

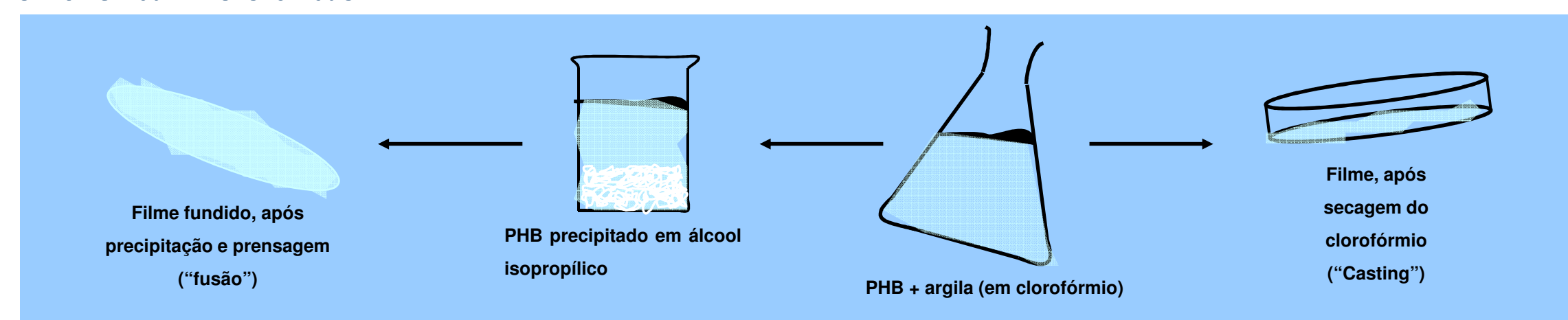
Introdução

A procura por materiais biologicamente compatíveis tem se tornado cada vez mais frequente nos dias atuais. O PHB, poli(3-hidroxi-butarato), é um polímero produzido pela bactéria *Burkholderia Sacchari*, encontrada em solo de plantação de cana. Devido à sua alta cristalinidade, possui algumas propriedades mecânicas desfavoráveis. Porém, por ser biodegradável e de fonte renovável, torna-se de grande interesse prático. Neste estudo, foram preparados compósitos de argilas montmorilonita modificadas na matriz de PHB com a finalidade de se estudar o efeito das argilas no processo de cristalização do polímero.

Metodologia

Materiais: O PHB, segundo o fabricante, possui peso molecular de 500 000 g.mol⁻¹. As argilas utilizadas foram a montmorilonita sódica Cloisite(r) Na⁺ e a montmorilonita modificada organicamente com sal alquil quaternário de amônio Cloisite(r) 30B.

Preparo de amostras:

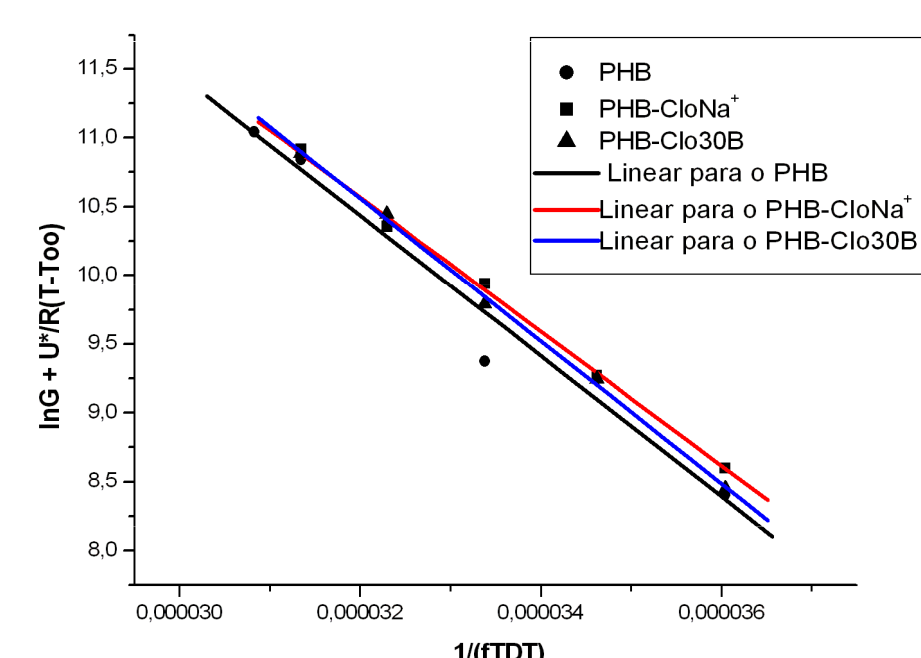


Caracterização: As amostras foram analisadas através das técnicas de difratometria de raios X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica com luz polarizada (POM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Estudo da cinética de cristalização

Foi usada a equação de Hoffman-Lauritzen

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{fT_c \Delta T}\right] \quad \text{ou} \quad \ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \left[\frac{-K_g}{fT_c \Delta T}\right]$$



$$K_g = \frac{m b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{K \Delta H_f^0} \quad \sigma = \alpha \Delta H_f^0 (\alpha_0 b_0)^{1/2}$$

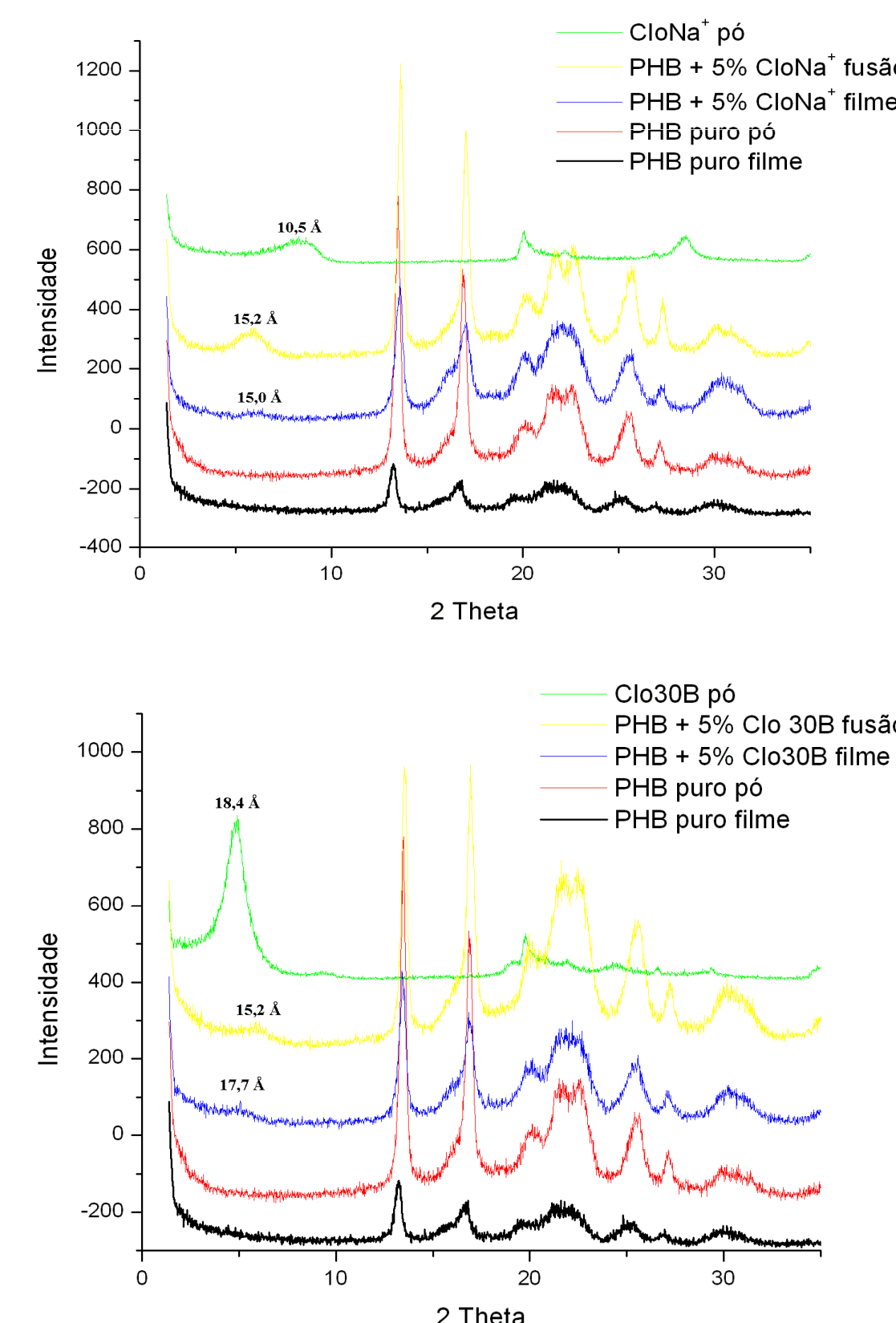
Amostra	Kg (Jl, 10 ⁴ K ²)	σ _e (erg cm ⁻²)	q (kcal mol ⁻¹)
PHB	5,1	42,4	4,7
PHB-Clo30B	5,2	43	4,7
PHB-CloNa ⁺	4,9	40,5	4,5

