Tabela 1- Continuação

Policaprolactona (PCL)	3- Aminopropiltrietoxissilano (APTES)	3 %	<ul style="list-style-type: none"> - A incorporação da argila tratada elevou em 5 MPa a tensão de ruptura e 98 % a deformação de ruptura. - A adição da sepiolita sem o tratamento elevou o módulo em 73 MPa em relação ao PCL puro. 	DUQUESNE et al., 2007
Policaprolactona (PCL)	3-mercaptopropiltrimetoxissilano (SI)	1; 3 e 5 %	<ul style="list-style-type: none"> - Os autores apontaram efeito de nucleação apresentado pela sepiolita sem tratamento que favoreceu o maior número de esferulitos menores (observado por microscopia óptica). O tratamento com APTES promoveu a formação de esferulitos maiores na matriz de PCL. - Foi apontado por MEV que houve melhor dispersão da sepiolita organofílica e que houve mais aglomerados com a sepiolita sem o tratamento. - A adição da sepiolita sem tratamento diminuiu a temperatura de degradação inicial e de 50 % de perda de massa em relação ao PCL, implicando em menor estabilidade térmica. O tratamento da sepiolia elevou as temperaturas de degradação inicial (para todas as concentrações), e elevou em até 14 °C (adição de 3 %) em relação ao PCL puro. - As análises reológicas indicaram que a adição da organosepiolita aumentou o módulo de armazenamento e melhorou a dispersão nos nanocompósitos em relação aos produzidos com argila sem o tratamento. 	NIKOLIC et al., 2017

Tabela 1- Continuação

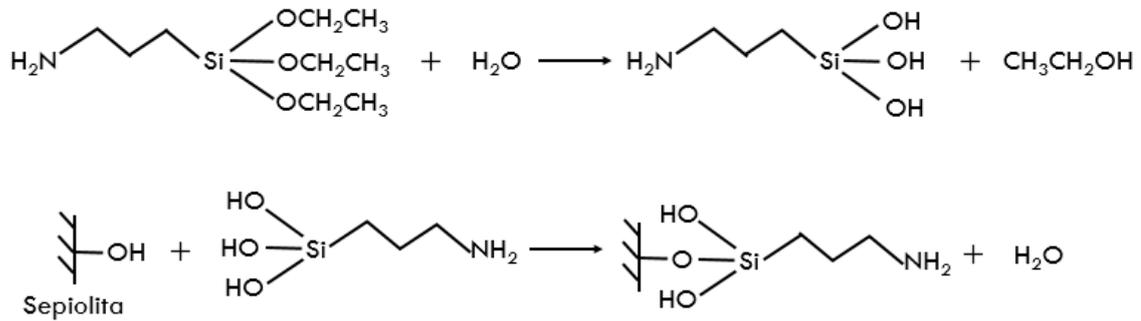
Polipropileno (PP)	Viniltri-metoxissilano (VTMS); 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES)	1; 2; 3; 4 e 5 %	<ul style="list-style-type: none"> - O módulo elástico aumentou de 1034 MPa do PP para 2956 MPa com a adição de 5 % de sepiolita (aumento de 186 %), sendo ainda maior para a sepiolita tratada com o APTES a partir da concentração de 1 % e do VTMS a partir de 2 %. - Aumentou a resistência à tração do nanocompósito com a organosepiolita (APTES e VTMS) em relação à sepiolita sem tratamento e ao PP. - A partir do ensaio de torção observou-se que a adição da sepiolita e organosepiolita aumentou o valor do módulo de torção. - A partir do comportamento reológico percebeu-se a diminuição da viscosidade complexa quando se adicionava a sepiolita não funcionalizada, o que foi atribuído à presença de aglomerados. 	RAJI et al., 2018
--------------------	--	---------------------	---	-------------------

* Nesses trabalhos não houve a incorporação da sepiolita sem o tratamento ao polímero

A alta quantidade dos grupos silanóis (SiOH), que conferem um caráter hidrofílico à superfície da sepiolita, não permitem a afinidade por polímeros hidrofóbicos (BASURTO et al., 2012; CHEN et al., 2007, 2012). O tratamento da argila permite modificar a superfície mudando sua estrutura de hidrofílica para organofílica e, conseqüentemente, melhorando a compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas e de baixa polaridade (ARANDA et al., 2018; CHEN et al., 2007; TARTAGLIONE et al., 2008). Esses grupos silanóis localizados nas extremidades dos canais são diretamente acessíveis a reagentes, como os silanos. Em especial, a sepiolita funcionalizada com o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) teve sua aplicação em polímeros, tais como poliuretano (CHEN et al., 2007, 2012) e PCL (DUQUESNE et al., 2007) em que se conseguiu melhora nas propriedades mecânicas.

O mecanismo proposto de obtenção da organosepiolita por meio do APTES pode ser observado na Figura 6. Na presença de água, os grupos etóxi do APTES sofrem hidrólise. Essa reação produz grupos silanóis, os quais formam ligações covalentes estáveis com os grupos SiOH da sepiolita e, permitem a adsorção do agente modificador na superfície da mesma (HUDA et al., 2008; KARNANI; KRISHNAN; NARAYAN, 1997).

Figura 6 - Síntese da sepiolita organomodificada pelo 3-aminopropiltrietoxissilano

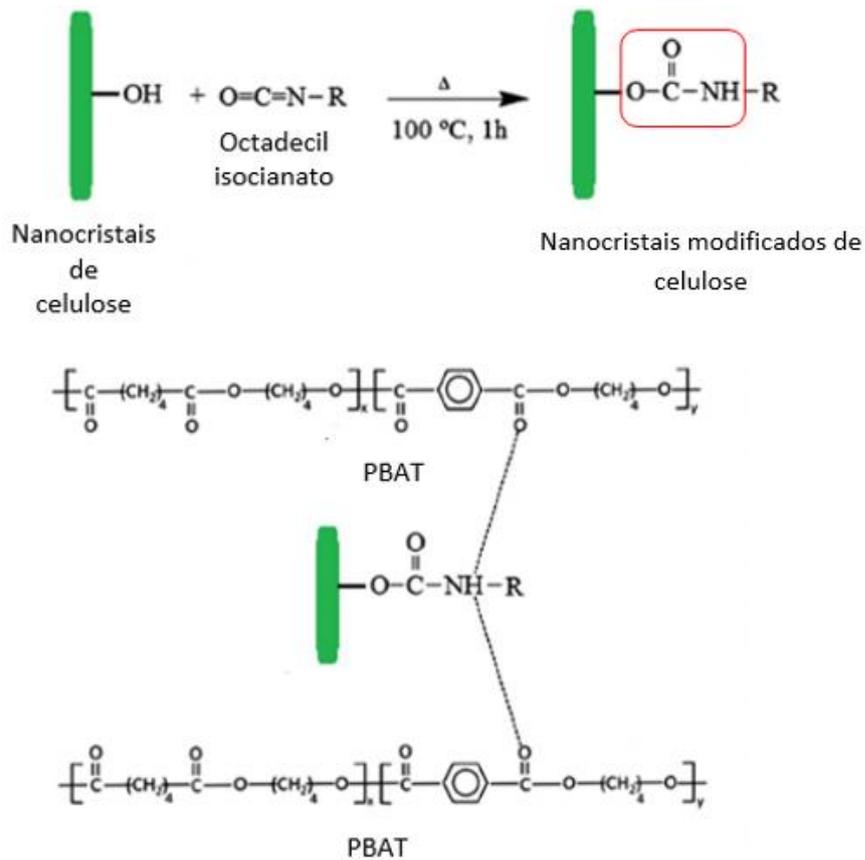


Fonte: adaptado de Chen et al. (2007)

O tratamento superficial, portanto, é realizado para que se consiga melhora das interações entre a sepiolita (tratando os grupos SiOH) e a matriz polimérica (BIDSORKHI et al., 2017). De maneira similar, modificações químicas de grupos OH da superfície de nanocelulose e de biofibras foram realizadas com objetivo de melhorar as interações nos compósitos poliméricos. Pode-se encontrar na literatura enxerto de silano em biofibras utilizadas para reforço de PP (KARNANI; KRISHNAN; NARAYAN, 1997) e de PLA (HUDA et al., 2008) e da nanocelulose modificada com octadecil isocianato como reforço do PBAT (FERREIRA et al., 2019).

O estudo realizado por Pinheiro e colaboradores (2017) afirmou que a modificação de nanocristais de celulose com octadecil isocianato além de eficiente, apresentou melhora na compatibilidade e adesão entre a estrutura modificada e o PBAT, levando ao aumento das propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Uma representação esquemática proposta da modificação dos nanocristais de celulose e da interação com o polímero pode ser observado na Figura 7. Ademais, a modificação química de nanopartículas de celulose com isocianato apresenta algumas vantagens importantes, tais como, taxas de reação relativamente altas, a ausência de produtos secundários e a estabilidade química do uretano (apresentado destacado em vermelho na Figura 7) (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009).

Figura 7 - Mecanismo de interação proposto da nanocelulose modificada com octadecil isocianato e do PBAT



Fonte: adaptado de Pinheiro et al. (2017)

Fernandez-Hernandez e Ruiz-Hitzky (1979) relataram no trabalho deles que a modificação da superfície da sepiolita com isocianatos ocorre entre os grupos SiOH da argila e os grupos isocianatos gerando a ligação covalente do grupo uretano (-Si-O-CO-NH-R). A modificação da sepiolita com o octadecil isocianato seria, portanto, considerada possível e similar ao de Pinheiro et al. (2017) já que os grupos presentes na sepiolita são similares aos da superfície da nanocelulose e as mesmas interações são esperadas com o PBAT, podendo assim apresentar melhora nas propriedades mecânicas, como módulo elástico, no nanocompósito produzido como ocorreu no trabalho de Pinheiro et al. (2017).

Como mencionado anteriormente, não foram encontrados na literatura, até o presente, trabalhos com a modificação da sepiolita para a incorporação no PBAT, portanto a modificação dessa argila com o octadecil isocianato e o APTES são promissoras e inovadoras.

2.7 MODELOS TEÓRICOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

Um dos principais efeitos da adição de cargas minerais em matrizes poliméricas é o aumento da rigidez. Esse aumento é almejado, principalmente, porque a maioria dos materiais usados na engenharia tem sua aplicação somente dentro do regime elástico (DALPIAZ, 2006). A rigidez do material é medida pelo módulo de Young, que pode ser obtido na região elástica da curva tensão-deformação de um teste de tração (FU et al., 2008). Devido a isso, desenvolveu-se diversos modelos para o cálculo do módulo de Young de sistemas multifásicos, os compósitos por modelagens matemáticas. Estes levam em conta diversos fatores como a orientação e razão de aspecto do reforço, e também as propriedades da matriz polimérica e da carga (ES, 2001).

Um modelo comumente usado para descrever mecanicamente o material através do módulo foi elaborado por Halpin e Tsai, e desenvolvido para compósitos com fibras orientadas aleatoriamente na matriz (COLEMAN et al., 2006). A vantagem do modelo de Halpin-Tsai se dá por incorporar no cálculo os módulos individuais, as frações das duas fases e a razão de aspecto (α) da carga ou reforço (BILOTTI, 2009). O modelo de Halpin-Tsai descreve bem o módulo elástico para pequenas frações, mas subestima o valor da rigidez do compósito para frações maiores do reforço (COLEMAN et al., 2006). Nanocompósitos com presença de tactóides também não são bem descritos por este modelo. Isso porque se a carga não está esfoliada e apresenta a presença de tactóides, a aglomeração destas apresenta o comportamento mecânico de uma única partícula que possui uma razão de aspecto menor e, conseqüentemente, diminui o módulo elástico real (BRUNE; BICERANO, 2002; ESFANDIARI et al., 2008). O modelo de Halpin-Tsai é descrito pelas Equações 1 e 2.

$$E_c = E_m \frac{(1 + \xi\eta\phi)}{(1 - \eta\phi)} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2)$$

Onde E_c , E_m e E_f referem-se, respectivamente, ao módulo elástico do compósito, da matriz e da carga; ϕ representa a fração volumétrica do reforço e ξ é o seu fator de forma em que $\xi = 2\alpha$ (ROY; BHOWMICK, 2010; ES, 2001), onde α representa a razão de aspecto do reforço (comprimento/diâmetro).

Outro recurso considerado neste trabalho para calcular os módulos teóricos dos nanocompósitos foi explorada nos trabalhos de Pinheiro (2012) e de Gutiérrez (2011). Os trabalhos constituíram na produção de biocompósitos poliméricos e usaram os modelos de Maxwell e Russell para tentar descrever o comportamento mecânico de seus materiais. As equações dos modelos de Maxwell e Russell foram originalmente criadas para prever a condutividade térmica a partir da composição dos compósitos (GUTIÉRREZ, 2011). Por se basearem em como os eventos aplicados ao material se dispersam pela matriz e carga (TAVMAN, 1998), com a expressão matemática considerando as propriedades das duas fases, eles conseguiram ser aplicados para determinação dos efeitos mecânicos.

A Equação 3 representa o modelo de Maxwell, que foi desenvolvido para cargas com formato de esferas homogêneas distribuídas aleatoriamente em um meio e sem interação entre elas (TAVMAN, 1998). Já Russell (Equação 4) elaborou seu modelo assumindo que as partículas são cubos de mesmo tamanho e estão dispersos na matriz (GUTIÉRREZ, 2011).

$$E_c = E_m \frac{E_f + 2E_m + 2\phi(E_f - E_m)}{E_f + 2E_m - \phi(E_f - E_m)} \quad (3)$$

$$E_c = E_m \frac{\phi^{2/3} + \frac{E_m}{E_f}(1 - \phi^{2/3})}{\phi^{2/3} - \phi + \frac{E_m}{E_f}(1 + \phi - \phi^{2/3})} \quad (4)$$

Para se obter o módulo mecânico a partir dos modelos é necessário conhecer a fração volumétrica da carga ou reforço (ϕ) no compósito. A determinação desses valores foi feita conforme a Equação 5 (VIANNA et al., 2004).

$$\phi = \frac{m_f/\rho_f}{m_f/\rho_f + m_m/\rho_m} \quad (5)$$

Onde m_f e m_m correspondem, respectivamente, à massa da carga e da matriz, ρ_f à densidade do reforço e ρ_m à densidade da matriz.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 TRATAMENTO DA SEPIOLITA

3.1.1 Materiais

A nanoargila Sepiolite 70253 da Sigma Aldrich sem tratamento superficial foi utilizada para as modificação e preparação dos nanocompósitos. Sua fórmula estrutural é $Mg_2H_2(SiO_3)_3 \cdot xH_2O$ e tem densidade relativa de 2 a 2,3 g/cm^3 a 20 °C. Para realizar a modificação superficial os agentes químicos e reagentes foram:

- 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) adquirido da Sigma Aldrich e álcool etílico absoluto P.A. da Dinâmica;
- Octadecil isocianato (OI) adquirido da Sigma Aldrich e toluol da P.A. da Êxodo científica.

3.1.2 Quantidade de modificante

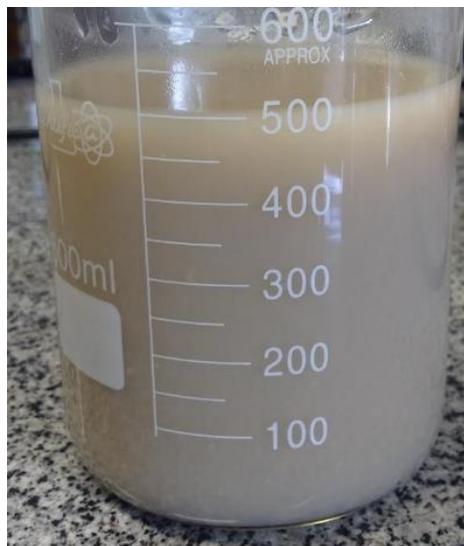
A sepiolita possui uma extensa quantidade de grupos silanóis em sua superfície, em torno de 2 grupos $SiOH/nm^2$ de área (RUIZ-HITZKY et al., 2013). A área superficial da sepiolita usada nesse trabalho é de 282,8 m^2/g , tendo sido calculada por meio do método de BET no estudo de Terci (2018). Com base nestes dados tem-se aproximadamente $6,2 \times 10^{20}$ grupos $SiOH/g$ de sepiolita.

A quantidade de modificante usada foi baseada no estudo de Duquesne e colaboradores (2007). Os autores submeteram a sepiolita a diferentes quantidades do mesmo agente silano deste trabalho (APTES) e determinaram para cada tratamento o teor de APTES enxertado na sepiolita. O teor ótimo foi obtido para 0,5 mL de APTES/grama de sepiolita, pois para quantidades maiores não se tinha aumento significativo de modificante acoplado. Ao se converter este teor em mol tem-se 0,0021 mol de modificante/grama de sepiolita. Essa foi a razão de mol/g usada nesse estudo, tanto para o APTES quanto para o OI.

3.1.3 Tratamento utilizando silano

Inicialmente a sepiolita foi seca em estufa a 110 °C por 48 horas para remover a água higroscópica presente nas fibras (FERNANDEZ-HERNANDEZ; RUIZ-HITZKY, 1979; SABAH; ÇELIK, 2005). Uma massa de 15 g de sepiolita foi dispersa em 500 mL de uma solução etanol/água (60:40 v/v) (BIDSORKH et al., 2017). Posteriormente, essa mistura foi colocada em uma cuba ultrassônica por 1 hora para auxiliar na dispersão da sepiolita no meio. A argila dispersa no meio depois do ultrassom pode ser vista na Figura 8.

Figura 8 - Sepiolita em solução de água e etanol



Fonte: a autora (2020)

A dispersão obtida foi transferida para um balão de três bocas, sob agitação magnética e em uma manta térmica para aquecimento até a temperatura de 70 °C. Em uma das bocas do balão foi inserido um termopar acoplado a um controlador de temperatura. Ao chegar a 70 °C, o APTES foi adicionado gota a gota e a reação foi mantida sob agitação magnética por 1 h. Ao se retirar a dispersão do balão e colocar em um becker é possível observar sua aparência na Figura 9.

Figura 9 - Organosepiolita tratada com APTES dispersa em uma solução de água e etanol



Fonte: a autora (2020)

Posteriormente, a mistura resultante foi mantida no ar a temperatura ambiente durante 3 dias para uma pré-secagem e para o caso de que algum modificante remanescente pudesse reagir com a superfície (LIU et al., 2013). Após esse tempo, a mistura foi dividida em tubos de teflon para realizar a centrifugação a 10.000 rpm por 5 min em temperatura ambiente. O sobrenadante resultante da centrifugação foi descartado, o volume dos tubos foi completado com etanol para redispersão. Foram realizados 3 ciclos sucessivos de centrifugação e redispersão para a lavagem e retirada de modificantes que não foram reagidos. Por fim, a organosepiolita foi macerada com almofariz e pistilo para ajudar na remoção de água, então seca em estufa a 80 °C durante 24 h.

3.1.4 Tratamento utilizando isocianato

Assim como no tratamento anterior, a argila foi seca em estufa a 110 °C por 48 h. A modificação química da estrutura foi realizada de forma similar ao explanado no trabalho de Pinheiro (2016). Imergiu-se 15 g de sepiolita em 500 mL de tolueno para deixar em banho de ultrassônico por 1 h. Pode ser vista na Figura 10 a aparência da mistura depois do banho.

Figura 10 - Sepiolita dispersa em tolueno



Fonte: a autora (2020)

A dispersão obtida foi transferida para um sistema montado de forma similar ao anterior: em um balão de três bocas, com agitação magnética e aquecimento controlado a temperatura de 100 °C. O octadecil isocianato foi adicionado gota a gota e a reação foi mantida por 1 h. Ao se retirar a dispersão do balão e colocar em um becker é possível observar sua aparência na Figura 11.

Figura 11 - Sepiolita tratada com OI dispersa em tolueno



Fonte: a autora (2020)

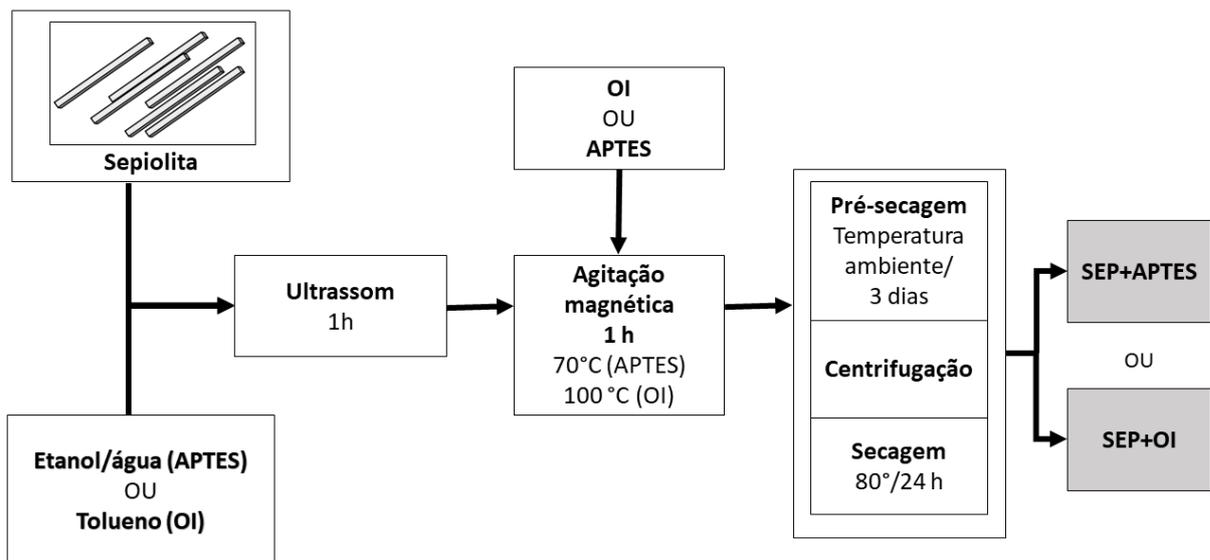
A mistura resultante também foi mantida no ar a temperatura ambiente durante 3 dias para uma pré-secagem e para o caso de que algum modificante remanescente pudesse reagir com sua superfície (LIU et al., 2013). Após esse tempo, a mistura foi dividida em tubos de teflon para realizar a centrifugação a 10.000 rpm por 5 min em temperatura ambiente. O sobrenadante foi descartado, o volume dos tubos foi completado com etanol para redispersão. Foram realizados 3 ciclos sucessivos de centrifugação e redispersão para a lavagem e retirada de modificantes que não foram reagidos. Por fim, a organosepiolita foi macerada com almofariz e pistilo para ajudar na remoção de água antes da secagem na estufa a 80 °C durante 24 h.

Uma das evidências da modificação da sepiolita com a mudança de sua superfície para uma estrutura organofílica é a maior dispersibilidade que apresenta depois do tratamento no solvente não polar (BIDSORKHI et al., 2017).

3.1.5 Fluxograma esquemático das organomodificações

Na Figura 12, encontra-se um fluxograma apresentando o processo de organomodificação que a sepiolita é submetida.

Figura 12 - Fluxograma da organomodificação



3.2 NANOCOMPÓSITOS DE PBAT/ SEPIOLITA

3.2.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada neste estudo foi o PBAT (Ecoflex F Blend C1200) produzido e fornecido pela empresa BASF, as especificações do material estão compiladas na Tabela 2. As sepiolitas e organosepiolitas foram as mencionadas anteriormente no tópico 4.1.

Tabela 2 - Propriedades do Ecoflex F Blend C1200

Propriedades	Valor
Densidade	1,25-1,27 g/cm ³
Ponto de fusão	110-120 °C
Alongamento na ruptura	560-710 %
Resistência a tração	36-45 N/mm ²

Fonte: BASF, 2013

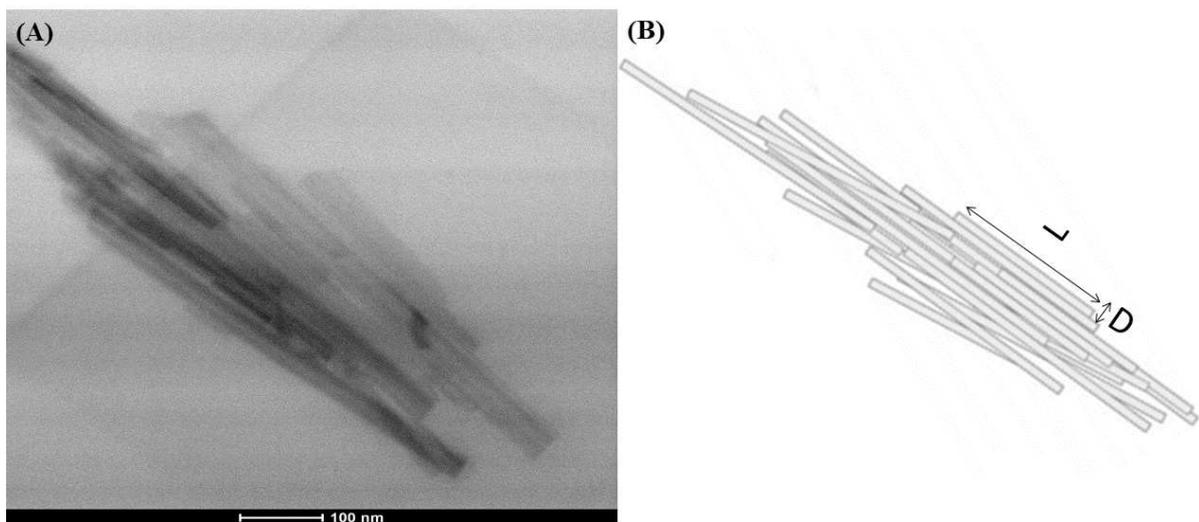
3.2.2 Preparação dos nanocompósitos

Além dos tratamentos, outra variável importante avaliada foi a concentração das argilas nos nanocompósitos. As concentrações foram determinadas tendo em vista o limiar teórico de percolação. Percolação é uma teoria estatística que pode ser aplicada a sistemas que envolvam um grande número de espécies que estão interconectadas (SAMIR et al., 2005). Em um sistema binário, tem-se a espécie/substância que está dispersa numa fase contínua (meio) (LEUENBERGER; ROHERA; HAAS, 1987). Essa substância dispersa no meio apresenta ligações a outras da mesma espécie formando um “agrupado” (FERNÁNDEZ-HERVÁS et al., 1996). Em frações abaixo do limiar de percolação, esses “grupos” estão isolados uns dos outros, formando uma fase finita nesse meio (FERNÁNDEZ-HERVÁS et al., 1996). Probabilisticamente, quanto maior incorporação da fase dispersa, mais se propicia a formação de ligações. Essa incorporação se dá até atingir uma concentração crítica da espécie dispersa, considerado como o limiar de percolação, em que ocorre a formação de uma rede contínua e forma-se uma fase considerada infinita (FERNÁNDEZ-HERVÁS et al., 1996; SUMITA et al., 1986). No limiar de percolação algumas propriedades do sistema podem mudar significativamente (FERNÁNDEZ-HERVÁS et al., 1996; SUMITA et al., 1986). Isso acontece porque no limiar de percolação a formação da rede contínua distribui mais eficientemente a energia que é aplicada no sistema (SUMITA et al., 1986). Vários parâmetros podem modificar

o valor do limiar de percolação, como interações entre partículas, sua orientação ou razão de aspecto (SAMIR et al., 2005). Em compósitos poliméricos, o limiar de percolação é definido como a fração volumétrica de reforço necessária para que haja formação dessa rede contínua (SUMITA et al., 1986). O limiar de percolação usado nesse trabalho foi calculado tendo em vista a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) da sepiolita (BILOTTI et al., 2009).

As dimensões de comprimento (L) e diâmetro (D) foram feitas com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão da argila, que pode ser observada na Figura 13A, por Terci (2018) em estudo feito pelo mesmo grupo de pesquisa desse trabalho. A Figura 13B apresenta uma demonstração de como estão posicionadas várias agulhas de sepiolita no aglomerado. Foi encontrado uma razão aspecto média de 32, que corresponde ao limiar de percolação de aproximadamente 4 % em massa. Foram escolhidas, portanto, três concentrações: 2 %, 4 % e 6 % em massa de argila.

Figura 13 - (A) Microscopia eletrônica de transmissão da sepiolita e (B) desenho esquemático das agulhas aglomeradas



Fonte: Terci (2018); adaptado de García-romero; Suárez (2013)

Para confecção dos nanocompósitos, primeiramente a sepiolita sem modificação e modificada foram secas em estufa a 80 °C por 24 h. Os grânulos de PBAT foram secos na estufa a 70 °C por 1h. A mistura das argilas com o PBAT foi feita em um homogeneizador DRAIS (M.H. Equipments, modelo MH-100). Neste equipamento a mistura dos materiais ocorre por atrito sob alto cisalhamento. As condições de mistura são mantidas até que o material atinja uma temperatura determinada, a qual foi de 130 °C, um pouco acima da temperatura de fusão.

A seguir placas finas com espessura em torno de 0,5 mm foram moldadas a 140 °C em uma prensa hidráulica pneumática modelo PR8HP da MH Equipamentos. Nesse processo obtiveram-se amostras com as formulações descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das amostras

Concentração da argila (%)	Tratamento	Nome da amostra
-	-	PBAT
2	-	PBAT_SEP2
4	-	PBAT_SEP4
6	-	PBAT_SEP6
2	3-aminopropiltriétoxissilano	PBAT_APTES2
	Octadecil isocianato	PBAT_OI2
4	3-aminopropiltriétoxissilano	PBAT_APTES4
	Octadecil isocianato	PBAT_OI4
6	3-aminopropiltriétoxissilano	PBAT_APTES6
	Octadecil isocianato	PBAT_OI6

Fonte: a autora (2020)

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Caracterizações das argilas

A sepiolita sem tratamento foi colocada em estufa a 110 °C por 48 h para secar, assim como as outras amostras que posteriormente passaram pelo tratamento. Todas foram armazenadas em dessecador e quando seriam analisadas foram secas em estufa a 80 °C por 24 h para diminuir interferências relativas à água absorvida do ambiente.

3.3.1.1 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR foi utilizado como forma de analisar a eficácia dos tratamentos realizados na sepiolita. A análise de FTIR foi realizada para os agentes modificantes puros, sepiolita sem tratamento e após tratamentos. Os espectros foram obtidos no modo transmitância por meio de pastilhas com KBr, utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE, e na faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans. As análises foram realizadas no equipamento FT-IR Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (Madison/USA), localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.1.2 *Análise elementar*

Como forma de complementar a análise de FTIR, foi feita a análise elementar para avaliar a eficácia dos tratamentos e para comparar o produto da reação que era esperado e o que se obteve. Foi utilizado um Analisador Elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre, da marca Elementar modelo Vario MACRO Cube (Hanau, Alemanha). Para realizar as medidas no equipamento, as amostras foram acondicionadas em folhas de estanho no formato de cápsulas e pesadas em uma microbalança Mettler Toledo, modelo MX5 (Zürich, Suíça). Todas as amostras foram analisadas em duplicata no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química na UNICAMP.

3.3.1.3 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A eficiência dos tratamentos foi estimada pela quantidade de orgânicos na sepiolita, por TGA. Para isso as amostras foram submetidas a uma varredura iniciada a 25 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, até atingirem a temperatura de 1000 °C, em atmosfera inerte (N₂) no equipamento de TGA acoplado a DSC Netzsch, modelo STA 449 F3.

3.3.1.4 *Calorimetria diferencial exploratória (DSC)*

Foi-se realizado o DSC para observar processos endotérmicos/exotérmicos provenientes da decomposição da sepiolita não modificada e modificada, afim de conseguir perceber como o APTES e OI influenciaram nos eventos térmicos. As amostras foram submetidas a uma varredura iniciada a 25 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, até atingirem a temperatura de 1000 °C, em atmosfera inerte (N₂) no equipamento de DSC acoplado a TGA Netzsch, modelo STA 449 F3.

Para a sepiolita modificada com o OI, realizou-se ainda uma varredura igual ao dos nanocompósitos devido ao comportamento apresentado em sua curva, o qual será posteriormente discutido nos resultados e discussões presentes nesse trabalho. A análise de DSC foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química na UNICAMP, em um equipamento da TA Instruments no modelo DSC Q100. Foi realizado um aquecimento de 25°C a 170 ° C (mantendo por 5 min a 170 °C), seguido de um resfriamento de 170 a -80 °C com isoterma de 5 minutos a -80 °C, e, por fim um último aquecimento de -80 °C a 170 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (argônio).

3.3.1.5 *Difração de raios-X (DRX)*

A análise de DRX foi realizada em um difratômetro de raios X (Philips Analytical X Ray), modelo X'Pert-MPD, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram realizadas as análises de difração de raios-X com varredura na faixa de 5° a 50° (2 θ), passo de 0,02°, no tempo de 1 s/passos e velocidade de 0,02°/s. A tensão de 40kV, corrente de 40 mA e radiação de K α do cobre com $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ (Almelo, Netherlands).

3.3.2 **Caracterizações dos nanocompósitos**

3.3.2.1 *Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

A análise de FTIR foi realizada nas placas finas dos nanocompósitos e no PBAT puro. Os espectros foram obtidos no modo refletância (ATR) em espectrômetro infravermelho (Thermo Scientific, Nicole 6700) localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As análises foram realizadas na faixa de varredura de 4000 a 650 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 128 scans.

3.3.2.2 *Análise termogravimétrica (TGA)*

O TGA foi feito para avaliar a estabilidade térmica e o teor de argila nas amostras dos nanocompósitos. Para isso as amostras foram submetidas a uma varredura iniciada a temperatura ambiente com uma razão de aquecimento de 20 °C/min, até atingirem a temperatura de 900 °C, em atmosfera inerte (argônio). A análise foi feita em analisador termogravimétrico (TA Instruments, modelo TGA 2950) localizado na Central Analítica do Instituto de Química na UNICAMP.

3.3.2.3 *Difração de raios-X (DRX)*

As análises de difração de raios-X dos nanocompósitos foram feitas para a identificação das fases presentes e estudo da cristalinidade, ou seja, essa técnica auxiliou a verificar como a adição da sepiolita e o tratamento da argila na matriz polimérica interferiram na cristalinidade das amostras. A análise foi realizada em um difratômetro de raios X (Philips Analytical X Ray), modelo X'Pert-MPD, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e

de Calibração (LRAC da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram realizadas as análises de difração de raios-X com varredura na faixa de 5° a 50° (2θ), passo de 0,02°, no tempo de 1 s/passos e velocidade de 0,02°/s. A tensão de 40kV, corrente de 40 mA e radiação de Kα do cobre com $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ (Almelo, Netherlands).

3.3.2.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Utilizando-se o equipamento de calorimetria exploratória foram avaliadas a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos.

A análise de DSC foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química na UNICAMP, em um equipamento da TA Instruments no modelo DSC Q100. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 25 °C a 170 °C (mantendo-se por 5 min a 170 °C), seguido de um resfriamento de 170 a -80 °C com isoterma de 5 minutos a -80 °C, e, por fim um último aquecimento de -80 °C a 170 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (argônio).

Com base nessa análise foi possível também determinar o grau de cristalinidade (X_c) das amostras utilizando a Equação 6.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times \frac{100}{(1 - w)} \quad (6)$$

Onde, ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f^0 representa a entalpia de fusão do PBAT 100 % cristalino, correspondente a 114 J/g (MOHANTY; NAYAK, 2010), e w a fração mássica de carga presente na amostra (MOAZENI; MOHAMAD; DEHBARI, 2015).

3.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi realizado para observar a morfologia das superfícies de fratura dos nanocompósitos fabricados. Primeiramente a superfície dos filmes crioquebrados das amostras receberam recobrimento de ouro com espessura estimada de 200 Å feito pelo equipamento Sputter Coater EMITECH, modelo K450 (Kent, Reino Unido). Depois do recobrimento, as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (modelo LEO 440i da marca LEO Electron Microscopy/ Oxford). Esta análise foi realizada no Laboratório de

Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

3.3.2.6 Ensaios mecânicos- Tração

A partir do ensaio de tração foi possível traçar a curva tensão-deformação dos nanocompósitos. O ensaio foi feito de acordo com a norma ASTM D882-12, onde as amostras foram testadas em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 2000, utilizando uma velocidade de 500 mm/min e com célula de carga de 5000 N. Foram calculados os valores da média e do desvio padrão para módulo de elasticidade, alongamento, limite de resistência e tensão de ruptura de 8 corpos de prova de cada amostra.

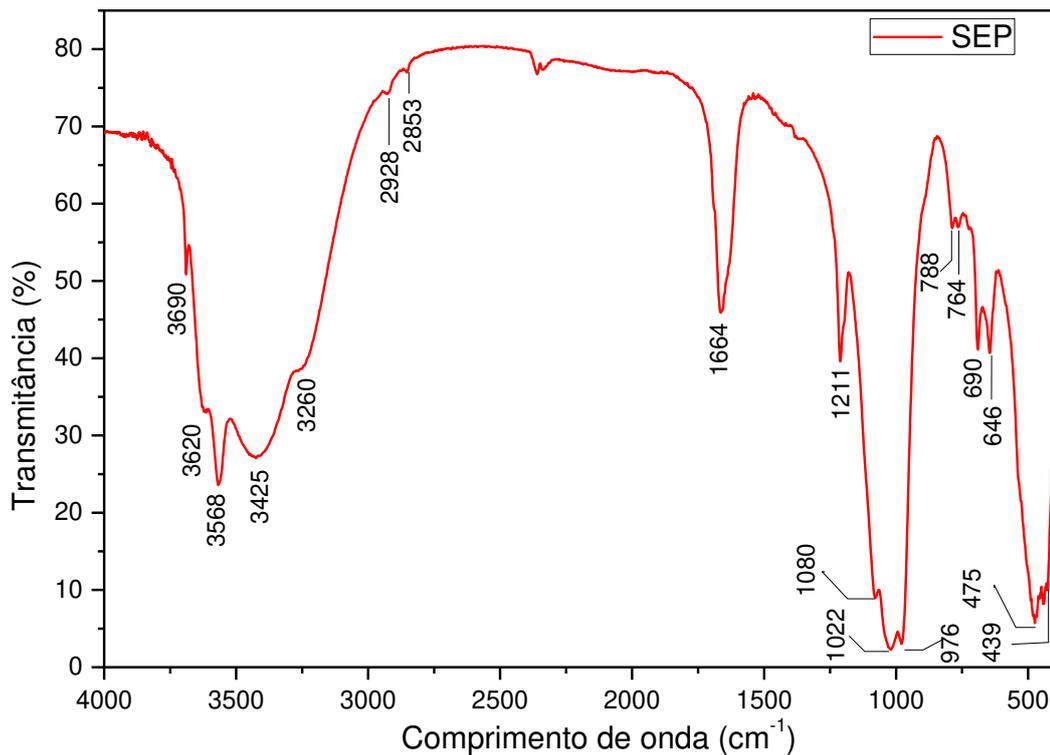
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 14 apresenta-se o espectro de FTIR da argila sepiolita.