Primeiramente foi calculado o fator G, a taxa de crescimento dos cristais, dependente da temperatura. Em seguida, fazendo uso das equações acima, foi obtido o valor de Kg, a constante de nucleação. Foram também calculados σ_e (energia total de dobra) e q (um parâmetro ligado à rigidez da cadeia), listados na tabela acima. O valor de σ_e do PHB-CloNa⁺ é menor do que o do PHB, o que indica a ação nucleante da cloisite sódica. Usualmente, o agente nucleante fornece uma superfície que reduz a energia livre de barreira para a nucleação primária e assim a densidade de nucleação é aumentada.

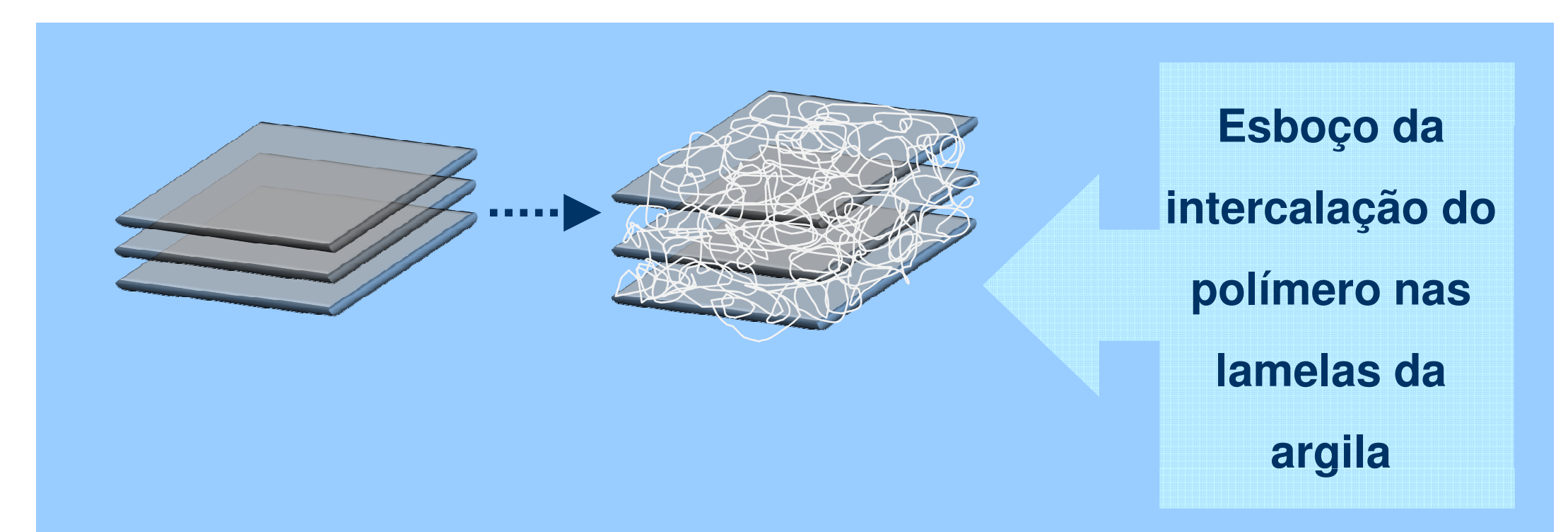
Conclusões

As amostras preparadas a partir do método de precipitação/prensagem apresentaram uma maior homogeneidade e reprodutibilidade nos resultados. As análises evidenciam que há formação de nanocompósitos com as argilas em PHB. A cloisite sódica