Figura 14 - FTIR da argila sepiolita



Esse espectro apresentou as bandas esperadas dessa argila, como das folhas octaédricas de Mg-Mg-OH a $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ e das tetraédricas constituídas de Si-O-Si, nas bandas 1211, 1022, 976 cm^{-1} (MOREIRA et al., 2017; RAJI et al., 2018). O sistema triatômico Si-O-Si têm as suas vibrações da deformação axial e angular em ~ 1017 e 435 cm^{-1} , respectivamente (MOREIRA et al., 2017). Bandas atribuídas à presença das moléculas de água coordenada podem ser constatadas na faixa de $\sim 3650\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento O-H, e em $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ associa-se ao estiramento O-H da água zeolítica presente nos canais externos da sepiolita (CHEN et al., 2007; MORA et al., 2010).

Na Figura 15A apresenta-se o espectro de FTIR do APTES, sepiolita tratada com o APTES (SEP+APTES) e sepiolita sem tratamento (SEP), para efeito comparativo. Figura 15B apresenta o espectro de SEP e SEP+APTES na faixa de comprimento de onda entre 3250 e 2500 cm^{-1} . A Tabela 4 apresenta as bandas no espectro de FTIR do APTES.

Figura 15 - FTIR (A) da SEP+APTES, da SEP e do APTES e (B) SEP e SEP+APTES na faixa de comprimento de onda entre 3250 e 2500 cm^{-1}

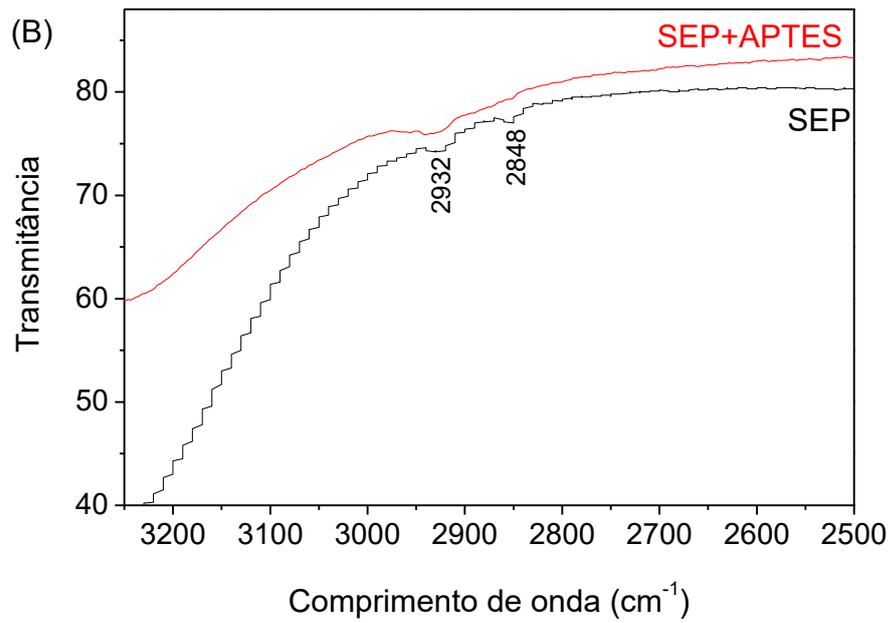
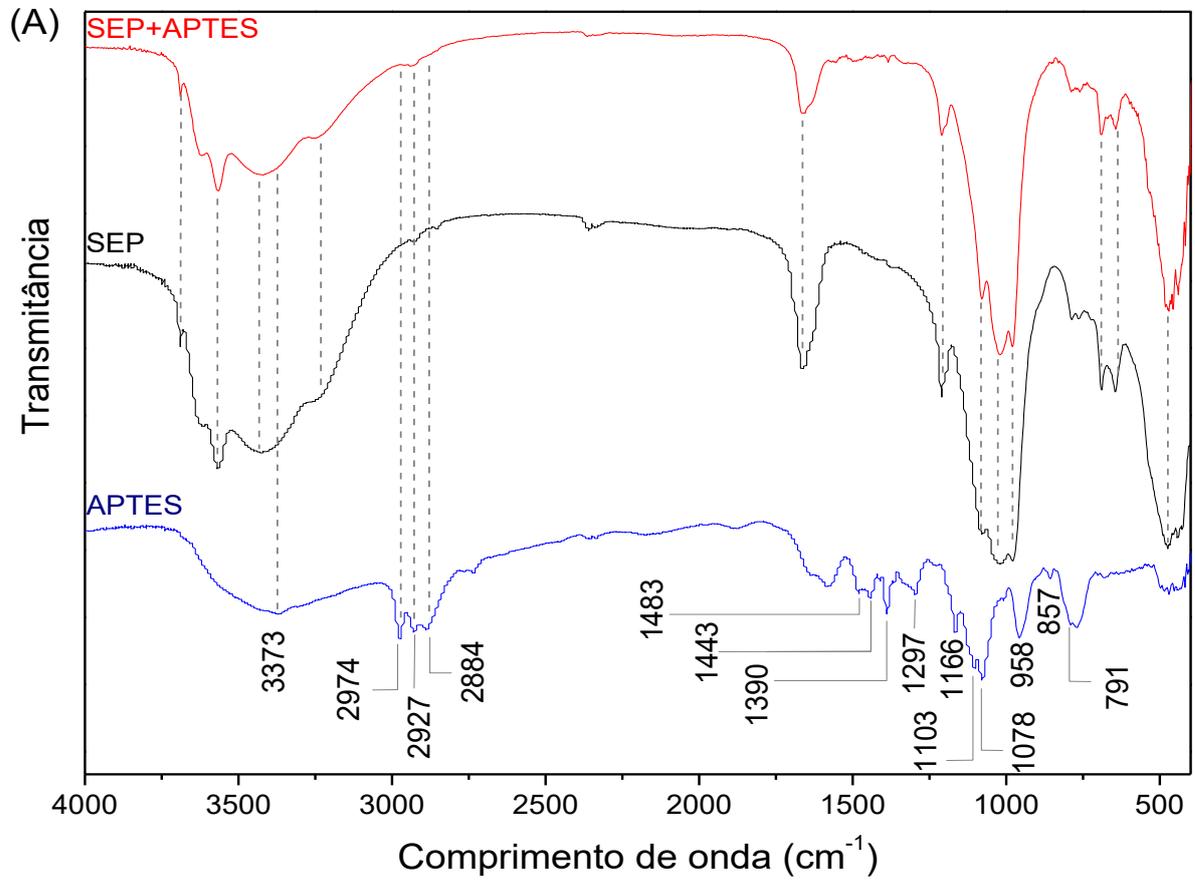


Tabela 4 - Faixa da banda nos espectros de FTIR do APTES e suas referências

Bandas (cm-1)	Atribuição
3373	ν_{as} (N-H)
2974	ν_{as} (CH ₃)
2927	ν_{as} (CH ₃)
2884	ν_s (CH ₃)
1483	δ (CH ₂)
1443	δ_{as} (CH ₃)
1390	δ (CH ₃)
1297	w (CH ₂)
1166	ρ (-CH ₃) dos grupos etóxi (-O-CH ₂ CH ₃)
1103	ν_{as} (Si-O-C)
1078	ν_s (C-O)
958	ρ (-CH ₃)
857	ν (C-C)
791	ρ (-CH ₃) dos grupos etóxi (-O-CH ₂ CH ₃)

ν : estiramento ou deformação axial; ν_{as} : estiramento ou deformação axial assimétrico; ν_s : estiramento ou deformação axial simétrico; δ : deformação angular no plano; δ_{as} : deformação angular no plano assimétrica; w: balanço; ρ : rotação

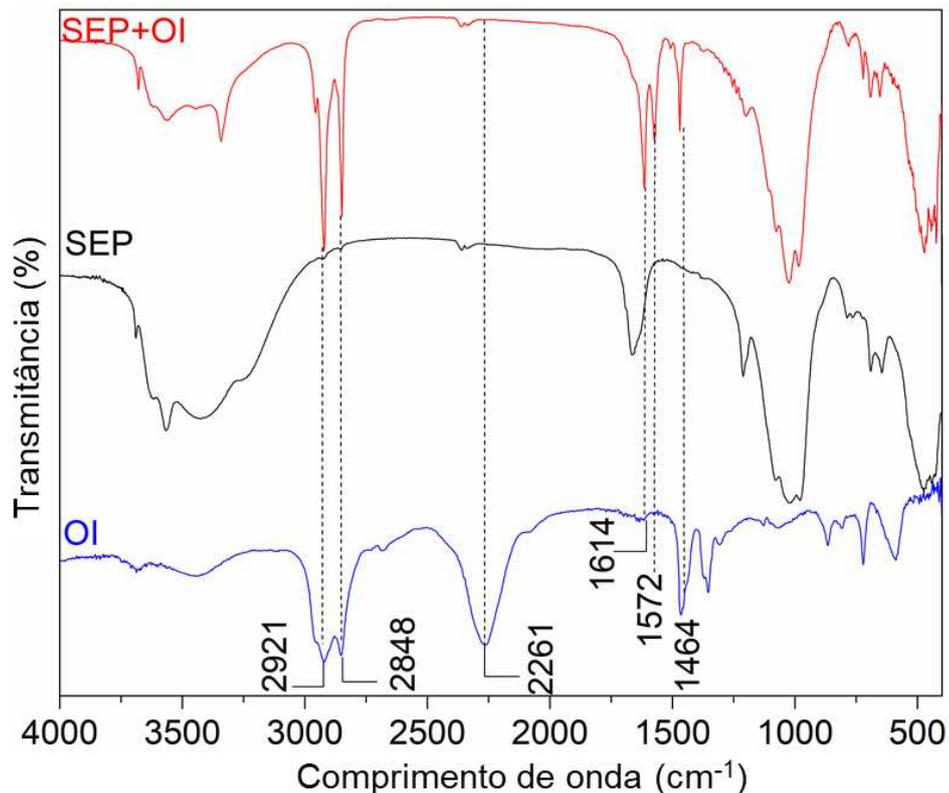
Fonte: Chiang; Ishida; Koenig (1979); Culler; Ishida; Koenig (1984); Penã-Alonso et al. (2007)

Pode-se observar pela Figura 15A que se encontram, na sepiolita modificada, as mesmas bandas de absorção características da sepiolita e não há a presença de novas bandas referentes ao modificante ou de uma ligação covalente. Entretanto, não se pode afirmar, apenas pelo espectro de FTIR, que a sepiolita não foi modificada já que as bandas do APTES podem estar sobrepostas pelas bandas da própria argila. Por exemplo, a banda de 1080 cm⁻¹ atribuída a Si-O-Si da sepiolita pura é também atribuída ao estiramento do C-O presente no APTES; e a do NH₂ do grupo amina do modificante pode estar sobreposto pelo OH da argila na região entre 3750 e 3000 cm⁻¹ (CHIANG; ISHIDA; KOENIG, 1980; PEÑA-ALONSO et al., 2007; WHITE; TRIPP, 2000). A modificação da sepiolita com silanos que apresentam grupos alquil em sua estrutura geralmente acarretaram o aparecimento de duas bandas em torno de 2922 e 2855 cm⁻¹, atribuídas à vibração C-H dos grupos CH₂ (BIDSORKHI et al., 2017; CHEN et al., 2007; RAJI et al., 2018). Entretanto, neste trabalho não foi possível perceber o aparecimento

dessas bandas (Figura 15B). A realização do FTIR não permitiu uma elucidação de que a argila foi modificada, contudo outras análises permitiram verificar que de fato o APTES estava presente na sepiolita, como será apresentado mais à frente.

Na Figura 16 apresenta-se o espectro de FTIR do octadecil isocianato (OI), da sepiolita (SEP) e da argila organicamente modificada pelo octadecil isocianato (SEP+OI).

Figura 16 - FTIR da SEP+OI, da SEP e do modificante OI



Na Figura 16 constata-se as bandas principais do OI como as duplas em 2921 e 2848 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-H dos grupos alquila CH_2 e CH_3 , respectivamente, a banda em 1464 cm^{-1} , atribuída a deformação do grupo metil $\delta(-\text{CH}_2)$, e em 2261 cm^{-1} tem-se a banda referente ao grupo isocianato (MORELLI et al., 2016; PINNHEIRO et al., 2017; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). Quanto a SEP+OI, pode-se constatar no seu espectro as bandas características das estruturas tetraédricas e octaédricas mencionadas da argila. Pode-se notar também a presença de novas bandas em SEP+OI que indicam a modificação da argila. As bandas duplas em 2921 e 2848 cm^{-1} se tornaram bastante evidentes no espectro devido à longa cadeia (18 carbonos) do modificante OI. As bandas em 1614 e 1572 cm^{-1} não apareceram nem nos espectros da sepiolita e nem no OI. Estas se referem ao grupo C=O, onde 1614 cm^{-1} corresponde à vibração deste no grupo éster ($-\text{RC}(\text{O})\text{O}-$) (MEJIA et al., 2012; MORTLEY; BONIN; BUI, 2007) e 1572 cm^{-1} à vibração do mesmo na amida secundária ($-\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{NH}-$

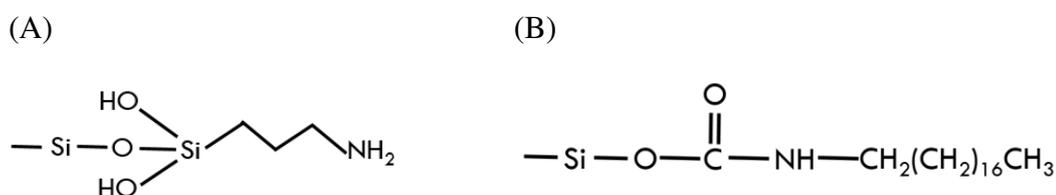
R-) (MEJIA et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). Isso é um indicativo de que ocorreu uma interação química entre o modificante e a argila. Um aspecto importante é a ausência da banda em torno de 2260 cm^{-1} em SEP+OI, referente ao grupo isocianato (R-N=C=O), pode-se dizer que os passos de lavagem realizados foram eficientes para remoção do modificante fisicamente adsorvido e não reagido quimicamente (MORELLI et al., 2016; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). Além do mais, como era esperado que a ligação entre a argila e agente modificante se desse por meio do grupo isocianato, a presença dos grupos aquila e ausência da banda característica do isocianato evidenciam que houve a modificação química desejada nesse tratamento (FERNANDEZ-HERNANDEZ; RUIZ-HITZKY, 1979). Contudo, não é possível constatar a presença da banda característica do grupo uretano ($-\text{Si-O-CO-NH-R}$), em torno de 1700 cm^{-1} , decorrente da adição de isocianatos na superfície da sepiolita como foi observado no trabalho de Fernandez-Hernandez e Ruiz-Hitzky (1979). Isso pode ter acontecido pela quantidade de grupos enxertados ser muito pequeno em relação às outras bandas do espectro (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009).

4.1.2 Análise elementar

A análise elementar permitiu a complementação do FTIR. Antes de qualquer um dos processos de organomodificação não era esperado que houvesse Nitrogênio (N) ou Carbono (C) na amostra como visto na célula unitária da sepiolita apresentada na revisão bibliográfica (Figura 5). A análise elementar permite identificar a presença destes elementos, bem como quantificá-los, podendo-se comparar a razão de C/N experimental e o teórico, para respaldar a teoria de que o grupo funcional esperado estaria acoplado à superfície da argila (FERNANDEZ-HERNANDEZ; RUIZ-HITZKY, 1979).

Para organomodificações com APTES e OI, espera-se a formação dos grupos funcionais apresentados na Figura 17. A partir das moléculas nesta figura calculou-se a razão molar C/N para o APTES e OI como sendo de 3 e 19, respectivamente.

Figura 17 - Representações dos produtos esperados na superfície da sepiolita usando como modificador (A) APTES e (B) OI.



Encontra-se na Tabela 5 os resultados obtidos das duplicatas realizadas na análise elementar.

Tabela 5 - Análise elementar da sepiolita pura e organomodificada

Amostra	%C	%N	%H
SEP	0,200 ± 0,014	0,205 ± 0,007	1,595 ± 0,050
SEP+APTES	3,885 ± 0,007	1,510 ± 0	2,320 ± 0,014
SEP+OI	27,175 ± 0,148	1,830 ± 0,014	5,855 ± 0,120

Os resultados mostram que houve o aumento esperado das quantidades de N, C e H seguindo a ordem SEP < SEP+APTES < SEP+OI. Para um melhor entendimento do produto obtido na superfície da argila pode-se calcular a quantidade de mmol (N ou C) por grama de material e os valores das razões molares experimentais para comparar com o valor teórico. Como a análise da argila pura (SEP) no equipamento mostrou a presença de C e N, essas quantidades foram subtraídas do valor obtido das argilas tratadas (SEP+APTES e SEP+OI) para os elementos de forma que se possa comparar ao valor teórico dos produtos esperados. Esses valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores calculados da quantidade de carbono, nitrogênio e razão molar experimental e teórica das argilas com e sem modificantes

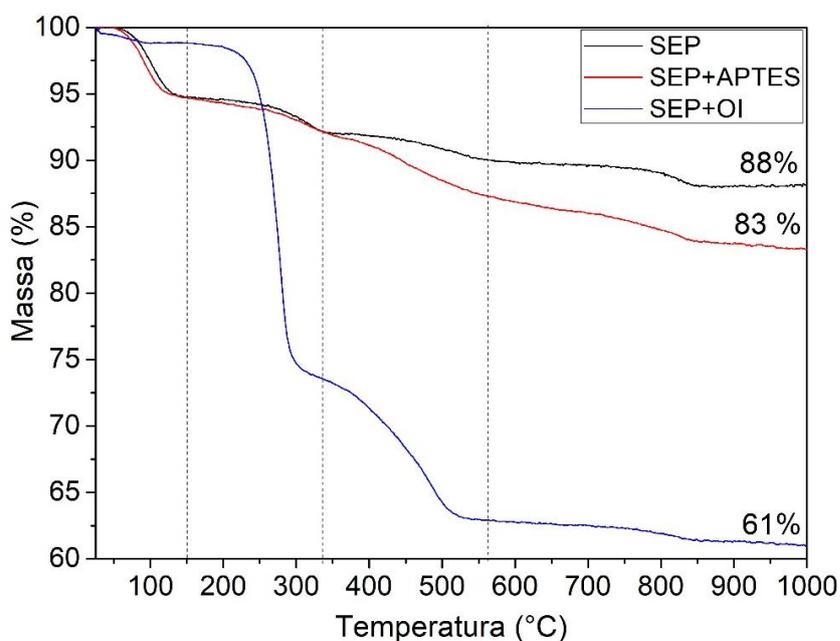
Amostra	C (mmol/g material)	N (mmol/g material)	C/N	C/N (teórico)
SEP	0,2	0,1	1,1	-
SEP+APTES	3,1	0,9	3,3	3
SEP+OI	22,5	1,2	19,4	19

Com base nos resultados apresentados, observa-se que os valores experimental e teórico da razão molar foram muito próximos indicando que os agentes modificantes estavam presentes na sepiolita. E que, apesar do FTIR não mostrar a presença do APTES na sepiolita como modificante, este estava de fato presente na sepiolita como demonstrado pela análise elementar. Entretanto, pela análise elementar, não se pode afirmar que esse modificante foi covalentemente ligado à superfície do material já que o material adsorvido também seria detectado pela análise.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica da sepiolita pura (SEP), sepiolita modificada com APTES (SEP+APTES) e a sepiolita modificada com OI (SEP+OI) pode ser observada na Figura 18.

Figura 18 - Curva termogravimétrica da sepiolita e das organosepiolitas



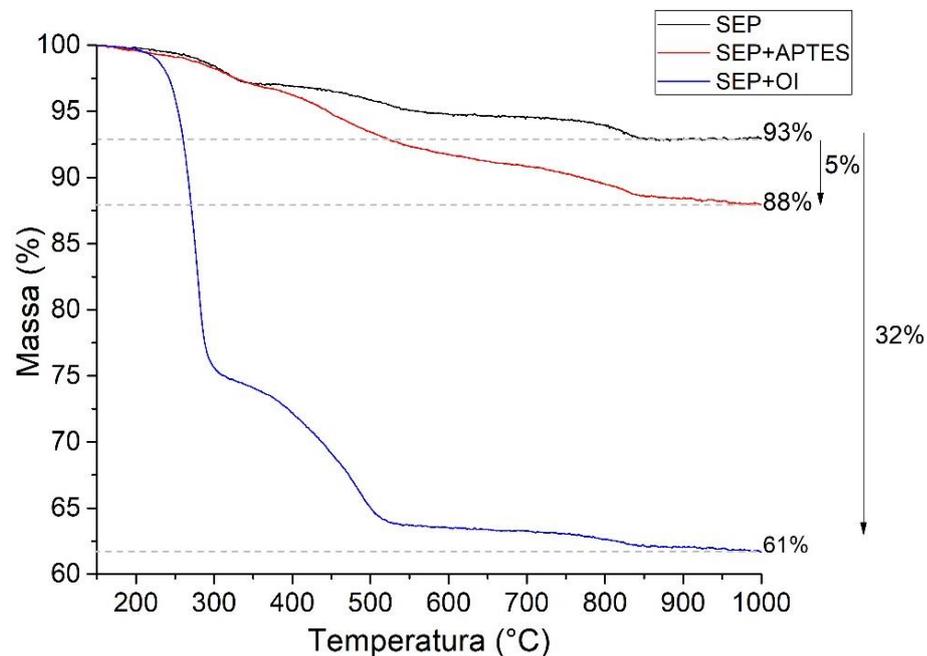
A termogravimetria da sepiolita pura é conhecida na literatura por apresentar 4 regiões de variação de massa (RAJI et al., 2018). Observa-se a degradação inicial em torno de 100 °C, correspondente a perda da água higroscópica e da zeolítica (RAJI et al., 2018; ZHANG et al., 2017). A água coordenada presente nas folhas octaédricas é perdida em duas regiões: observada aproximadamente entre 250 e 350 °C e entre 350 e 550 °C (RAJI et al., 2018). A última etapa (iniciando em aproximadamente 550 °C) se dá pela desidroxilação dos grupos OH (ZHANG et al., 2017; ZHUANG et al., 2018a).

Quando modificada com o APTES, o que pode ser observado é que não há alteração das faixas de temperatura das quatro regiões. A variação de massa é aproximadamente a mesma para SEP e SEP+APTES até a temperatura de 335 °C. Atribui-se a perda de massa a partir dessa temperatura ao silano enxertado em sua superfície o que acarreta, no final da curva, uma diferença entre o resíduo final das duas amostras. Como apresenta apenas uma região correspondente à variação de massa, é um indicativo de que não tem silanos não reagidos com a superfície da sepiolita na amostra (BASURTO et al., 2012). Isso implica que até 335 °C, as duas irão apresentar a mesma porcentagem mássica, que se deve apenas à perda das moléculas de água higroscópica e zeolítica.

Ao se comparar a amostra de SEP+OI e da sepiolita pura, percebe-se uma grande variação de massa na faixa entre 160 °C e 315 °C, região onde provavelmente ocorre a decomposição do composto orgânico acoplado à superfície da argila. A região de volatilização do composto está inserida na faixa de variação de massa da perda de duas das quatro águas coordenadas (RAJI et al., 2018; ZHUANG; ZHANG; CHEN, 2018a), ocasionando uma sobreposição das duas decomposições. Outra mudança da curva é na faixa de temperatura referente a perda de massa de água em torno de 100 °C, em que a amostra de SEP+OI tem uma perda inferior ao da sepiolita pura. Isso pode ter acontecido por dois fatores: a contribuição de massa orgânica no composto é grande (a diferença entre eles no resíduo é de 27 %) e a organomodificação propiciou a menor absorção de água uma vez que a superfície se tornou hidrofóbica (GUO et al., 2017).

Como é possível observar na Figura 18, a adição de carga orgânica acarretou em uma diferença significativa de resíduo final. Para calcular a fração de orgânicos presentes na sepiolita foi necessário fazer um rearranjo da curva termogravimétrica. Reconfigurou-se o gráfico de modo que este começasse depois da perda de massa de água de hidratação (em torno de 100 °C) e da temperatura de evaporação dos solventes que foram o tolueno (110 °C) e do etanol (80 °C). A temperatura inicial para construir o gráfico também levou em conta a ebulição do APTES (217 °C) e do OI (170 °C) para que evitasse perda de orgânico presente na argila. O gráfico obtido depois dessas considerações começou na temperatura de 150 °C e pode ser visto na Figura 19.

Figura 19 - Rearranjo da curva termogravimétrica da sepiolita e das organosepiolitas



Os teores de carga orgânica podem ser obtidos pela subtração do resíduo das amostras modificadas do resíduo da sepiolita. Obteve-se, portanto, uma quantidade de carga orgânica para o APTES e para o OI de 5 e 32 %, respectivamente. A partir da análise elementar pode-se tentar traçar um paralelo entre as técnicas para obter a quantidade de carga orgânica presente nas sepiolitas modificadas. Na análise elementar têm-se todas as moléculas presentes nos dois modificantes, exceto o oxigênio. A partir da análise elementar obteve-se uma quantidade de orgânico referente ao APTES de 5,715 % e ao OI de 32,86 % e esses valores são próximos aos obtidos no TGA, logo, as análises mostram quantidades aproximadas desses modificantes.

Pode-se, a partir da razão entre a quantidade de agente modificante e de sepiolita adicionada no início do experimento, calcular a fração teórica de carga orgânica que teria na sepiolita caso o processo fosse 100 % eficiente. No caso do APTES, para o cálculo, ocorrerá a hidrólise dos grupos etóxi como foi discutido na revisão bibliográfica (Figura 6), e se partirá da molécula hidrolisada (APTESH) para o cálculo teórico. Para o APTES chegou-se a uma quantidade teórica de carga orgânica de 18 % em massa, a partir do cálculo segundo Equação 7 e Equação 8.

$$\frac{0,0021 \text{ mol de APTESH}}{1 \text{ g SEP}} \times \frac{109 \text{ g de APTESH}}{1 \text{ mol de APTESH}} = \frac{0,2289 \text{ g de APTESH}}{1 \text{ g de SEP}} \quad (7)$$

$$\frac{0,2289 \text{ g de APTESH}}{1 \text{ g de SEP} + 0,2289 \text{ g de APTESH}} \times 100 \cong 18 \% \quad (8)$$

Para o OI, a quantidade de carga orgânica teórica foi de 36 % em massa, a partir do cálculo segundo Equação 9 e Equação 10.

$$\frac{0,0021 \text{ mol de OI}}{1 \text{ g SEP}} \times \frac{265 \text{ g de OI}}{1 \text{ mol de OI}} = \frac{0,5565 \text{ g de OI}}{1 \text{ g de SEP}} \quad (9)$$

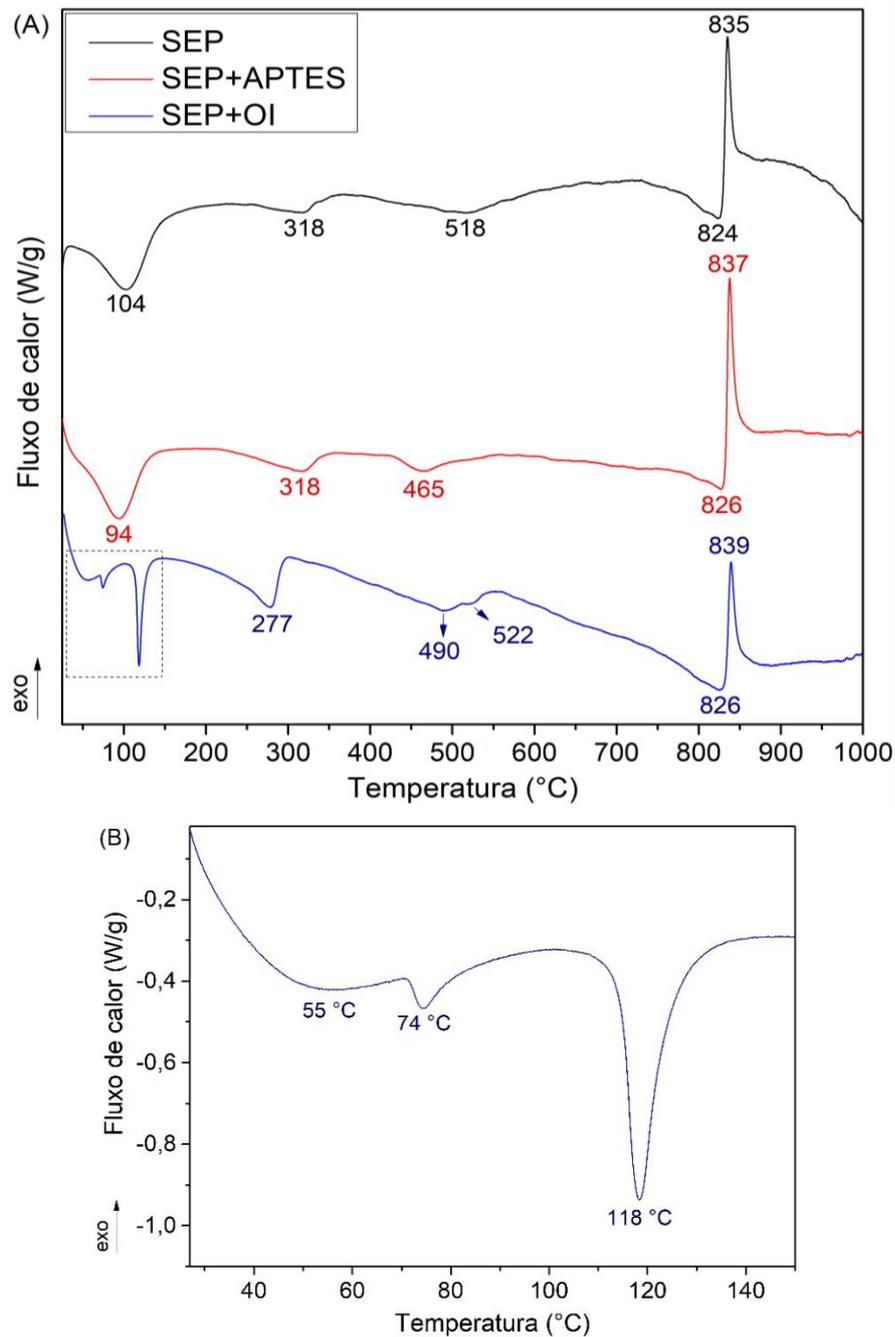
$$\frac{0,5565 \text{ g de OI}}{1 \text{ g de SEP} + 0,5565 \text{ g de OI}} \times 100 \cong 36 \% \quad (10)$$

Com base nesses valores a eficiência da modificação foi calculada como sendo de 28 % para o APTES e 89 % para o OI.

4.1.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As curvas de DSC da SEP, SEP+APTES e SEP+OI podem ser vistas na Figura 20.

Figura 20 - Curva de DSC da (A) SEP, SEP+APTES e SEP+OI e de (B) SEP+OI na faixa de 27 a 150 °C



Para a sepiolita sem tratamento, o primeiro pico endotérmico (entre 30 e 200 °C) se deve à perda de água higroscópica e zeolítica (ZHANG et al., 2017). O segundo pico endotérmico entre 250 e 350 °C se deve à perda de duas moléculas de água coordenada, como também observado no TGA (BASURTO et al., 2012). O terceiro pico endotérmico, na região de temperatura entre 300 °C e 675 °C, se deve à desidratação das outras duas moléculas da água coordenada, formando assim a sepiolita anidra (ZHANG et al., 2017). A presença de uma quarta

reação endotérmica com pico máximo em 824 °C é devido à desidroxilação dos grupos OH que transforma a sepiolita anidra em uma fase amorfa chamada meta-sepiolita (ZHANG et al., 2017). A reação endotérmica é seguida por uma exotérmica com pico máximo em 835 °C, que ocorre pela recristalização da meta-sepiolita e a formação da enstatita ($MgSiO_3$) (ZHANG et al., 2017).

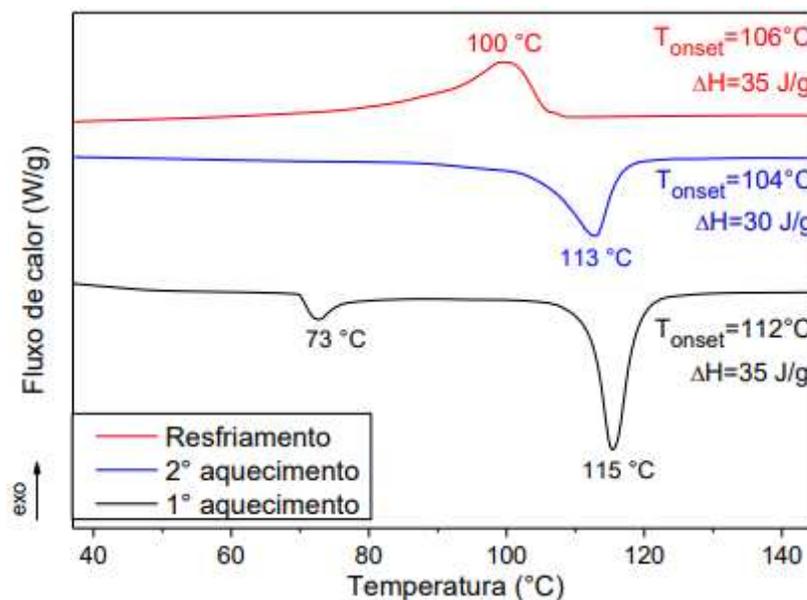
Quando a sepiolita é modificada pelo silano, são observadas todas as decomposições de molécula de água presentes na sepiolita mencionadas anteriormente. Porém, na região entre as temperaturas de 350 e 550 °C pode-se perceber uma reação endotérmica com pico máximo em 465 °C que difere da amostra sem o modificante. Essa era a região em que houve uma grande variação de massa em que foi mencionada no TGA como sendo a região de decomposição do volátil originado pelo silano acoplado à sepiolita. Pode-se considerar esse fato como mais uma evidência da modificação. O pico endotérmico da evaporação da água parece estar presente, porém pode estar sendo sobreposto pelo pico do volátil do modificante.

Para a amostra de SEP+OI pode-se perceber três reações endotérmicas em 55, 74 e 118 °C (Figura 20B). Como não foi possível encontrar trabalhos em que o OI foi usado para a modificação da sepiolita, recorreu-se na literatura aos materiais celulósicos funcionalizados com o OI. Foram relatados eventos térmicos semelhantes, os quais foram associados às transições térmicas dos cristais formados pelos grupos alquil de cadeia longa do OI que estão covalentemente ligados à superfície de materiais celulósicos (GUO et al., 2017; LEE; PEARCE; KWEI, 1997). Guo et al. (2017) relataram a presença de um pico duplo em 71 e 76 °C como sendo a fusão destes cristais formados pelos grupos alquil de cadeia longa, e um outro pico em 115 °C que chamaram de temperatura de isotropização. Lee, Pearce e Kwei (1997) também já haviam relatado este comportamento, porém a temperatura de fusão da estrutura cristalina formada por OI ocorreu com um pico duplo em 52 e 58 °C. Observaram o pico endotérmico em 73 °C que não conseguiram compreender a qual evento se referia e a temperatura de isotropização em 115 °C. Uma explicação para estas transições seria que na temperatura de fusão, os cristais do OI covalentemente ligados na superfície do material modificado passam do estado sólido para o estado nemático e na temperatura de isotropização ocorre a transição do estado nemático para isotrópico apresentando as transições endotérmicas no DSC (MARTINS; NOVACK; GOMES, 1998). É possível observar também um pico em 277 °C que difere da amostra sem o modificante. Essa foi uma região em que houve uma grande variação de massa em que foi mencionada no TGA como sendo a região de decomposição do volátil

originado pelo octadecil isocianato acoplado à superfície da sepiolita. Pode-se considerar esse fato como mais uma evidência da modificação.

O comportamento observado pela SEP+OI no DSC somado ao comportamento observado para os nanocompósitos contendo esta argila modificada, que será discutido no item 5.2.4 (Figura 27 e Figura 29), mostrou a necessidade de se realizar uma análise de DSC para a SEP+OI nas mesmas condições de análise realizada para os nanocompósitos. Na Figura 21 se encontram as curvas de DSC. Como na Figura 20 observou-se os picos em 73 e 115 °C no primeiro aquecimento. O pico em 115 °C (correspondente à temperatura de isotropização) teve um deslocamento no segundo aquecimento, com uma redução em sua entalpia e foi um processo reversível. Ocorreu o desaparecimento do pico na temperatura de 73°C no segundo aquecimento que pode ser relacionado à falta de sensibilidade da técnica empregada, pois como observado nos resultados de Lee, Pearce e Kwei (1997) o segundo aquecimento provoca uma grande diminuição de entalpia deste evento. Outra hipótese pode ser de que a condição de resfriamento do DSC causou a alteração da estrutura do material.