particularmente demonstrou um maior impacto no processo de cristalização não isotérmica do polímero, diminuindo a temperatura de taxa máxima de cristalização e também a temperatura de fusão. Isso pode ser decorrente de um interação mais favorável da cloisite sódica com o PHB. As investigações realizadas por microscopia óptica com luz polarizada demonstram que a cloisite sódica também modifica a morfologia dos esferulitos do PHB, bem como sua nucleação.

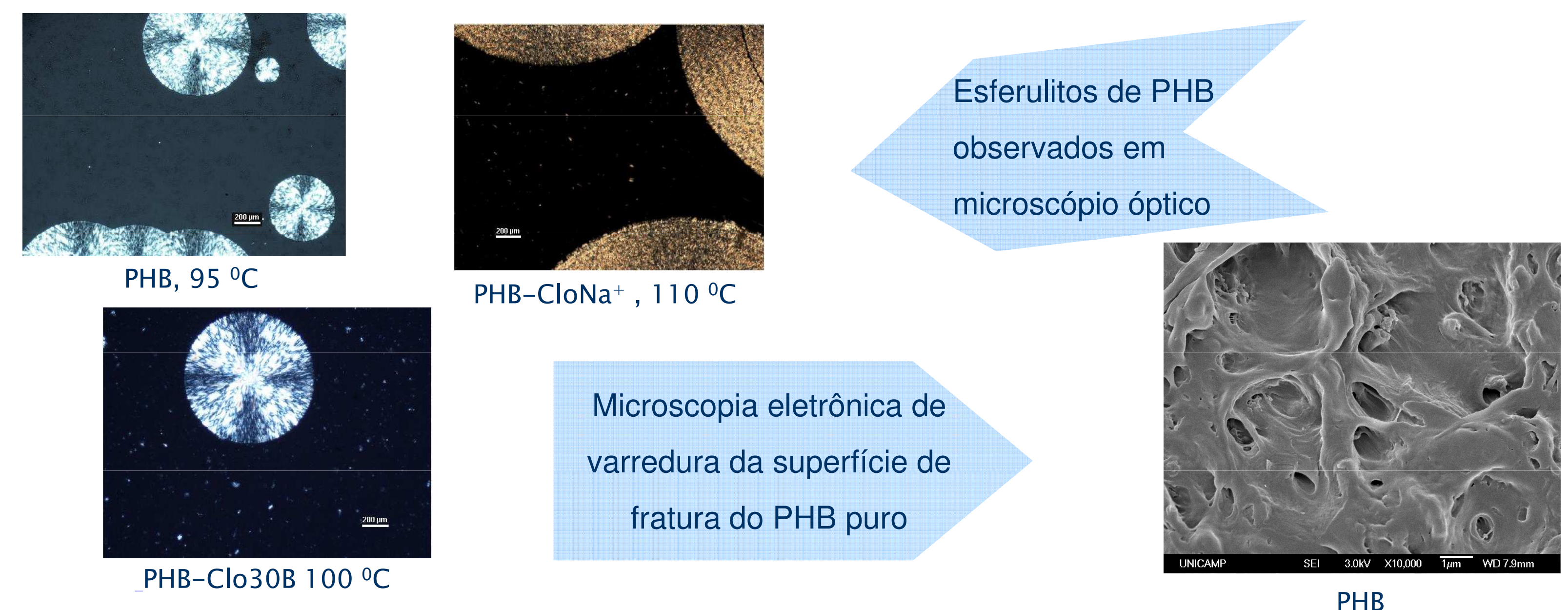
Difratometria de Raios X



O Espaçamento das lamelas da cloisite sódica fica evidente no primeiro gráfico, o que sugere a ocorrência de intercalação do polímero na argila ou até mesmo a esfoliação da argila na matriz polimérica. No caso da Cloisite 30B houve a diminuição da distância entre as lamelas da argila, o que pode ser atribuído à difusão do surfactante para a matriz polimérica.