Figura 21- Curvas de DSC da SEP+OI: 1° aquecimento, resfriamento e 2° aquecimento

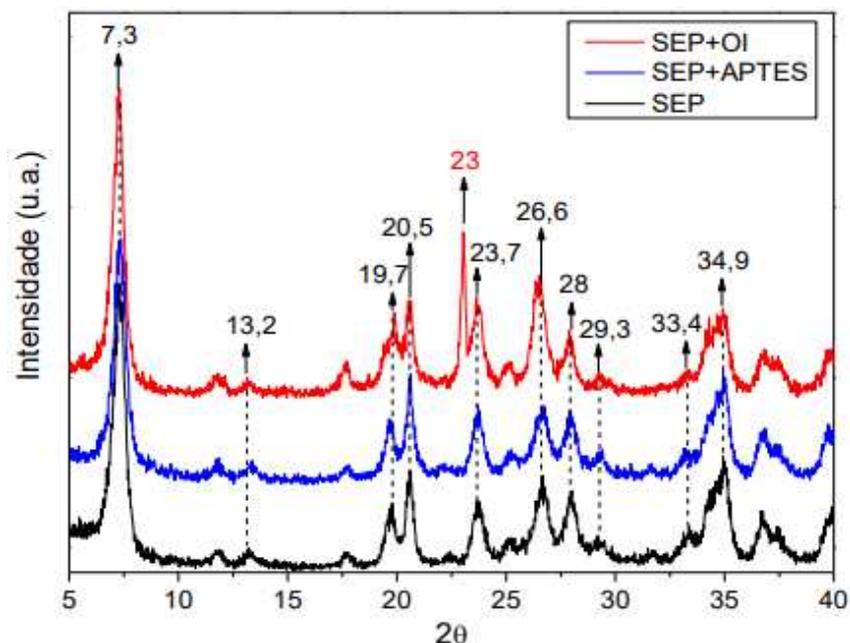


4.1.5 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma da sepiolita e das organosepiolitas são ilustrados na Figura 22. A sepiolita pura apresenta o pico com maior intensidade em $2\theta = 7,3^\circ$ relacionado ao plano

cristalino da sepiolita (1 1 0) (GARCÍA-LÓPEZ et al., 2010). Pode-se observar também picos característicos em 13,2°, 19,7°, 20,5°, 23,7°, 26,6°, 28°, 29,3°, 33,4° e 34,9° (BIDSORKHI et al., 2017; MOAZENI; MOHAMAD; DEHBARI, 2015). Para a amostra SEP+APTES pode-se observar que não houve deslocamento nos picos característicos da sepiolita e nem variação nas suas intensidades, assim como não surgiu nenhum pico novo. Ou seja, isso é um forte indicativo de que a estrutura do cristal não foi afetada pela modificação com esse silano (NIKOLIC et al., 2017). No caso da amostra SEP+OI aparece um pico cristalino em 23° que se deve muito provavelmente ao arranjo molecular ordenado e cristalino dos grupos alquil de cadeia longa covalentemente ligados à superfície da sepiolita. Esse resultado está em concordância ao que foi anteriormente discutido no DSC. Assim como da amostra com o silano, não houve o deslocamento nos picos característicos da sepiolita e nem variação nas suas intensidades implicando que a modificação com o OI também não interferiu na estrutura cristalina da argila.

Figura 22 - Difratoograma de raio-X da sepiolita e das organosepiolitas

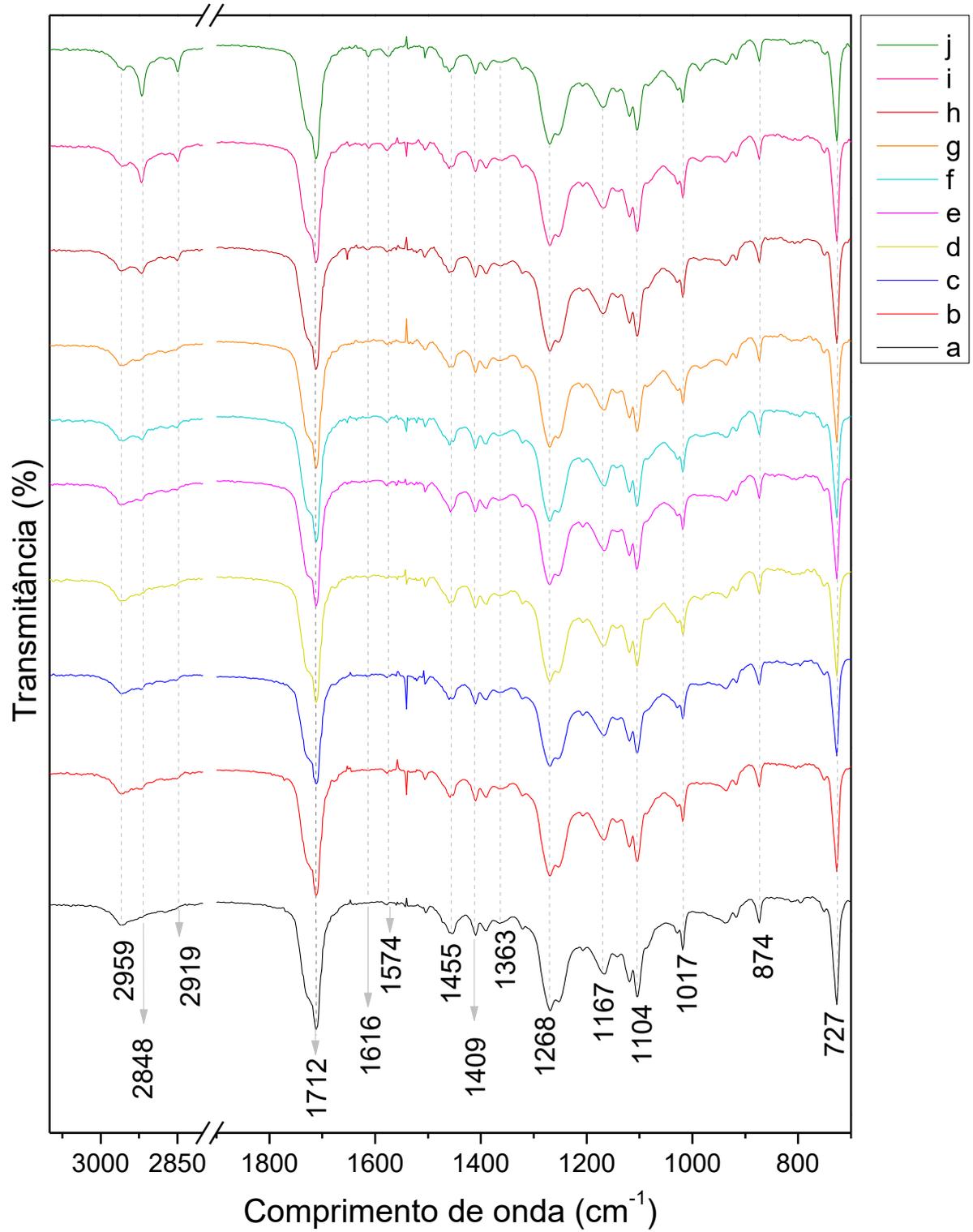


4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do PBAT puro e dos nanocompósitos com adição de sepiolita sem tratamento e organomodificada com o APTES e OI são representados na Figura 23.

Figura 23 - Espectroscopia de FTIR de (a) PBAT, (b) PBAT_SEP2, (c) PBAT_SEP4, (d) PBAT_SEP6, (e) PBAT_APTES2, (f) PBAT_APTES4, (g) PBAT_APTES6, (h) PBAT_OI2, (i) PBAT_OI4 e (j) PBAT_OI6



As principais bandas de absorção do PBAT puro observado em 2959, 1712, 1455, 1409, 1363, 1268, 1167, 1104, 1017, 874 e de 727 cm^{-1} . A banda em 2959 cm^{-1} é tida como o estiramento de CH_3 das partes aromáticas e alifáticas da cadeia do polímero (AL-ITRY et al., 2012; CAI et al., 2013). Em 1712 cm^{-1} pode-se observar o estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do grupo éster (AL-ITRY et al., 2012; LI et al., 2018); em 1455 cm^{-1} tem-se a deformação do CH_2 e em 1409 cm^{-1} a deformação de $\text{O}-\text{CH}_2$ (CAI et al., 2013); a banda de 1363 cm^{-1} está relacionada à deformação angular fora do plano do CH_2 (CAI et al., 2013). As bandas em 1268, 1167 e 1104 cm^{-1} são associadas ao estiramento de $\text{C}-\text{O}$ em ligação éster (AL-ITRY et al., 2012; CAI et al., 2013; LI et al., 2018). A banda em 1017 cm^{-1} no espectro do PBAT pode ser atribuída à deformação angular dentro do plano da ligação $=\text{C}-\text{H}$ do anel benzênico (CAI et al., 2013; LI et al., 2018). A deformação angular fora do plano de $=\text{C}-\text{H}$ no anel de benzênico está presente nas bandas 874 e 727 cm^{-1} (CAI et al., 2013).

Na Figura 23, têm-se como constatação nas amostras de PBAT_OI2, PBAT_OI4 e PBAT_OI6 que ocorre o aparecimento de duas novas bandas em 2848 e 2919 cm^{-1} , essas bandas correspondem, como mencionadas anteriormente no FTIR das argilas, ao estiramento C-H dos grupos alquila (CH_2 e CH_3) do modificante acoplado a superfície da sepiolita (MORELLI et al., 2016; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). Ou seja, mesmo a partir da menor concentração de OI, PBAT_OI2, já se pode perceber a influência no espectro da longa cadeia de carbono e hidrogênio do OI e da grande quantidade de OI incorporado na sepiolita, 32 % em massa. As amostras PBAT_OI4 e PBAT_OI6 apresentam duas outras bandas em 1616 e 1574 cm^{-1} , associados à vibração do $\text{C}=\text{O}$ no grupo éster ($-\text{RC}(\text{O})\text{O}-$) em 1616 cm^{-1} (MEJIA et al., 2012; MORTLEY; BONIN; BUI, 2007) e na amida secundária em 1572 cm^{-1} (MEJIA et al., 2012; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009). É possível perceber também que, conforme esperado, ao aumentar a proporção de organosepiolita no nanocompósito, as bandas de amida secundária, do grupo éster e da ligação C-H ficam mais evidentes.

Em relação aos nanocompósitos produzidos com a sepiolita modificada com APTES não ocorreu o aparecimento de novas bandas e nem seu deslocamento ou mudança de intensidade em todas as concentrações da argila. A partir dos espectros do FTIR não foi possível elucidar se a ligação da organosepiolita com o APTES com o polímero foi por ponte de hidrogênio ou ligação covalente (BIDSORKHI et al., 2017).

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas e a derivada dessas curvas do PBAT e dos nanocompósitos podem ser visualizadas na Figura 24 e Figura 25, respectivamente.

Figura 24 - Curva termogravimétrica do PBAT puro e dos nanocompósitos

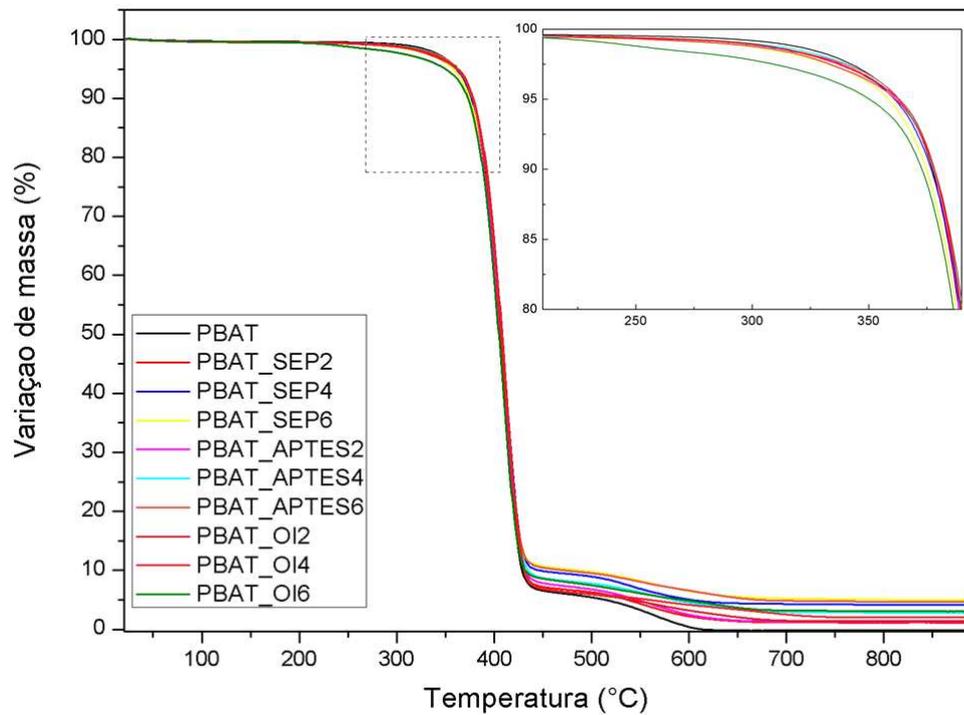
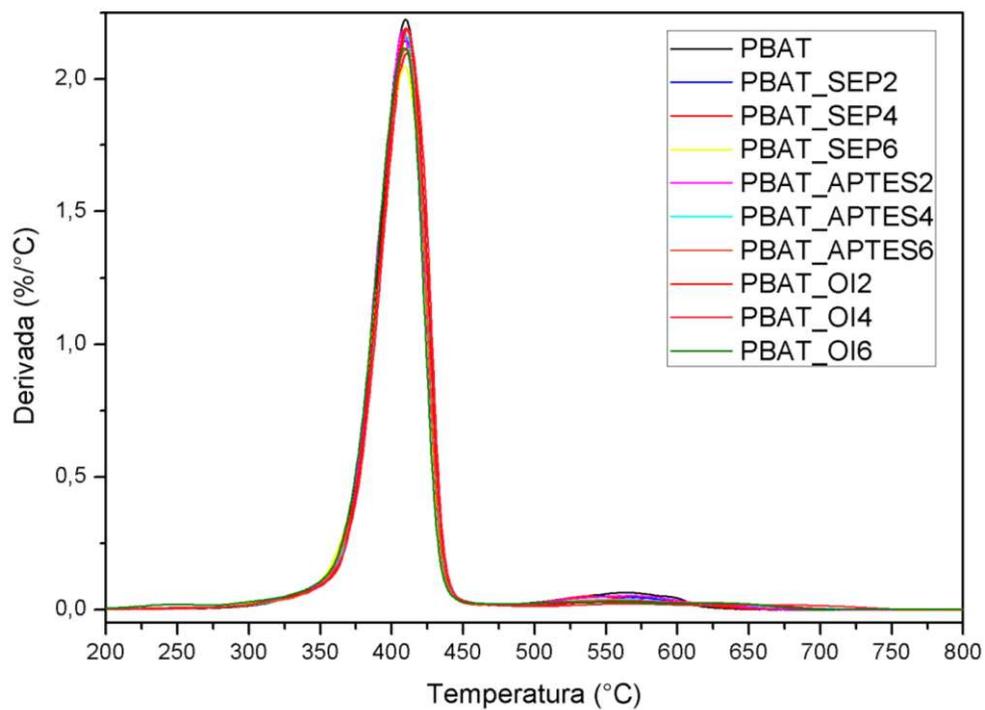


Figura 25 - Derivada da curva termogravimétrica do PBAT puro e dos nanocompósitos



Dados obtidos pelas curvas da Figura 24 e Figura 25 são sumarizados na Tabela 7. São apresentadas a temperatura de decomposição de 5 % de massa ($T_{5\%}$), temperatura de decomposição de 50 % de massa ($T_{50\%}$), temperatura de perda mássica máxima ($T_{m\acute{a}x}$), a temperatura de onset (T_{onset}) e a porcentagem de resíduo a 800 °C do PBAT e dos nanocompósitos.

Tabela 7 - Dados do TGA e DTG das curvas do PBAT e dos nanocompósitos

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_{onset} (°C)	Resíduo (%)
PBAT	363	406	409	382	0
PBAT_SEP2	362	407	410	382	1
PBAT_SEP4	361	407	410	381	4
PBAT_SEP6	358	406	410	380	5
PBAT_APTES2	362	407	408	380	1
PBAT_APTES4	362	407	410	381	3
PBAT_APTES6	363	407	411	381	5
PBAT_OI2	362	407	410	382	1
PBAT_OI4	361	408	411	385	2
PBAT_OI6	350	404	410	380	3

As temperaturas $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{m\acute{a}x}$ e T_{onset} não sofrem mudanças significativas em seus valores pela adição da sepiolita e pelo tipo de tratamento desta. Somente para a amostra PBATOI6 ocorreu um decréscimo em $T_{5\%}$ de 13 °C. Isso significa que adicionar a sepiolita e sepiolita tratada com o APTES, mesmo na concentração superior ao limiar teórico de percolação, não comprometeu a estabilidade térmica do material. Além disso, se considerarmos que SEP+APTES e SEP+OI tem início de degradação dos modificantes em aproximadamente 335 °C e 250 °C, respectivamente, o volátil produzido pela decomposição das organoargilas não reduziu significativamente a decomposição do PBAT. Isso pode ter acontecido porque a sepiolita agiu como uma barreira de transporte de massa do composto volátil produzido durante a degradação da molécula que estava acoplada à sua superfície (BIDSORKHI et al., 2017; CHEN et al., 2012).

A quantidade de resíduo aumentou com o aumento da adição da carga pela sepiolita ser um material inorgânico. A maior variação se dá nas amostras PBAT_OI4 e PBAT_OI6 pela grande quantidade de modificante, 32 % em massa, presente na organoargila.

Os resultados do TGA revelaram que a quantidade de inorgânicos, isto é, o resíduo foi diferente para cada amostra com os modificantes utilizados, e diferente do teor nominal adicionado. Sabe-se que a fase inorgânica responde fortemente pelas propriedades mecânicas

do nanocompósitos, como módulo elástico. O modificante tem a função de promover a interação entre a fase inorgânica e o polímero para haver uma boa transferência de sollicitação entre as fases. Por isso, para as discussões subseqüentes, se calculou o teor de sepiolita presente nos nanocompósitos, descartando a fase orgânica dos modificantes. Isso é possível graças aos resultados obtidos no TGA das argilas que mostra que a quantidade de sepiolita na amostra de SEP+APTES e SEP+OI é de 95 % e 68 % em massa, respectivamente.

Para os nanocompósitos de PBAT e de sepiolita com APTES, têm-se a concentração mássica de argila como a seguir:

$$\rightarrow 2 \% : \frac{2\text{g de SEP + APTES}}{100\text{g de compósito}} \times \frac{95\text{g de SEP}}{100\text{ g de SEP + APTES}} \times 100 = 1,9 \% \text{ de sepiolita}$$

$$\rightarrow 4 \% : \frac{4\text{g de SEP + APTES}}{100\text{g de compósito}} \times \frac{95\text{g de SEP}}{100\text{ g de SEP + APTES}} \times 100 = 3,8 \% \text{ de sepiolita}$$

$$\rightarrow 6 \% : \frac{6\text{g de SEP + APTES}}{100\text{g de compósito}} \times \frac{95\text{g de SEP}}{100\text{ g de SEP + APTES}} \times 100 = 5,7 \% \text{ de sepiolita}$$

De modo análogo os mesmos cálculos foram feitos para as amostras SEP+OI:

$$\rightarrow 2 \% : \frac{2\text{g de SEP + OI}}{100\text{g de compósito}} \times \frac{68\text{g de SEP}}{100\text{ g de SEP + OI}} \times 100 = 1,4 \% \text{ de sepiolita}$$

$$\rightarrow 4 \% : \frac{4\text{g de SEP + OI}}{100\text{g de compósito}} \times \frac{68\text{g de SEP}}{100\text{ g de SEP + OI}} \times 100 = 2,7 \% \text{ de sepiolita}$$

$$\rightarrow 6 \% : \frac{6\text{g de SEP + OI}}{100\text{g de compósito}} \times \frac{68\text{g de SEP}}{100\text{ g de SEP + OI}} \times 100 = 4,1 \% \text{ de sepiolita}$$

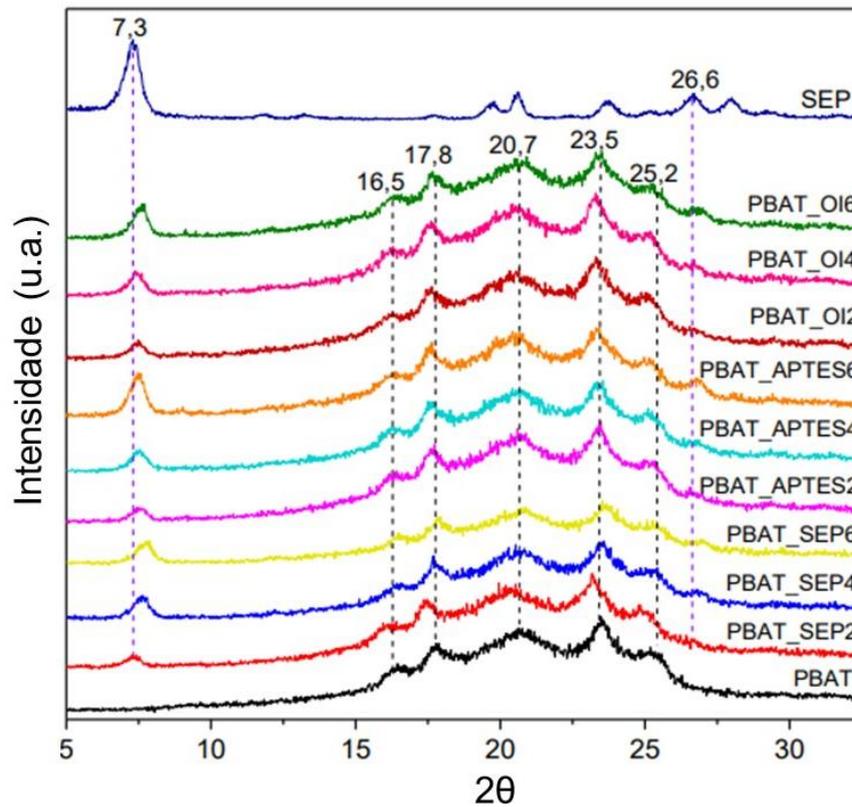
Estes valores foram tomados para a discussão relativa às propriedades mecânicas.

4.2.3 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma da sepiolita e dos nanocompósitos são apresentados na Figura 26. A linha tracejada em preto indica os picos referentes ao polímero PBAT e os de linha tracejada em azul os picos da sepiolita que aparecem nos nanocompósitos. O difratograma do PBAT mostra os cinco picos característicos que apresenta uma combinação de estrutura amorfa e cristalina (MUKHERJEE et al., 2014). Os picos dos cristais são notados nos ângulos de 16,5°,

17,8°, 20,7°, 23,5° e 25,2°. Existem também dois picos de menor intensidade nos ângulos de 29° e 31, 3° associado a cristais do PBT (SHI et al., 2005).

Figura 26 - Difratoograma de raios-X do PBAT, sepiolita e dos nanocompósitos de PBAT com sepiolita/organosepiolita



Os picos presentes no nanocompósito em 7,3 e 26,6° são referentes à argila sepiolita, tanto que é possível observar um aumento relativo da intensidade destes no difratograma quando se aumenta a concentração da argila no nanocompósito. Os nanocompósitos reforçados com sepiolita organomodificada com o octadecil isocianato não apresentaram o pico cristalino em 23° conforme mostrado no difratograma da amostra SEP+OI (Figura 22).

O grau de cristalinidade dos nanocompósitos no DRX foi calculado pela Equação 11, onde $\Sigma A_{cristalina}$ e ΣA_{amorfa} corresponde ao somatório das áreas das fases cristalina e amorfa do PBAT, respectivamente (LI et al., 2018). Para obter-se as áreas mencionadas, foi feita a deconvolução dos picos dos difratogramas usando o programa Fityk como constam no Apêndice A. A Tabela 8 mostra os valores calculados usando essa equação.

$$X_c(\%) = \frac{\Sigma A_{cristalina}}{\Sigma A_{cristalina} + \Sigma A_{amorfa}} \times 100 \quad (11)$$

Tabela 8 - Grau de cristalinidade obtida por DRX do PBAT puro e dos nanocompósitos

Amostra	X_c (%)
PBAT	21
PBAT_SEP2	22
PBAT_SEP4	26
PBAT_SEP6	23
PBAT_APTES2	23
PBAT_APTES4	24
PBAT_APTES6	23
PBAT_OI2	23
PBAT_OI4	26
PBAT_OI6	21

O que se pode observar pelos valores calculados pelo DRX é que não houve aumento significativo do grau de cristalinidade do polímero tanto pela concentração da carga quanto pelo tratamento. Foi calculado grau de cristalinidade também a partir dos resultados de DSC e discutidos mais à frente neste trabalho.

4.2.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As Figuras 27, 28 e 29 mostram as curvas de DSC das amostras de PBAT e dos nanocompósitos para o 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento, respectivamente. Na Tabela 9 consta um compilado dos dados obtidos das curvas de DSC das amostras. A tabela apresenta os valores da temperatura de fusão (T_m), da temperatura de onset de fusão (T_{monset}), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de onset de cristalização (T_{conset}), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de transição vítrea (T_g) e entalpia de fusão (ΔH_m) referentes as curvas de aquecimento/resfriamento.

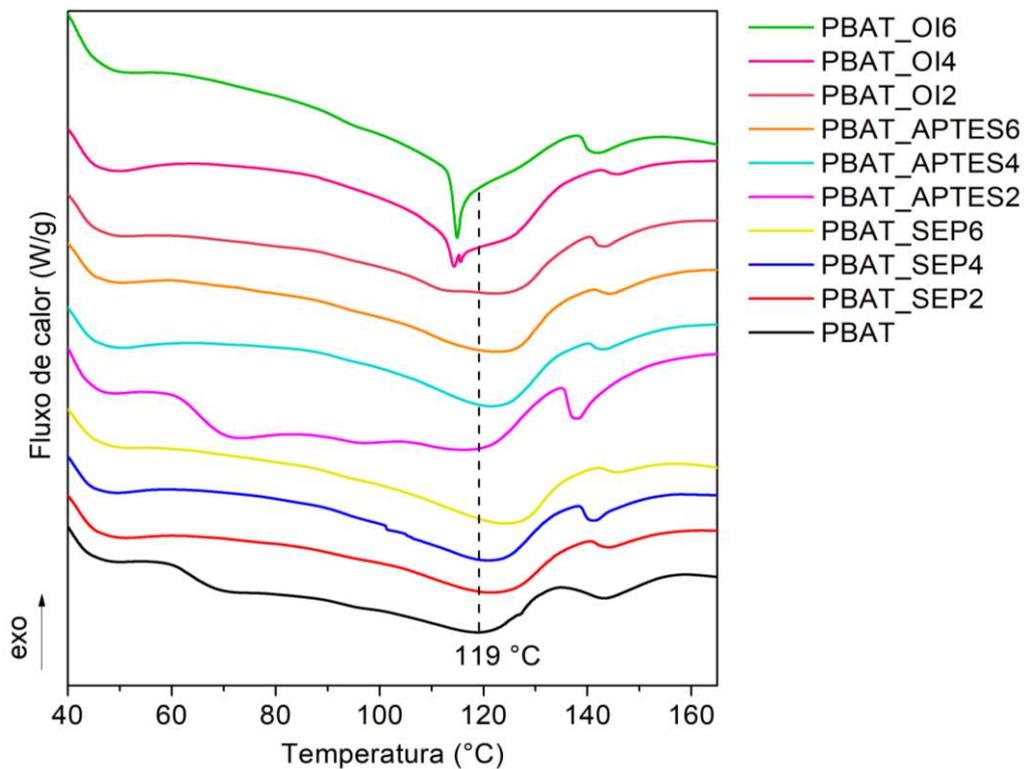
Nos dois aquecimentos, todas as amostras apresentaram uma larga faixa de fusão. Isso pode estar relacionado a cristais de diferentes tamanhos e morfologias que fundem a diferentes temperaturas ocasionando uma faixa muito larga (GAN et al., 2004; KUWABARA et al., 2002; SOUZA et al., 2019). Essa característica ficou muito mais evidente no primeiro aquecimento, ocasionando uma faixa tão extensa que dificultou o cálculo da entalpia de fusão e, conseqüentemente, obter o valor do grau de cristalinidade. Provavelmente isso decorreu do histórico térmico relacionado ao processamento. Ou seja, a taxa de resfriamento quando o filme foi processado foi muito maior do que a taxa controlada no equipamento de DSC. Isso permitiu uma maior uniformidade e organização dos cristais nas condições do resfriamento no

equipamento de DSC, originando a diferença entre as curvas do primeiro e do segundo aquecimento.

Tabela 9 - Dados do DSC para PBAT puro e dos nanocompósitos

Amostra	Primeiro aquecimento		Resfriamento			Segundo aquecimento			
	T_{monset} (°C)	T_m (°C)	T_{conset} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_{monset} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PBAT	66	119	99	85	16,2	-34	98	128	13,4
PBAT_SEP2	85	122	106	95	16,4	-35	102	129	10,9
PBAT_SEP4	81	121	108	98	18,4	-36	104	129	11,6
PBAT_SEP6	80	123	107	96	19,6	-36	109	127	11,1
PBAT_APTES2	61	117	106	95	16,0	-32	98	130	13,8
PBAT_APTES4	90	123	106	95	19,8	-35	107	127	11,6
PBAT_APTES6	85	123	107	96	17,4	-35	104	129	11,6
PBAT_OI2	86	123	108	96	19,6	-33	97	129	13,2
PBAT_OI4	108	114	108	96	20,4	-36	115	115	14,1
PBAT_OI6	111	115	108	95	16,6	-31	113	115	16,1

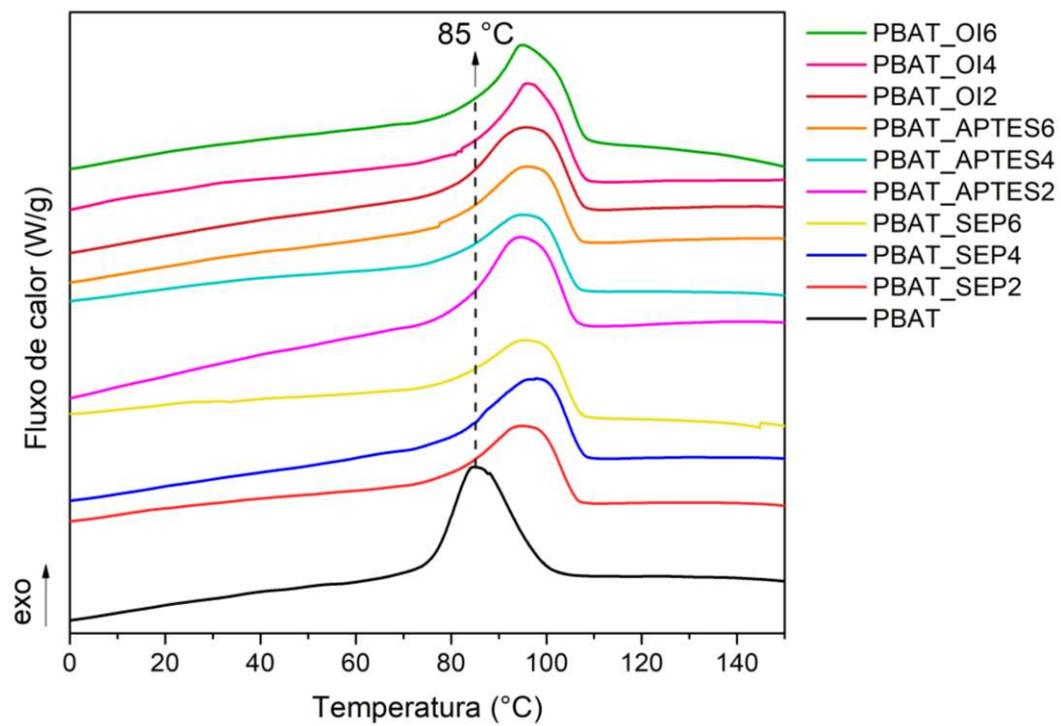
Figura 27 - Curva de DSC do 1º aquecimento do PBAT puro e dos nanocompósitos



Na Figura 27, primeiro aquecimento, observa-se que a curva de transições térmicas do PBAT é bastante irregular e apresenta uma faixa de fusão larga e com pouca precisão nos valores. No entanto uma análise das transições mostra tendência da T_{monset} do PBAT ser superior quando a argila é adicionada, exceto na amostra PBAT_APTES2 que possui uma temperatura

próxima ao do polímero puro. O valor do pico máximo de T_m permanece, aparentemente, inalterado, exceto para PBAT_OI4 e PBAT_OI6. As amostras que possuem a sepiolita modificada com OI apresentam um outro pico bem definido em 115 °C que fica mais evidente quanto mais se adiciona essa carga modificada. Esse pico em específico pode ser atribuído à temperatura de transição isotrópica dos grupos alquil na superfície da sepiolita, como foi discutido anteriormente nas curvas de DSC da organoargila. Vale salientar que esses grupos alquil devem ter estrutura cristalina e organizada por toda a argila e que ocorre a sobreposição da faixa de fusão dos cristais do PBAT com a temperatura de transição isotrópica desses grupos alquil. Isso pode ser comprovado, indicando um processo reversível, pelas curvas do segundo aquecimento do PBAT, PBAT_OI4 e PBAT_OI6, Figura 29.

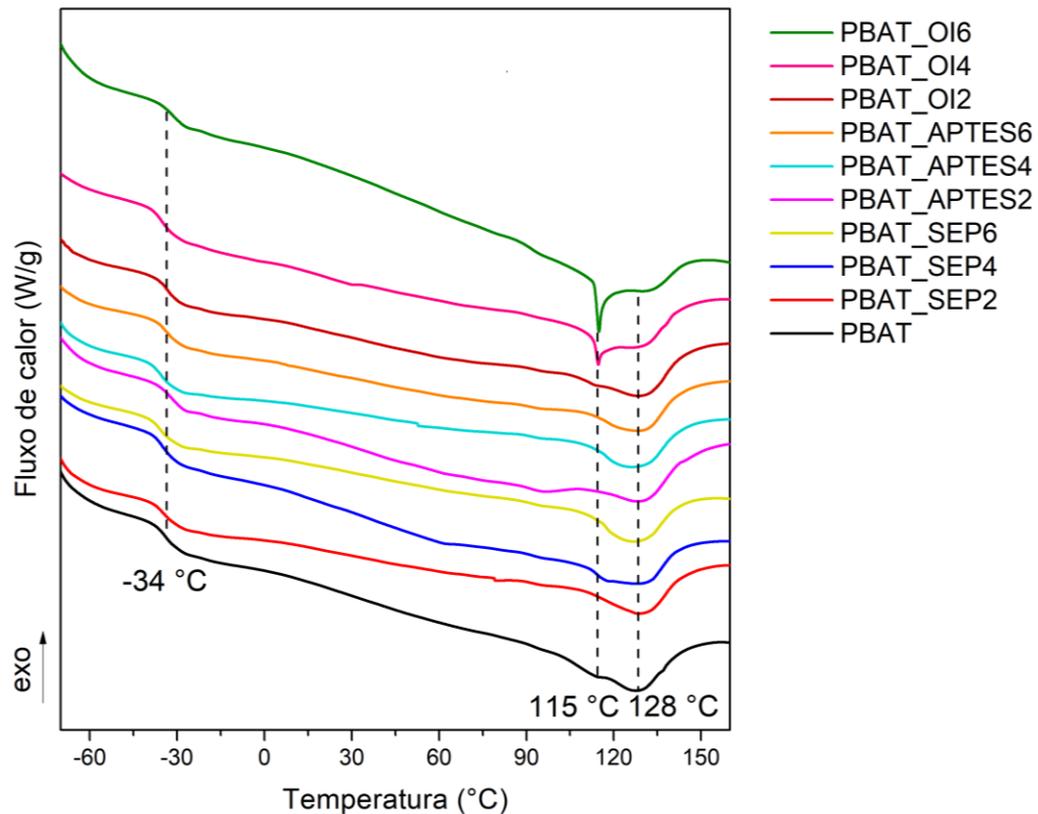
Figura 28 - Curva de DSC do resfriamento do PBAT puro e dos nanocompósitos



Para o resfriamento, Figura 28, tem-se o deslocamento nas curvas do polímero incorporado com a sepiolita. Isso implica que a carga teve um efeito nucleante sobre os cristais do PBAT. Esse resultado pode ser visto na tabela 9 com um aumento de T_{conset} e T_c . Isso é um indicativo do aumento da quantidade de esferulitos devido ao efeito nucleante da superfície da sepiolita sob as condições controladas do equipamento (MORELLI et al., 2016; PINHEIRO et al., 2017). Entretanto o aumento da concentração e o tratamento com APTES e OI não tiveram efeito significativo sobre os valores dessas temperaturas. Já para ΔH_c pode-se perceber um pequeno aumento para as amostras PBAT_SEP4, PBAT_SEP6 e PBAT com a incorporação

das argilas tratadas quando comparadas ao polímero puro. O efeito da alteração da cinética de cristalização ao se adicionar a sepiolita em matriz de PBAT também foi observada no trabalho de Fukushima e colaboradores (2012) e no de Terzi (2018). O comportamento nucleante com aumento de T_{conset} e T_c também foi relatado para a adição de haloisita (uma argila com formato similar ao da sepiolita) em matriz de PBAT (LI et al., 2018).

Figura 29 - Curva de DSC do 2º aquecimento do PBAT puro e dos nanocompósitos



No segundo aquecimento, Figura 29, sob as condições quiescentes do equipamento algumas alterações nas curvas ocorreram quando comparadas ao primeiro aquecimento. Ao se avaliar os valores de T_{monset} e de T_m na Tabela 9 pode-se observar o aumento dessas temperaturas no segundo aquecimento. Isso se deve ao fato de que a taxa de resfriamento no DSC permitiu que a estrutura cristalina do PBAT assumisse uma forma mais ordenada (FUKUSHIMA et al., 2012). Variações significativas nos valores de T_g não podem ser observadas ao se adicionar a argila, tanto alterando a concentração quanto ao tratamento. Na curva do PBAT observam-se dois picos de fusão nas temperaturas de 114 e 128 °C, onde apenas o pico de 128 °C foi relatado na tabela 9 por ser o que está relacionado à fusão dos cristais mais perfeitos (FUSHIMA et al., 2012; KUWABARA et al., 2002).

É interessante notar também no segundo aquecimento que as amostras com argila sem e com tratamento aumentaram T_{monset} , exceto as amostras PBAT_APTES2 e PBAT_OI2, provavelmente pela menor quantidade de sepiolita para influenciar na formação/perfeição dos esferulitos. As amostras PBAT_OI4 e PBAT_OI6 apresentam novamente a presença de dois picos de fusão mencionados na discussão do primeiro aquecimento. Ou seja, ocorre a sobreposição em 115 °C da temperatura de fusão dos cristais de PBAT com a temperatura de transição isotrópica do modificante acoplado na superfície da sepiolita. Na amostra PBAT_OI2 esse pico aparece de forma mais sutil pela pequena quantidade de organosepiolita adicionada. O valor de ΔH_m comparado ao PBAT puro apresentou um leve decaimento para PBAT_SEP2, PBAT_SEP4, PBAT_SEP6, PBAT_APTES4 e PBAT_APTES6, bem como um leve acréscimo para PBAT_OI6 e permaneceu inalterado nos outros nanocompósitos. Com base nesses valores de entalpia se calculou o grau de cristalinidade das amostras e pode ser vista na Tabela 10 comparada aos valores calculados no DRX.

Tabela 10 - Cristalinidade do PBAT e dos nanocompósitos calculados por DRX E DSC

Amostra	Cristalinidade (%)	
	DRX	DSC
PBAT	21	12
PBAT_SEP2	22	10
PBAT_SEP4	26	11
PBAT_SEP6	23	10
PBAT_APTES2	23	12
PBAT_APTES4	24	11
PBAT_APTES6	23	11
PBAT_OI2	23	12
PBAT_OI4	26	13
PBAT_OI6	21	15

Os valores apresentados no DRX e DSC apresentam valores diferentes já que são técnicas distintas, e pelo fato de que as amostras utilizadas no DRX foram os corpos de prova prensados e no DSC foram os valores obtidos do segundo aquecimento, quando as amostras cristalizaram nas condições de resfriamento do equipamento. O que se pode concluir pelos dados é que não dá pra considerar que houve alteração no grau de cristalinidade do PBAT pela presença das cargas, com ou sem tratamento, já que os valores apresentados são muito próximos.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 30 constam as imagens representativas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fraturas dos filmes das amostras com ampliação de 10000 vezes. Micrografias com ampliação de 5000 vezes encontram-se no Apêndice B.

Figura 30 - Imagens obtidas por MEV das amostra de (A) PBAT, (B) PBAT_SEP2, (C) PBAT_SEP4, (D) PBAT_SEP6, (E) PBAT_APTES2, (F) PBAT_APTES4, (G) PBAT_APTES6, (H) PBAT_OI2, (I) PBAT_OI4 e (J) PBAT_OI6 com ampliação de 10000x (seta vermelha = ponta de fibra da argila; seta amarela= pequenas cavidades na matriz)

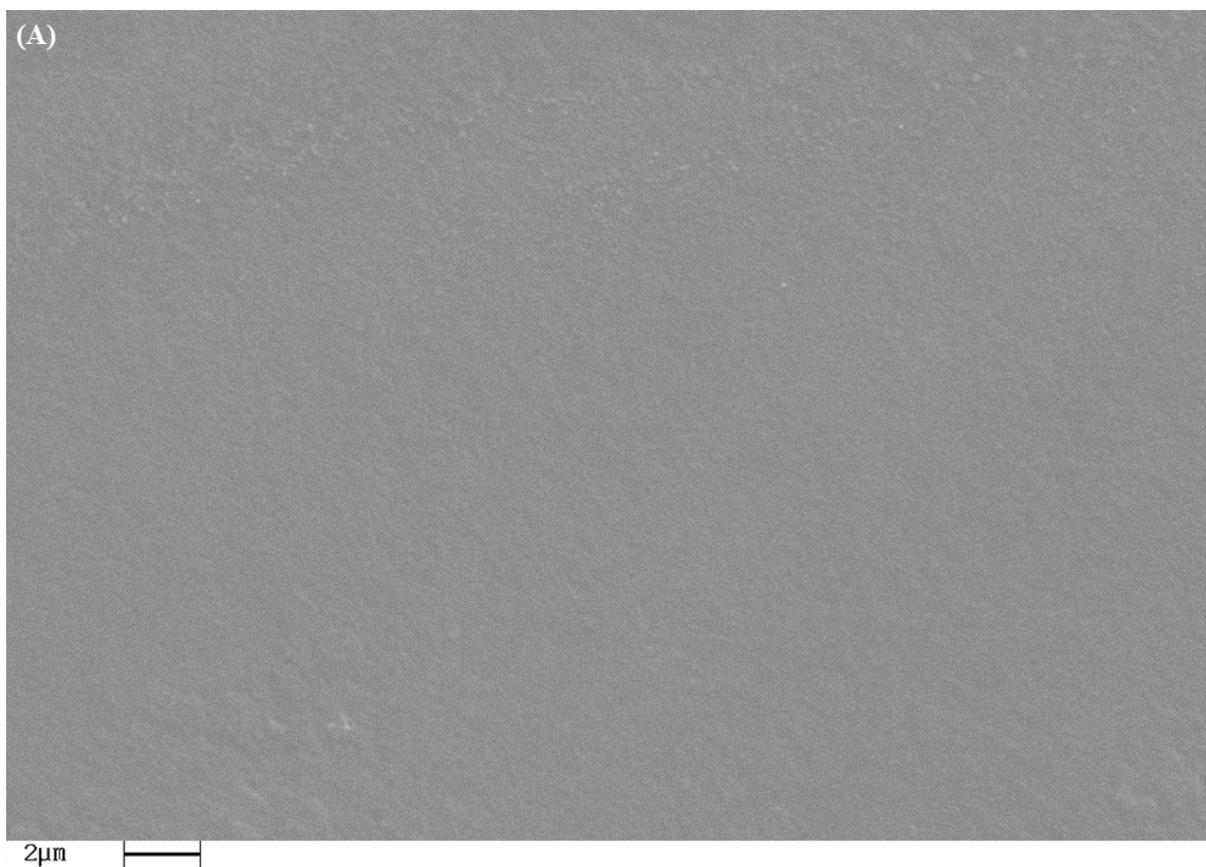


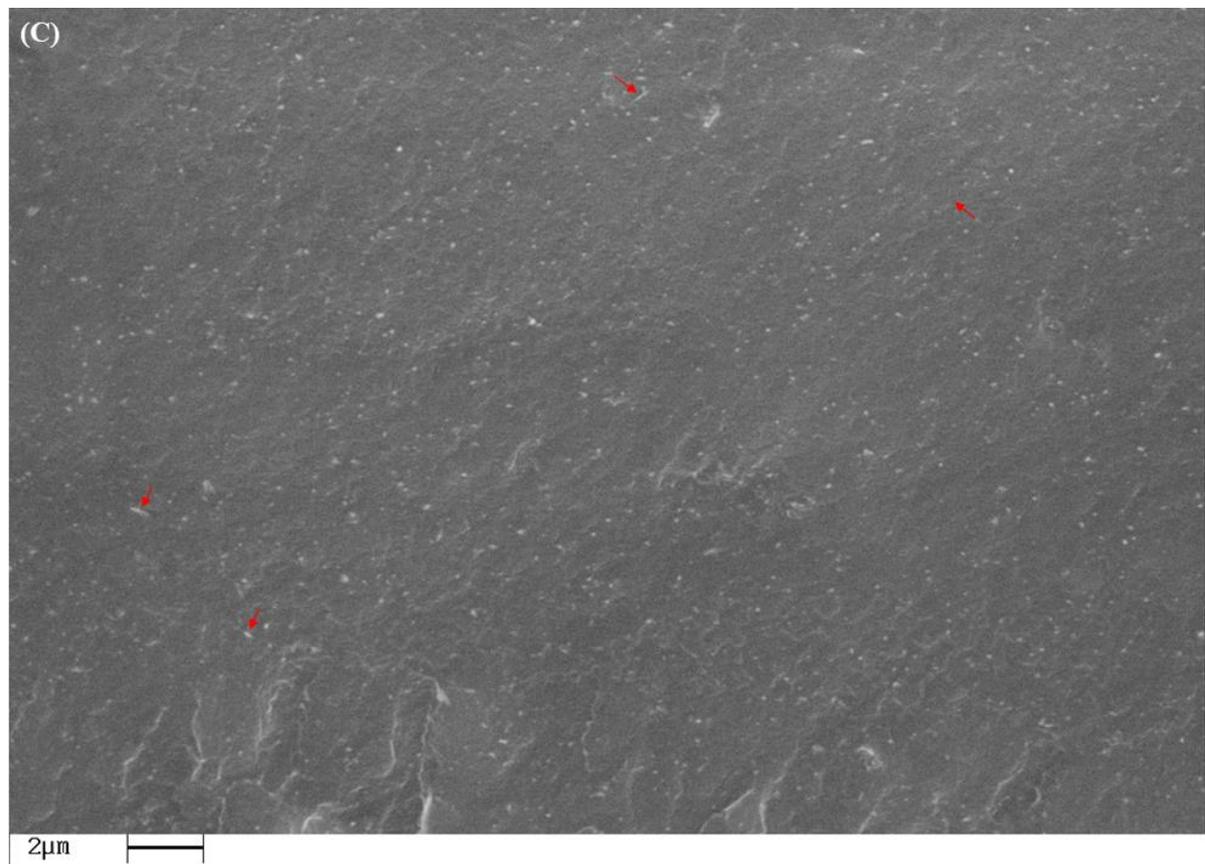
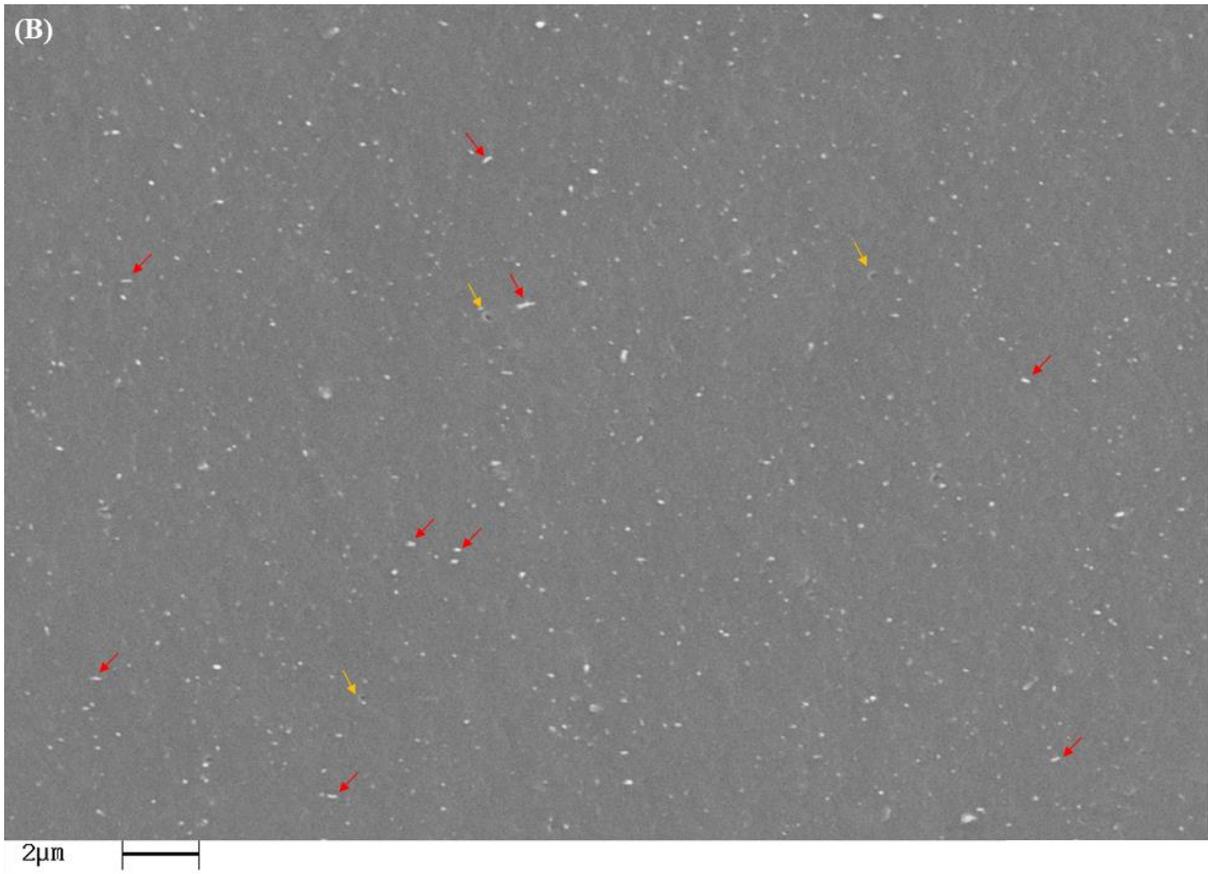
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV - continuação

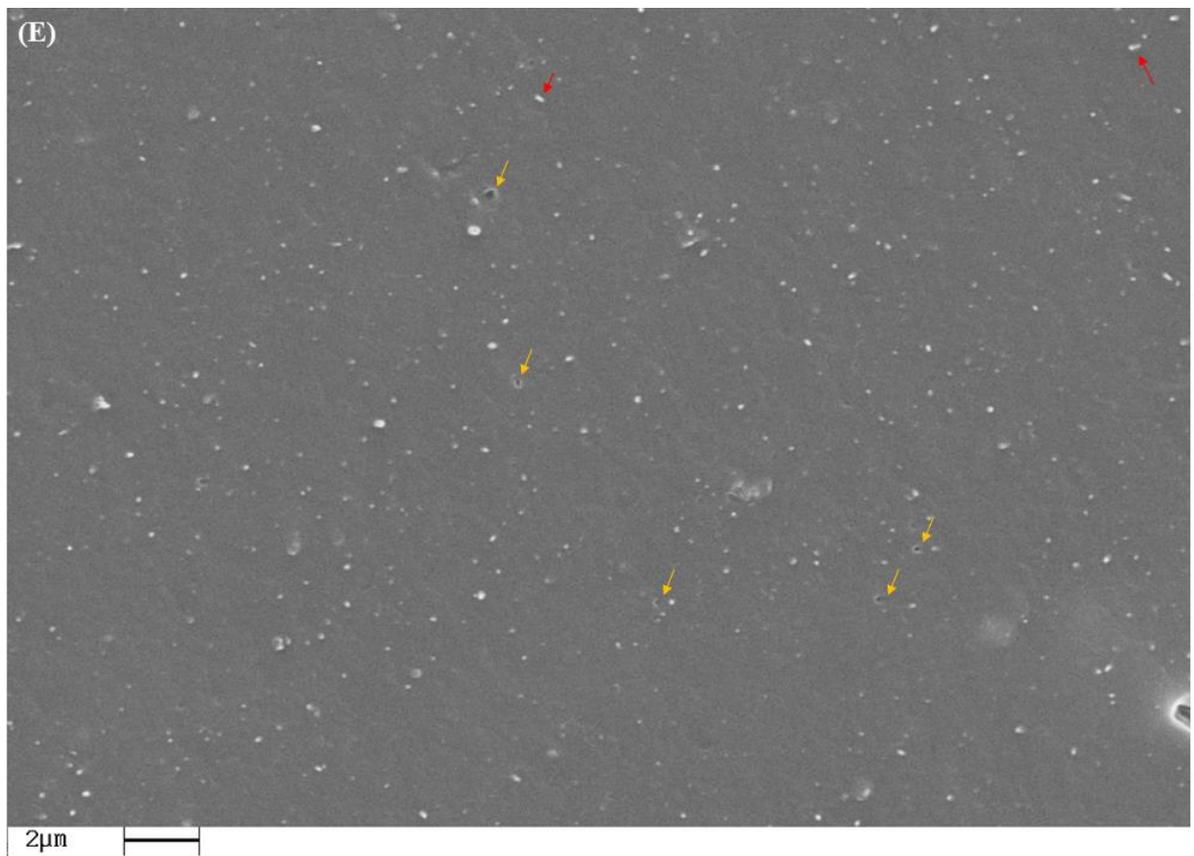
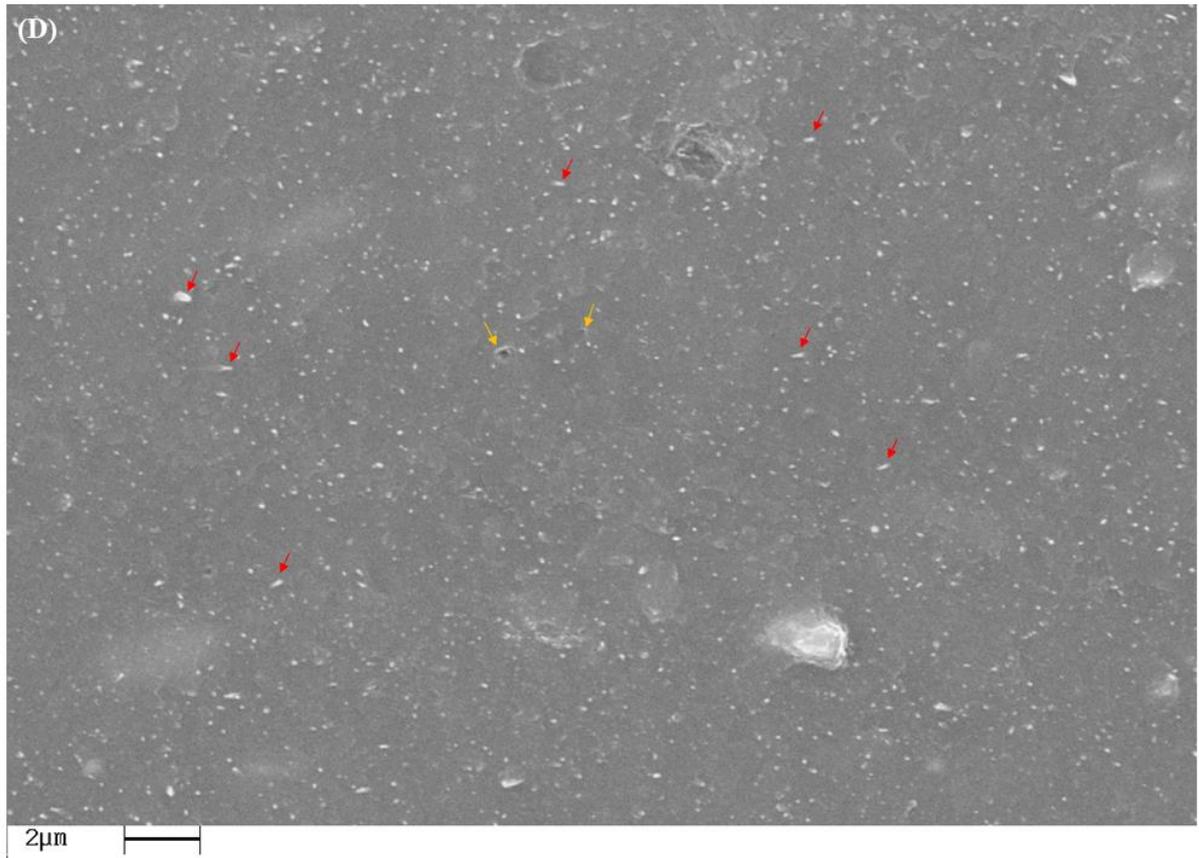
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV - continuação

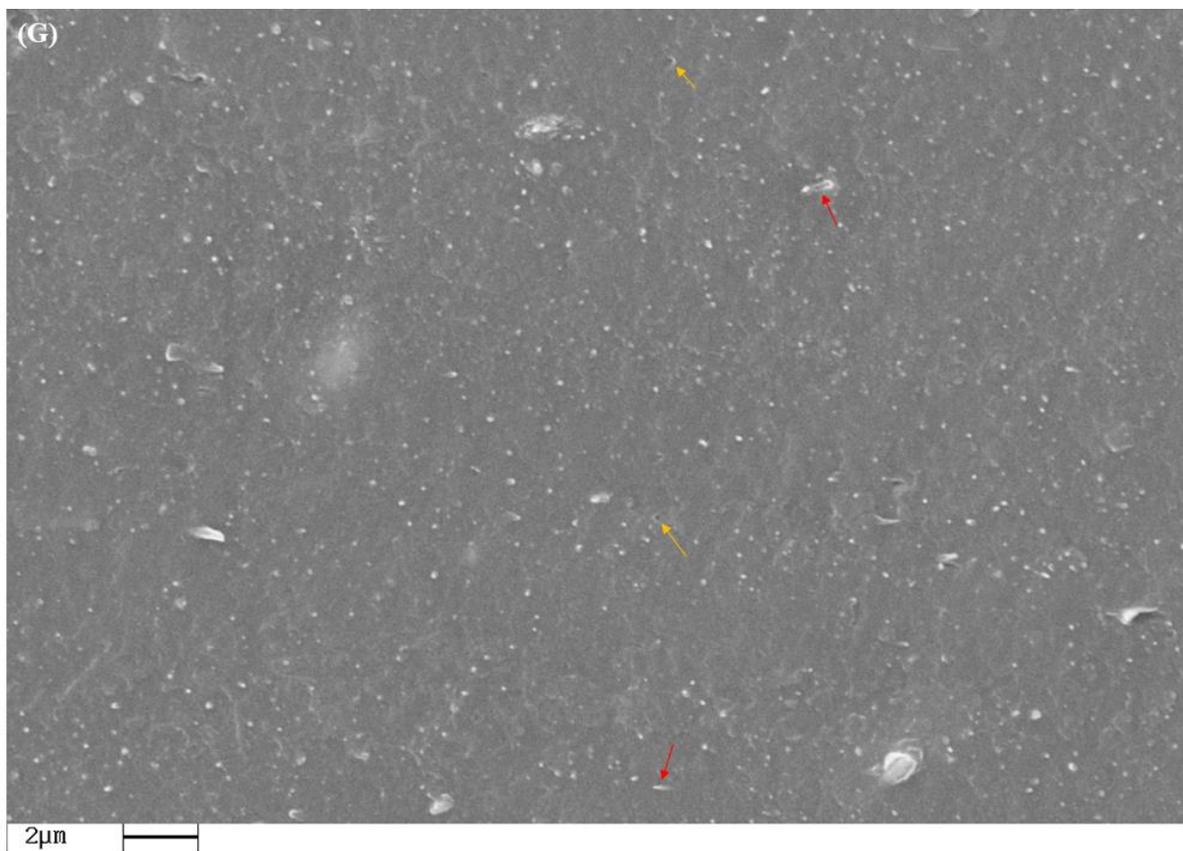
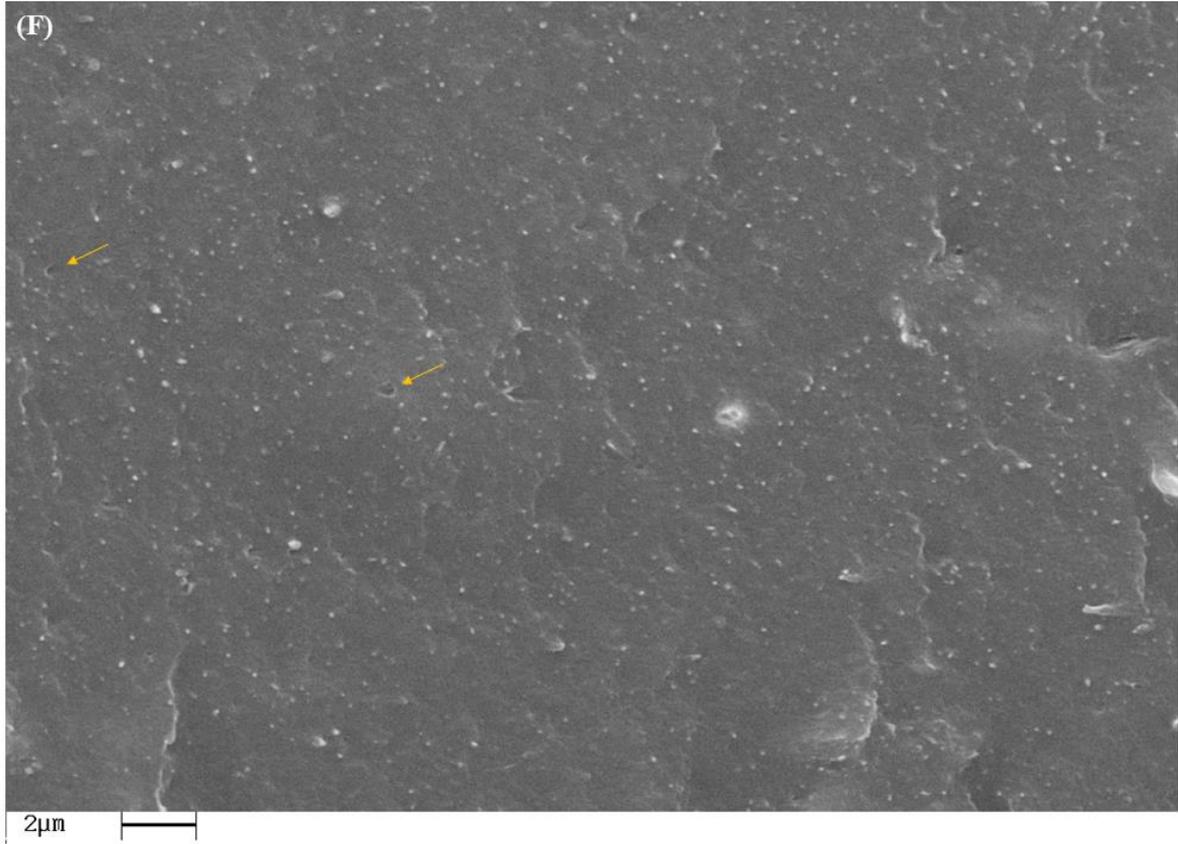
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV - continuação

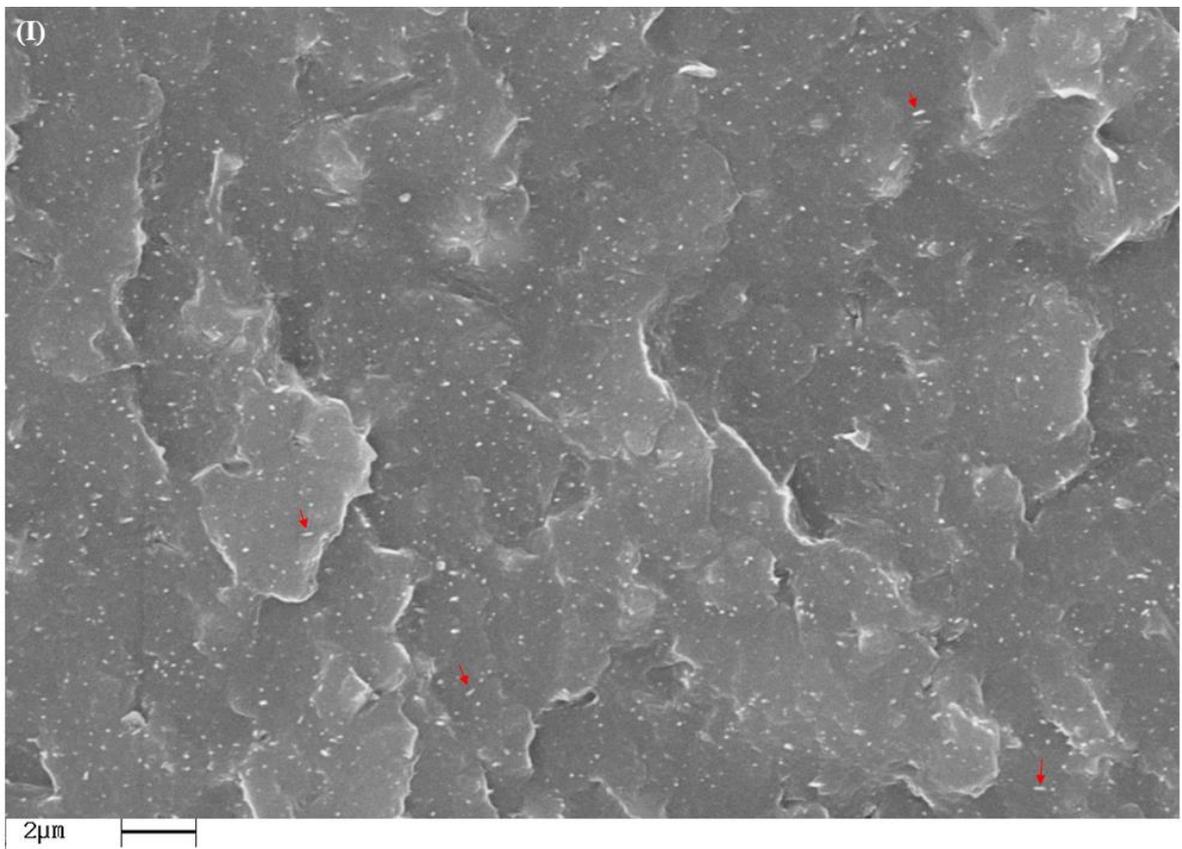
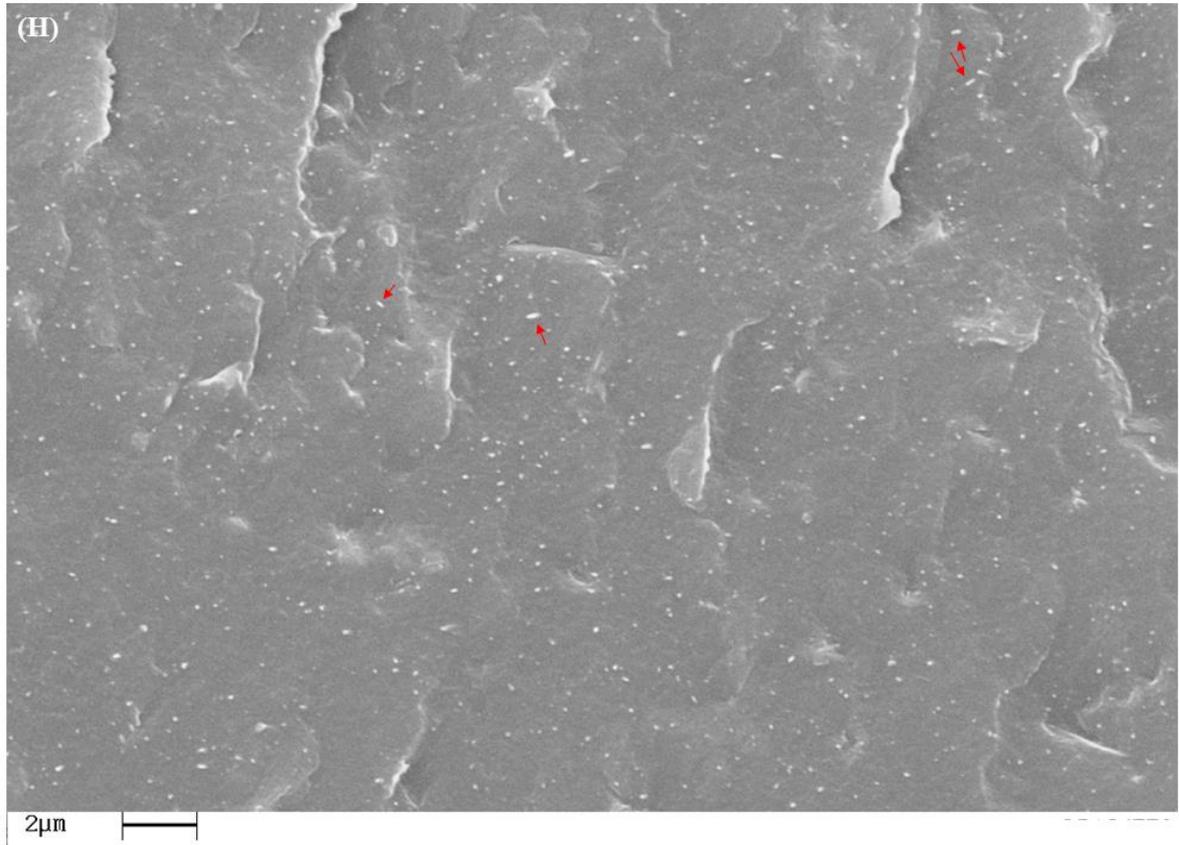
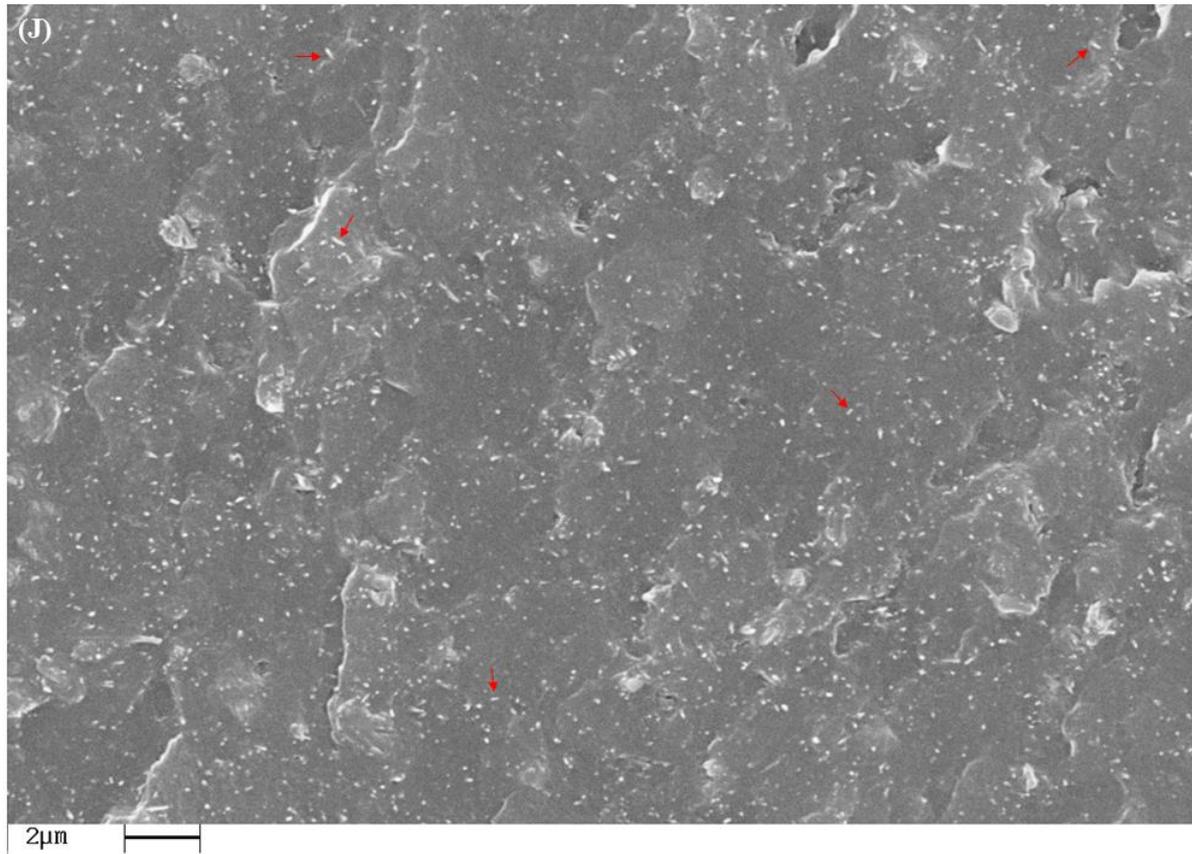
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV - continuação

Figura 30 - Imagens obtidas por MEV - continuação

É possível perceber que mesmo a partir da menor incorporação da sepiolita não tratada (Figura 30A), aparecem pontas de sepiolita e buracos na matriz, que são indicativos de falta de afinidade entre polímero e carga (TERCI, 2018). Muitos trabalhos mostram que a partir de certa adição de sepiolita em nanocompósitos polímeros, as fibras tendem a aglomerar (BIDSORKHI et al., 2017; FUKUSHIMA et al., 2012; MOAZENI; MOHAMAD; DEHBARI, 2015). Nas amostras reforçadas com SEP+APTES (Figuras 30E, 30F e 30G), também é possível perceber as pontas de fibras e buracos na amostra em todas as concentrações. Nas amostras incorporadas com a sepiolita modificada com OI é possível perceber uma maior rugosidade na fratura do que na superfície do polímero puro, PBAT com adição de sepiolita sem tratamento e PBAT com a sepiolita com APTES. Isso implica que a fratura das amostras de PBAT_OI são diferenciadas das obtidas em PBAT_SEP e PBAT_APTES. Muito provavelmente acarretando em um mecanismo de fratura diferente das outras amostras, refletindo nas propriedades mecânicas, que serão discutidas no próximo tópico. De forma geral, para todas as amostras, a análise da dispersão e da interação entre carga/matriz e carga/carga podem ser complementadas com o ensaio de tração (BASURTO et al, 2012).

De forma geral, pode ser observada a falta de aderência para todas as amostras, independente se houve o tratamento.

4.2.6 Ensaios mecânicos - Tração

Na Tabela 11 são apresentados os valores de módulo elástico, tensão de ruptura, alongamento e limite de resistência obtidos das curvas do ensaio de resistência à tração dos filmes de PBAT e dos nanocompósitos. As curvas de resistência a tração de todas as amostras encontram-se no Apêndice C.

Cada uma das propriedades mecânicas é discutida na forma de gráficos para que se possa observar a tendência apresentada pelos nanocompósitos de PBAT/sepiolita pura (PBAT_SEP), PBAT/sepiolita com APTES (PBAT_APTES) e PBAT/ sepiolita com OI (PBAT_OI). É necessário também recapitular o que foi discutido no tópico de TGA dos compósitos. Devido ao grande acoplamento de carga orgânica na superfície da sepiolita é necessário ter em mente que as frações adicionadas de organosepiolita diferem da quantidade efetiva da parte inorgânica entre os compósitos formados de PBAT/sepiolita e PBAT/organosepiolita. As concentrações mássicas efetivas de sepiolita nas amostras podem ser vistas também na Tabela 11.

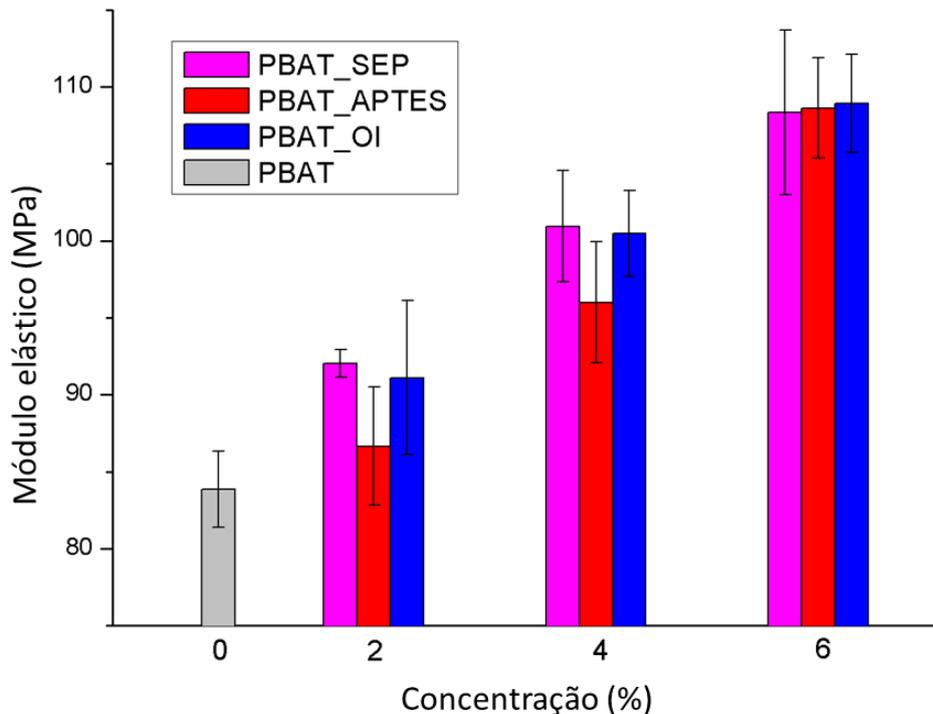
Tabela 11 - Propriedades mecânicas do PBAT e dos nanocompósitos

Amostra	Concen- tração de sepiolita (m/m %)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Limite de resistência (MPa)
PBAT	0	83,9 ± 2,5	10,7 ± 0,6	458 ± 36	9,5 ± 0,7
PBAT_SEP2	2	92,0 ± 0,9	10,2 ± 0,5	436 ± 74	9,4 ± 0,2
PBAT_SEP4	4	101,0 ± 3,6	9,0 ± 0,5	157 ± 83	9,5 ± 0,3
PBAT_SEP6	6	108,3 ± 5,3	8,5 ± 0,9	44 ± 25	9,4 ± 0,8
PBAT_APTES2	1,9	86,7 ± 3,8	10,5 ± 0,7	490 ± 80	9,2 ± 0,4
PBAT_APTES4	3,8	96,0 ± 3,9	10,6 ± 0,5	386 ± 82	9,6 ± 0,4
PBAT_APTES6	5,7	108,6 ± 3,2	10,9 ± 0,5	387 ± 119	10,3 ± 0,1
PBAT_OI2	1,4	91,1 ± 5,0	10,3 ± 0,9	498 ± 103	9,4 ± 0,5
PBAT_OI4	2,7	100,5 ± 2,8	9,6 ± 0,6	356 ± 94	9,3 ± 0,3
PBAT_OI6	4,1	108,9 ± 3,2	9,5 ± 0,7	588 ± 119	9,4 ± 0,2

Para que se consiga uma melhor discussão, foram feitos dois gráficos: um com os valores totais de massa adicionada da organoargila no nanocompósito e outro com os valores

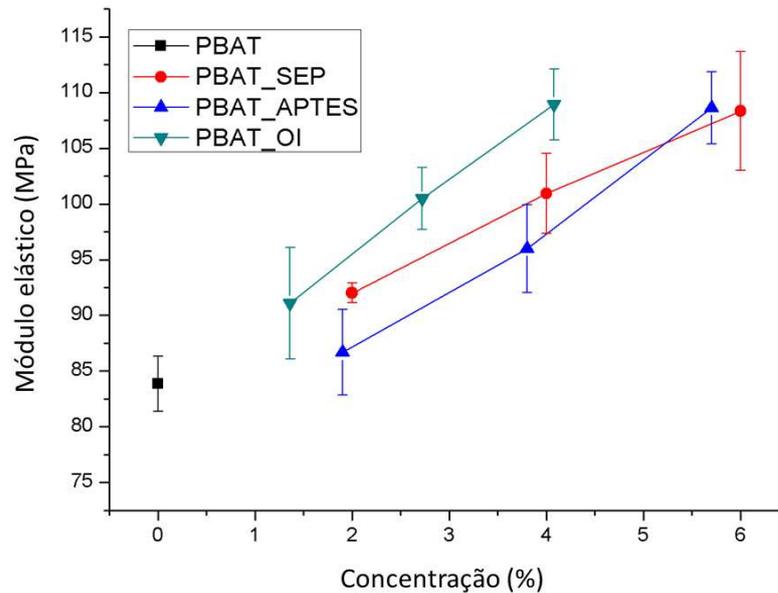
de massa efetiva de sepiolita (parte inorgânica) no nanocompósito. A primeira propriedade mecânica a ser avaliada é o módulo elástico apresentado com os valores mostrados na Tabela 11 na forma de gráfico na Figura 31.

Figura 31 - Módulo elástico dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos



Na Figura 31 pode-se perceber que a partir de 2 % de adição de carga o módulo elástico aumenta para os nanocompósitos comparando-se ao polímero puro. O valor de módulo também apresenta crescimento ao se aumentar a incorporação da carga. O módulo aumentar, ao ser adicionada a carga, é esperado já que a alta rigidez da carga é muito maior que o do polímero, o que faz com que este não deforme ou relaxe, e, dessa forma coíbe o movimento das cadeias do PBAT quando submetidas a uma solicitação (MOAZENI; MOHAMAD; DEHBARI, 2015; RAJI et al., 2018). É recorrente que a adição de sepiolita como reforço aumente o módulo elástico do material. Esse comportamento foi relatado para matrizes de PP (RAJI et al., 2018), PLA (MOAZENI; MOHAMAD; DEHBARI, 2015), EVA (BIDSORKHI et al., 2017), PCL (DUQUESNE et al., 2007) e ABS (BASURTO et al., 2012). Com o gráfico apresentado na forma da Figura 31, o tratamento parece não ter tido grande influência no valor do módulo elástico. Por isto o gráfico considerando a concentração efetiva da fase inorgânica é apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Módulo elástico dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com a concentração efetiva de sepiolita



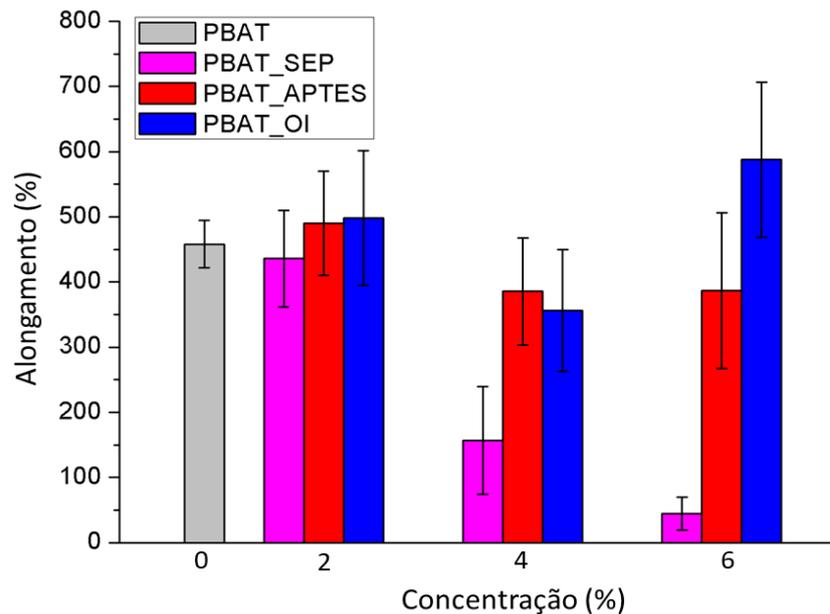
Pelo que é mostrado na Figura 32, o módulo elástico teve uma tendência linear de crescimento sendo o compósito obtido com sepiolita ou por organosepiolita. Percebe-se que a amostra com concentração em torno de 2 % de PBAT_APTES possui um valor ligeiramente menor de módulo de elasticidade do que a de PBAT_SEP. A hipótese para esse comportamento é de que a sepiolita tratada passou pelo processo de dispersão por ultrassom, que pode ter provocado quebra das partículas, reduzindo a razão de aspecto.

Para concentrações entre 3,5 e 6 % de carga pode ser visto que os valores do módulo elástico de PBAT_SEP e PBAT_APTES não são diferentes. Já a amostra de PBAT_OI com a adição de 4,1 % de carga inorgânica teve um aumento de 30 % em relação ao PBAT puro. Se comparar-se ao valor de PBAT_SEP4 (em que as duas possuem quantidade de carga tão próxima que permite serem relacionadas) o módulo teve um aumento de 8 % em relação a PBAT_OI6.

O alongamento pode ser visto na Figura 33. O alongamento dos nanocompósitos de PBAT_SEP diminuiu de maneira inversamente proporcional à concentração de carga. Isso se dá especialmente porque a rigidez apresentada pela sepiolita vai suprimindo o movimento das cadeias do polímero, o que aumentou o módulo, porém comprometeu o alongamento. Isto é, quanto maior o teor da carga maior a fragilidade do compósito ao tornar a matriz mais rígida e com menor deformação plástica (MOAZENI, MOHAMAD, DEHBARI, 2015). Percebe-se a melhora no alongamento ao se comparar as sepiolitas com e sem o tratamento. Os dois

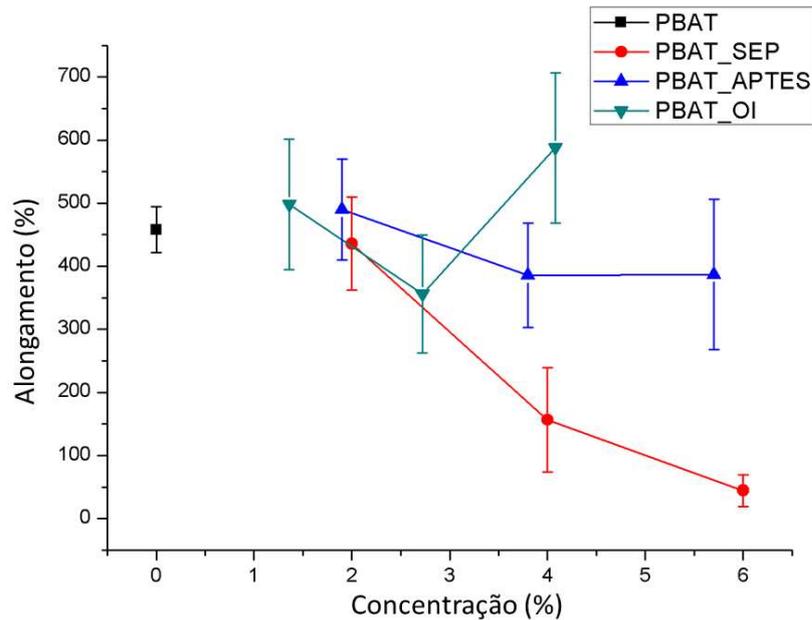
tratamentos, portanto, permitiram o aumento do módulo sem comprometer o alongamento do material.

Figura 33 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos



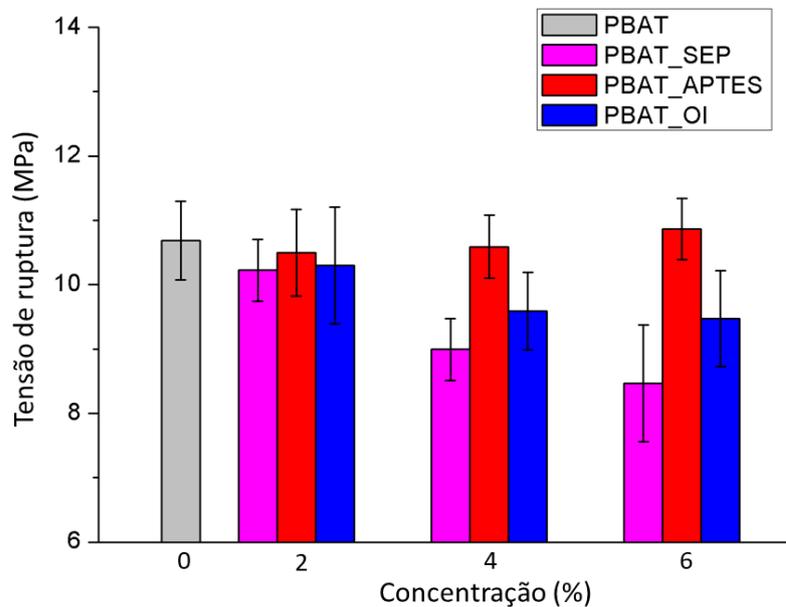
Para avaliar mais a fundo a interferência do tratamento no alongamento e poder comparar as amostras que foram utilizadas SEP+APTES das com SEP+OI, a Figura 34 é mostrada. O que pode ser observado no gráfico, é que as amostras de PBAT_APTES com a concentração próxima a 2 % têm praticamente o mesmo alongamento do PBAT puro, com uma sutil decaída quando ocorre a mudança da fração de argila para 3,5-6 %, mas, ainda assim parece estabilizar em torno da mesma faixa. Para as amostras de PBAT_OI, essa propriedade permanece praticamente a mesma do PBAT nas duas concentrações iniciais, mas parece ter um leve acréscimo em 4 % (PBAT_OI6) tanto comparada ao PBAT_APTES4, PBAT_SEP4 e ao polímero puro. Muito provavelmente acontecem dois efeitos simultâneos quando se adiciona o tratamento a superfície da sepiolita: a argila continua inibindo o escoamento das cadeias do polímero, porém, os grupos acoplados em sua superfície formam uma interface mais dúctil que possui uma melhor interação com a matriz favorecendo uma deformação plástica maior (KARNANI; KRISHNAN; NARAYAN, 1997). Como o alongamento está intrinsicamente relacionado à dispersão e à distribuição das partículas no nanocompósito (BASURTO et al, 2012) é possível que a amostra tratada com OI possua uma melhor dispersão em relação à sepiolita tratada com APTES e a sepiolita sem o tratamento. Pode também ter ocorrido um processo de plastificação nas amostras de PBAT_OI, já que o modificante tem alta massa molar.

Figura 34 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com a concentração efetiva de sepiolita



A tensão de ruptura dos filmes de PBAT e dos nanocompósitos podem ser vistos na Figura 35. Pode ser observado que a amostra de PBAT_SEP em 2 % apresenta praticamente o mesmo valor do PBAT, porém em 4 % e 6 % são menores do que o do polímero puro.

Figura 35 - Tensão de ruptura dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos

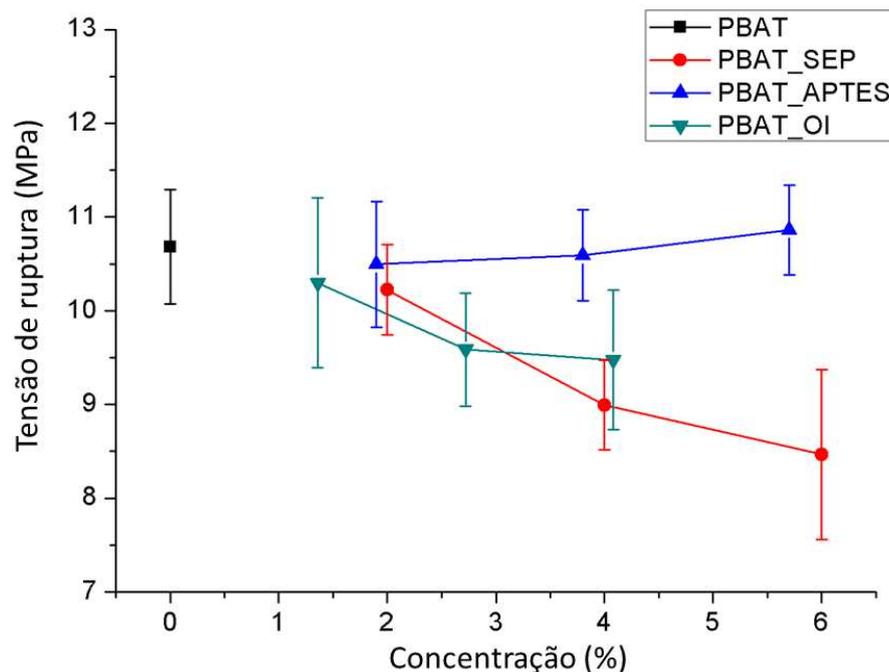


Pela Figura 36 percebe-se que as amostras de PBAT_APTES tiveram valores de tensão de ruptura muito similares entre si nas três quantidades de carga adicionadas e ao PBAT puro. Porém quanto maior a concentração, maior a diferença entre os valores de PBAT_APTES e PBAT_SEP. Como ocorreu o aumento da resistência a tração da amostra com organosepiolita

com APTES em relação à amostra sem tratamento pode-se inferir que o tratamento propiciou uma melhor adesão entre a carga e o polímero (BASURTO et al, 2012). Com essa melhor adesão foi possível ocorrer uma maior absorção da energia pela carga ao se aplicar tensão no compósito (FERREIRA et al., 2019). Um efeito similar pode ser visto no estudo de Duquesne e pesquisadores (2007) ao se adicionar a sepiolita com APTES a uma matriz de PCL. No trabalho mencionado, a incorporação de 3 % da sepiolita sem tratamento ao polímero acarretou em uma diminuição da resistência da amostra em relação ao polímero puro, porém quando tratada com o APTES obteve-se praticamente a mesma tensão de ruptura do PCL puro.

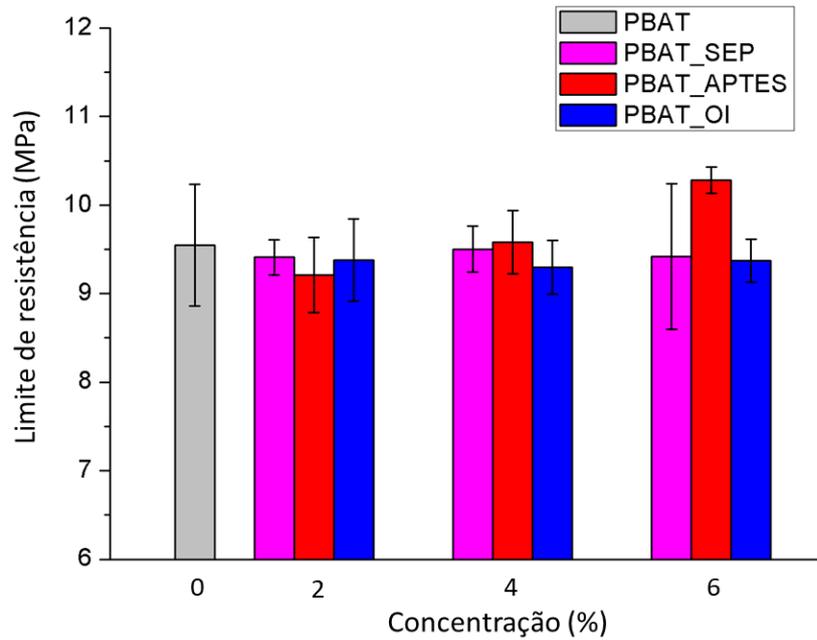
Quanto às amostras reforçadas com sepiolita modificada com OI não é possível afirmar que houve alteração na resistência à tração de ruptura em relação ao PBAT e ao PBAT com a sepiolita sem tratamento. Observa-se um alto desvio nas amostras em geral sendo que na concentração de 4 % a tensão de ruptura atinge valor intermediário entre as outras duas amostras.

Figura 36 - Tensão de ruptura dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com a concentração efetiva de sepiolita



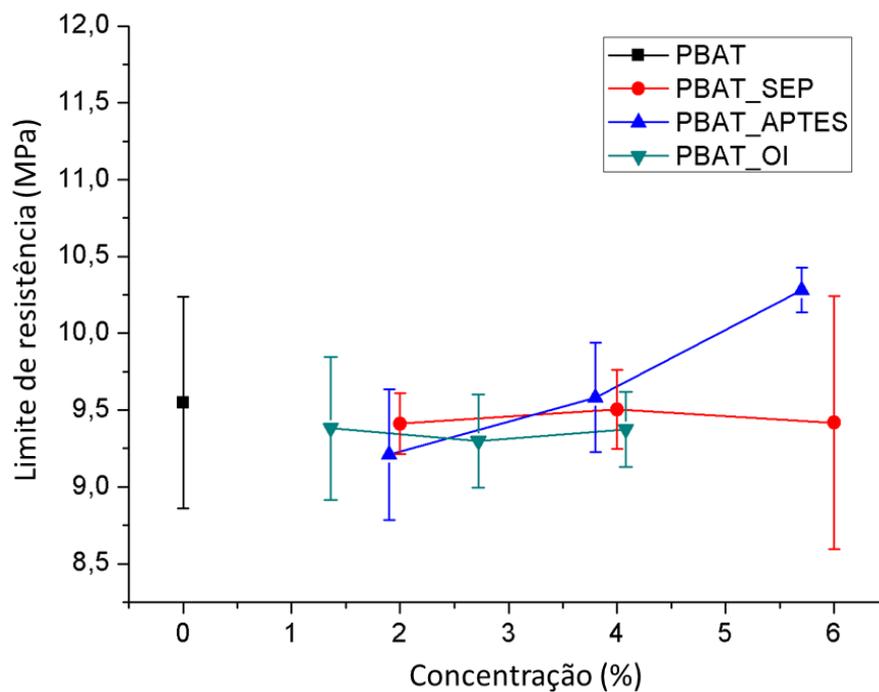
Na Figura 37 pode-se observar os gráficos para o limite de resistência dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos. Observa-se nas amostras em geral que o limite de resistência não foi alterado pela concentração da sepiolita.

Figura 37 - Limite de resistência dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos



A partir do gráfico na Figura 38 é possível comparar as cargas tratadas e não tratadas pelo valor efetivo da concentração de sepiolita nos nanocompósitos. A amostra PBAT_APTES6 apresenta o maior valor dentre as amostras. Porém, como é alto o desvio observado para a maioria das amostras pode-se dizer que a incorporação da sepiolita sem e com o tratamento não acarretou em uma modificação significativa no limite de resistência do PBAT.

Figura 38 - Limite de resistência dos filmes de PBAT puro e nanocompósitos com valor efetivo da fração de sepiolita



Pelas propriedades mecânicas obtidas pode-se supor que, de uma forma geral, houve um bom estado de dispersão das sepiolitas tratada em relação às não tratadas. A sepiolita sem o tratamento parece ter mais aglomerados tomando como base os resultados observados no MEV e no ensaio de tração. Por exemplo, com 6 % de adição de sepiolita não tratada o alongamento diminuiu em aproximadamente 10 vezes quando comparado a 2 % de adição. Isso pode ser consequência do fato de que acima do limiar teórico de percolação (4 %) a estrutura da rede foi comprometida pelo excesso de carga que aglomerou, interferindo assim nas propriedades mecânicas.

O tratamento tanto com o APTES quanto com OI, permitiu que houvesse um aumento do módulo elástico do nanocompósito sem prejudicar o alongamento e o limite de resistência. No caso das amostras de PBAT_OI ainda permitiu um maior alongamento quando comparada com PBAT_SEP e PBAT_APTES. Para as amostras tratadas com APTES os valores de tensão de ruptura do PBAT foram preservados o que não ocorreu para as amostras com a sepiolita sem tratamento. O fato das propriedades mecânicas melhorarem sem o aumento da cristalinidade muito provavelmente advêm de uma mesofase formada entre a carga e o polímero (FERREIRA et al., 2019). Essa mesofase permite uma dissipação da energia através do atrito entre de carga-carga e de carga-polímero quando se é aplicado uma tensão (FERREIRA et al., 2019; HUANG et al., 2004; YANG et al., 2007).

4.2.7 Módulo elástico teórico x experimental

O módulo elástico teórico foi determinado usando o Modelo de Halpin-Tsai, Maxwell e Russell, discutidos na revisão bibliográfica no tópico 2.6. Na Tabela 12 são apresentados os valores teóricos e os obtidos experimentalmente por meio do ensaio de tração. A fração volumétrica efetiva de sepiolita nos nanocompósitos foi calculada a partir da densidade do PBAT e da sepiolita de 1,26 (BASF, 2013) e 2,33 (TERCI, 2018) g/cm³, respectivamente. Como módulo de elasticidade do PBAT puro foi aplicada a média que se obteve pelos ensaios de tração e o módulo da sepiolita foi considerado como de 200 GPa (BILLOTI, 2009, p. 123). A razão de aspecto da carga de L/D=32 foi obtido pelo estudo de Terci (2018, p.71). A tabela 13 apresenta o desvio médio percentual dos modelos em relação ao valor experimental.

Tabela 12 - Módulo elástico teórico e fração volumétrica de sepiolita

Amostra	Fração volumétrica (%)	Módulo elástico (MPa)			
		Experimental	Halpin-Tsai	Maxwell	Russell
PBAT	-	83,9 ± 2,5	-	-	-
PBAT_SEP2	0,01091	92,0 ± 0,9	142,4	86,6	107,5
PBAT_SEP4	0,02204	101,0 ± 3,6	203,3	89,5	116,3
PBAT_SEP6	0,03337	108,3 ± 5,3	266,8	92,5	123,4
PBAT_APTES2	0,01038	86,7 ± 3,8	139,5	86,5	107,0
PBAT_APTES4	0,02096	96,0 ± 3,9	197,4	89,2	115,5
PBAT_APTES6	0,03175	108,6 ± 3,2	257,7	92,1	122,5
PBAT_OI2	0,00766	91,1 ± 5,0	124,8	85,8	104,2
PBAT_OI4	0,01498	100,5 ± 2,8	164,5	87,7	111,0
PBAT_OI6	0,02304	108,9 ± 3,2	208,9	89,8	117,0

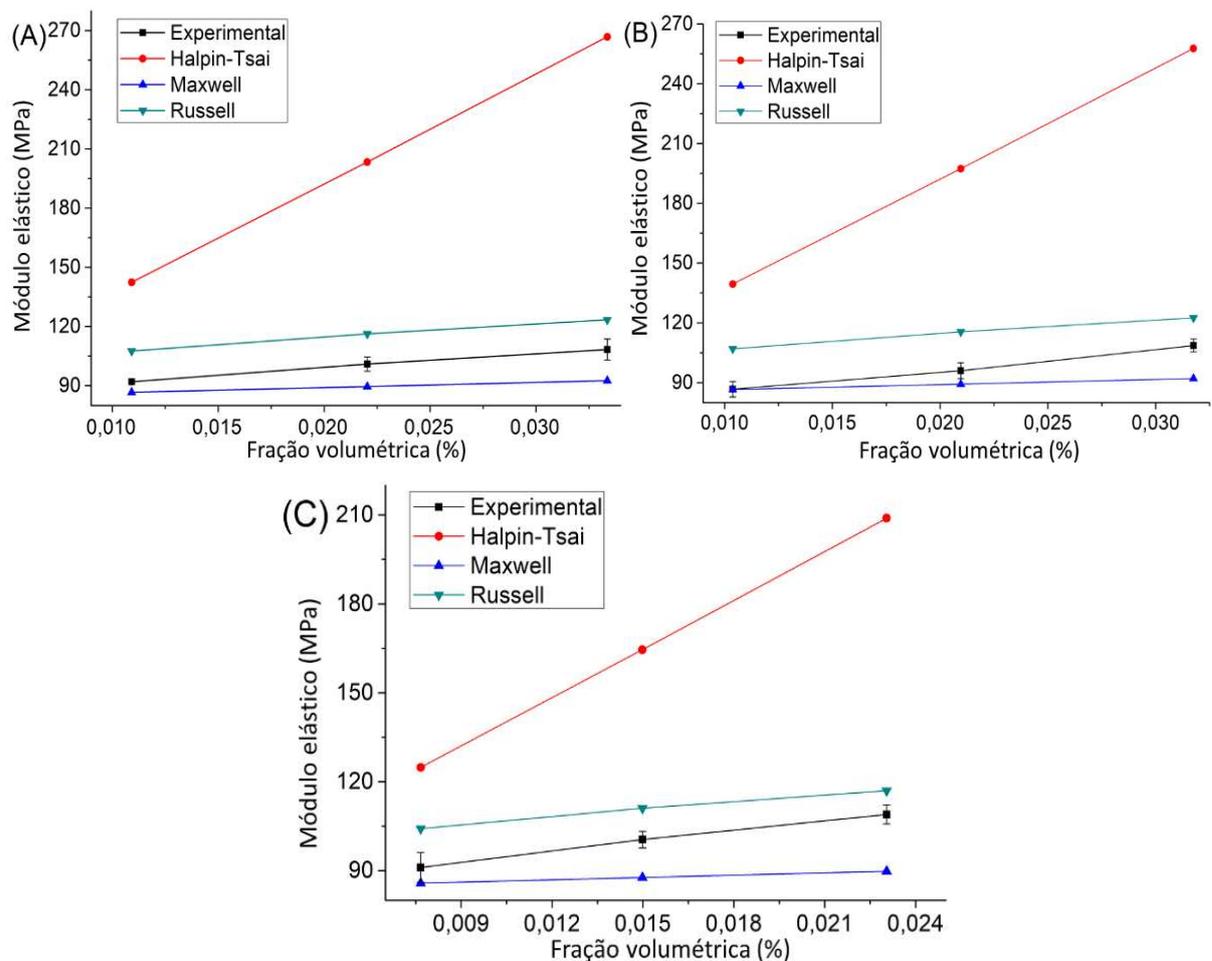
Tabela 13 – Desvio médio percentual dos modelos

Amostra	Modelos		
	Halpin-Tsai	Maxwell	Russell
PBAT_SEP2	55	6	17
PBAT_SEP4	101	11	15
PBAT_SEP6	146	15	14
PBAT_APTES2	61	0	23
PBAT_APTES4	106	7	20
PBAT_APTES6	137	15	13
PBAT_OI2	37	6	14
PBAT_OI4	64	13	10
PBAT_OI6	92	17	7

A Figura 39 apresenta os resultados comparativos da Tabela 12 na forma de gráficos. Pode-se observar que os valores previstos para o módulo utilizando Halpin-Tsai são os que mais diferem dos valores experimentais obtidos suportado pelos valores do desvio (Tabela 13). Um motivo para que o modelo de Halpin-Tsai não descreva bem módulo de um compósito se dá pela presença de tactóides ou aglomerados no sistema. Isso porque se a carga não se apresenta devidamente esfoliada e dispersa, os aglomerados dessas partículas apresentam o comportamento mecânico de apenas uma com razão de aspecto menor e, conseqüentemente, diminuem o módulo elástico real do compósito (BRUNE; BICERANO, 2002; ESFANDIARI et al., 2008). Essa suposição está coerente com o que foi visto no MEV, e que de fato, para todos os sistemas estudados têm-se aglomerados que podem ter influenciado nas propriedades mecânicas. Os modelos de Maxwell ficaram abaixo e os de Russell acima do que se obteve experimentalmente. Segundo a literatura, o modelo de Maxwell se adapta bem para baixos teores de carga (GUTIÉRREZ, 2011; TAVMAN, 1998). Lembrando que ele foi desenvolvido para cargas com formato de esferas homogêneas distribuídas aleatoriamente em

um meio e sem interação entre elas (TAVMAN, 1998). Principalmente para as amostras tratadas com o APTES, Figura 39B, pode-se concluir que baixos teores não permitem formar a rede de percolação no nanocompósito. Já no modelo de Russell se assume que as partículas são tidas como cubos de mesmo tamanho que estão dispersos na matriz (GUTIÉRREZ, 2011; TAVMAN, 1998). Este modelo se adaptou melhor para as concentrações maiores da carga nos compósitos. Pode-se supor então que as partículas se aglomeram e apresentam morfologia mais próximas de cubos no compósito. Isso permite imaginar que não se tem predominantemente no compósito o formato de agulhas da sepiolita, e que a aglomeração da carga ocorreu, diminuindo a razão de aspecto.

Figura 39 - Gráficos do módulo teórico e experimental dos compósitos de (A) PBAT_SEP, (B) PBAT_APTES e (C) PBAT_OI



Halpin-Tsai é o único modelo que considera a morfologia da partícula a partir de sua razão de aspecto. Adotar este modelo permite estimar a razão de aspecto da carga nos nanocompósitos. Neste estudo utilizou-se a fórmula de Halpin-Tsai (Equação 1 e Equação 2), isolando o termo de razão de aspecto para se obter a Equação 12, em que os valores do módulo

do nanocompósito são os dos obtidos no ensaio de tração. A partir da Equação 12 a razão de aspecto de cada amostra foi calculada conforme Tabela 14.

$$\alpha = \frac{L}{D} = 2 \times \frac{E_m \times \left(\frac{E_f}{E_m}\right) - E \times \left(\frac{E_f}{E_m}\right) + E \times \phi * \left(\frac{E_f}{E_m}\right) - E \times \phi}{E - E_m - E_m \times \phi * \left(\frac{E_f}{E_m}\right) + E_m \times \phi} \quad (12)$$

Tabela 14 - Razão de aspecto das amostras

Amostra	Concentração de sepiolita (m/m %)	Razão de aspecto
PBAT_SEP2	2	3,9 ± 0,5
PBAT_SEP4	4	4,0 ± 1,0
PBAT_SEP6	6	3,8 ± 0,9
PBAT_APTES2	1,9	1,1 ± 2,2
PBAT_APTES4	3,8	2,9 ± 1,1
PBAT_APTES6	5,7	4,0 ± 0,6
PBAT_OI2	1,4	5,1 ± 3,9
PBAT_OI4	2,7	6,1 ± 1,1
PBAT_OI6	4,1	5,9 ± 0,8

É observado que todas as amostras apresentaram a razão de aspecto bem inferior ao calculado por meio das imagens de MET, de 32, no estudo de Terzi (2018). Como foi discutido anteriormente, isso se deve pela presença de aglomerados nos nanocompósitos. Nota-se que SEP+APTES apresenta valor inferior ao da sepiolita sem tratamento, porém parece se igualar quando na maior concentração. Ao se comparar as organosepiolitas com a sepiolita sem tratamento, observa-se que a SEP+OI apresenta uma maior razão de aspecto, o que indica que ela tem um maior grau de dispersão na matriz, com menor presença de aglomerados.

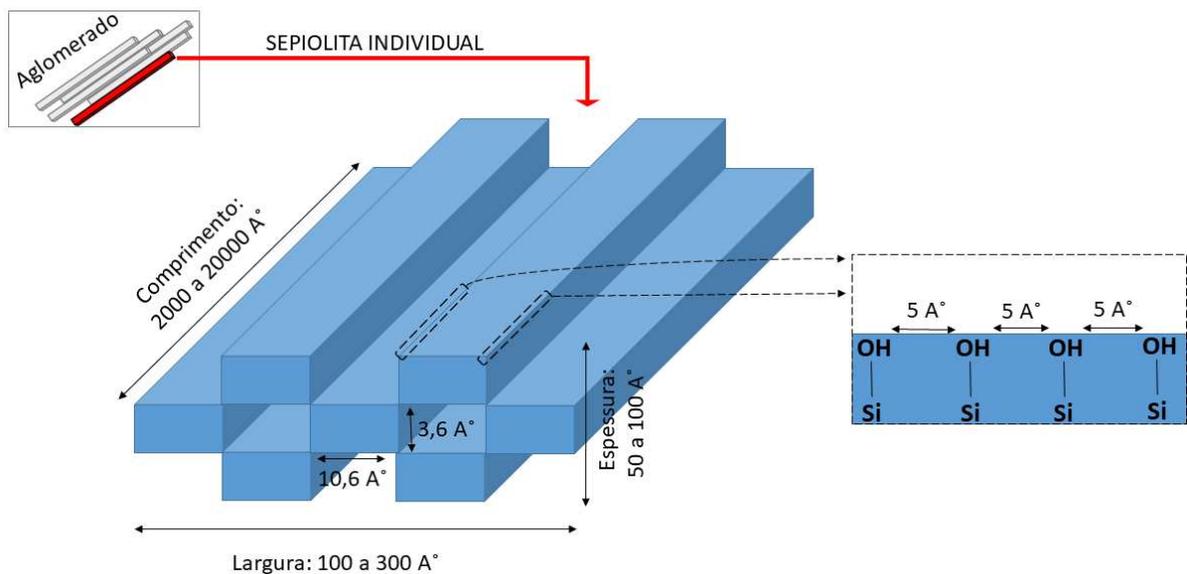
Nas imagens de MEV, Figuras 30B, 30C, 30D, 30E, 30F, 30G e 30 J, foram observados aglomerados, pontas de fibra e furos na matriz que indicam falta de adesão entre a sepiolita e o PBAT mesmo para as amostras com tratamento. Os dados obtidos pelas análises de tração também mostram grande variação entre aos corpos de prova de uma mesma amostra. No entanto os resultados de módulo elástico ajudam a interpretar o comportamento observado. Os maiores valores calculados para a razão de aspecto de PBAT_OI2, PBAT_OI4 e PBAT_OI6 advêm dos maiores valores do módulo elástico. Estes valores superiores de módulo podem estar relacionados a uma melhor transferência de sollicitação entre carga/matriz devido ao tratamento e não somente à desaglomeração das agulhas de sepiolita. Com base nas propriedades mecânicas e das imagens do MEV, imagina-se que diferentes efeitos ocorrem simultaneamente

nas amostras tratadas: aglomerados de diferentes tamanhos, regiões com tratamento efetivo com adesão apropriada na interface e regiões sem tratamento e, portanto sem boa adesão, fatores que influenciaram nas propriedades mecânicas obtidas por tração. O que pode ter ocorrido é que durante o tratamento parte desses aglomerados que apresentavam faces tratadas se desassociaram e revelaram as faces não tratadas influenciando nas propriedades morfológicas e mecânicas. Ou seja, o tratamento pode não ter ocorrido em todas as agulhas de sepiolita e os aglomerados que tiveram a superfície tratada podem ter se separado durante o processamento sob alto cisalhamento (em que são submetidos para produção dos nanocompósitos) deixando superfícies não tratadas expostas logo, alguns desses aglomerados apresentam partes tratadas e outras não. Esse inclusive pode ser o motivo de que mesmo com o tratamento ainda apareçam furos e pontas de sepiolita na matriz de PBAT observados nas imagens de MEV.

4.3 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS E PROPOSTAS ESQUEMÁTICAS

A Figura 40 mostra uma representação das dimensões médias que uma sepiolita individual possui. Os grupos silanóis são próximos entre si e distribuídos em torno do comprimento dessa argila. No tópico 4.1.2 abordou-se que se espera uma quantidade de $6,2 \times 10^{20}$ grupos SiOH/g de sepiolita.

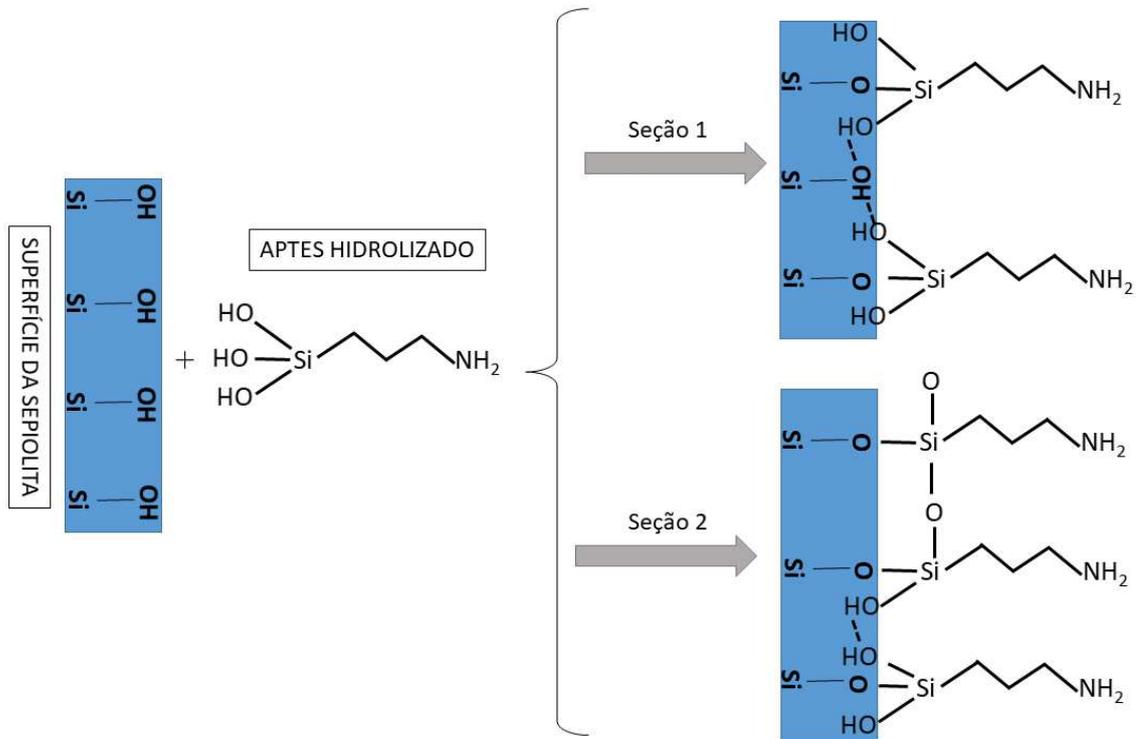
Figura 40 - Dimensões da sepiolita



A modificação da sepiolita com o APTES e o OI foi comprovada por diferentes análises que permitiram supor as reações que ocorreram e as ligações que se formaram entre os modificantes e a sepiolita. Foi possível também determinar que a eficiência de tratamento para

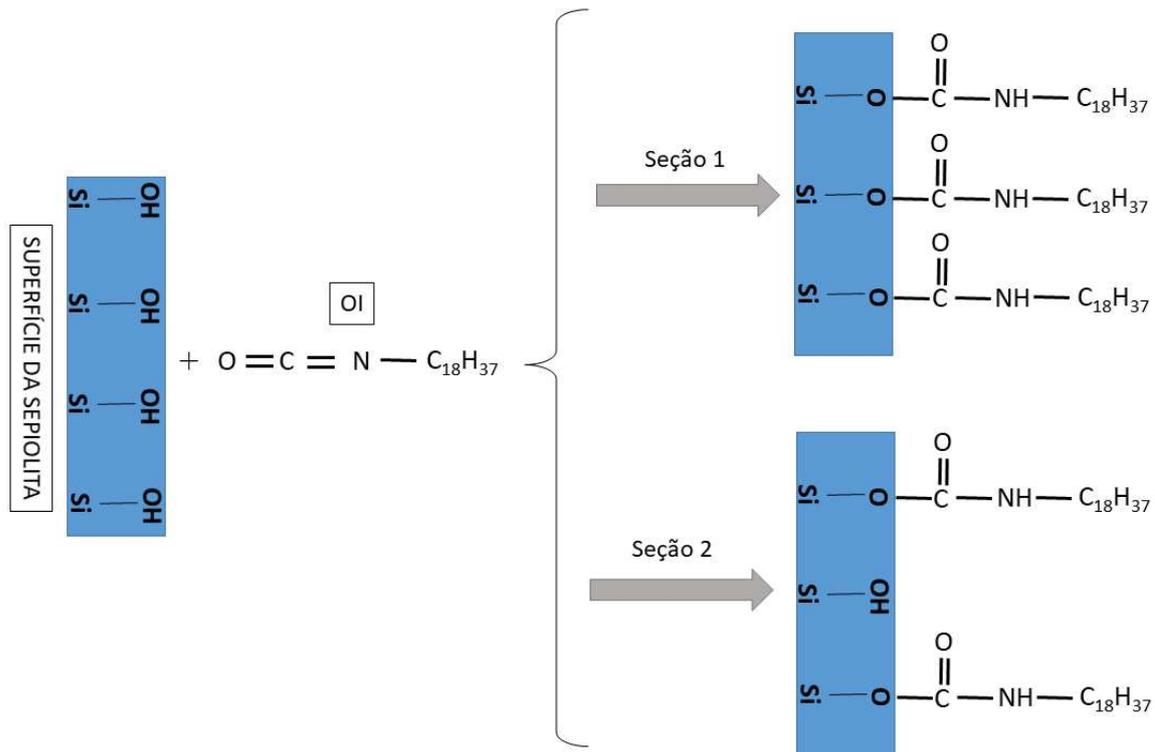
APTES e OI foi de 27 % e 89 %, respectivamente. Considerando os resultados obtidos neste trabalho, são propostos esquemas das modificações nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 – Representação esquemática da modificação da sepiolita com o APTES



A Figura 41 sugere como que se deu a organomodificação da argila com o APTES e as múltiplas formas que esse modificante pode ter ficado em sua superfície. Para simplificação das reações supôs-se que ocorreu a hidrólise de todos os grupos etóxi do APTES como demonstrado na Figura 6. Pelo que foi discutido no TGA, supôs-se que o APTES está ligado covalentemente à superfície da argila. A seção 1 representa que nem todos os grupos silanóis da argila podem ter sido tratados e que pode ocorrer ligações de hidrogênio entre o grupo silanol não tratado da sepiolita e do APTES que sofreu hidrólise. A seção 2 demonstra a possibilidade de que um APTES acoplado à sepiolita pode ter uma ligação covalente com outra molécula do modificante (LIU et al., 2013) ou então uma ligação de hidrogênio entre as moléculas acopladas. Essas suposições, entretanto, precisariam de outras análises, das dimensões das moléculas e auxílio de software para que pudesse verificar sua veracidade.

Figura 42 – Representação esquemática da modificação da sepiolita com o OI



A figura 42 demonstra a representação esquemática do que pode ter ocorrido na modificação da sepiolita com o OI. Como demonstrado por FTIR, teve-se a ausência do grupo isocianato e a aparição de grupos amida secundária e de éster, o que foi o indicativo de que ocorreu a ligação covalente entre a sepiolita e o OI por meio do grupo isocianato e do grupo silanol da argila (FERNANDEZ-HERNANDEZ; RUIZ-HITZKY, 1979). A seção 1 da Figura 42 demonstra tratamento consecutivo dos grupos SiOH da argila e a seção 2 demonstra a possibilidade de grupo SiOH sem tratamento da argila, por não ocorrer a modificação de todos os grupos ou pelo tamanho da molécula do modificante ser maior que o espaço de 5 \AA entre os grupos SiOH. De toda forma, a longa cadeia de 18 carbonos do OI formou uma camada uniforme e disposta de maneira organizada na superfície da sepiolita caracterizando uma fase cristalina. A presença dessa fase cristalina foi observada no DRX e no DSC dessa argila modificada.

A presença da fase cristalina do OI na superfície da argila manteve-se nos nanocompósitos. Pelo DSC do segundo aquecimento foi possível observar melhor a presença dessa fase cristalina devido ao aparecimento da temperatura de isotropização desses grupos em $115 \text{ }^\circ\text{C}$. Teve-se uma sobreposição nessa temperatura desses grupos com uma outra fase cristalina do PBAT que tinha T_m na mesma temperatura. Além disso, O DSC dos

nanocompósitos permitiu perceber em todas as amostras o efeito nucleante da sepiolita, caracterizado pelo aumento das temperaturas de T_{conset} e de T_c . A T_{conset} teve um aumento em torno de 9 °C e T_c teve um aumento aproximado de 10 °C em todas as amostras que continham a adição da sepiolita.

Nos nanocompósitos foi possível observar que o tratamento com o APTES não alterou a estabilidade térmica quando comparado ao PBAT puro e ao PBAT com a sepiolita não modificada. Já o OI causou uma queda de 13 °C na temperatura de início da degradação, $T_{5\%}$, para a concentração de 6 % da argila modificada podendo ser associada à degradação do agente modificante. Mesmo assim o material manteve alta estabilidade térmica, acima dos 300 °C, não comprometendo seu processamento (130 °C).

Pela escala de amplificação do MEV não é possível distinguir a presença de aglomerados e fibras individuais dispersas. Em todas as amostras observou-se pontas de fibras e furos na matriz quando a sepiolita foi adicionada. Pelas características da superfície de fratura, observou-se que as amostras de PBAT_OI teve uma maior rugosidade sugerindo um mecanismo de fratura diferenciado e que provavelmente surtiu efeito nas propriedades mecânicas.

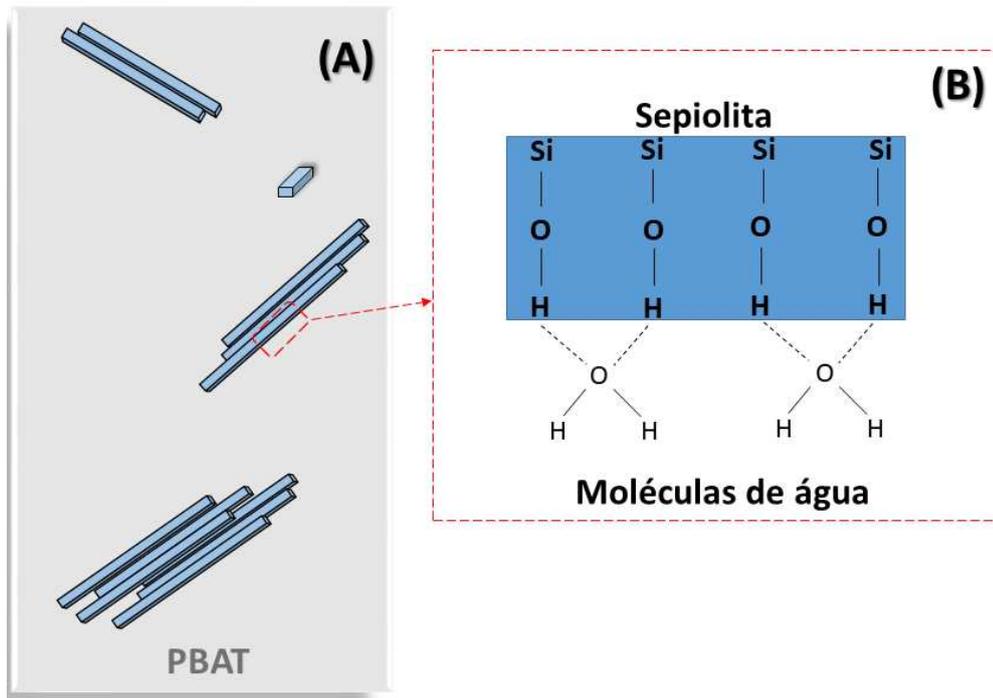
As propriedades mecânicas, analisadas pelos ensaios de tração mostraram uma tendência de aumento linear do módulo elástico com o aumento da concentração da carga. Com base na concentração efetiva de sepiolita observou-se que a matriz incorporada com a argila tratada com OI apresentou valores de módulo elástico maiores do que sem o tratamento e dos nanocompósitos incorporados com a argila tratada com APTES. A amostra de PBAT_OI com a adição de 4,1 % de carga inorgânica teve um aumento de 30 % no módulo em relação ao PBAT puro. E, quando comparada ao PBAT incorporado com 4 % de sepiolita sem o tratamento, houve um aumento de 8 %. A argila modificada com o APTES não mostrou diferença significativa em relação à argila não tratada em relação ao módulo. O efeito da modificação da argila nas propriedades mecânicas pode ser visto nos resultados do alongamento de ruptura e de tensão de ruptura que revelou uma melhor interação entre a carga tratada e o PBAT do que a sepiolita sem o tratamento. A adição da sepiolita sem tratamento comprometeu o alongamento do polímero, entretanto o tratamento com OI e APTES permitiu conservar o alongamento do PBAT. Os agentes de acoplagem agiram de forma a transferir o esforço da matriz à argila, enquanto que esta, sem tratamento se comportou como pontos de defeitos na matriz.

Neste trabalho buscou-se comparar os resultados experimentais com os modelos teóricos de Halpin-Tsai, Maxwell e Russell que propõem descrever o módulo elásticos de compósitos. O modelo de Maxwell adaptou-se melhor para concentrações menores de carga e o de Russell para concentrações maiores. Entretanto, o modelo de Halpin-Tsai apresentou o maior desvio dos resultados obtidos. O do modelo de Halpin-Tsai, foi posteriormente adotado para calcular a razão de aspecto da sepiolita nos nanocompósitos e comparar com a razão de aspecto da sepiolita pura, como uma forma de estimar o nível de dispersão da argila nas diferentes amostras. Os valores calculados foram inferiores aos esperados. Isto pode ser explicado pelo fato de que para a sepiolita pura a razão de aspecto foi medida a partir das imagens de MET considerando as agulhas individuais da sepiolita. Valores inferiores indicam que restaram aglomerados da argila nos nanocompósitos. Entretanto ao se comparar as diferentes amostras, observou-se que os valores da razão de aspecto dos nanocompósitos com a argila modificada com OI foram maiores que os da sepiolita sem tratamento e da sepiolita tratada com APTES, indicando o favorecimento do OI na dispersão. Paralelamente, os maiores valores do módulo elástico também podem ser atribuídos à maior adesão promovido pela organomodificação do OI com a matriz de PBAT podendo também ter influenciado no cálculo da razão de aspecto.

Com base no que foi discutido em relação aos nanocompósitos, este trabalho apresenta as representações esquemáticas de como se dá a dispersão da argila na matriz de PBAT e como ocorreu a interação entre estes.

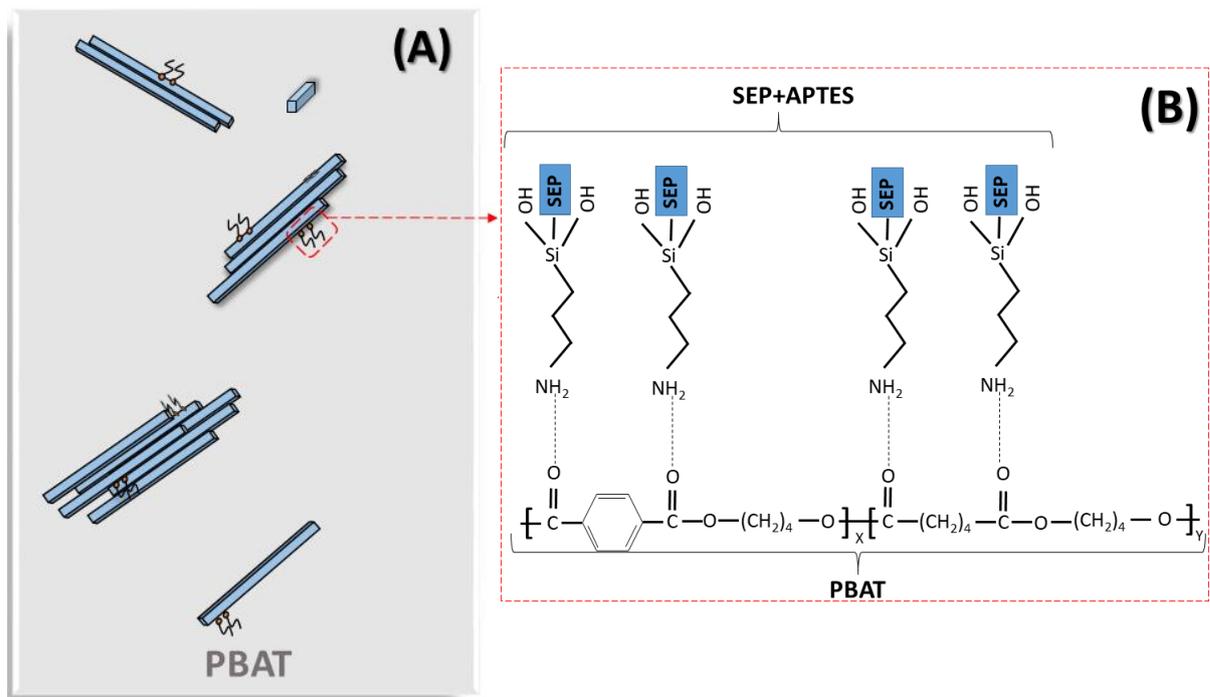
A Figura 43 apresenta a representação de como se espera que a sepiolita sem tratamento esteja dispersa no PBAT. A Figura 43A representa as diferentes formas que a argila pode estar disposta na matriz: em posições aleatórias e com aglomerados com diferentes quantidades de argila ou dispersa de forma individual. A Figura 43B demonstra os grupos SiOH formando ligações de hidrogênio com moléculas de água, o que acarretam uma menor aderência na matriz de PBAT.

Figura 43 – Representação esquemática da incorporação de sepiolita sem tratamento dispersa em PBAT



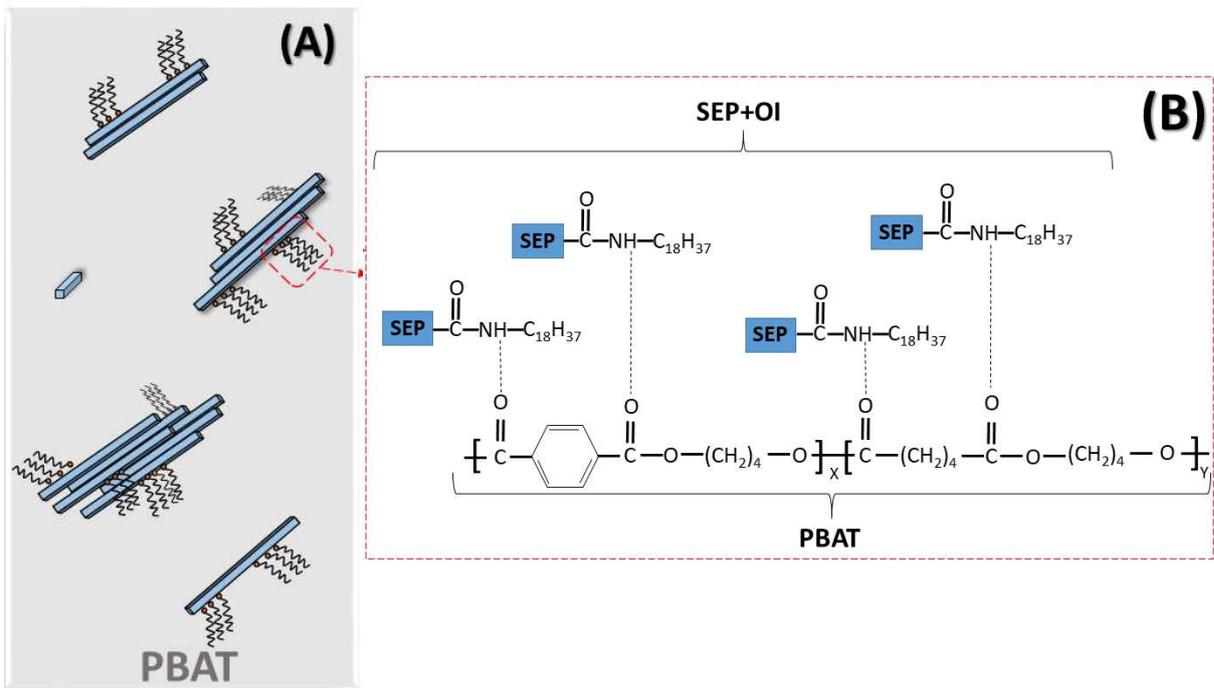
A Figura 44 apresenta a representação esquemática de como espera-se que a sepiolita tratada com APTES esteja dispersa na matriz de PBAT (Figura 44A), e de como se dá a ligação do modificante enxertado na argila com o polímero (Figura 44B). A Figura 44A apresenta a carga dispersa de forma aleatória e a presença de aglomerados de diferentes tamanhos, assim como a sepiolita sem o tratamento. As moléculas do modificante presentes na superfície da argila podem estar organizadas em diferentes conformações (ZHUANG; ZHANG; CHEN, 2018). O tratamento pode não ter ocorrido em todas as agulhas de sepiolita. Pode-se também ter que os aglomerados, que tiveram a superfície tratada podem ter se separado durante o processamento sob alto cisalhamento em que são submetidos para produção dos nanocompósitos, deixando superfícies não tratadas expostas logo, alguns desses aglomerados apresentam partes tratadas e outras não. Esse inclusive pode ser o motivo de que mesmo com o tratamento ainda apareçam furos e pontas de sepiolita na matriz de PBAT observados no MEV. A interação entre a sepiolita tratada e o polímero pode se dar por ligações de hidrogênio entre o grupo carbonila ($O=C-R_1R_2$) do PBAT e o hidrogênio da molécula de NH_2 do APTES como mostrado na Figura 44B.

Figura 44 – Representação esquemática da incorporação de sepiolita tratada com APTES dispersa em PBAT



Na Figura 45 demonstra-se como se espera a dispersão da sepiolita tratada com OI no PBAT (Figura 45A) e de como aconteceu a ligação do modificante enxertado na argila com o polímero (Figura 45B). Assim como discutido para a Figura 44, o processamento pode ter separado ou quebrado os aglomerados da sepiolita, o que pode ter exposto superfície da argila que não foram tratadas. Como a eficiência da modificação com o OI (89 %) foi bem superior à do APTES (27 %), representou-se mais moléculas de OI presentes na superfície da sepiolita. Na Figura 45B está a possível interação entre o PBAT e a carga enxertada com o isocianato. O hidrogênio que está junto ao nitrogênio forma uma ligação de hidrogênio com os grupos carbonila ($O=C-R_1R_2$) do PBAT.

Figura 45 – Representação esquemática da incorporação de sepiolita tratada com OI dispersa em PBAT



5 CONCLUSÕES

A contribuição deste trabalho foi apresentar de forma inédita a avaliação do efeito do tratamento superficial da sepiolita com os agentes de acoplagem 3-aminopropiltriétoxissilano e octadecil isocianato na interação entre as fases em nanocompósitos de PBAT.

Os agentes foram eficazes na transferência de esforço da matriz para a carga evidenciada pela manutenção do alongamento de ruptura e tensão de ruptura do PBAT. O octadecil isocianato mostrou-se mais eficiente conferindo maiores valores de módulo elástico e isto foi associado à formação de uma camada uniforme e organizada na superfície da sepiolita modificada e à alta concentração incorporada na argila, 32 % em peso, em relação a 5 % do APTES.

Aspecto importante foi que a utilização tanto do 3-aminopropiltriétoxissilano como do octadecil isocianato não compromete a temperatura de processamento do PBAT.

O octadecil isocianato também mostrou maior favorecimento da dispersão da argila, embora existam indícios de aglomerados ainda presente nos nanocompósitos.

Pelo presente estudo pode-se dizer que estes agentes de adesão têm potencial aplicação para a modificação da sepiolita para reforço do PBAT ou outros poliésteres, cabendo no entanto estudos complementares quanto à melhoria da dispersão e quanto à incorporação de diferentes concentrações da sepiolita e seus efeitos nas propriedades mecânicas e propriedades de barreira visando, principalmente, aplicação em embalagens.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como trabalhos futuros:

- A avaliação da biodegradabilidade dos nanocompósitos formados com PBAT e da sepiolita sem tratamento e tratada com OI e APTES.
- Realização de estudos por microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a dispersão das argilas nos nanocompósitos.
- Realização de estudos relativos à dispersão e diferentes concentrações de sepiolita no nanocompósito para reavaliar as propriedades mecânicas e propriedades de barreira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIPLAST. **PERFIL 2018**. Disponível em: www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/08/perfil-2018-web.pdf . Acesso em: 04 de Novembro de 2019.
- AL-ANI, A.; GERTISSER, R.; ZHOLOBENKO, VI. Structural features and stability of Spanish sepiolite as a potential catalyst. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 297-304, 2018.
- 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, n. 10, p. 1898-1914, 2012.
- ALVAREZ, A.; SANTAREN, J.; ESTEBAN-CUBILLO, A.; APARICIO, P. Current industrial applications of palygorskite and sepiolite. In: **Developments in clay science**. Elsevier, 2011. cap. 12, p. 281-298.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM D6400- Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, 2019.
- ARANDA, P.; DARDER, M.; WICKLEIN, B.; RYTWO, G.; RUIZ-HITZKY, E. Clay–Organic Interfaces for Design of Functional Hybrid Materials. **Hybrid Organic-Inorganic Interfaces: Towards Advanced Functional Materials**, p. 1-84, 2018.
- ARRUDA, L. C.; MAGATON, M.; BRETAS, R. E. S.; UEKI, M. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 43, p. 27-37, 2015.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**. v. 56, p.11-122, 2004.
- BASF. **Ecoflex® F Blend C1200**. Product Information and Brochure, 2013. Disponível em:https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecoflex_product_literature. Acessado em:19 de setembro de 2019.
- BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; MAH, J. H.; KANG, D. H.; ZHANG, J.; TANG, J. Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films

Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. **Journal of food science**, v. 75, n. 4, p. E215-E224, 2010.

BASURTO, F. C.; GARCÍA-LÓPEZ, D.; VILLARREAL-BASTARDO, N.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Nanocomposites of ABS and sepiolite: Study of different clay modification processes. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 5, p. 2222-2229, 2012.

BEATRICE, C. A.; MARINI, J.; FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. Processamento e caracterização reológica de nanocompósitos de poli (butileno co-tereftalato)/montmorilonita. In: 10 Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu – PR, 2009.

BHEEMANENI, G.; SARAVANA, S.; KANDASWAMY, R. Processing and Characterization of Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/Wollastonite Biocomposites for Medical Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 1807-1816, 2018.

BIDSORKHI, H. C.; ADELNIA, H.; NADERI, N.; MOAZENI, N.; MOHAMAD, Z. Ethylene vinyl acetate copolymer nanocomposites based on (un) modified sepiolite: Flame retardancy, thermal, and mechanical properties. **Polymer Composites**, v. 38, n. 7, p. 1302-1310, 2017.

BILOTTI, E. **Polymer / Sepiolite Clay Nanocomposites**. 2009. 247f. Tese (Doutorado) – School of Engineering and Materials Science, University of London, London, 2009.

BILOTTI, E.; ZHANG, R.; DENG, H.; QUERO, F.; FISCHER, H. R.; PEIJS, T. Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: an alternative to layered silicates?. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 15-16, p. 2587-2595, 2009.

BOKOBZA, L.; BURR, A.; GARNAUD, G.; PERRIN, M. Y.; PAGNOTTA, S. Fibre reinforcement of elastomers: nanocomposites based on sepiolite and poly (hydroxyethyl acrylate). **Polymer international**, v. 53, n. 8, p. 1060-1065, 2004.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRUNE, D. A.; BICERANO, J. Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. **Polymer**, v. 43, n. 2, p. 369-387, 2002.

CAI, Y., LV, J.; FENG, J. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 108-114, 2013.

CHEN, H.; LU, H.; ZHOU, Y.; ZHENG, M.; KE, C.; ZENG, D. Study on thermal properties of polyurethane nanocomposites based on organo-sepiolite. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 3, p. 242-247, 2012.

CHEN, H.; ZHENG, M.; SUN, H.; JIA, Q. Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 445, p. 725-730, 2007.

CHEN, J. H.; CHEN, C. C.; YANG, M. C. Characterization of nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending with organoclay. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 2151-2159, 2011.

CHIANG, C. H.; ISHIDA, H.; KOENIG, J. L. The structure of γ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 74, n. 2, p. 396-404, 1980.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146, 2007.

COLEMAN, J. N.; KHANA, U.; BLAU W. J.; GUN'KO, Y. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624-1652, 2006.

CONZATTI, L.; BRUNENGO, E.; UTZERI, R.; CASTELLANO, M.; HODGE, P.; STAGNARO, P. Macrocyclic oligomers as compatibilizing agent for hemp fibres/biodegradable polyester eco-composites. **Polymer**, v. 146, p. 396-406, 2018.

CRUZ, C. V. M. **Estudo das propriedades de barreira em filmes de nanocompósitos obtidos de blendas de PEBD/PEBDL com montmorilonita organofílica**. 2013. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

CULLER, S. R.; ISHIDA, H.; KOENIG, J. L. Structure of silane coupling agents adsorbed on silicon powder. **Journal of colloid and interface science**, v. 106, n. 2, p. 334-346, 1985.

DALPIAZ, G. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. 2006. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

DE PAOLI, M.A. *Degradação e estabilização de polímeros*. 1.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010, p. 197-199.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Molecules**, v. 15, n. 6, p. 4111-4128, 2010.

DUQUESNE, E.; MOINS, S.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. How can nanohybrids enhance polyester/sepiolite nanocomposite properties?. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 208, n. 23, p. 2542-2550, 2007.

ES, M. A. V. **Polymer-Clay Nanocomposites: the importance of particle dimensions**. 2001. 220f. Dissertação – Technische Universiteit Delft, 2001.

ESFANDIARI, A.; NAZOKDAST, H.; RASHIDI, A. S.; YAZDANSHENAS, M. E. Review of polymer-organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 3, p. 545-561, 2008.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data 2018**. Disponível em: https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data_2018.pdf. Acesso em: 12 de Novembro de 2019.

FERNANDEZ-HERNANDEZ, M. N.; RUIZ-HITZKY, E. Interaccion de isocianatos con sepiolita. **Clay Minerals**, v. 14, n. 4, p. 295-305, 1979.

FERNÁNDEZ-HERVÁS, M. J.; VELA, M. T.; ARIAS, M. J.; RABASCO, A. M. Percolation theory: Evaluation and interest of percolation thresholds determination in inert matrix tablets. **Pharmaceutica Acta Helvetiae**, v. 71, n. 4, p. 259-264, 1996.

FERREIRA, F. V.; CIVIDANES, L. S.; GOUVEIA, R. F.; LONA, L. M. An overview on properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. **Polymer Engineering & Science**, 2019.

FREITAS, A. L. P. D. L.; TONINI FILHO, L. R.; CALVÃO, 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.

FU, S. Y.; FENG, X. Q.; LAUKE, B.; MAI, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 80, p. 291-298, 2013a.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M. Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 11, p. 302, 2013b.

FUKUSHIMA, K.; WU, M. H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 6, p. 1331-1351, 2012.

GAN, Z.; KUWABARA, K.; YAMAMOTO, M.; ABE, H.; DOI, Y. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 2, p. 289-300, 2004.

GARCÍA-LÓPEZ, D.; FERNÁNDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; SANTARÉN, J.; PASTOR, J. M. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 10, p. 1429-1436, 2010.

GARCÍA-ROMERO, E.; SUÁREZ, M. Sepiolite–palygorskite: Textural study and genetic considerations. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 129-144, 2013.

GUO, J.; DU, W.; WANG, S.; YIN, Y.; GAO, Y. Cellulose nanocrystals: A layered host candidate for fabricating intercalated nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 79-85, 2017.

GUTIÉRREZ, M. C. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá. 2011. 100p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HUANG, Y.; JIANG, S.; WU, L.; HUA, Y. Characterization of LLDPE/nano-SiO₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy. **Polymer Testing**, v. 23, n. 1, p. 9-15, 2004.

HUDA, M. S., DRZAL, L. T., MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers. **Composites science and technology**, v. 68, n. 2, p. 424-432, 2008.

HUNT, E. J.; ZHANG, C.; ANZALONE, N.; PEARCE, J. M. Polymer recycling codes for distributed manufacturing with 3-D printers. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 97, p. 24-30, 2015.

JIN, X.; ZHANG, X.; XU, C.; NIE, S. Effect of bamboo fibers with different coupling agents on the properties of poly (hydroxybutyrate-co-valerate) biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 20, p. 47533, 2019.

KARNANI, R.; KRISHNAN, M.; NARAYAN, R. Biofiber-reinforced polypropylene composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 37, n. 2, p. 476-483, 1997.

KHANJANZADEH, H.; BEHROOZ, R.; BAHRAMIFAR, N.; GINDL-ALTMUTTER, W.; BACHER, M.; EDLER, M.; GRIESSER, T. Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. **International journal of biological macromolecules**, v. 106, p. 1288-1296, 2018.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641-2647, 2010.

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

KUWABARA, K.; GAN, Z.; NAKAMURA, T.; ABE, H.; DOI, Y. Crystalline/Amorphous Phase Structure and Molecular Mobility of Biodegradable Poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) and Related Polyesters. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 2, p. 390-396, 2002.

LEBRETON, L.; ANDRADY, A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. **Palgrave Communications**, v. 5, n. 1, p. 6, 2019.

LEE, J. L.; PEARCE, E. M.; KWEI, T. K. Side-chain crystallization in alkyl-substituted semiflexible polymers. *Macromolecules*, v. 30, n. 22, p. 6877-6883, 1997.

LEUENBERGER, H.; ROHERA, B. D.; HAAS, Ch. Percolation theory—a novel approach to solid dosage form design. **International journal of pharmaceutics**, v. 38, n. 1-3, p. 109-115, 1987.

LI, X.; TAN, D.; XIE, L.; SUN, H.; SUN, S.; ZHONG, G.; REN, P. Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 218-226, 2018.

LIU, Y.; LI, Y.; LI, X. M.; HE, T. Kinetics of (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) silanization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 29, n. 49, p. 15275-15282, 2013.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. Atapulgita e Sepiolita. In: **Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM / MTC, 2005. cap. 9, p. 201-215.

MA, J.; BILOTTI, E.; PEIJS, T.; DARR, J. A. Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO₂ assisted mixing. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 12, p. 4931-4939, 2007.

MARTINS, J. C. A.; NOVACK, K. M.; GOMES, A. S. Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 2, p. 76-80, 1998.

MASOOD, F.; HAIDER, H.; YASIN, T. Sepiolite/poly-3-hydroxyoctanoate nanocomposites: Effect of clay content on physical and biodegradation properties. **Applied Clay Science**, v. 175, p. 130-138, 2019.

MEJIA, A. F.; DIAZ, A.; PULLELA, S.; CHANG, Y. W.; SIMONETTY, M.; CARPENTER, C.; CHENG, Z. Pickering emulsions stabilized by amphiphilic nano-sheets. **Soft Matter**, v. 8, n. 40, p. 10245-10253, 2012.

MENG, D.; XIE, J.; WATERHOUSE, G. I.; ZHANG, K.; ZHAO, Q.; WANG, S.; PAN, Y. Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites reinforced with bio-based

nanochitin: Preparation, enhanced mechanical and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 48485, 2019.

MIHINDUKULASURIYA, S. D. F.; LIM, L.-T. Nanotechnology development in food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 40, n. 2, p. 149-167, 2014.

MOAZENI, N.; MOHAMAD, Z.; DEHBARI, N. Study of silane treatment on poly-lactic acid (PLA)/sepiolite nanocomposite thin films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 6, 2015.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. *In*: NATURAL FIBERS, BIOPOLYMERS, AND BIOCOMPOSITES, **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction**. p. 37-108, 2005.

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

MORA, M.; LÓPEZ, M. I.; CARMONA, M. Á.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; RUIZ, J. R. Study of the thermal decomposition of a sepiolite by mid-and near-infrared spectroscopies. **Polyhedron**, v. 29, n. 16, p. 3046-3051, 2010.

MOREIRA, M. A.; CIUFFI, K. J.; RIVES, V.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; GIL, A.; FARIA, E. H. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 394-404, 2017.

MORELLI, C. L.; BELGACEM, M. N.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E.; CRISCI, A.; BRAS, J. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 80-88, 2016.

MORTLEY, A.; BONIN, H. W.; BUI, V. T. Synthesis and properties of radiation modified thermally cured castor oil based polyurethanes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 265, n. 1, p. 98-103, 2007.

MOURA, I. G.; DE SÁ, A. V.; ABREU, A. S. L. M.; MACHADO, A. V. A. **Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications**. *In: GRUMEZESCU, A. M. Food Packaging*. Academic Press. p. 223-263, 2017.

MUKHERJEE, T.; CZAKA, M.; KAO, N.; GUPTA, R. K.; CHOI, H. J.; BHATTACHARYA, S. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate polymers**, v. 102, p. 537-542, 2014.

NIKOLIC, M. S.; PETROVIC, R.; VELJOVIC, D.; COSOVIC, V.; STANKOVIC, N.; DJONLAGIC, J. Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 97, p. 198-209, 2017.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; POLLET, E.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. **Carbohydrate polymers**, v. 118, p. 250-256, 2015.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLET, E.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 296-302, 2017.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.

PEÑA-ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J.; OTEO, J. L. Study of the hydrolysis and condensation of γ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. **Journal of materials science**, v. 42, n. 2, p. 595-603, 2007.

PINHEIRO, I. F. **Preparação e caracterização de biocompósitos híbridos baseados em nanocristais de celulose de fibras de munguba**. 2016. 113f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

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.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2019**. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>. Acesso em: 12 de Novembro de 2019.

PUGGAL, S.; DHALL, N.; SINGH, N.; LITT, M. S. A review on polymer nanocomposites: synthesis, characterization and mechanical properties. **Ind. J. Sci. Technol**, v. 9, p. 1-6, 2016.

PUKANSZKY, B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. **Composites**, v. 21, n. 3, p. 255-262, 1990.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, v. 69, p. 24-58, 2017.

RAJI, M.; MEKHZOU, M. E. M.; RODRIGUE, D.; QAISS, A. E. K.; BOUHFID, R. Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 146, p. 106-115, 2018.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1629-1652, 2013.

ROY, N.; BHOWMICK, A. K. Novel in situ polydimethylsiloxane-sepiolite nanocomposites: structure-property relationship. **Polymer**, v. 51, n. 22, p. 5172-5185, 2010.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M.; FERNANDES, F. M. Fibrous clay mineral-polymer nanocomposites. In: **Developments in clay science**. Elsevier, 2013. p. 721-741.

RUIZ-HITZKY, E.; CASAL, B. Epoxide rearrangements on mineral and silica-alumina surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 92, n. 2, p. 291-295, 1985.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; FERNANDES, F. M.; WICKLEIN, B.; ALCÂNTARA, A. C.; ARANDA, P. Fibrous clays based bionanocomposites. **Progress in polymer science**, v. 38, n. 10-11, p. 1392-1414, 2013.

RUIZ-HITZKY, E.; FERNANDEZ-HERNANDEZ, M.N.; SERRATOSA, J.M. Procedimiento de obtención de compuestos organo-minerales derivados de silices y de silicatos por tratamientos con isocianatos. Spanish. Patent 479518. 1979.

SABAH, E.; ÇELIK, M. S. Sepiolite: An effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapeseed oil. **Journal of the american oil chemists' society**, v. 82, n. 12, p. 911-916, 2005.

SABAH, E.; TURAN, M.; CELIK, M. S. Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid-and heat-activated sepiolites. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3957-3964, 2002.

SAIBUATRONG, W.; CHEROENNET, N.; SUWANMANEE, U. Life cycle assessment focusing on the waste management of conventional and bio-based garbage bags. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 319-334, 2017.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612–626, 2005.

SANCHEZ, F. A. C.; BOUDAUD, H.; HOPPE, S.; CAMARGO, M. Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: Mechanical issues. **Additive Manufacturing**, v. 17, p. 87-105, 2017.

SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11442-11450, 2005.

SILVA, E. A. **Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio (PP/CaCO₃) para possível utilização na indústria automobilística**. 2017. 62f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Centro Universitário de Volta Redonda, Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, 2017.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 402-411, 2009.

SOUZA, P. M. S.; COELHO, F. M.; SOMMAGGIO, L. R. D.; MARIN-MORALES, M. A.; MORALES, A. R. Disintegration and Biodegradation in Soil of PBAT Mulch Films: Influence of the Stabilization Systems Based on Carbon Black/Hindered Amine Light Stabilizer and Carbon Black/Vitamin E. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 7, p. 1584-1594, 2019.

SUMITA, M.; ABE, H., KAYAKI, H.; MIYASAKA, K. Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. **Journal of Macromolecular Science—Physics**, v. 25, n. 1-2, p. 171-184, 1986.

TARTAGLIONE, G.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Thermal and morphological characterization of organically modified sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1-2, p. 161-168, 2008.

TAVMAN, I. H. Effective thermal conductivity of isotropic polymer composites. **International communications in heat and mass transfer**, v. 25, n. 5, p. 723-732, 1998.

TERCI, M. P. C. **Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) para utilização em embalagens de alimentos**. 2018. 243f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

TOUCHALEAUME, F.; MARTIN-CLOSAS, L.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHEVILLARD, A.; CESAR, G.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. **Chemosphere**, v. 144, p. 433-439, 2016.

VACCIOLI, K. **Estudo da blenda de PBAT/PLA**. 2015. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciências) –Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015, p. 18-19.

VIANNA, W. L.; CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A. Efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto nas propriedades de compósitos termoplásticos com farinha de resíduo de madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 339-348, 2004.

VOLLE, N.; GIULIERI, F.; BURR, A.; PAGNOTTA, S.; CHAZE, A. M. Controlled interactions between silanol groups at the surface of sepiolite and an acrylate matrix: consequences on the thermal and mechanical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, n. 1, p. 417-424, 2012.

WEI, T.; JIN, K.; TORKELSON, J. M. Isolating the effect of polymer-grafted nanoparticle interactions with matrix polymer from dispersion on composite property enhancement: The example of polypropylene/halloysite nanocomposites. **Polymer**, v. 176, p. 38-50, 2019.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918-926, 2013.

WHITE, L. D.; TRIPP, C. P. Reaction of (3-aminopropyl) dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 232, n. 2, p. 400-407, 2000.

WYPYCH, G. *In*: WYPYCH, G. Handbook of Fillers, **FILLERS–ORIGIN, CHEMICAL COMPOSITION, PROPERTIES, AND MORPHOLOGY**. 4 ed., 2016, p. 13-266.

XIAO, H.; LU, W.; YEH, J. T. Crystallization behavior of fully biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of applied polymer science**, v. 112, n. 6, p. 3754-3763, 2009.

XIE, J.; ZHANG, K.; WU, J.; REN, G.; CHEN, H.; XU, J. Bio-nanocomposite films reinforced with organo-modified layered double hydroxides: Preparation, morphology and properties. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 72-80, 2016.

YANG, S.; TAHA-TIJERINA, J.; SERRATO-DIAZ, V.; HERNANDEZ, K.; LOZANO, K. Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, n. 2, p. 228-235, 2007.

ZAINI, N. A. M.; ISMAIL, H.; RUSLI, A. Short review on sepiolite-filled polymer nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 15, p. 1665-1679, 2017.

ZHANG, Y.; WANG, L.; WANG, F.; LIANG, J.; RAN, S.; SUN, J. Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 205-211, 2017.

ZHUANG, G.; ZHANG, Z.; CHEN, H. Influence of the interaction between surfactants and sepiolite on the rheological properties and thermal stability of organo-sepiolite in oil-based drilling fluids. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2018a.

ZHUANG, G.; ZHANG, Z.; PENG, S.; GAO, J.; JABER, M. Enhancing the rheological properties and thermal stability of oil-based drilling fluids by synergetic use of organo-montmorillonite and organo-sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 505-512, 2018b.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Deconvolução dos difratogramas de Raios-X

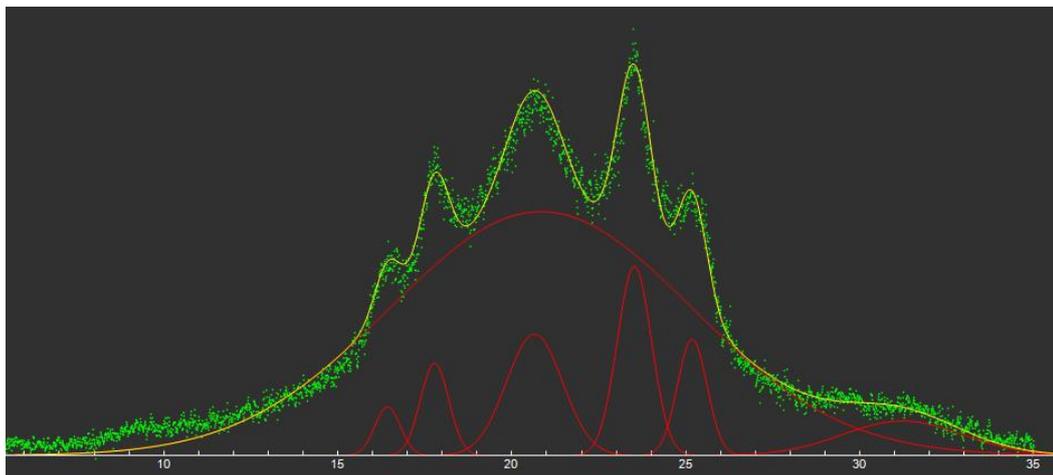
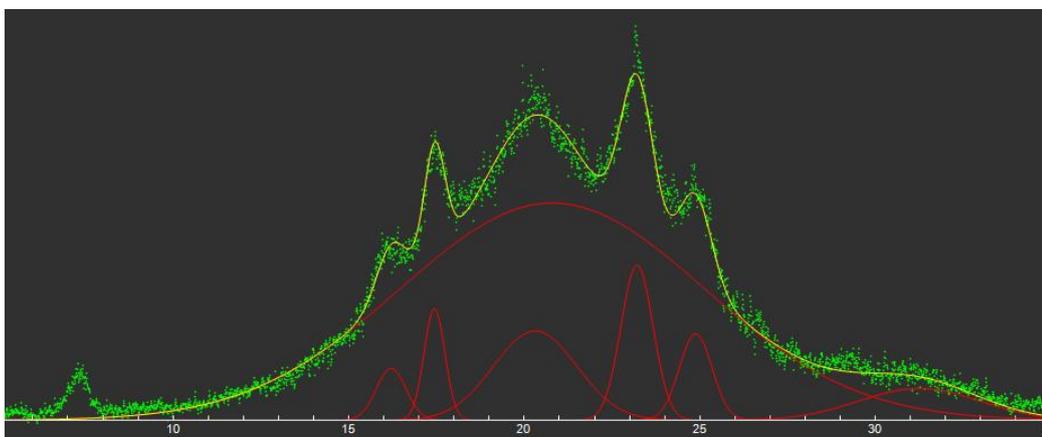
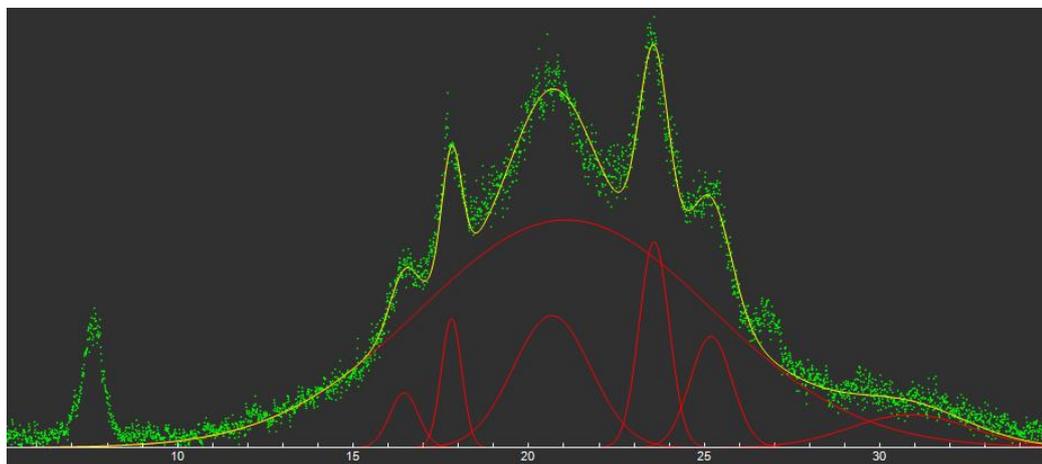
Figura A.1 – Deconvolução PBAT**Figura A.2 – Deconvolução PBAT_SEP2****Figura A.3 – Deconvolução PBAT_SEP4**

Figura A.4 – Deconvolução PBAT_SEP6

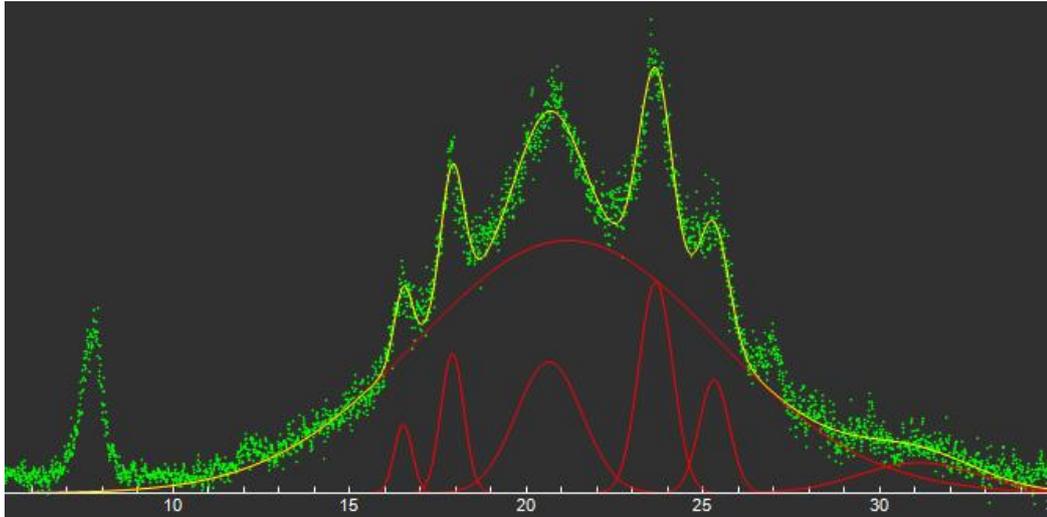


Figura A.5 – Deconvolução PBAT_APTES2

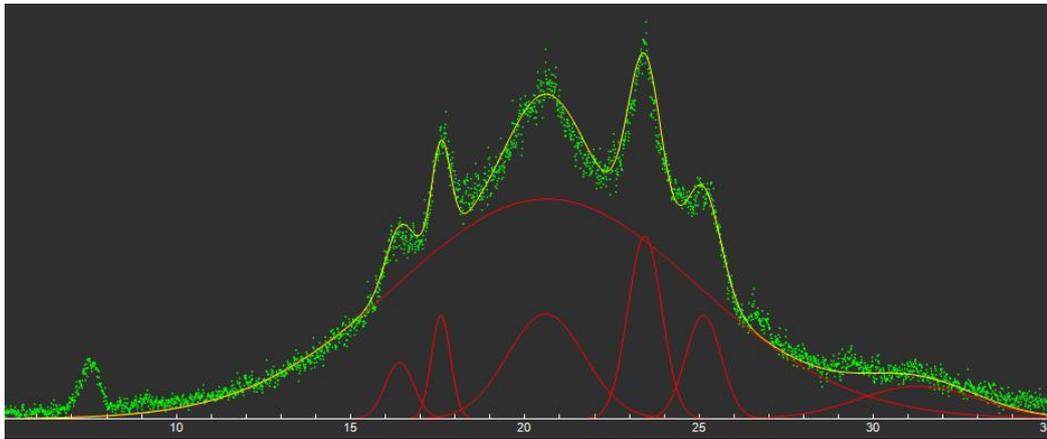


Figura A.6 – Deconvolução PBAT_APTES4

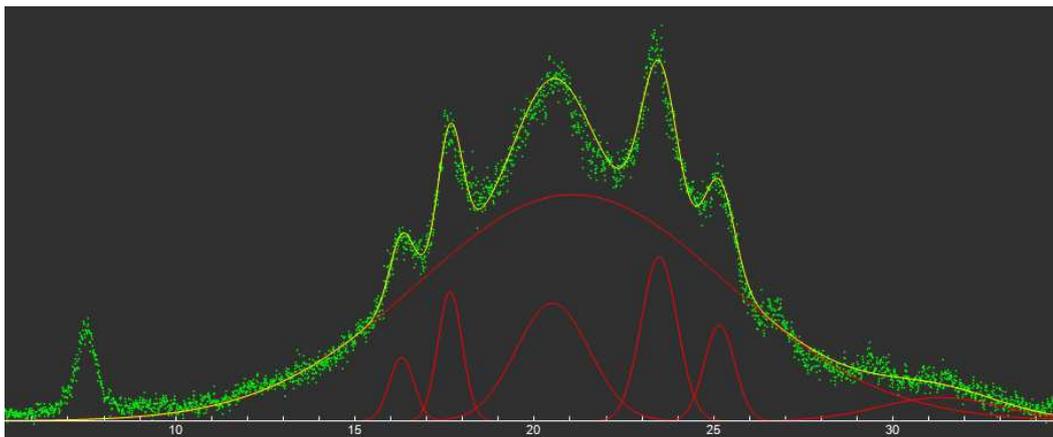


Figura A.7 – Deconvolução PBAT_APTES6

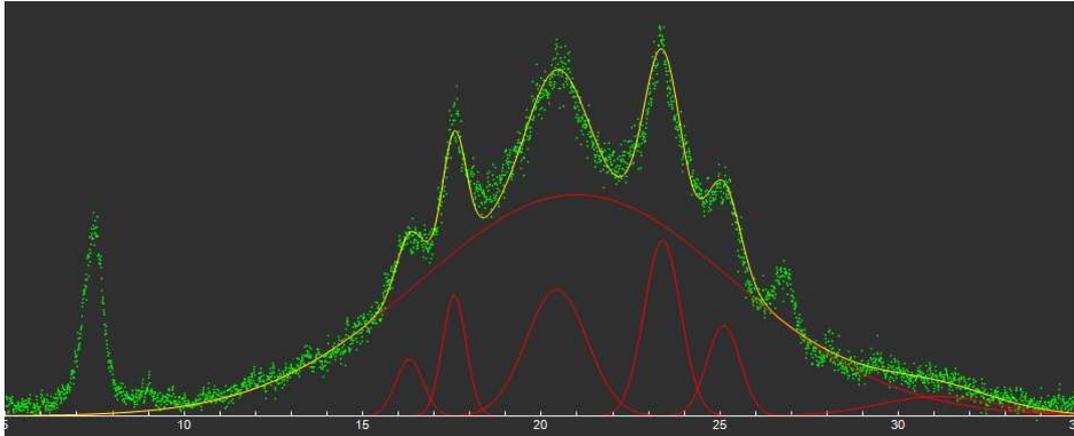


Figura A.8 – Deconvolução PBAT_OI2

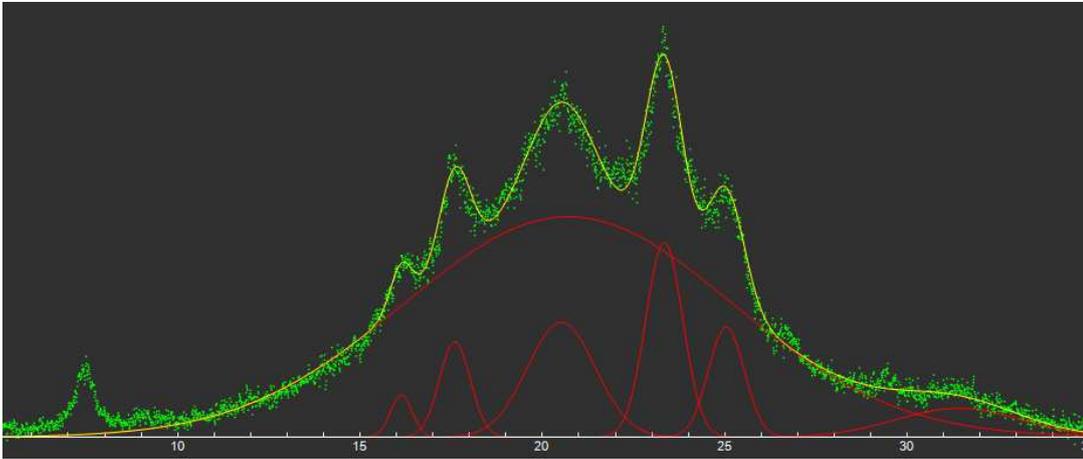


Figura A.9 – Deconvolução PBAT_OI4

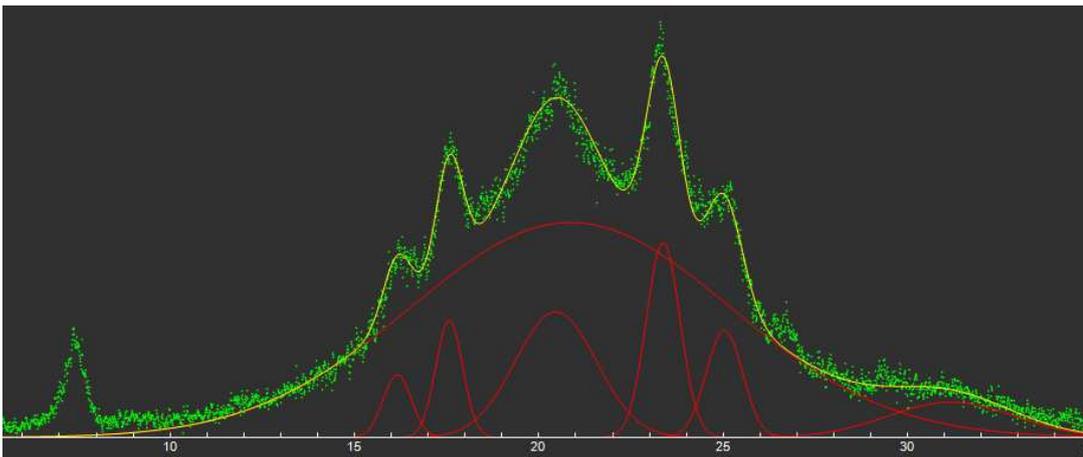
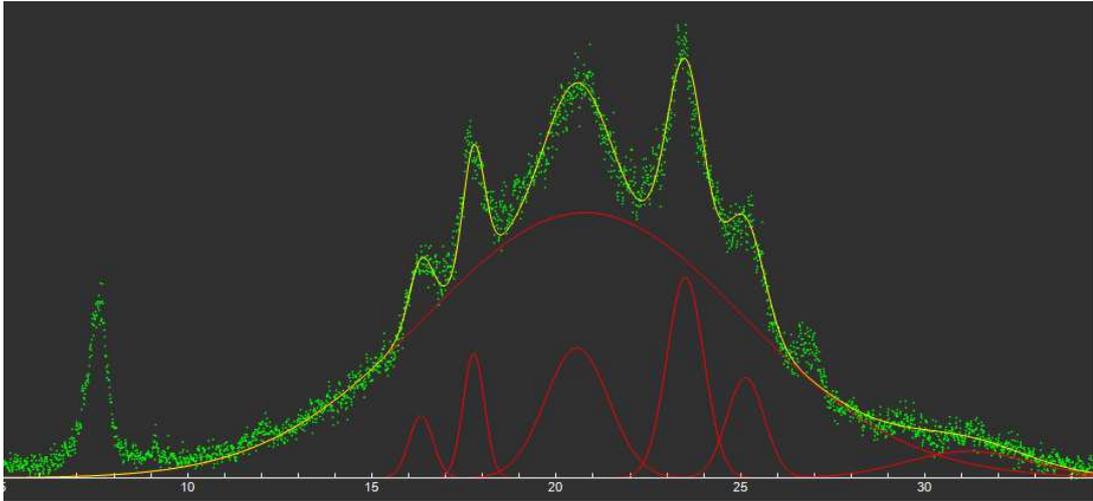


Figura A.10 – Deconvolução PBAT_OI6

APÊNDICE B

Micrografias complementares obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com ampliação de 5000x.

Figura B.1 – Micrografia de PBAT_SEP2

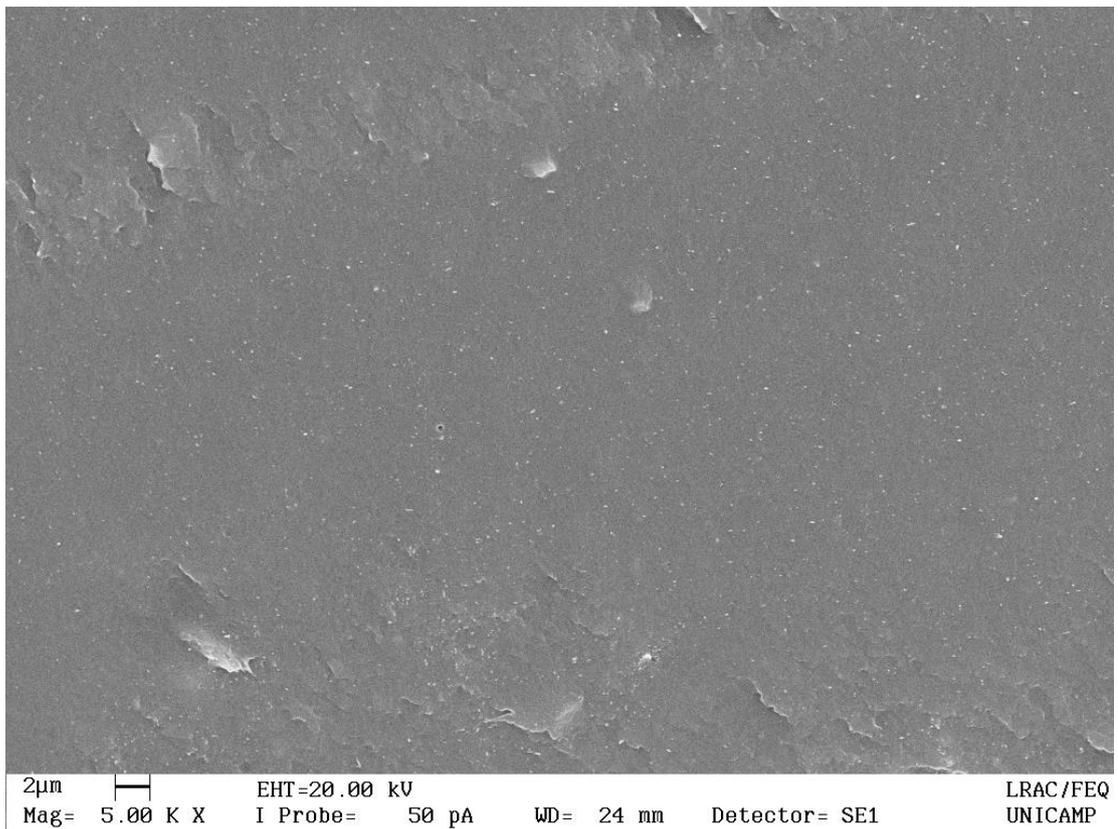


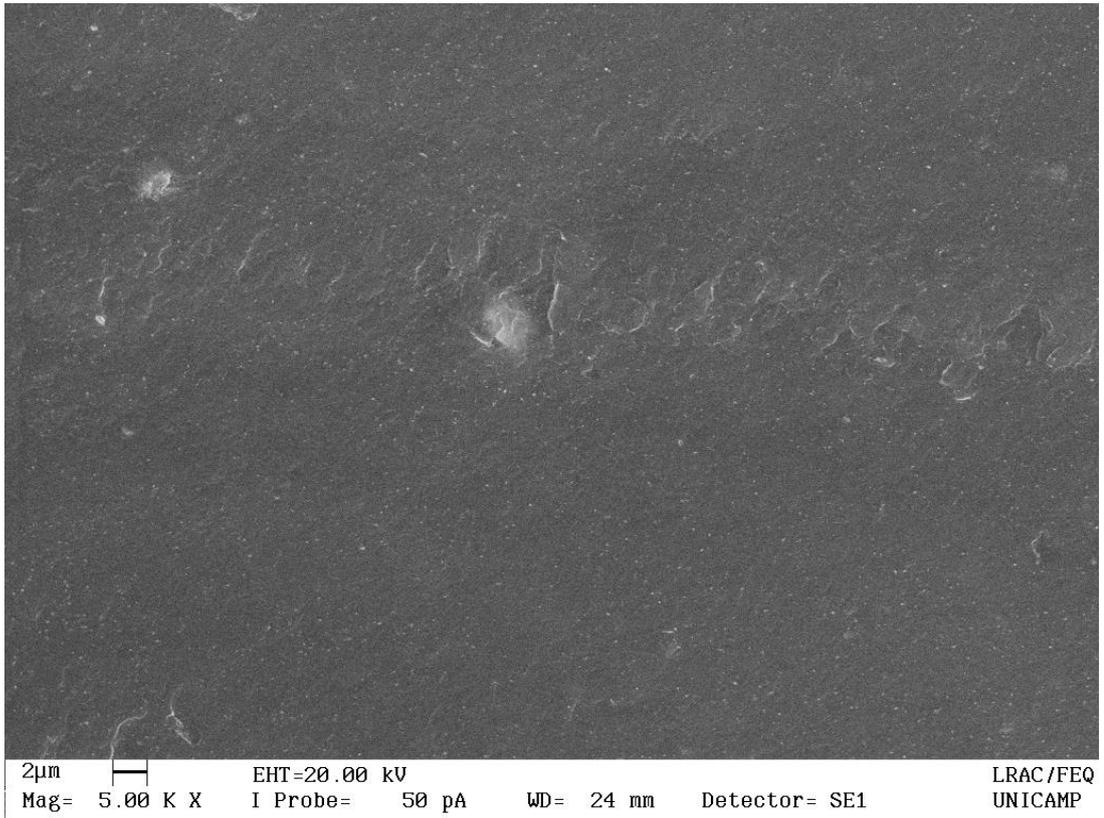
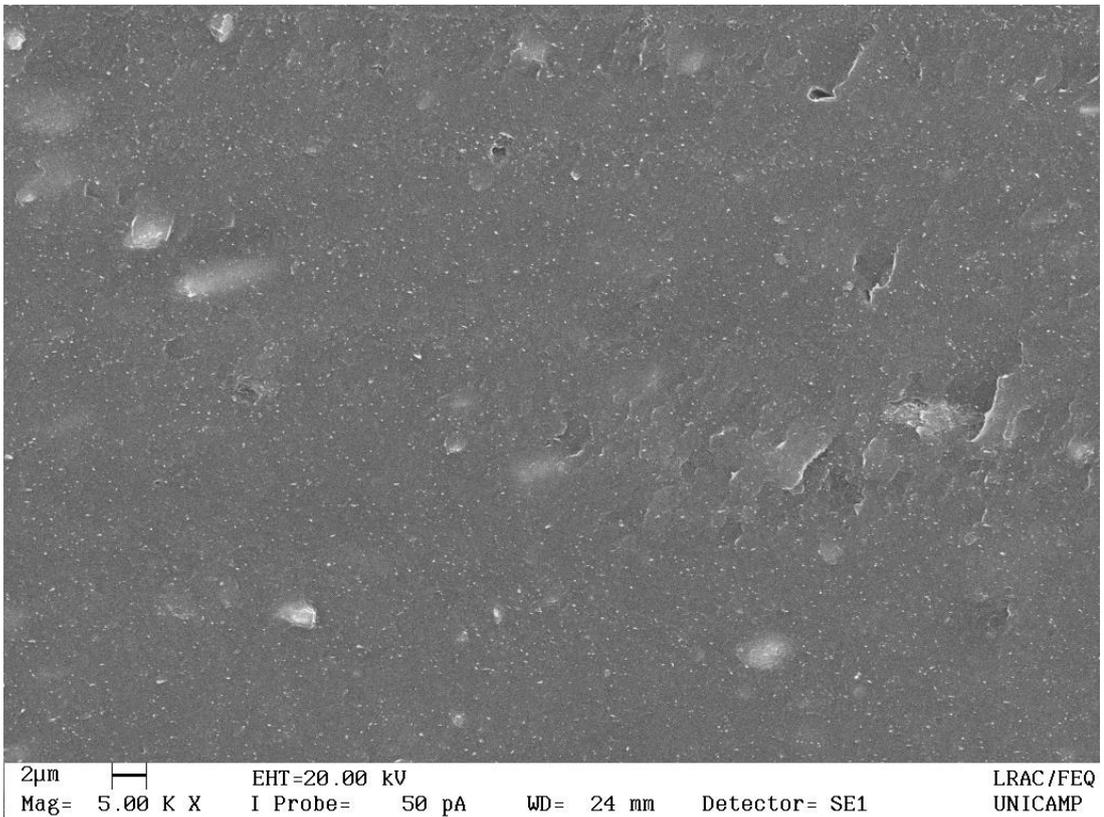
Figura B.2 – Micrografia de PBAT_SEP4**Figura B.3** – Micrografia de PBAT_SEP6

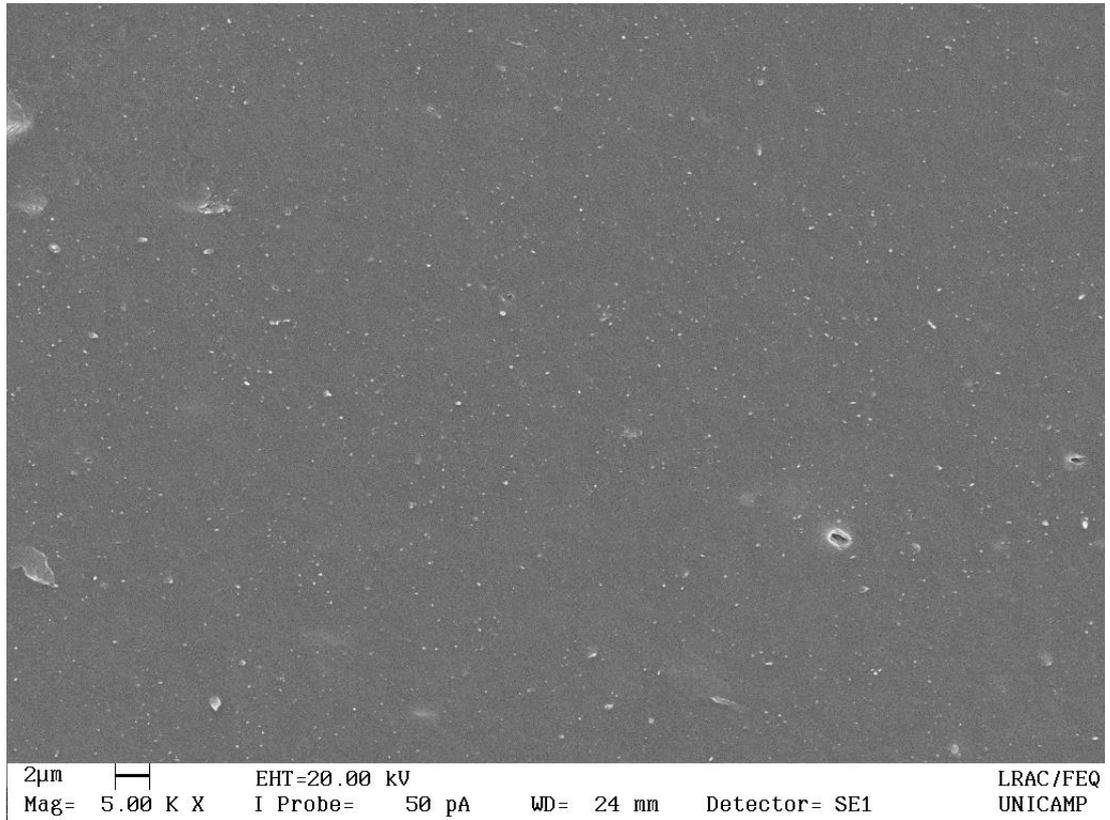
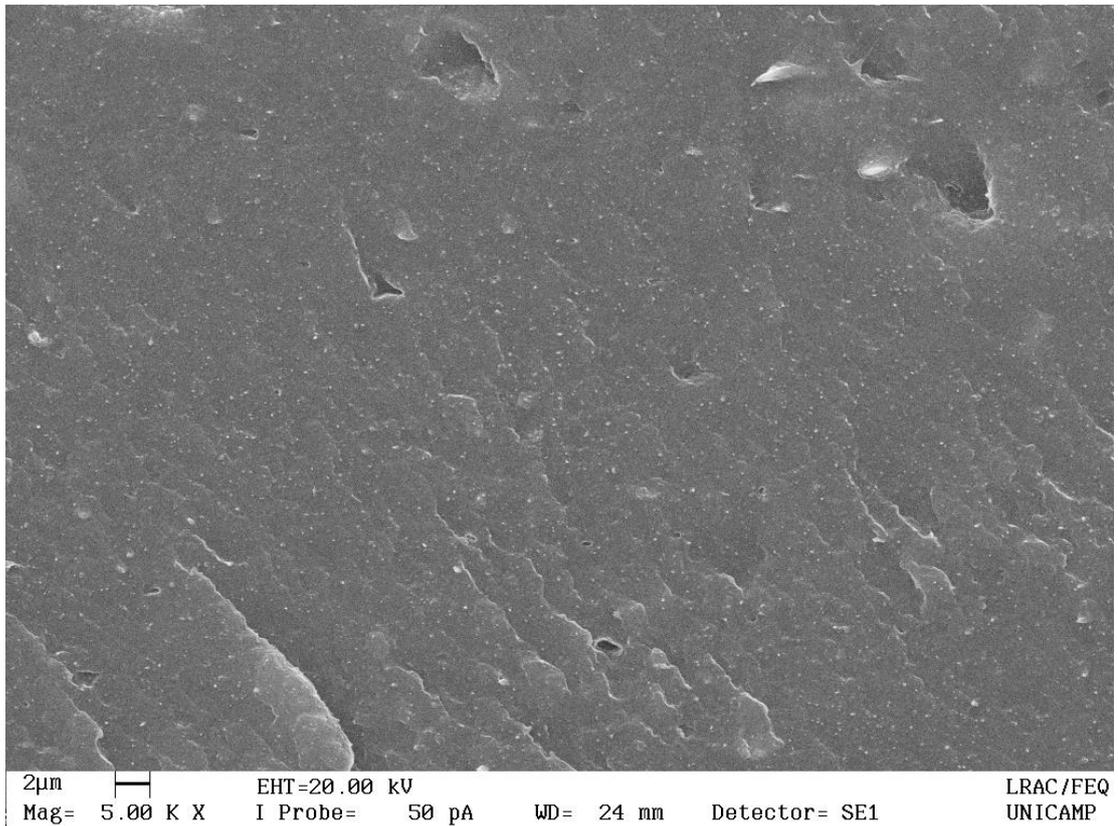
Figura B.4 – Micrografia de PBAT_APTES2**Figura B.5** – Micrografia de PBAT_APTES4

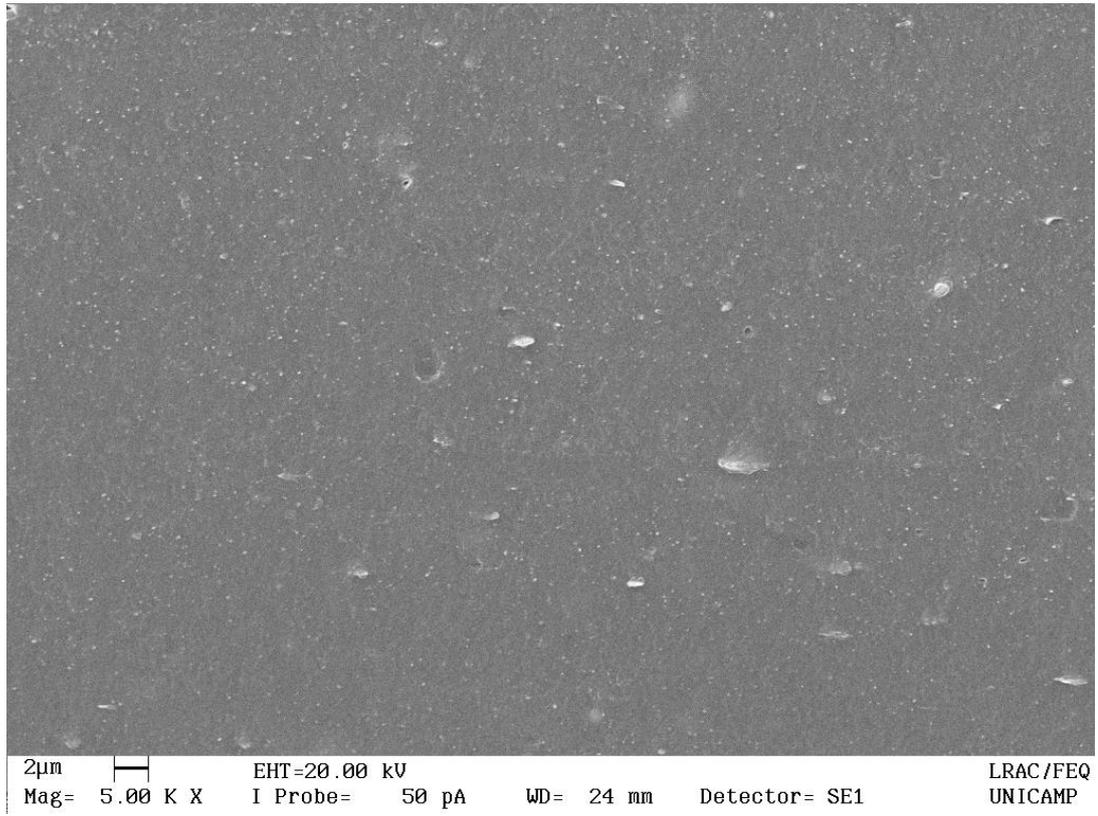
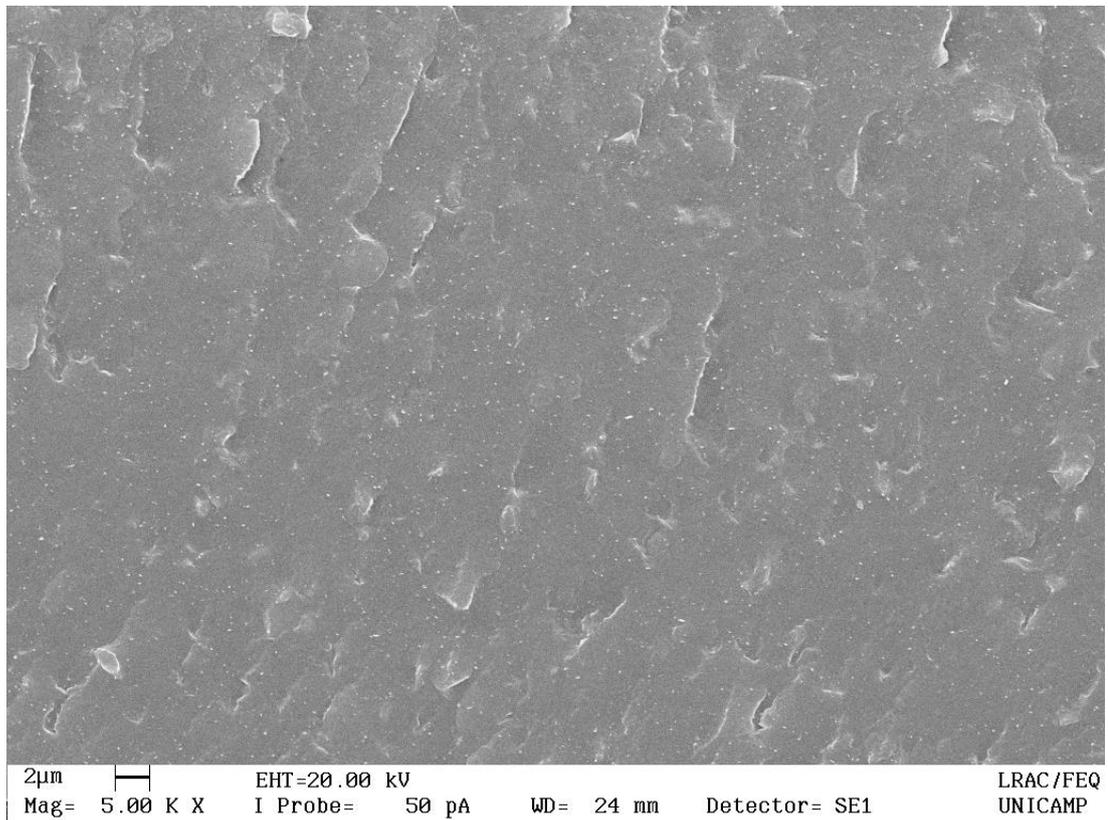
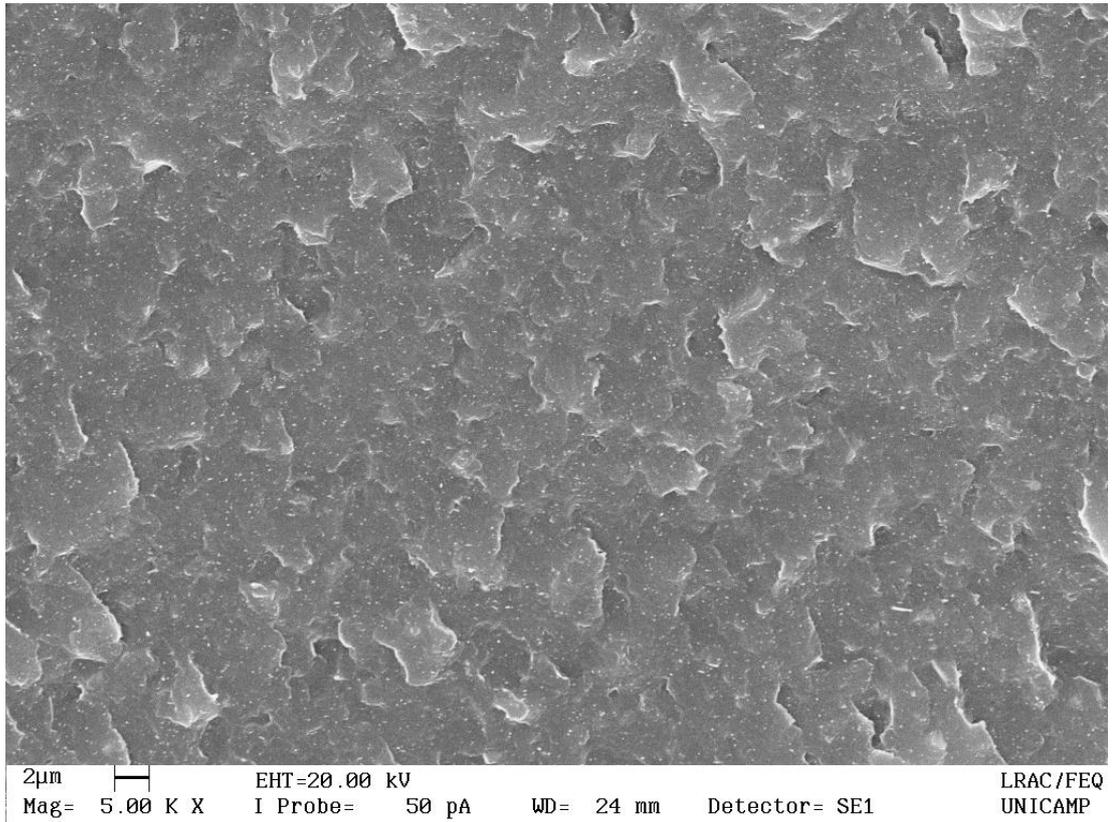
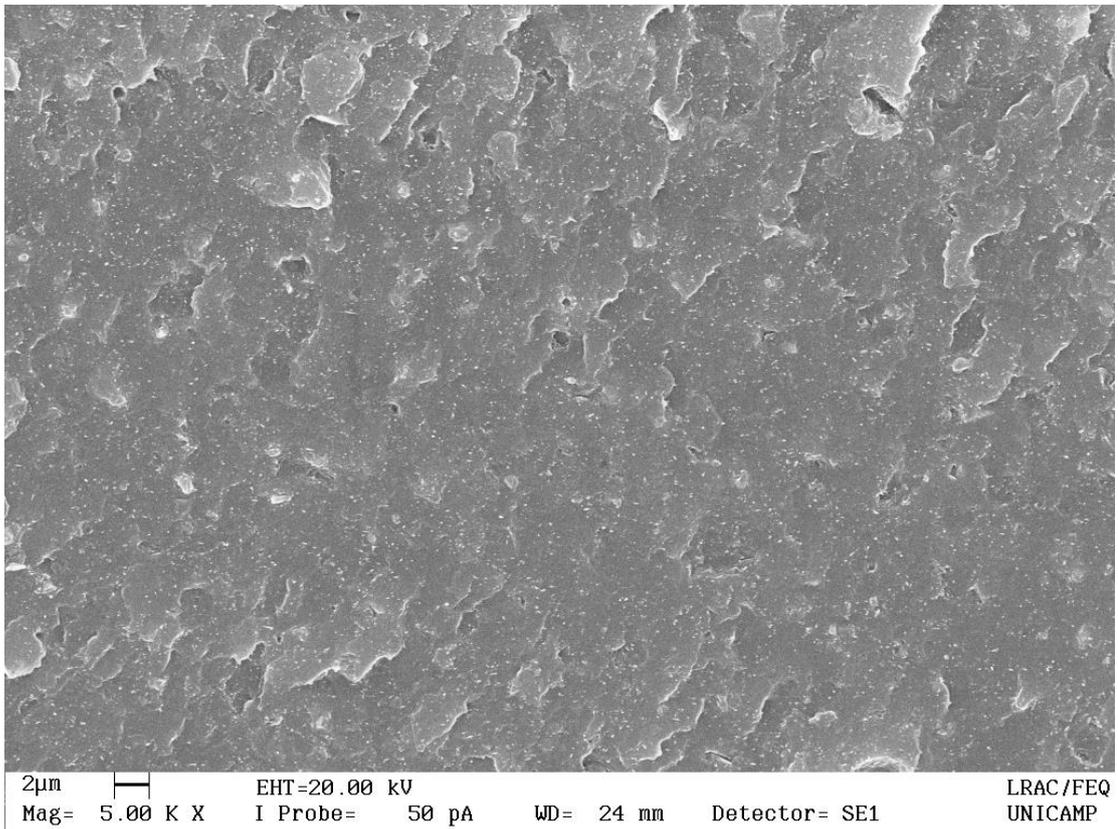
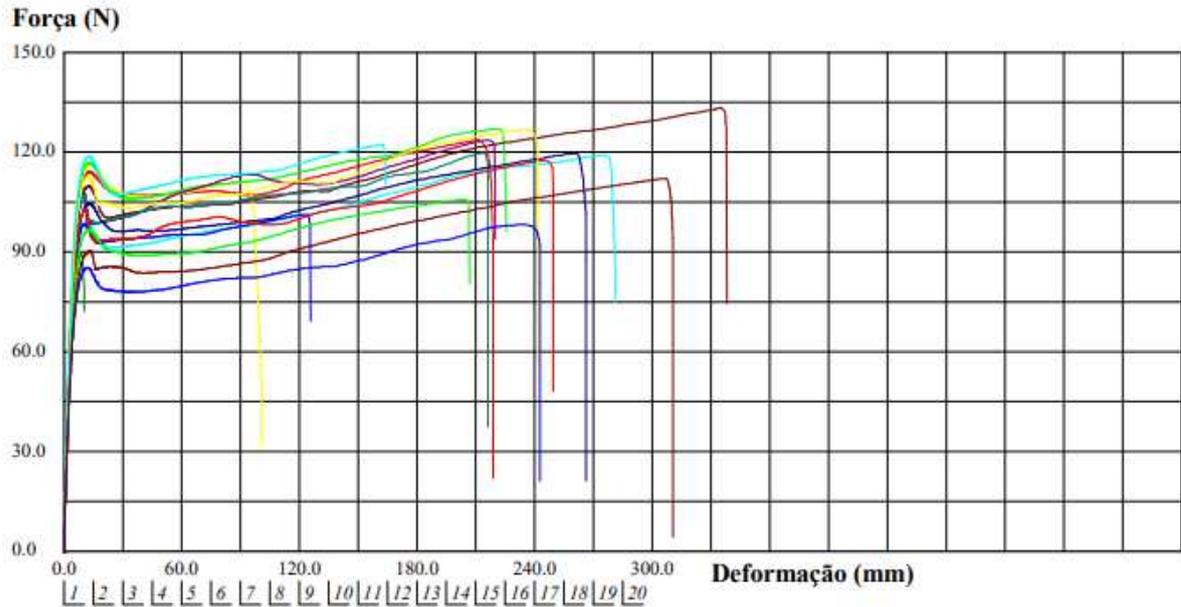
Figura B.6 – Micrografia de PBAT_ APTES6**Figura B.7 – Micrografia de PBAT_OI2**

Figura B.8 – Micrografia de PBAT_OI4**Figura B.9** – Micrografia de PBAT_OI6

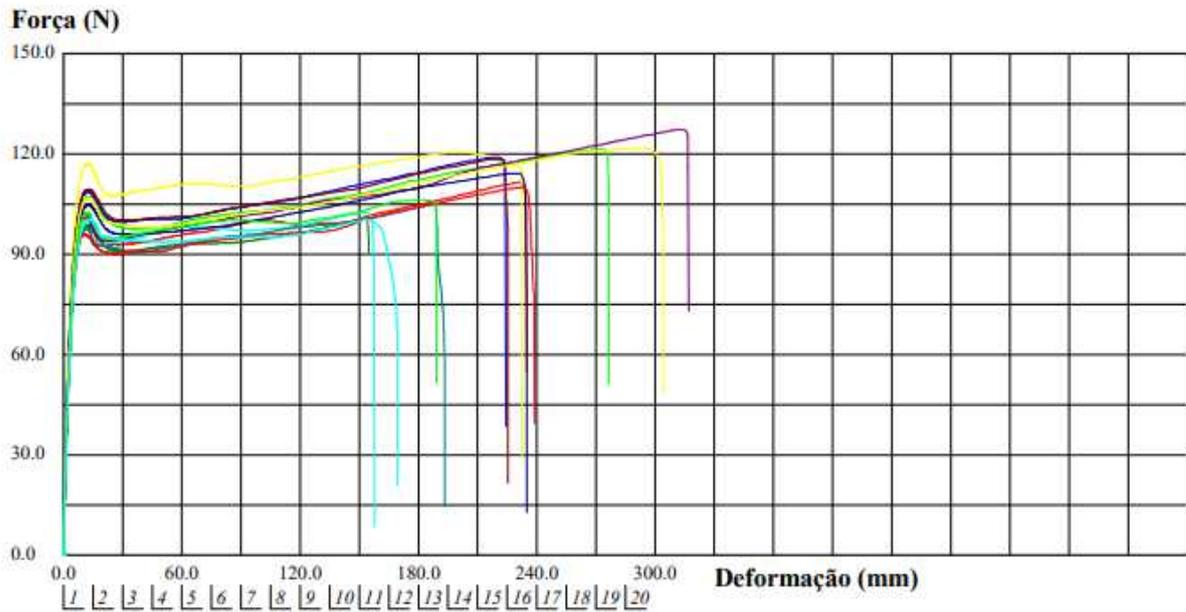
APÊNDICE C - RESULTADOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

Figura C.1 – Curvas de resistência à tração e dados coletados da amostra PBAT



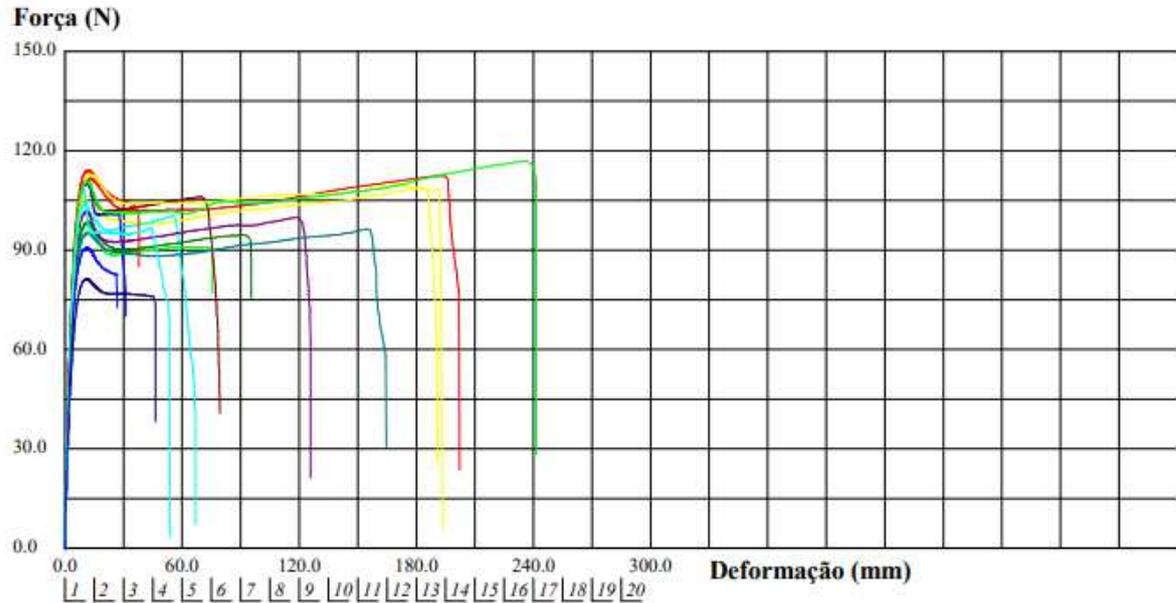
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	85.17	8.31	219	123.89
CP 2	96.43	4.87	101	116.40
CP 3	85.56	8.81	225	127.06
CP 4	86.11	8.54	281	119.40
CP 5	79.00	8.80	125	101.27
CP 6	88.77	12.02	338	133.44
CP 7	88.55	8.34	10	89.27
CP 8	85.27	10.33	220	123.62
CP 9	88.46	10.67	216	119.86
CP 10	80.88	9.26	266	119.70
CP 11	80.98	10.22	249	117.64
CP 12	87.33	10.64	241	126.90
CP 13	84.45	10.24	207	105.87
CP 14	83.11	9.50	163	122.27
CP 15	81.20	9.58	242	98.24
CP 16	76.40	9.58	310	112.03
Número CPs	16	16	16	16
Média	84.85	9.357	213.4	116.1
Desv.Padrão	4.744	1.561	81.52	11.87

Figura C.2 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_SEP2



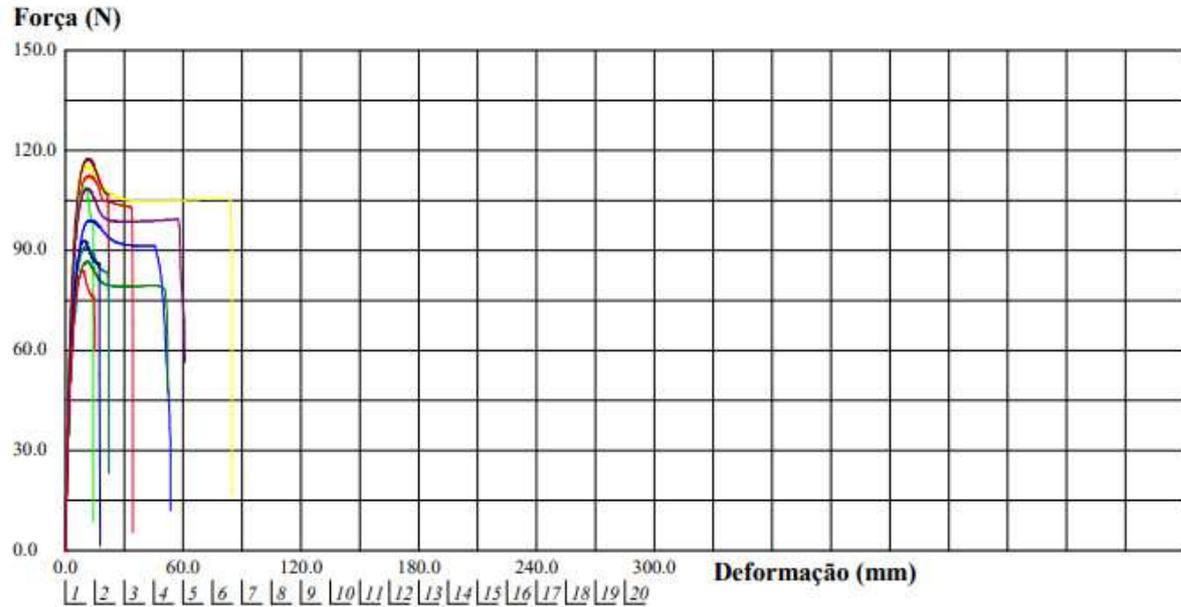
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	92.76	9.98	235	111.60
CP 2	94.92	9.42	232	120.69
CP 3	91.99	10.46	276	121.59
CP 4	91.54	8.19	157	102.53
CP 5	92.12	10.08	224	119.09
CP 6	92.45	8.84	225	118.56
CP 7	90.51	9.54	154	100.62
CP 8	86.98	11.00	316	127.46
CP 9	92.64	6.43	193	105.27
CP 10	93.46	9.47	235	114.38
CP 11	91.08	7.36	239	110.10
CP 12	87.62	8.98	304	121.95
CP 13	90.71	9.47	189	106.27
CP 14	82.89	6.21	169	100.52
Número CPs	14	14	14	14
Média	90.83	8.961	224.9	112.9
Desv.Padrão	3.102	1.438	50.00	8.884

Figura C.3 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_SEP4



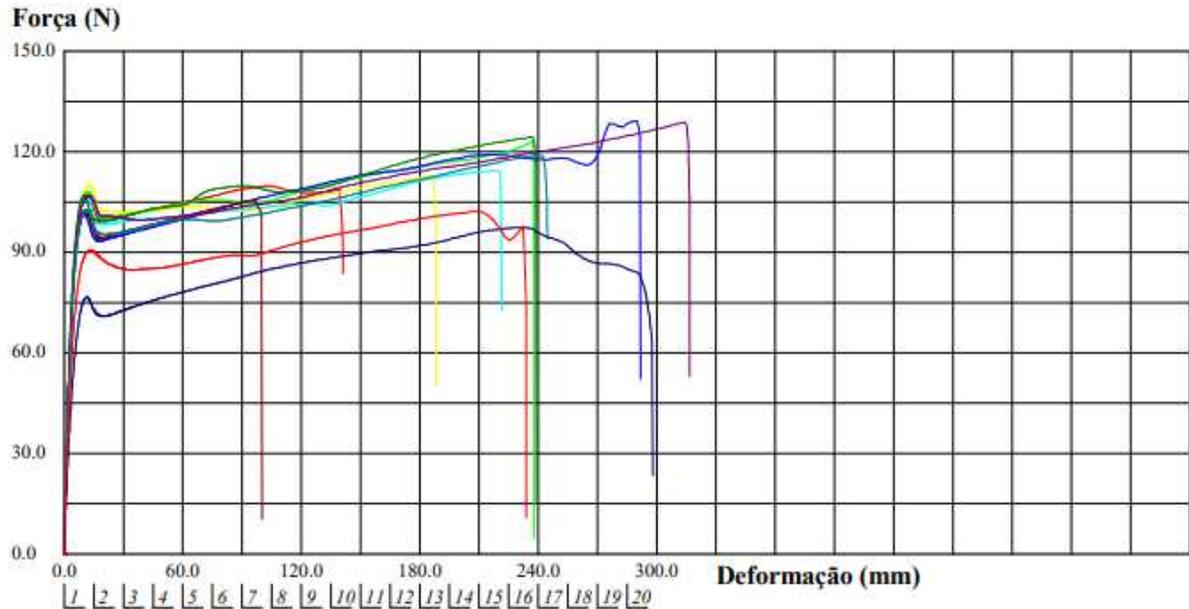
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	108.43	7.29	202	112.57
CP 2	102.20	5.66	191	108.93
CP 3	106.00	9.20	75	97.92
CP 4	108.16	3.93	67	107.86
CP 5	104.98	7.18	31	110.21
CP 6	105.29	4.88	79	111.14
CP 7	96.30	8.84	95	98.56
CP 8	101.10	6.55	126	101.63
CP 9	102.55	5.76	164	96.56
CP 10	99.00	8.55	46	81.34
CP 11	100.68	8.44	38	114.12
CP 12	91.22	8.77	191	112.79
CP 13	99.44	9.42	241	116.91
CP 14	96.64	6.36	53	104.18
CP 15	98.78	8.05	26	90.67
Número CPs	15	15	15	15
Média	101.4	7.259	108.3	104.4
Desv.Padrão	4.747	1.685	71.65	9.876

Figura C.4 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_SEP6



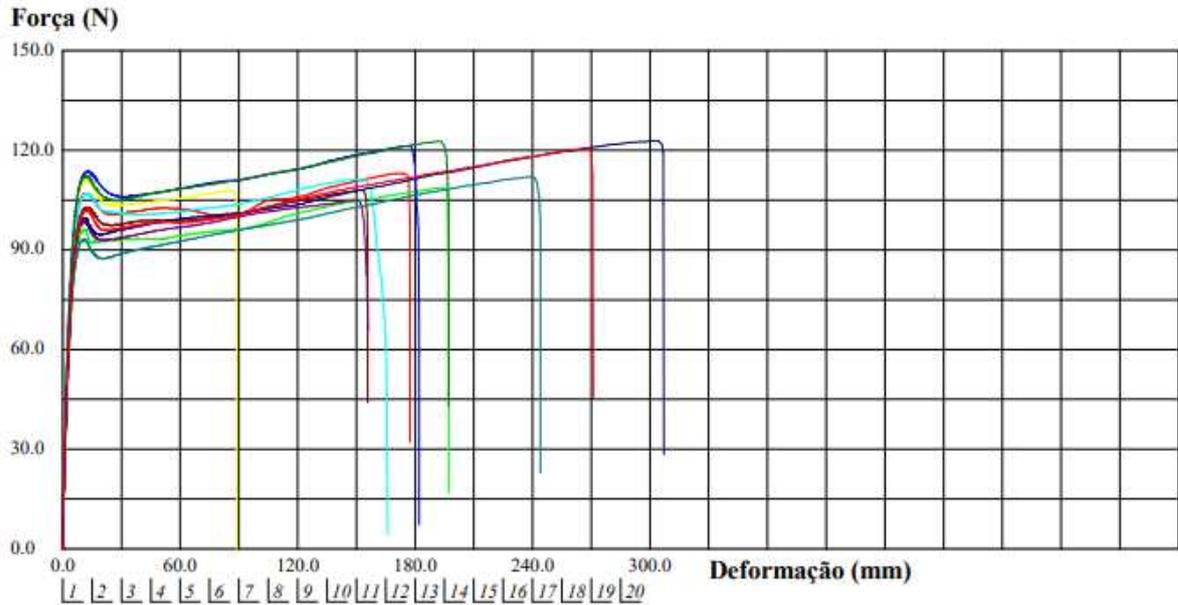
Corpo de Prova	Mod.Elástico (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	106.87	8.68	34	112.40
CP 2	113.93	9.14	85	115.48
CP 3	113.50	9.06	14	108.86
CP 4	105.76	7.60	6	87.31
CP 5	94.17	3.79	53	99.18
CP 6	116.36	9.55	22	117.44
CP 7	105.12	7.64	52	86.67
CP 8	113.73	6.25	61	108.57
CP 9	106.03	8.33	22	91.11
CP 10	100.31	8.45	17	92.93
CP 11	112.77	8.75	15	83.93
Número CPs	11	11	11	11
Média	108.0	7.931	34.56	100.4
Desv.Padrão	6.779	1.649	24.71	12.55

Figura C.5 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_APTES2



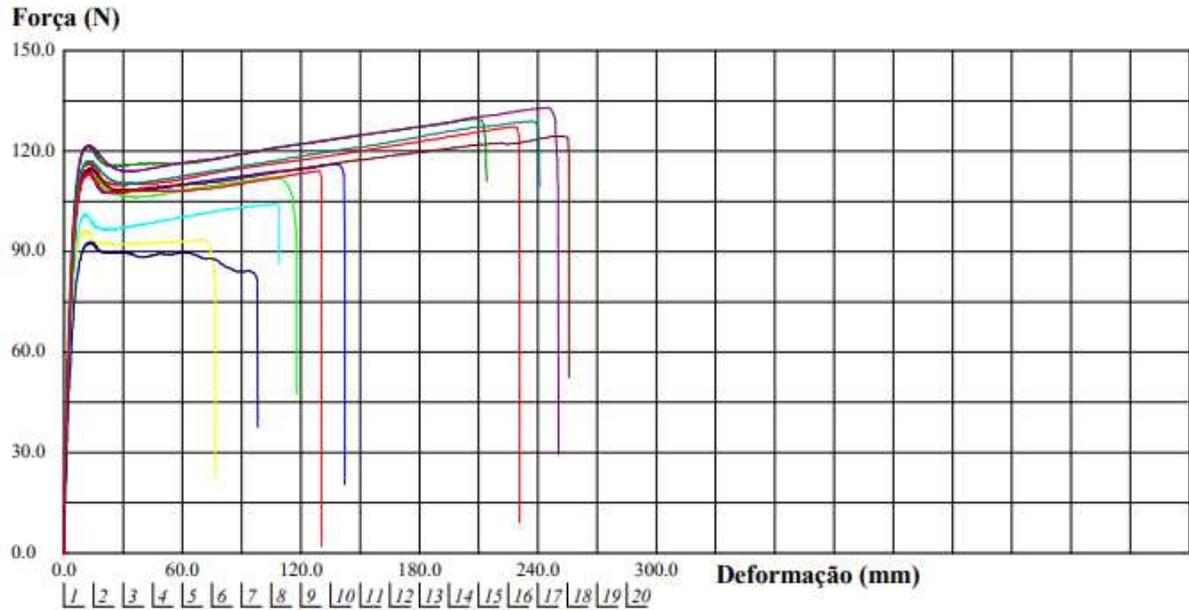
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	91.74	8.81	141	109.90
CP 2	85.86	8.49	188	112.84
CP 3	82.27	9.32	238	123.28
CP 4	94.32	10.22	221	114.55
CP 5	90.11	11.36	291	129.34
CP 6	92.72	9.48	100	105.63
CP 7	84.81	9.54	239	124.52
CP 8	85.62	9.78	316	128.83
CP 9	86.53	9.65	244	118.97
CP 10	67.41	6.66	298	97.58
CP 11	83.79	10.23	231	102.22
Número CPs	11	11	11	11
Média	85.92	9.414	228.0	115.2
Desv.Padrão	7.283	1.188	65.48	10.75

Figura C.6 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_APTES4



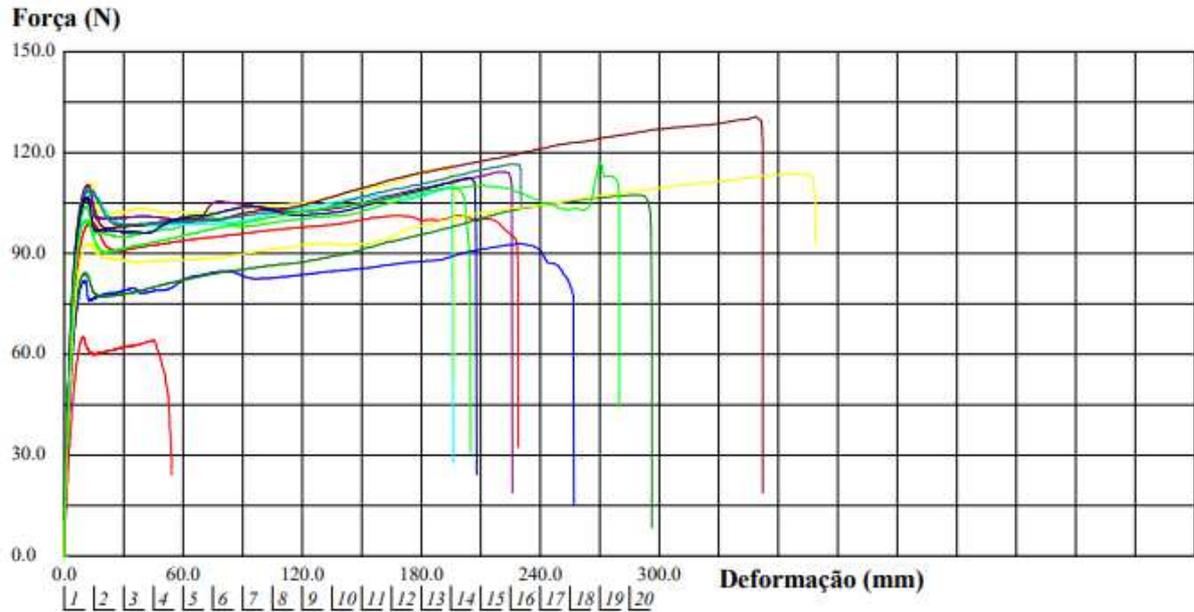
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	103.22	10.43	177	113.15
CP 2	104.06	9.64	89	110.94
CP 3	94.10	10.62	197	108.61
CP 4	103.34	4.97	166	111.38
CP 5	97.95	8.42	182	121.35
CP 6	96.33	9.67	156	108.06
CP 7	98.13	9.72	197	122.82
CP 8	93.45	7.00	156	105.12
CP 9	94.84	10.20	244	112.04
CP 10	88.65	10.81	307	122.92
CP 11	89.98	10.94	268	120.72
Número CPs	11	11	11	11
Média	96.73	9.310	194.2	114.3
Desv.Padrão	5.247	1.845	59.99	6.479

Figura C.7 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_APTES6



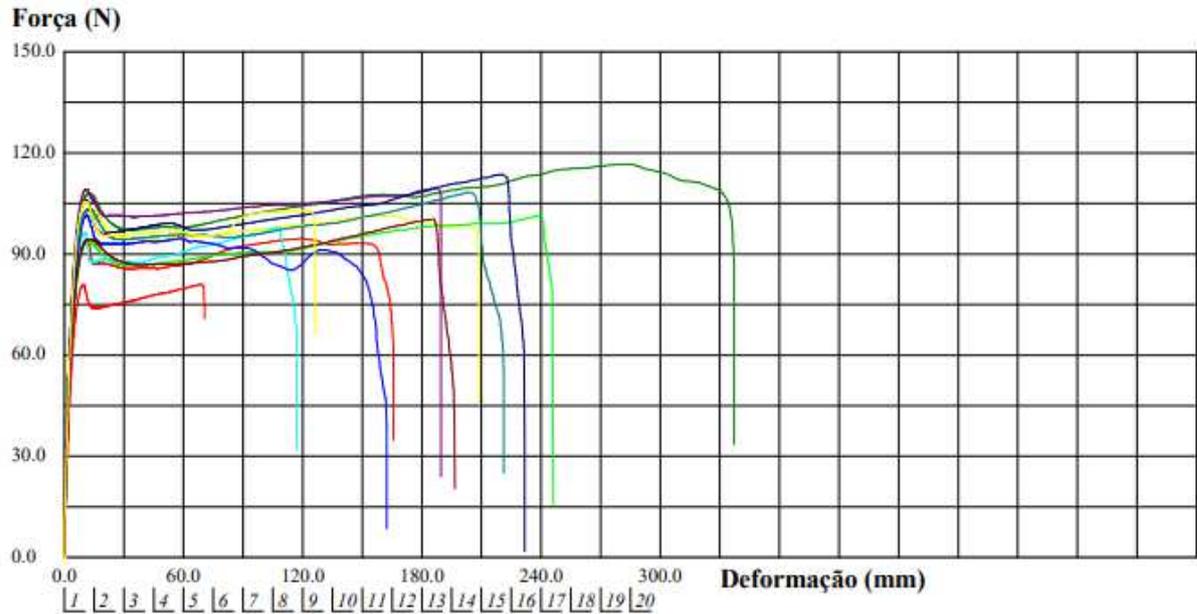
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	108.19	10.94	230	127.26
CP 2	108.49	8.57	76	96.35
CP 3	113.20	8.67	118	113.46
CP 4	109.22	10.45	108	104.32
CP 5	107.11	10.14	142	116.18
CP 6	103.14	11.08	253	124.57
CP 7	110.60	10.47	214	129.74
CP 8	110.62	9.83	250	133.01
CP 9	105.67	10.78	241	129.03
CP 10	90.82	8.27	98	92.83
CP 11	110.50	10.47	130	114.17
Número CPs	11	11	11	11
Média	107.1	9.970	169.0	116.4
Desv.Padrão	6.032	1.006	68.44	13.84

Figura C.8 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_OI2



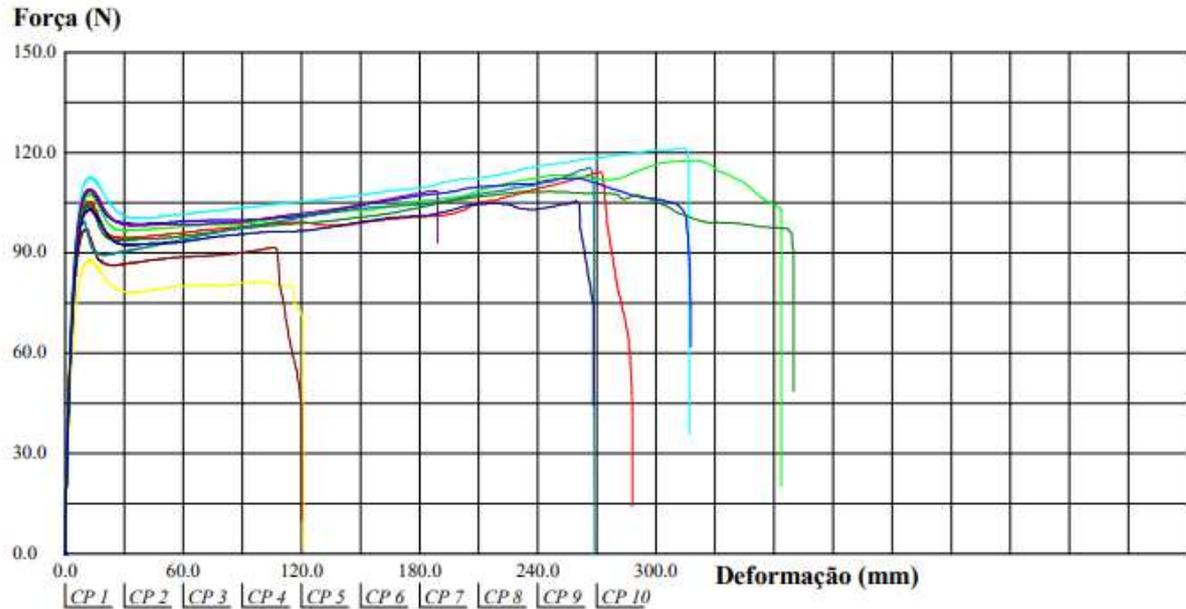
Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	87.04	8.75	228	101.39
CP 2	91.05	8.91	197	115.31
CP 3	85.86	7.95	204	109.58
CP 4	89.49	9.52	195	110.21
CP 5	78.19	7.61	256	93.03
CP 6	90.18	10.92	352	130.66
CP 7	87.56	10.23	296	107.46
CP 8	99.42	10.30	226	114.36
CP 9	91.86	10.29	230	116.60
CP 10	89.10	9.53	207	112.52
CP 11	61.38	3.18	54	65.20
CP 12	79.59	9.91	378	113.76
CP 13	97.78	10.66	280	117.10
Número CPs	13	13	13	13
Média	86.81	9.058	238.8	108.2
Desv.Padrão	9.666	2.034	80.60	15.61

Figura C.9 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_OI4



Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	97.82	6.37	166	94.65
CP 2	96.48	8.20	209	103.65
CP 3	100.69	8.18	246	101.71
CP 4	96.40	6.40	117	98.05
CP 5	90.59	3.97	162	101.54
CP 6	101.08	4.73	196	100.44
CP 7	102.15	7.87	337	116.78
CP 8	104.02	9.48	189	109.71
CP 9	104.47	5.37	221	108.37
CP 10	101.91	5.09	232	113.78
CP 11	97.45	8.54	70	81.02
CP 12	100.61	8.46	126	105.49
Número CPs	12	12	12	12
Média	99.47	6.888	189.2	102.9
Desv.Padrão	3.911	1.796	69.38	9.411

Figura C.10 – Curvas de resistência a tração e dados coletados da amostra PBAT_OI6



Corpo de Prova	Mod.Elástico. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Deformação @Ruptura (mm)	Força @Força Max. (N)
CP 1	107.74	4.48	288	114.24
CP 2	115.49	8.07	120	87.70
CP 3	112.36	9.39	361	117.78
CP 4	111.07	10.16	317	121.51
CP 5	107.74	7.09	318	112.45
CP 6	104.18	4.07	120	97.13
CP 7	105.83	8.03	370	108.42
CP 8	108.72	9.43	188	108.89
CP 9	104.40	9.75	269	115.69
CP 10	113.60	7.01	268	105.68
Número CPs	10	10	10	10
Média	109.1	7.747	261.7	108.9
Desv.Padrão	3.896	2.127	90.69	10.13