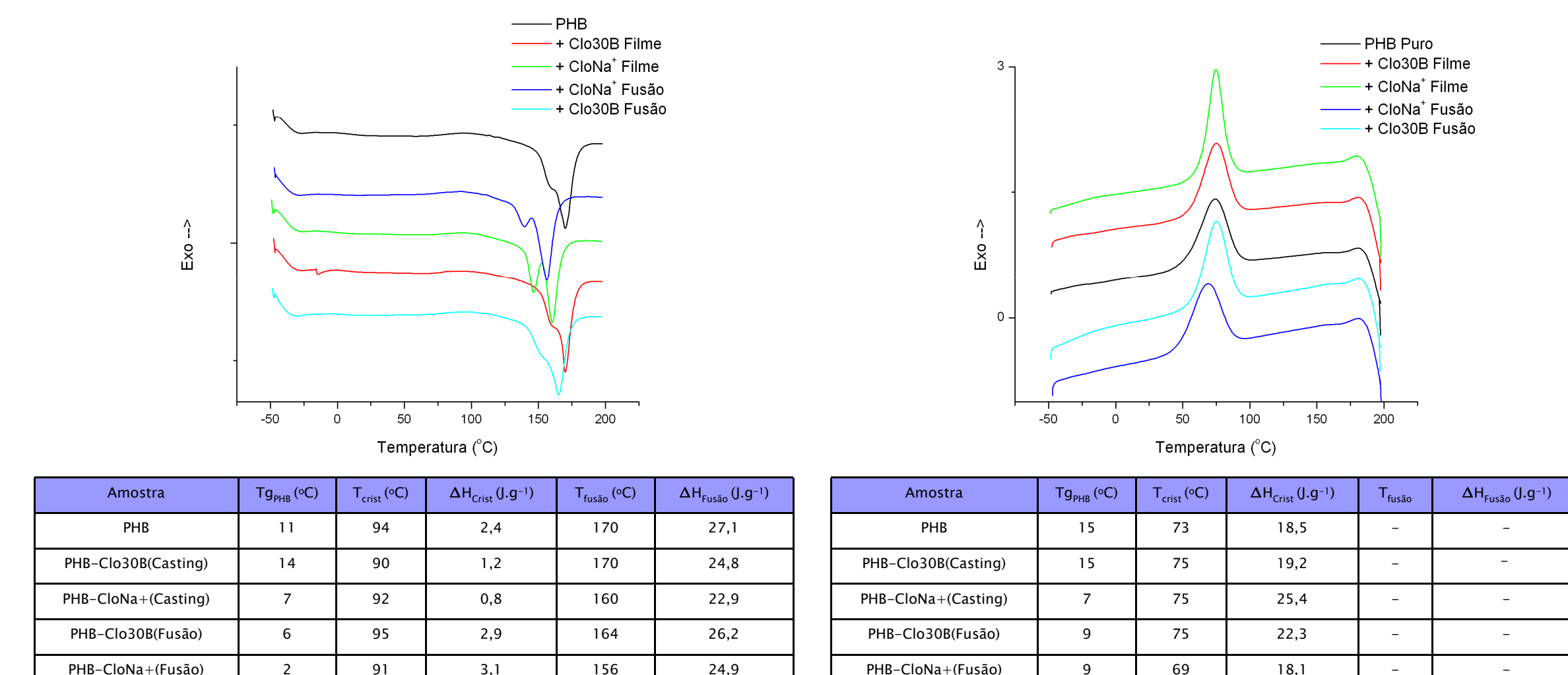


Microscopias óptica e eletrônica de varredura



Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do PHB puro

Resultados de DSC



A Cloisite Sódica diminui significativamente a temperatura de fusão do PHB (de 170 °C para 156 °C na precipitação/prensagem e 160 °C no filme). Além disso, provoca um desdobramento do pico de fusão, indicando que há duas frações de polímeros que se fundem em temperaturas um pouco diferentes.

Agradecimentos:

