

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Tese de Doutorado

**NANOCOMPÓSITOS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-
CO-3-HIDROXIVALERATO) E NANOTUBOS DE
CARBONO**

Ana Paula Lemes

Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Campinas-SP

Junho de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

L543n Lemes, Ana Paula.
Nanocompósitos de poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) e nanotubos de carbono / Ana Paula Lemes. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Nelson Eduardo Durán Caballero.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Nanocompósitos. 2. Nanotubos de carbono.
3. Biomateriais. 4. Biopolímero. I. Caballero, Nelson
Eduardo Durán. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/carbon nanotubes nanocomposites

Palavras-chaves em inglês: Nanocomposites, Carbon nanotubes, Biomaterials, Biopolymer

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Nelson Eduardo Durán Caballero (orientador), Walter Ruggeri Waldman (CCT-UENF), Odair Pastor Ferreira (Contech Produtos Biodegradáveis Ltda.), Pedro Luiz Onófrío Volpe (IQ-UNICAMP), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 11/06/2010

Ao meu pai, Valter Lemes, pelo seu amor, carinho, dedicação e pelo esforço para que eu pudesse me dedicar unicamente aos meus estudos. Tenho muito orgulho em tê-lo como meu pai!

Ao meu grande amor e meu melhor amigo, Andrey, por ser um companheiro maravilhoso nos momentos de alegria, e por ser melhor ainda nos momentos difíceis. Te amo!!!

Dedico esse trabalho a minha mãe, Leonilda de Caria Lemes, pelo seu amor, carinho e por me ensinar a jamais ser egoísta com o conhecimento.

“Ensinar é o maior presente que você pode dar a alguém...”

“E não ensinar é a maior falta que pode cometer alguém que teve a oportunidade de aprender”.

Leonilda de Caria Lemes

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Durán pela orientação, incentivo e amizade.

Aos amigos do laboratório Adriana, Alessandra, Chico, Daniela, Priscyla, Zaine, Marcela, Stephany, Jeanifer, Fábio, Isabela pela amizade, pelas sugestões e ajudas.

A Lilica pela ajuda, carinho e cumplicidade em todos os momentos.

A Sandrinha e Edgar pelo carinho, ajuda e grande amizade.

A Prof^a Buba, pela amizade.

As minhas alunas de iniciação científica, Ana Maria Moretti e Fernanda S.M. Suda. Também aprendi muito com vocês.

Ao Prof^o Oswaldo Luis Alves e amigos do LQES, Carolina, Larissa, Rafaela, Natália, Diego, Rafael, Amauri e Paulinho.

As Professoras Regina Buffon e Solange Cadore, pela excelente coordenação no Programa de Estágio Docente PED-grupo A.

Aos Professores Marco-Aurélio De Paoli e Lúcia Baptistella pela ajuda nos experimentos.

Aos amigos e funcionários do IQ ao Daniel, pelas microscopias, a Lea e ao Felipe pelos ensaios mecânicos, a Egle, Nelson e Bete pela ajuda nos laboratórios de ensino, a Paula e a Judite, e ao Leandro pela ajuda nos experimentos.

A todos os meus familiares que sempre me ajudaram, incentivaram e acreditaram em mim. Amo muito vocês.

Ao CNPq, a Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e a Unicamp pelo apoio financeiro.

Agradeço a Unicamp pela bolsa de Doutorado no Programa de Estágio Docente PED grupo A.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

ANA PAULA LEMES

Nacionalidade: Brasileira

Natural de: Jacareí

Data de Nascimento: 07 de dezembro de 1979

Endereço Residencial: Padre Manuel Bernades, 780, ap 12, Parque Taquaral,
Campinas- SP **Cep: 13080-570**

Fone: (19) 3368-5447 e (19) 8176-7318

E-mail: aplemess@gmail.com

FORMAÇÃO

1. Doutorado em Química na área de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) SP. **2010.**
2. Mestre em Química na área de Físico-Química, Instituto de Química da Unicamp-Campinas-SP, **2005.**
3. Licenciatura em Química, Instituto de Química da Unicamp, Campinas-SP. **2006.**
4. Bacharel em Química, Instituto de Química da Unicamp, Campinas-SP. **2003.**

BOLSAS DE ESTUDO

1. Bolsa de Doutorado no Programa de Capacitação Docente concedida pela Universidade Estadual de Campinas (**Fevereiro/2006 a Março/2010**).
Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán. **Projeto:** “Nanocompósitos de Poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxicvalerato) e Nanotubos de Carbono”.

2. Bolsa de Mestrado concedida pelo CNPq (Agosto/2003 a Janeiro/2004) FAPESP (Fevereiro/2004 a Julho de 2005). (Processo: 02/11988-2)
Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán. **Projeto:** Desenvolvimento de Novos Compósitos Biodegradáveis Baseados em Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) e Lignosulfonatos”.
3. Bolsa de Iniciação Científica concedida pela FAPESP. (Fevereiro/2001 a Março/2002). (Processo: 01/10511-5)
Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán. **Projeto:** Obtenção de Blendas Sintetizadas a partir de Polímeros Naturais e Estudo da sua Biodegradabilidade.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos Publicados

1. Lemes, A. P. ; Soto-Oviedo, M. A. ; Waldman, W. R. ; Innocentini-Mei, L. H. ; Durán, N. . Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Journal of Polymers and the Environment*, p. 1, 2010.

Proceedings

1. A.P. Lemes, P.D. Marcato, O.P. Ferreira, O.L. Alves, N. Durán (2008). “Nanocomposites of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with carbon nanotubes and oxidized carbon nanotubes” *Proc. IASTED pág 72-75 International Conference of Nanotechnology and Applications (NANA 2008)*, 29 de Setembro a 01 de Outubro, Creta-Grécia, (**Apresentação Oral**).
2. A.P. Lemes, W.R. Waldman, L.H.I. Mei, N. Durán (2007). “Thermal Characterization and Degradation of PHBV-g-MA/Lignosulfonate Composites. XI International Macromolecular Colloquium” *6th International Symposium on*

Natural Polymers and Composites, 22-25 Abril, Gramado-RS, Brasil
(**Apresentação Oral**).

3. A.P. Lemes, M.A. Soto-Oviedo, L.I. Mei, N. Durán (2006) “Preparation of Biodegradable PHBV and Lignosulfonate Composite by Reactive Extrusion and Their Mechanical and Morphological Characterization” *Society for Biomaterials 2006 Annual Meeting*, 26-29 de abril, Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos da América.
4. A.P. Lemes, M.A. Soto-Oviedo, L.I. Mei, N. Durán (2005) “Processing, Chemical Structure and Morphology of Poly(Hydroxybutyrate-co-valerate/Lignosulfonate Composites””; *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering – Enpromer*, 14-18 de agosto, Costa Verde, RJ – Brasil.
5. A.P. Lemes, M.A. Soto-Oviedo, L.I. Mei, N. Durán (2005). “Effect of a compatibilizer in thermal and morphological properties of composites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and lignosulfonate”, *X International Macromolecular Colloquium*; 10-13 de abril, Gramado, RS-Brasil.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

1. AP Lemes, PD Marcato, N Durán (2009). “Morphological Study of PHBV/ Carbon Nanotubes Nanocomposites” 4th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat-2009), de 19 a 22 de Outubro, Roma, Itália.
2. AP Lemes, OL Alves, N Durán (2009). “Propriedades Mecânicas e Estabilidade Térmica de Filmes de PHBV/Nanotubos de Carbono” IV

Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, de 18 a 20 Outubro, Niterói-RJ, Brasil.

3. AP Lemes, PD Marcato, OP Ferreira, OL Alves, N. Durán (2008). “Nanocomposites of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with carbon nanotubes and oxidized carbon nanotubes” Proc. IASTED pág 72-75 International Conference of Nanotechnology and Applications (NANA 2008), 29 de Setembro a 01 de Outubro, Creta, Grécia (Apresentação Oral). (Doc 9.5)
4. AP Lemes, PD Marcato, OP Ferreira, OL Alves, N Duran (2008) “Morphologies and Thermal Stabilities Changes on Nitric Acid Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes”. Nano 2008 – 9th International Conference on Nanostructured Materials, 1 a 6 de Junho, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

EXPERIÊNCIA NA ÁREA DE ENSINO

1. Docência por 4 anos (**2006-2010**), com dedicação de 12 horas semanais nas atividades da disciplina de Química Geral Teórica e Experimental no Programa de Estágio Docente – PED grupo A.
2. Docência de Abril a Dezembro de 2005, no Programa de Formação Continuada de Professores do Ensino Fundamental e Médio – Teia do Saber, da Secretaria de Estado da Educação de São Paulo em conjunto com a Universidade Estadual de Campinas – Unicamp.
3. Atividade Supervisionada de Apoio a Docência no 1º período letivo de 2004, com dedicação de 8 horas semanais nas atividades da disciplina de QG – 101 (Química I – Teórica).

RESUMO

Esse trabalho avaliou o efeito da adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) nas propriedades térmicas e mecânica, morfologia e hidrofobicidade do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), o PHBV. A adição de nanotubos de carbono poderia implicar em melhora das propriedades do PHBV, um poliéster natural que devido à sua biodegradabilidade e biocompatibilidade possui um grande potencial de aplicação.

Assim, nanocompósitos de PHBV/NTC foram produzidos por mistura em solução, seguida de evaporação do solvente. Na produção dos PHBV/NTC, avaliou-se a utilização de banho de ultrassom, processador ultrassônico e a funcionalização dos NTC por reações de oxidação.

Primeiramente, foi realizada a caracterização e a funcionalização dos NTC por dois métodos: oxidação com ácido nítrico (HNO_3) e oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), variando-se o tempo de reação. Após oxidação, os NTC foram abreviados como NT COOH e caracterizados quanto à presença de grupos funcionais em sua superfície e danos causados em sua estrutura.

Os NT COOH obtidos na oxidação com HNO_3 mostraram uma maior estabilidade térmica em comparação àqueles obtidos na oxidação com H_2O_2 . A produção de carbono amorfo variou em função do tempo de oxidação para HNO_3 e permaneceu constante para H_2O_2 . Não foi verificada diferença significativa na quantificação de hidroxilas, carbonilas e carboxilas na superfície dos NT COOH . A oxidação com HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 horas mostrou-se mais apropriada para a produção dos nanocompósitos de PHBV/NT COOH .

Posteriormente, nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NT COOH com 0,05 % (m/m) de NTC e de NT COOH , respectivamente, foram produzidos utilizando banho de ultrassom. As análises de DSC mostraram que os NTC e

NTCOOH agem como agentes nucleantes no processo de cristalização do PHBV e que o PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH possuem o mesmo comportamento térmico. As micrografias de SEM mostraram uma boa adesão interfacial dos NTC e NTCOOH com a matriz de PHBV, e a formação de aglomerados menores no caso dos PHBV/NTCOOH, indicando que a oxidação dos NTC melhorou sua dispersão na matriz de PHBV.

Finalmente, nanocompósitos de PHBV/NTC contendo 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m) de NTC e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) foram produzidos, utilizando processador ultrassônico para a dispersão dos NTC.

Verificou-se que o efeito nucleante do NTC foi proporcional ao aumento de sua concentração nos PHBV/NTC e que o pequeno aumento de estabilidade térmica (~ 7 °C) verificada não variou com a concentração de NTC.

A utilização do processador ultrassônico melhorou acentuadamente a dispersão dos NTC nos nanocompósitos e a hidrofobicidade das superfícies dos PHBV/NTC aumentou em função da concentração de NTC.

O nanocompósito de PHBV/NTC 1,50 % (m/m) apresentou os melhores resultados nos ensaios mecânicos de tração, com aumento de 48 % no módulo de elasticidade, 49 % na tensão na força máxima e menor perda de alongamento (37 %) em comparação ao PHBV puro. Essas melhorias não foram verificadas para o PHBV/NTC 2,00 % (m/m), mas foram verificadas para PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m), indicando que a oxidação dos NTC permitiu a obtenção de boas propriedades mecânicas para maiores concentrações de NTC.

Um resultado muito importante desse trabalho foi a sua baixa adesão a coágulos sanguíneos (baixa Trombogenicidade) verificada para o PHBV/NTC, o que amplia a possibilidade de aplicação desses nanocompósitos na área médica.

ABSTRACT

This work has evaluated the effect of addition of multi walled carbon nanotubes (NTC) in the thermal and mechanical properties, morphology and hydrophobicity of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate), the PHBV. The addition of carbon nanotubes could result in an improvement of PHBV properties, a natural polyester that due to its biodegradability and biocompatibility has an important application potential. Thus, nanocomposites of PHBV/NTC were produced by solution mixing, and then solvent casting. In the production of PHBV/NTC, we have evaluated the use of ultrasonic bath, ultrasonic processor and the functionalization of NTC by oxidation reactions, in the NTC dispersion in the PHBV matrix.

First, we have performed the NTC characterization and functionalization by two methods: oxidation with nitric acid (HNO_3) and oxidation with hydrogen peroxide (H_2O_2), at different reaction times. After oxidation, NTC (abbreviated as NTCOOH) were characterized for the presence of functional groups on their surface and the damage of their structure.

The NTCOOH obtained from oxidation with HNO_3 showed a higher thermal stability compared to those obtained in the H_2O_2 oxidation. The amorphous carbon production varied with the oxidation time to HNO_3 and remained constant for H_2O_2 . There was no significant difference in the quantification of hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups on the surface of NTCOOH. The oxidation with HNO_3 3 mol L^{-1} for 12 hours was more suitable for the production of nanocomposites PHBV/NTCOOH.

Subsequently, nanocompósitos of PHBV/NTC and PHBV/NTCOOH were produced using ultrasonic bath with 0.05 % (m/m) of NTC and NTCOOH, respectively. The DSC analysis showed that the NTC and NTCOOH act as

nucleating agents and that the PHBV/NTC and PHBV/NTCOOH have the same thermal behavior. The SEM micrographs showed a good interfacial adhesion between the NTC and NTCOOH with PHBV matrix, and the formation of smaller agglomerates in the case of PHBV/NTCOOH indicated that oxidation of NTC improved their dispersion in the PHBV matrix.

Finally, nanocomposites PHBV/NTC with 0.05, 0.50, 1.00, 1.50 and 2.00 % (m/m) of NTC and PHBV/NTCOOH with 2.00 % (w/w) were produced using ultrasonic processor for the NTC dispersion.

It was found that the nucleating effect of NTC was proportional to increase of its concentration in the PHBV/NTC and the small increase observed in the thermal stability ($\sim 7^{\circ}\text{C}$) did not depend on the concentration of NTC.

The use of ultrasonic processor greatly improved the dispersion of NTC in the nanocomposites and the hydrophobicity of the PHBV/NTC increases with increasing concentration of NTC.

The nanocomposite of PHBV/NTC 1.50 % (w/w) showed the best results in tensile test, with 48 % increase in elastic modulus of, 49 % in maximum tensile strength and smaller decrease on elongation (37 %) compared to the pure PHBV. These improvements were not observed for PHBV/NTC 2.00 % (m/m) but were observed for PHBV/NTCOOH 2.00 % (m/m), indicating that oxidation of NTC allowed to obtain better mechanical properties for higher concentrations of NTC.

A very important result in this work was the low adherence to blood clots (low thrombogenicity) verified for the PHBV/NTC 2.00 % (w/w), which extends the application of these nanocomposites in the medical field.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	XXV
LISTA DE TABELAS	XXV
LISTA DE FIGURAS	XXIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	3
1.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	5
1.2.1 <i>Preparação de Nanocompósitos por Mistura em Solução.....</i>	<i>5</i>
1.2.1.1 Utilização de Ultrassonicação na Dispersão de Nanopartículas.....	5
1.2.2 <i>Preparação de Nanocompósitos por Mistura no estado Fundido.....</i>	<i>7</i>
1.2.3 <i>Preparação de Nanocompósitos por Polimerização in situ.....</i>	<i>9</i>
1.3 NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	9
1.3.1 <i>Funcionalização dos Nanotubos de Carbono.....</i>	<i>13</i>
1.4 POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO) – PHBV	18
2. OBJETIVO	23
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1 MATERIAIS.....	29
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO COM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO.....	29
3.2.1 <i>Oxidação dos Nanotubos de Carbono por Peróxido de Hidrogênio.....</i>	<i>29</i>
3.2.2 <i>Oxidação dos Nanotubos de Carbono por Ácido Nítrico</i>	<i>30</i>
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.	30

3.3.1 Termogravimetria (TGA).....	30
3.3.2 Espectroscopia Raman	31
3.3.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X (XPS).....	31
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	31
3.4 PRODUÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS POR MISTURA EM SOLUÇÃO E EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE.	32
3.4.1 Utilização de Banho de Ultrassom para Dispersão dos Nanotubos de Carbono	32
3.4.2 Caracterização dos Nanocompósitos produzidos com a utilização de Banho de Ultrassom para Dispersão dos Nanotubos de Carbono	33
3.4.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	33
3.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	33
3.4.2.3 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)	33
3.4.3 Utilização de um Processador Ultrassônico para Dispersão dos Nanotubos de Carbono.....	34
3.4.4 Caracterização dos Nanocompósitos produzidos com a utilização de um processador ultrassônico para dispersão dos Nanotubos de Carbono.....	35
3.4.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	35
3.4.4.2 Termogravimetria (TGA)	35
3.4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	36
3.4.4.4 Medidas de Ângulo de Contato.....	36
3.4.4.5 Ensaio Mecânico de Tração	37
3.4.4.6 Avaliação da Trombogenicidade do Nanocompósito de PHBV/NTC para aplicação na área médica	38
4. FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL	40

5. RESULTADOS	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	47
5.1.1 <i>Termogravimetria</i>	47
5.1.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	54
5.1.3 <i>Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X (XPS)</i>	59
5.1.4 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	63
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS COM A UTILIZAÇÃO DE BANHO DE ULTRASSOM PARA DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.	75
5.2.1 <i>Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória</i>	76
5.2.2 <i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	79
5.2.3 <i>Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)</i>	83
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS COM A UTILIZAÇÃO DE PROCESSADOR ULTRASSÔNICO PARA DISPERSÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO. 91	
5.3.1 <i>Calorimetria Diferencial Exploratória.</i>	92
5.3.2 <i>Termogravimetria.</i>	96
5.3.3 <i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	98
5.3.4 <i>Medidas de Ângulo de Contato</i>	106
5.3.5 <i>Ensaio Mecânicos de Tração</i>	109
5.3.6 <i>Avaliação da Trombogenicidade do Nanocompósito de PHBV/NTC para aplicação na área médica</i>	117
6. CONCLUSÃO	128
7. BIBLIOGRAFIA	133

LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Carbono amorfo
CR	Carga residual
CVD	Deposição Química de Vapor
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
M_w	Massa molar ponderada
NTC	Nanotubos de carbono
NTCOOH	Nanotubos de carbono oxidados
PHA	Poli(hidroxiálcanoatos)
PHB	Poli(hidroxi-butirato)
PHBV	Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)
PLGA	Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
PM	Partículas metálicas
POM	Microscopia Óptica com Luz Polarizada
PP	Polipropileno
PTT	Poli(tereftalato de trimetileno)
PVDF	Polivinildieno fluorado
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
T_c	Temperatura de cristalização
TCVD	Deposição Termoquímica de Vapor
T_g	Temperatura transição vítrea
TDT	Temperatura de Decomposição Térmica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	Termogravimetria
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X
ΔC_p	Variação da capacidade calorífica
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de Decomposição Térmica (TDT) em função da perda de massa (1, 5, 10 e 65 %) e carga residual (CR) dos NTCOOH oxidados com HNO_3 3,0 mol L^{-1} por 3, 6, 9 e 12 horas.....	49
Tabela 2. Temperaturas de Decomposição Térmica (TDT) em função da perda de massa (1, 5, 10 e 65 %) e carga residual (CR) dos NTCOOH oxidados com H_2O_2 3,3 mol L^{-1} por 24, 48, 72, 96 e 120 horas.	52
Tabela 3. Concentrações atômicas (%) dos grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono, obtidas na análise de XPS dos NTCOOH oxidados em HNO_3 3 mol L^{-1} em diferentes períodos.....	61
Tabela 4. Concentrações atômicas (%) dos grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono, obtidas na análise de XPS dos NTCOOH oxidados em H_2O_2 3,3 mol L^{-1} em diferentes períodos.	62
Tabela 5. Valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) (resfriamento, Figura 42-b) e entalpia de fusão (ΔH_f) (2º aquecimento, Figura 41-c) obtidos nas curvas de DSC dos nanocompósitos de PHBV/NTC produzidos em processador ultrassônico.	96
Tabela 6. Temperaturas de Decomposição Térmica (TDT) de 1, 5 e 10 % de perda de massa e Temperatura de Decomposição na velocidade máxima de perda de massa (TDT_{max}) em função da concentração de NTC nos nanocompósitos de PHBV/NTC.....	98
Tabela 7. Valores médios e erro padrão da tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade, obtidos no ensaio de tração dos filmes de PHBV, PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH	110

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Exemplos de formas geométricas apresentadas pelas cargas e variáveis de dimensões: (a) esferas; (b) cilindros ou tubos; (c) lamelas.3
- Figura 2.** Diferentes configurações dos nanotubos de carbono (a) estrutura em cadeira; (b) estrutura em zigzag; (c) estrutura quiral..... 10
- Figura 3.** Nanotubos de parede simples funcionalizados com grupo arila. 14
- Figura 4.** Modelo estrutural dos nanotubos de carbono após processo de oxidação ácida..... 16
- Figura 5.** Estrutura química do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)..... 18
- Figura 6.** Formato e dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tração..37
- Figura 7.** Fluxograma da Etapa de Funcionalização e Caracterização dos Nanotubos de Carbono43
- Figura 8.** Fluxograma da Etapa de Produção e Caracterização dos Nanocompósitos, utilizando um banho de ultrassom para a dispersão dos nanotubos de carbono.....43
- Figura 9.** Fluxograma da Etapa de Produção e Caracterização dos Nanocompósitos utilizando um processador ultrassônico para a dispersão dos nanotubos de carbono.44
- Figura 10.** Curvas de TGA das amostras de NTC oxidadas com HNO_3 3 mol L^{-1} em períodos de 3, 6, 9 e 12 horas.48
- Figura 11.** Curvas de TGA das amostras de NTCOOH obtidos por oxidação com H_2O_2 $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ por diferentes períodos.....51

Figura 12. Análise das bandas D, G e D' nos espectros Raman dos nanotubos de carbono oxidados com (a) HNO ₃ e (b) H ₂ O ₂	55
Figura 13. Bandas D, G e D' observados no espectro Raman dos NTC não oxidados ajustadas a curvas de Lorentz.	57
Figura 14. Razão entre a área da banda G e D (A_G/A_D) presentes nos espectros Raman dos NTCOOH oxidados por diferentes períodos, com (a) HNO ₃ e (b) H ₂ O ₂	58
Figura 15. Deconvolução do espectro de XPS obtido para os nanotubos de carbono não oxidados.	60
Figura 16. Imagem de TEM dos nanotubos de carbono não oxidados.	64
Figura 17. Ampliações de regiões da imagem de TEM dos nanotubos de carbono não oxidados mostrados na Figura 16.....	65
Figura 18. Ampliações dos finais de tubo observados na imagem de TEM dos nanotubos de carbono como recebidos mostrados na Figura 16.....	65
Figura 19. Extremidades cônicas apresentadas pelos nanotubos de carbono, (a) modelo teórico, (b) e (c) exemplos de finais de tubos observados por TEM.	66
Figura 20. Modelo estrutura de um cotovelo, (a) visão lateral e (b) visão frontal; e (c) modelo helicoidal de nanotubos de carbono.	67
Figura 21. Regiões ampliadas de supostos cotovelos: (a) e (b) observados na imagem de TEM dos nanotubos de carbono não oxidados mostrados na Figura 16.	68
Figura 22. Imagem de TEM dos NTCOOH obtidos após oxidação em HNO ₃ mol L ⁻¹ por 3 horas.	69

Figura 23. Ampliações de regiões da imagem de TEM dos NTC oxidados por 3 horas em HNO_3 3 mol L^{-1} , mostrados na Figura 22	70
Figura 24. Pontas de tubo ampliados da imagem de TEM dos NTCOOH, mostrados na Figura 22, obtidos pela oxidação com HNO_3 3 mol L^{-1} por 3 h.....	70
Figura 25. Imagem de TEM dos NTCOOH oxidados em HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 h.	71
Figura 26. Pontas de tubos ampliados da imagem de TEM dos NTCOOH, mostrados na Figura 25, obtidos por oxidação em HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 h.	72
Figura 27. Imagem de TEM dos NTCOOH obtidos na oxidação por H_2O_2 3,3 mol L^{-1} por 120 h.....	73
Figura 28. Ampliações de regiões da imagem de TEM dos NTCOOH, mostrados na Figura 27, obtidos na oxidação com H_2O_2 3,3 mol L^{-1} por 120 horas.....	74
Figura 29. Fotografias dos filmes de (a) PHBV; (b) PHBV/NTC; (c) PHBV/NTCOOH.	75
Figura 30. Curvas de DSC obtidas para PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH, ambos com 0,05 % (m/m) de nanotubos: (a) 1° aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2° aquecimento; (d) região de transição vítrea no 2° aquecimento.	77
Figura 31. Imagem de SEM da superfície de fratura dos filmes de (a) PHBV/NTC; (b) PHBV/NTCOOH com 0,05 % (m/m) de nanotubos.....	79
Figura 32. Imagem de SEM da superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTC contendo 0,05 % (m/m) de NTC, aumentos de (a) 8.000x e (b) 25.000x.	80
Figura 33. Imagem de SEM da superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTCOOH contendo 0,05 % (m/m) de NTCOOH.....	81

Figura 34. Imagem de SEM de nanotubos isolados na superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTCOOH contendo 0,05 % de NTCOOH.....	82
Figura 35. Modelo estrutural de (a) lamelas cristalinas poliméricas, (b) esferulita polimérica.	83
Figura 36. Micrografia óptica de luz polarizada do filme de PHBV produzido por evaporação de solvente, (a) aumento de 100x, (b) aumento de 200x e (c) ampliação da Figura 36-b.	85
Figura 37. Micrografia óptica de luz polarizada do filme de PHBV/NTC: (a) aumento de 200x e (b) ampliação da Figura 37-a.	86
Figura 38. Imagens de POM do processo de cristalização do PHBV/NTCOOH (0,05 % de NTCOOH), com aumento de 50 vezes. Sequência de resfriamento a temperatura ambiente a partir da amostra fundida (a-f).	87
Figura 39. Micrografia óptica de luz polarizada do filme de PHBV/NTCOOH: (a) aumento de 200x e (b) ampliação de 39-a.	88
Figura 40. (a) TEM de cristais lamelares de polietileno na forma de shish kebab observados em um NTC de paredes múltiplas (Li e col., 2006), (b) modelo estrutural do shish kebab (Li e col., 2005).	90
Figura 41. Fotografia dos filmes de PHBV puro e dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m) de NTC dispersos em processador ultrassônico.....	91
Figura 42. Curvas de DSC obtidas para PHBV/NTC com 0,00, 0,05, 0,50, 1,00, 2,00 % (m/m) de NTC dispersos em processador ultrassônico: (a) 1° aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2° aquecimento; (d) região de transição vítrea do 2° aquecimento.	92

Figura 43. Curvas de DSC obtidas durante o 2° aquecimento dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,00, 0,05, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m) de NTC dispersos em processador ultrassônico.....94

Figura 44. Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos PHBV/NTC contendo 0,00, 0,05, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 % de NTC em atmosfera inerte.97

Figura 45. Imagem de SEM superfícies lisas dos nanocompósitos de PHBV/NTC contendo: (a) 0,00 %; (b) 0,50 %; (c) 1,00 %; (d) 2,00 % de NTC (m/m).....99

Figura 46. Imagem de SEM da superfície lisa do nanocompósito PHBV/NTC com 2,00 % (m/m) de NTC..... 100

Figura 47. Imagem de SEM das superfícies rugosas dos nanocompósitos de PHBV/NTC contendo: (a) 0,00 %; (b) 0,50 %; (c) 1,00 %; (d) 2,00 % (m/m) de NTC. 101

Figura 48. Imagem de SEM-HR da superfície rugosa de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) com aumentos de (a) e (b) 35.000 vezes; (c) e (d) 65.000 vezes. 103

Figura 49. Imagem de SEM das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PHBV/NTC contendo: (a) 0,00 %; (b) 0,50 %; (c) 1,00 %; (d) 2,00 % (m/m) de NTC. 104

Figura 50. Imagem de SEM das superfícies de fratura de PHBV/NTC contendo 2,00 % (m/m) de NTC em aumentos de (a) 40.000 vezes e (b) 60.000 vezes. 105

Figura 51. Medidas de ângulo de contato das superfícies lisa e rugosa dos filmes dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,00; 0,05; 0,50; 1,00 e 2,00 % (m/m) de NTC. 107

Figura 52. Imagens das medidas de ângulo de contato da superfície rugosa dos filmes de PHBV, PHBV/NTC com 0,05 % e 1,00 % (m/m) de NTC..... 109

Figura 53. Corpos de prova utilizados no ensaio de tração dos filmes de PHBV puro e dos PHBV/NTC com 0,05, 0,50; 1,00 e 2,00 % (m/m) de NTC, produzidos com um processador ultrassônico. 109

Figura 54. Valores médios e erro padrão de tensão na força máxima obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro (0,00 % m/m); de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m); e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m). 111

Figura 55. Valores médios e erro padrão de Alongamento máximo obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro (0,00 % m/m); de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m); e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m). 113

Figura 56. Valores médios e erro padrão do módulo de elasticidade, obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro (0,00 % m/m); de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m); e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m). 115

Figura 57. Tubos produzidos com os filmes de PHBV/NTC 2 % (m/m): (a) visão lateral e (b) visão frontal; e com os filmes de PHBV: (c) visão lateral e (d) visão frontal..... 118

Figura 58. Fotos obtidas durante a remoção dos tubos de PHBV/NTC 2,00 % (m/m), seqüência (a-e); e de PHBV, seqüência de (f-j), após permanência de 1 hora em 10 mL de sangue humano. 120

Figura 59. Coágulo de sangue ao redor do tubo (a) PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e (b) PHBV; Superfície externa do tubo: (c) PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e (d) PHBV; Imersão na solução de gluteraldeído: (e) PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e (f) PHBV. 121

Figura 60. Imagem de SEM da superfície externa do tubo de PHBV/NTC 2 % (m/m) com aumento de: (a) 100x com inclinação, (b) 100x, (c) 1000x; e do tubo de PHBV com aumento de: (d) 100x com inclinação, (e) 100x, (f) 1000x. 123

Figura 61. Rede de fibrinas aderidas à superfície externa do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) analisada por SEM com aumento de 3000x. 124

Figura 62. Imagem de SEM da superfície interna do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) com aumento de: (a) 100x com inclinação, (b) 300x; e do tubo de PHBV com aumento de (c) 100x com inclinação, (d) 300x. 125

Figura 63. Hemácia aderida à superfície interna do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) analisada por SEM com aumento de 10.000x. 126

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos consistem em matrizes poliméricas carregadas com partículas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Essas nanocargas são capazes de alterar e melhorar propriedades da matriz, mesmo quando adicionadas em pequenas proporções (Armentano e col., 2009; Lee e col., 2006).

As cargas em dimensões nanométricas podem ser divididas de acordo com sua geometria em: esféricas, cilíndricas ou tubulares, e lamelares (Figura 1).

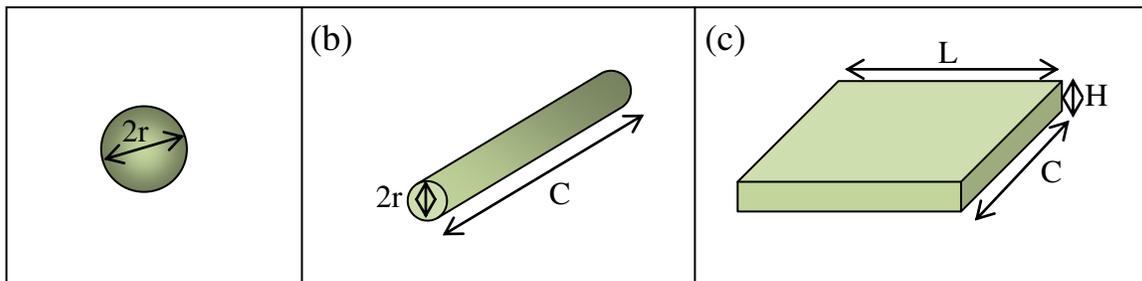


Figura 1. Exemplos de formas geométricas apresentadas pelas cargas e variáveis de dimensões: (a) esferas; (b) cilindros ou tubos; (c) lamelas (r -raio; C -comprimento; H -altura; (L -largura).

O grande avanço no desenvolvimento de nanocompósitos se deu em meados de 1980, devido aos adventos das microscopias de tunelamento e com sonda, permitindo aos cientistas verificar com resolução atômica a natureza da estrutura de superfícies; ao rápido avanço na área computacional, facilitando a caracterização e previsão de propriedades em nanoescala via modelamento e simulação; e à possibilidade de fabricação de nanocompósitos poliméricos por vias similares aos compósitos poliméricos convencionais (Hussain e col., 2006).

A transição da escala micrométrica para a escala nanométrica implica em drásticas alterações das propriedades das partículas, uma vez que, muitas das interações químicas e físicas são governadas por propriedades de superfície, e essa transição de escala implica na obtenção de uma maior superfície de contato para um mesmo volume. Assim, um material nanoestruturado pode ter propriedades extremamente diferentes de um material que possua a mesma composição química, mas tenha dimensões maiores (Lee e col., 2006; Tjong, 2006).

Dessa forma, a introdução de nanopartículas em matrizes poliméricas pode resultar na obtenção de novas propriedades, ou na melhoria de propriedades da matriz. Devido à alta superfície de contato, quantidades pequenas de nanopartículas são suficientes para a preparação dos nanocompósitos, e assim sua adição não prejudica o comportamento reológico, o processamento e as propriedades ópticas da matriz polimérica (Yuan e Misra, 2006).

Porém, a obtenção de melhoramento nas propriedades dos nanocompósitos não depende apenas das dimensões da nanopartícula utilizada. Da mesma forma, que os compósitos convencionais, as propriedades do material final dependem da dispersão e distribuição das nanocargas, e de sua adesão na matriz polimérica.

O grande desafio na produção dos nanocompósitos poliméricos está justamente em controlar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, devido à tendência natural das cargas de formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e, conseqüentemente, fragilidade do material.

A dispersão e distribuição das cargas na matriz polimérica e sua adesão na mesma são influenciados pela natureza da carga utilizada e pelo método de preparação do nanocompósito (Hussain e col., 2006).

1.2 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos

Entre os principais métodos para a produção dos nanocompósitos estão: a preparação por mistura em solução, a preparação por mistura no estado fundido e a polimerização *in situ* (Bragança, 2008; Lee e col. 2005).

1.2.1 Preparação de Nanocompósitos por Mistura em Solução

A preparação por mistura em solução consiste em misturar as nanopartículas com polímero desejado em um solvente apropriado. Em geral, essa preparação segue três etapas: (1) dispersão das nanopartículas em um solvente apropriado, ou em uma solução do polímero; (2) Mistura das nanopartículas com o polímero em solução a temperatura ambiente ou sob aquecimento; (3) Recuperação do nanocompósito por precipitação ou por evaporação do solvente.

Esse é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos e sua principal vantagem está no modo de agitação das nanopartículas no solvente, e na possibilidade de se trabalhar em pequena escala. A agitação promovida nesse método resulta em uma melhor dispersão das nanopartículas frente a outros métodos, podendo ser promovida por barra magnética, misturador mecânico, refluxo, ou por ultrassonicação (Coleman e col., 2006; Moniruzzaman e Winey, 2006).

1.2.1.1 Utilização de Ultrassonicação na Dispersão de Nanopartículas

A ultrassonicação tem sido uma ferramenta importante na preparação de materiais nanoestruturados (Bang e Suslick, 2010), podendo ser branda, quando

realizada em um banho de ultrassom, ou severa, quando realizada em um processador ultrassônico (sonda ultrassônica). Ambos os equipamentos são compostos por geradores de onda ultrassônica de baixa frequência ($20 \text{ kHz} < \nu < 1 \text{ MHz}$), porém enquanto os banhos de ultrassom operam com frequência de 40 kHz e potência em torno de 50 a 70 W, o processador ultrassônico opera com frequência de 20 kHz e potência de 500 a 750 W (Korn e col., 2003).

O principal efeito do ultrassom está na chamada cavitação, que consiste em um ciclo de formação, crescimento e colapso de bolhas micrométricas durante a sonicação. As ondas ultrassônicas de alta potência produzem intensas e sucessivas fases de compressão e rarefação no meio, causando, de acordo com a viscosidade do líquido, o surgimento de cavidades (bolhas) de dimensões microscópicas durante a fase de rarefação. Essas cavidades absorvem gases dissolvidos no meio e vapores de solvente. As dimensões dessas cavidades aumentam com os sucessivos ciclos de compressão e rarefação até atingir um diâmetro crítico e sofrer colapso (Korn e col., 2003, Zhang e col., 2009).

A interação entre matéria e energia promovida pela ultrassonicação faz com que surjam no interior da bolha pressões próximas a 1000 bar e pontos de aquecimento com temperaturas próximas a 5000 K (Bang e Suslick, 2010, Zhang e col., 2009). Ao implodirem, as bolhas de cavitação liberam grande quantidade de energia e originam microjatos de líquidos com velocidade maior que 100 ms^{-1} . A presença de partículas em suspensão no líquido faz com que as cavidades formadas ao seu redor sejam assimétricas, e assim ao implodirem os microjatos são direcionados para a superfície do sólido. As ondas ultrassônicas ocasionam também o choque entre as partículas em suspensão que podem alcançar velocidades maiores que 500 ms^{-1} (Korn e col., 2003).

Assim, tanto no banho de ultrassom como no processador ultrassônico, os mecanismos de desagregação das nanopartículas é o mesmo. No entanto, a diferença entre o banho de ultrassom e o processador ultrassônico está na potência e frequência das ondas ultrassônicas. Enquanto os banhos de ultrassom operam com frequência de 40 kHz e potência em torno de 50 a 70 W, o processador ultrassônico opera com frequência de 20 kHz e potência de 500 a 750 W. Portanto, no caso do processador ultrassônico o processo de cavitação envolve maior energia. Assim, a implosão das bolhas ocasiona pressões e temperaturas mais elevadas, e a velocidade com que as partículas em suspensão no líquido se chocam e os microjatos de líquidos são lançados na superfície dos agregados é maior.

A ultrassonicação pode ser utilizada para produzir suspensões metaestáveis de nanopartículas, unicamente, ou para promover a mistura dessas nanopartículas com o polímero desejado, em diferentes solventes. Porém, a intensidade de tempo de sonicação devem ser previamente analisados, uma vez que longos períodos de sonicação ocasionam danos nas nanopartículas (Moniruzzaman e Winey, 2006).

Caso haja uma boa interação entre solvente e nanopartícula, certamente, os aglomerados serão desfeitos e uma suspensão temporariamente estável de nanopartículas será obtida, porém, deve-se também avaliar qual o melhor método de evaporação do solvente, uma vez que essas nanopartículas tendem a se reaglomerar durante esse período (Lee e col., 2005).

1.2.2 Preparação de Nanocompósitos por Mistura no estado Fundido

Apesar do método de preparação por mistura em solução consistir na técnica mais eficiente para dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, ela é na maioria das vezes incompatível com os atuais processos industriais em larga escala.

Nesse sentido o método de preparação de nanocompósitos por mistura no estado fundido é uma alternativa bastante comum, e particularmente útil para o processamento de termoplásticos. Nele utilizam-se altas temperaturas e elevado cisalhamento para dispersar as nanopartículas na matriz polimérica. As vantagens desse método estão em sua velocidade e simplicidade, além de ser o processo mais compatível com as atuais práticas industriais. Entre os processamentos industriais o mais utilizado é a extrusão (Esawi e col. 2010; Coleman e col., 2006; Lee e col., 2005; Moniruzzaman e Winey, 2006).

A desvantagem desse método está na menor eficiência de dispersão das nanopartículas em comparação ao método de preparação por mistura em solução. Para melhorar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica é necessário, geralmente, uma alta taxa de cisalhamento, o que pode ocasionar danos nas nanopartículas, diminuindo sua ação de reforço e demais propriedades (Lee e col., 2006).

Esawi e col. (2010) investigaram o efeito do tipo de processamento na dispersão de nanotubos de carbono em nanocompósitos de NTC/Polipropileno e nas suas propriedades mecânicas. Antes do processamento em extrusora, os autores realizaram a dispersão nos NTC na matriz de polipropileno (PP) por mistura em solução em banho de ultrassom, para uma das amostras. Nesse caso, o compósito de NTC/PP foi recuperado por precipitação, e depois de seco foi processado em extrusora. Os autores verificaram que a mistura em solução permitiu a obtenção de melhoras nas propriedades mecânicas para maiores concentrações de nanotubos de carbono, o que não foi possível nas amostras nas quais a dispersão dos NTC não foi feita previamente por mistura em solução.

1.2.3 Preparação de Nanocompósitos por Polimerização in situ

O método de preparação por polimerização *in situ* tem sido bastante explorado, e consiste na dispersão das nanopartículas nos monômeros seguido pela polimerização dos mesmos. Essa técnica é uma alternativa importante, quando o polímero a ser utilizado é insolúvel na maioria dos solventes ou termicamente instável, sendo inviável, portanto, a preparação do nanocompósito em solvente ou por mistura no estado fundido.

Em geral a polimerização *in situ* pode ser aplicada na preparação de quase todos nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas. As nanopartículas podem ser ligadas de forma covalente ou não covalente na matriz polimérica. A ligação não covalente entre polímero e nanopartícula pode envolver adsorção física, ou forças de van der Waals (Coleman e col., 2006; Moniruzzaman e Winey 2006; Mylvaganam e Zhang, 2007).

1.3 Nanotubos de Carbono: Propriedades Físicas e Químicas

Dentre as diferentes cargas nanométricas mais utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos, estão os nanotubos de carbono. Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais utilizando nanotubos de carbono como carga tem abordado alterações nas propriedades mecânicas, propriedades ópticas, distribuição e orientação dos nanotubos de carbono, condutividade, comportamento reológico e comportamento térmico dos nanocompósitos (Guo e col., 2009; Velasco-Santos e col., 2003).

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Iijima, e desde então têm sido largamente estudados devido às suas propriedades únicas.

Podem ser compostos por uma ou várias folhas de grafite enroladas em torno de um mesmo eixo, formando um cilindro que contém diversos micrometros de comprimento e alguns nanômetros de diâmetro. Dessa forma, os NTC podem ser classificados como de parede simples quando possuem apenas uma camada de átomos de carbono ao longo da espessura da parede cilíndrica, ou de paredes múltiplas, quando é formado por diversos cilindros em torno de um eixo comum com uma separação constante entre as camadas de grafite. Neste caso, cada cilindro individual pode ser caracterizado por um diferente ângulo helicoidal e diâmetro (Chung e Jou, 2005; Lin e col., 2003; Tang e col., 2003; Bekyarova e col., 2005).

Apesar dos NTC não serem fabricados pelo enrolamento de folhas de grafite, esse modelo é muito útil para entender suas estruturas. Dependendo do ângulo de enrolamento da folha de grafite, a configuração do nanotubos de carbono pode resultar em: cadeia (Figura 2-a); *zigzag* (Figura 2-b) e quiral (Figura 2-c). Geralmente, os finais de cilindro dos NTC são fechados com uma estrutura semelhante à metade de um fulereno (Hussain e col., 2006; Poole e Owens, 2003; Wilson e col.; 2002).

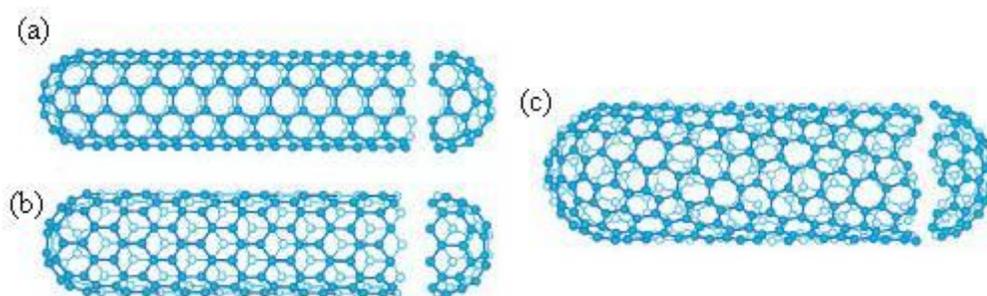


Figura 2. Diferentes configurações dos nanotubos de carbono (a) estrutura em cadeia; (b) estrutura em zigzag; (c) estrutura quiral (Hussain e col., 2006).

Os principais métodos de produção dos nanotubos de carbono são: descarga por arco, ablação a laser e deposição química por fase vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition). Os dois primeiros empregam precursores de carbono no estado sólido e induzem a produção de estruturas de nanotubos próximas da perfeição, mas com uma grande formação de subprodutos. Os métodos de CVD usam como fonte de átomos de carbono gases de hidrocarbonetos, além de partículas catalisadoras que atuam como sítios nucleadores para o crescimento dos nanotubos. Posicionando esses sítios nucleadores de forma organizada em uma superfície, pode se produzir nessa superfície estruturas organizadas de nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas (Trojanowicz M, 2006; Terrones, 2003).

O mecanismo de crescimento dos nanotubos ainda não é bem entendido. Geralmente, em sua síntese obtém-se uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores (Coleman e col., 2006; Poole e Owens, 2003).

A condutividade térmica dos NTC pode atingir valores maiores que $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, o que corresponde a uma condutividade aproximadamente sete vezes maior que a do cobre, $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Tang e col., 2003).

No estado metálico a condutividade dos nanotubos de carbono é muito alta, sendo estimada em bilhões de Acm^{-2} . Um fio de cobre, por exemplo, se limita a um milhão de Acm^{-2} , uma vez que essa corrente ocasiona a sua fusão. Uma razão para a alta condutividade é a presença de pouquíssimos defeitos que poderiam espalhar os elétrons (Poole e Owens, 2003).

Os nanotubos de carbono de parede simples possuem, geralmente, uma razão de aspecto (comprimento/diâmetro) de aproximadamente 1000, portanto eles podem ser considerados como estruturas unidimensionais. Um NTC de parede simples, por exemplo, pode apresentar 2 nm de diâmetro e 100 μm de

comprimento, muitas vezes nesses casos eles são chamados de nanofios (nanowire) (Poole e Owens, 2003).

As propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono são as principais responsáveis pela utilização dos mesmos como agentes de reforço em matrizes poliméricas.

Resultados teóricos e experimentais sugerem que o módulo de elasticidade do NTC pode exceder a 1,0 TPa e sua tensão de tração pode variar entre 10-50 GPa, enquanto para o aço esses valores são de 0,2 TPa e 0,25 GPa, respectivamente, a temperatura ambiente (Luo e col 2008; Tang e col., 2003). O elevado módulo de elasticidade resultaria em uma grande inflexibilidade por parte dos NTC, porém isso não ocorre devido ao seu diâmetro em escala nanométrica. Quando curvados os nanotubos de carbono retornam a sua forma sem qualquer dano, uma vez que possui pouquíssimos defeitos em sua estrutura, o que geralmente causa a fratura em diversos materiais (Coleman e col., 2006; Poole e Owens, 2003; Tang e col., 2003; Velasco-Santos e col., 2003). Assim, a flexibilidade dos nanotubos de carbono faz com que seja necessária uma alta tensão para promover a sua fratura (Tjong, 2006).

Um dos principais obstáculos ao desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono está na dificuldade de dispersão e no controle de sua orientação na matriz polimérica (Baskaran e col., 2005).

O pequeno tamanho e elevada área superficial faz com que os NTC sejam fortemente unidos por forças de van der Waals, formando feixes de nanotubos (“bundles”) e aglomerados que dificultam sua dispersão na matriz polimérica (Causin e col., 2009; Yuan e col., 2009).

A obtenção de melhorias nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos é limitada também pela adesão entre o nanotubo de carbono e a matriz polimérica

(Wu e Chen, 2006). Uma boa adesão interfacial é essencial para que haja uma transferência eficiente de tensão entre carga e matriz polimérica.

Para garantir uma boa dispersão e adesão dos NTC na matriz polimérica, muitas pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de modificar a superfície dos NTC, evitando a formação de aglomerados e melhorando a adesão interfacial entre carga e matriz polimérica (Guo e col. 2009; Lin e col., 2003).

Tratamentos mecânicos e funcionalização química têm sido propostos para melhorar a dispersão de nanotubos de carbono em solventes polares e não polares. Os tratamentos mecânicos baseados em sonicação de alta potência, banhos de ultrassom e processador ultrassônico são capazes de efetuar a segregação de nanotubos de carbono (Bystrzejewski e col., 2010), através dos mecanismos oriundos do fenômeno de cavitação discutidos anteriormente no item 1.2.1.1. A desagregação dos aglomerados de nanotubos de carbono é causada pelo colapso de microbolhas nos interstícios dos agregados, por choques entre agregados em altas velocidades e por microjatos de líquidos que atingem a superfície dos agregados e feixes de nanotubos de carbono.

O processador ultrassônico (ou sonda ultrassônica) apresenta uma maior eficiência na dispersão dos nanotubos de carbono, devido à maior energia envolvida no seu processo de cavitação. A desvantagem, porém, está na maior possibilidade de danificar os tubos dependendo do tempo de sonicação, justamente por se tratar de um processo mais agressivo.

1.3.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

A funcionalização implica na modificação da superfície dos nanotubos de carbono através de diversas metodologias que podem ser divididas em duas

categorias. Uma delas consiste na adsorção de moléculas na superfície do nanotubo por meio de interações intermoleculares (funcionalização não covalente), e a outra consiste em promover reações na superfície dos NTC de modo que estes passem a ter os grupos funcionais desejados (funcionalização covalente) (Causin e col. 2009; Tasis e col., 2006).

Em seu trabalho, Sato e Sano (2008) afirmam que o termo “dispersão de nanotubos” utilizado na maioria dos trabalhos envolve a funcionalização dos NTC por meio da adição de surfactantes, como o dodecil sulfato de sódio (SDS), pela adição de polímeros, ou pela introdução de interações de dupla camada eletrostática através de tratamentos ácidos.

A Figura 3 mostra um exemplo de funcionalização covalente, em uma reação de amidação, na qual nanotubos de carbono de parede simples contendo grupos carboxílicos em sua extremidade reagem com SOCl_2 , formando cloreto de alquila, que por sua vez, reagem com arilaminas formando ligações amidas entre os nanotubos e o grupo arila (Lin e col., 2003).

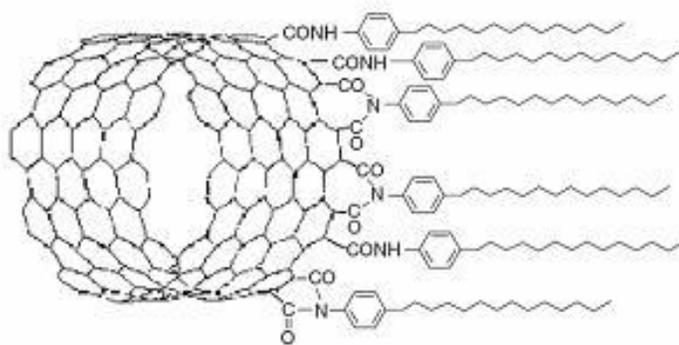


Figura 3. Nanotubos de parede simples funcionalizados com grupo arila (Lin e col., 2003).

A funcionalização pode, dessa forma, ser empregada na produção de nanocompósitos poliméricos, como etapa prévia, para proporcionar uma melhor dispersão e adesão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica.

Os efeitos da funcionalização de nanotubos de carbono com grupos aminas causados em sua dispersão e nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de NTC/resina epóxi foram avaliados no trabalho de Ma e col., 2010. A presença de grupos amina na superfície dos NTC promoveu uma melhora na sua molhabilidade pela resina epóxi, porém, aumentou a reaglomeração dos NTC durante a cura da resina. A melhor adesão dos NTC funcionalizados na matriz polimérica resultou em aumento da flexibilidade e das propriedades termo-mecânicas do material.

No entanto, a funcionalização covalente dos nanotubos sempre é precedida por uma reação de oxidação para provimento de carbonilas e carboxilas. Através das carbonilas e carboxilas presentes na superfície e extremidade dos nanotubos pode-se promover uma série de reações químicas para que outras moléculas se liguem aos nanotubos, fazendo com eles apresentem diferentes grupos funcionais, ou mesmo promovendo a enxertia de polímeros.

Os processos oxidativos induzem a abertura das extremidades e a formação de buracos nas paredes laterais dos nanotubos de carbono. Como produto final obtém-se fragmentos de comprimento menor, cujas extremidades e paredes laterais apresentam grupos funcionais oxigenados, principalmente, carbonilas e ácidos carboxílicos, como mostra a Figura 4 (Tasis e col., 2006).

Dessa forma, a oxidação dos nanotubos de carbono pode ser utilizada para promover a sua funcionalização com grupos contendo oxigênio, como hidroxilas (C-OH), carbonilas (C=O) e carboxilas (O-C=O), ou como etapa previa a funcionalização com outros grupos.

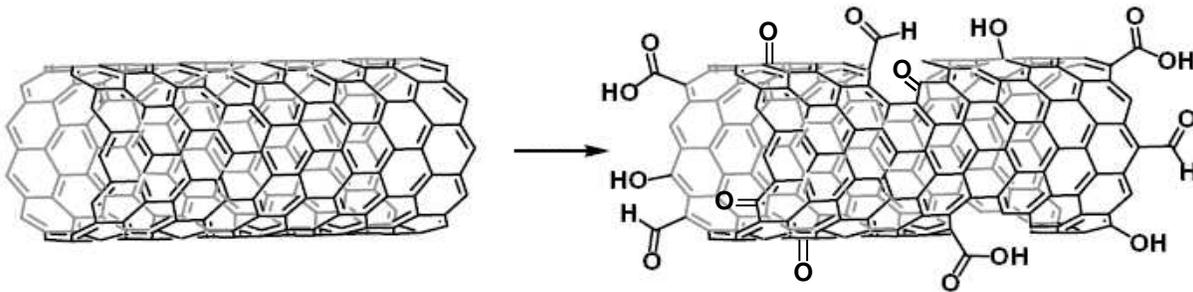


Figura 4. Modelo estrutural dos nanotubos de carbono após processo de oxidação ácida.

A escolha do tipo de reagente para promover a oxidação é importante, uma vez que, pode-se promover a predominância de um determinado grupo funcional, dentre os citados anteriormente, de acordo com o agente oxidante escolhido. Estudos mostram que a oxidação dos nanotubos de carbono com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por exemplo, resulta em um maior número de hidroxilas ($-OH$) nas paredes dos nanotubos (Peng e Liu 2006). Já a oxidação realizada com ácido nítrico resulta em um maior número de grupos carboxílicos (Kukovecz e col. 2002; Rosca e col. 2005)

Hong e col. (2007) investigaram o efeito das condições de oxidação nas propriedades de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em nanocompósitos de NTC/PP. Os NTC foram previamente dispersos em uma solução de ácido sulfúrico e nítrico (1:3) em um banho de ultrassom, que posteriormente, permaneceu em banho de óleo por períodos de 10, 30 e 60 min a temperaturas de 50, 80, 110 e 140°C. Foi constatada uma grande diminuição do comprimento dos nanotubos em função do aumento de tempo e temperatura de reação, além de danos causados nas paredes dos tubos. No entanto, a oxidação promoveu uma melhor dispersão dos nanotubos de carbono oxidados na matriz de PP.

Sahoo e col. (2006) avaliaram o efeito da oxidação de nanotubos de carbono na interação e propriedades de nanocompósitos de NTC/Poliuretana. Os autores verificaram um aumento acentuado do módulo de elasticidade e tensão na tração em comparação aos nanocompósitos de poliuretana produzidos com NTC não oxidados com e sem a adição de surfactante (SDS). O aumento das propriedades foi atribuído a possíveis interações entre os nanotubos de carbono oxidados e a cadeia de poliuretana através de ligações de hidrogênio.

Com relação à interação de nanotubos de carbono oxidados com resinas de poliuretano, o trabalho de Guo e col. (2009) mostra resultados muito interessantes que relacionam as propriedades interfaciais nanocarga/matriz com as propriedades mecânicas do nanocompósito. Por meio de análises de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) os autores verificaram um fenômeno de estreitamento de finais de tubo causado pelo ensaio de tração das amostras. A curva de tensão *versus* deformação mostrou um aumento de 397,9 % da elongação máxima para os nanocompósitos de poliuretana com 3 % (m/m) de nanotubos. Esse aumento foi atribuído a melhora da adesão interfacial entre carga e matriz polimérica, promovida pelos grupos carboxílicos presentes nos nanotubos de carbono oxidados. Como as reações de oxidação ocorrem preferencialmente nas extremidades dos tubos, a interação com a resina de poliuretana poderia ser maior nessa região. Assim, o fenômeno de estreitamento dos finais de tubo relatado pelos autores foi atribuído a uma concentração de tensão nos finais de tubo ocasionado pelo seu menor raio de curvatura e maior oxidação.

Dessa forma, reações de oxidação podem constituir em uma importante ferramenta para funcionalização dos NTC com grupos contendo oxigênio, com o objetivo de auxiliar a sua dispersão e interação com a matriz polimérica para aplicação em nanocompósitos.

1.4 Poli(3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) – PHBV

O desenvolvimento de nanocompósito poliméricos tem focado, não apenas os polímeros sintéticos, mas também biopolímeros como o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), o PHBV. A estrutura química do copolímero de PHBV é mostrada na Figura 5.

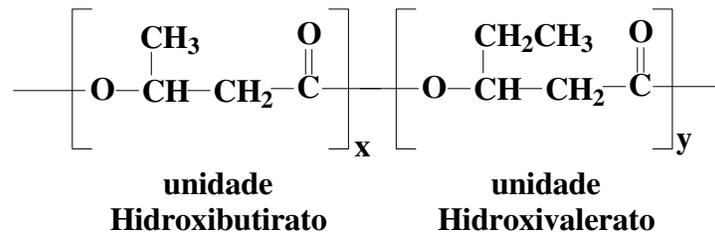


Figura 5. Estrutura química do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato).

O PHBV consiste em um copolímero semicristalino de cadeia linear, pertencente à família dos poli(hidroxi-alcanoatos) PHA. Esses poliésteres são produzidos como reserva intracelular na forma de grânulos por um grande número de bactérias sob condições restritas de nutrição (Fei e col., 2004; Han e col., 2004).

Johnson e col. (2010) investigaram a influência da limitação de diferentes concentrações de carbono e nitrogênio no meio de cultura. A capacidade de estocagem de PHA em um meio de cultura com deficiência de nitrogênio diminuiu em menos de cinco meses de operação. Assim, os autores concluíram que a limitação de carbono foi mais favorável a produção e estocagem de PHA pelos microrganismos.

Os PHA têm sido comercializados mundialmente com diferentes nomes comerciais como, Biomer[®] (Alemanha), Biogreen[®] (Japão), Biopol[®] (EUA) e

ENMAT[®] (China). A otimização do processo, crescimento de um mercado competitivo de PHA e facilidades para produção em larga escala tem ajudado a reduzir o preço dos PHA para aproximadamente 3-5€/kg, o que representa um custo ainda relativamente alto em comparação aos polímeros convencionais como polipropileno (Morgan e col. 2010; Johnson e col. 2010).

No Brasil, o PHBV e outros polihidroxicanoatos têm sido comercializados com o nome de Biocycle[®] pela PHB Industrial Ltda, que tem sua estrutura inserida em uma usina de açúcar e álcool. A bactéria utilizada na produção de polihidroxicanoatos, a *Burkholderia sacchari*, foi isolada em solo de canavial e utiliza a sacarose, um açúcar de cana de baixo custo no Brasil, para seu crescimento e acúmulo de PHA em seu citoplasma (Nonato e col., 2001).

De acordo com a PHB Industrial, o bagaço da cana de açúcar é utilizado ainda como fonte de energia no processo de produção do Biocycle[®] e o efluente gerado, composto por água e matéria orgânica da bactéria, é lançado na lavoura de cana de açúcar como fertilizante orgânico. Quando descartado no meio ambiente o Biocycle[®], que pode ser constituído por PHBV ou poli(3-hidroxi-butirato)-PHB dependendo da resina, é facilmente biodegradado por microrganismos presentes no solo, produzindo água e dióxido de carbono. O dióxido de carbono que será reabsorvido pela lavoura de cana de açúcar, concluindo um ciclo de vida sem causar impacto ao meio ambiente (www.biocycle.com.br, 2010).

Devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e às semelhanças com os termoplásticos convencionais, como polietileno e polipropileno, o PHBV possui um alto potencial de aplicação na área médica, como matriz de sistemas de liberação controlada de drogas, suturas, suporte para crescimento de tecidos, próteses e seringas (Hu e col., 2004; Wu e col., 2009).

Em seu trabalho Qiong e col. (2009) citam a utilização de vários poli-hidroxicanoatos, entre eles o PHBV, no desenvolvimento de inúmeros dispositivos médicos implantados como: prendedores de sutura, grampos, parafusos, válvulas, pinos ortopédicos, e muito outros. O trabalho cita ainda uma série de patentes relacionadas a aplicações médicas dos poli-hidroxicanoatos.

O PHBV apresenta também potencial de aplicação na área agrícola, como carregadores de fertilizantes, herbicidas e inseticidas na forma de pellets (Philip e col., 2007) e na produção de embalagens em geral, incluindo alimentos e produtos de higiene pessoal (Choi e Park, 2004; Dufresne e col., 2003; Wang e col., 2005; www.biocycle.com.br, 2010).

No entanto, a aplicabilidade do PHBV ainda é limitada devido às baixas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e alongação, e estreita janela de processamento (Han e col., 2004, Liu e col., 2009).

O PHBV possui baixa estabilidade térmica e o seu mecanismo de degradação térmica segue uma quebra randômica nos grupos ésteres envolvendo um anel de seis membros (Liu e col. 2009).

Na tentativa de melhorar as propriedades do PHBV, Jiang e col. (2008) prepararam nanocompósitos de PHBV/Nanofibras de celulose por mistura em solução seguida de evaporação de solvente, e por mistura no estado fundido. Os nanocompósitos apresentaram melhorias na tensão na força máxima e no módulo de elasticidade, além de aumento da temperatura de transição vítrea.

Wang e col. (2005) prepararam pelo método de intercalação em solução, nanocompósitos de PHBV/montmorillonita organolífica. Os autores verificaram a diminuição da temperatura e entalpia de fusão, diminuição da cristalinidade do PHBV, além da extensão da sua temperatura de processamento com a adição montmorillonita organolífica.

Nanocompósitos de PHBV com 2 % em massa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram produzidos por Lai e col. (2004), utilizando banho de ultrassom para a dispersão dos nanotubos na solução polimérica. A solução foi aquecida durante a sonicação até completa evaporação do solvente, resultando em um pó de cor cinza. Esse pó foi então prensado sob aquecimento para obter as amostras do nanocompósito. Os autores verificaram um aumento de 16 °C na estabilidade térmica do PHBV em atmosfera inerte.

Dessa forma, a introdução de nanocargas a matriz de PHBV para o desenvolvimento de nanocompósitos é interessante, uma vez que essas nanocargas podem resultar em aumento de estabilidade térmica e propriedades mecânicas, além da possibilidade de se obter novas propriedades. A utilização de baixa concentração de cargas nanométricas contribui ainda para a manutenção da biodegradação da matriz de PHBV.

A utilização do método de mistura em solução para a produção de nanocompósitos de PHBV e nanotubos de carbono (PHBV/NTC) é interessante uma vez que esse método permite uma melhor dispersão dos nanotubos de carbono e a possibilidade de se trabalhar em pequena escala.

A ultrassonicação, por banho de ultrassom ou processador ultrassônico, desempenha um papel importante na produção desses nanocompósitos, devido a sua eficiência na desagregação de nanotubos de carbono como mencionado anteriormente.

A funcionalização de nanotubos de carbono através de reações de oxidação para produção de nanocompósitos de PHBV/NTC permitiria ainda a verificação da influência dos grupos funcionais oriundos das reações de oxidação na superfície desses nanotubos, na sua dispersão e adesão na matriz de PHBV e nas demais propriedades do nanocompósito.

2. OBJETIVO

Esse trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de nanocompósitos de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, pela técnica de mistura em solução seguida da evaporação de solvente.

2.1. Objetivos Específicos

- Caracterização e Funcionalização dos nanotubos de carbono por meio de reações de oxidação com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.
- Produção e caracterização de nanocompósitos de PHBV com nanotubos de carbono (PHBV/NTC) e nanotubos de carbono oxidados (PHBV/NTCOOH) por mistura em solução seguida de evaporação do solvente, utilizando um banho de ultrassom para a dispersão dos nanotubos de carbono.
- Produção e caracterização de nanocompósitos de PHBV e nanotubos de carbono (PHBV/NTC) em diferentes concentrações e de PHBV com 2 % (m/m) de nanotubos de carbono oxidados (PHBV/NTCOOH 2 % m/m) por mistura em solução seguida de evaporação do solvente, utilizando um processador ultrassônico para a dispersão dos nanotubos de carbono.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

O poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) utilizado possui massa molar (M_w) de 230.000 g mol⁻¹ com 15 % de unidades HV, e foi fornecido pela PHB-Industrial.

Os nanotubos de carbono (NTC) são de paredes múltiplas e foram produzidos pelo método de Deposição Termoquímica de Vapor (TCVD – thermal chemical vapor deposition). O material possui pureza mínima de 93 % em massa, diâmetro na faixa de 10 a 40 nm e comprimento na faixa de 5 a 20 µm. Os NTC foram fornecidos pela Co. Ltda (Korea).

3.2 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono com Reações de Oxidação.

Foram avaliadas reações de oxidação com peróxido de hidrogênio e com ácido nítrico em diferentes tempos de reação.

3.2.1 Oxidação dos Nanotubos de Carbono por Peróxido de Hidrogênio

O procedimento utilizado na oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi descrito por Peng e Liu (2006). Amostras de 50 mg de NTC foram colocadas em frascos âmbar com 2 mL de água destilada e 1 mL de solução de H₂O₂ 30 % (m/m) (120 volumes), originando uma solução com concentração final de 3,3 mol L⁻¹ de H₂O₂. Os frascos foram deixados sob agitação a 65 ± 3°C, em

tempos de 24, 48, 72, 96 e 120 h. Para manter a concentração de H_2O_2 constante, 0,5 mL de H_2O_2 30 % (m/m) foram adicionados todos os dias no meio reacional.

Após os períodos de oxidação as amostras foram filtradas sob vácuo em membrana PVDF de porosidade 0,22 μm , lavadas com grande quantidade de água deionizada e secadas a 150°C sob vácuo para a completa remoção de água.

3.2.2 Oxidação dos Nanotubos de Carbono por Ácido Nítrico

Para a oxidação com ácido nítrico, 50 mg de NTC foram colocadas em balões de fundo redondo de 100 mL com cerca de 50 mL de solução de HNO_3 3 mol L^{-1} . Os balões foram deixados sob refluxo por períodos de 3, 6, 9 e 12 h.

Após os períodos de oxidação as amostras foram filtradas sob vácuo em membrana PVDF de porosidade 0,22 μm , lavadas com grande quantidade de água deionizada e secadas a 150°C sob vácuo para a completa remoção de água.

3.3 Caracterização dos Nanotubos de Carbono.

3.3.1 Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA dos NTC e NTCOOH foi realizada em um equipamento TA Instruments Q600 . A rampa de aquecimento partiu da temperatura ambiente até 1000 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1} . A análise foi realizada em atmosfera oxidante (ar sintético) com fluxo de 100 mL min^{-1} e a massa das amostras foi de 4 a 6 mg.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5 μm , laser de He-Ne (632,5 nm), potência de 8 mW. A faixa espectral de 100 a 2000 cm^{-1} , com acumulações espectrais variando de 1 a 20.

3.3.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X (XPS)

A caracterização das amostras feita por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) empregou o espectrômetro de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação $K\alpha$ do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV e potência de 65 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 5 mA. Foi usado o valor 284,6 eV para o componente principal do pico C 1s.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Amostras dos nanotubos de carbono originais e oxidados com HNO_3 e H_2O_2 , nos períodos mínimos e máximos, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, com imagens de campo claro obtidas em um microscópio Carl Zeiss (CEM-902) operando com 80 keV, equipado com filtro de energia da Castaing-Henry-Ottensmeyer dentro da coluna. O porta amostra utilizado foi uma grade de cobre de 300 mesh recoberta com parlódio e carbono.

3.4 Produção de Filmes de Nanocompósitos por Mistura em Solução e Evaporação de Solvente.

3.4.1 Utilização de Banho de Ultrassom para Dispersão dos Nanotubos de Carbono

Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados 10 mL de clorofórmio e 1,10 g de PHBV. O sistema foi deixado sob refluxo até que toda massa de PHBV fosse dissolvida, originando uma solução bastante viscosa.

Em um béquer de 25 mL foram adicionados 1mg de NTC e 10 mL de clorofórmio. Essa mistura foi sonicada por cerca de 5 min em banho de ultrassom (T7 Unique, 50W de potência; 40kHz de frequência). Posteriormente, a solução de PHBV já preparada foi adicionada a essa suspensão e seguiu-se com a sonicação por mais 1 min. Após a adição de mais 0,72 g de PHBV, essa mistura foi deixada sob refluxo, resultando novamente em uma solução de alta viscosidade.

A solução final foi então vertida em uma placa de petri e a formação do filme PHBV/NTC ocorreu pela evaporação do solvente em temperatura ambiente, por 12 horas.

O mesmo procedimento foi realizado para a preparação de filmes de PHBV puro e de PHBV contendo nanotubos de carbono oxidados (PHBV/NTCOOH). Para esse último, foram utilizados os nanotubos de carbono oxidados em ácido nítrico 3 mol L⁻¹ por 12 horas (item 3.2.2).

A concentração final de nanotubos de carbono nos nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH foi de 0,05 % (m/m).

3.4.2 Caracterização dos Nanocompósitos produzidos com a utilização de Banho de Ultrassom para Dispersão dos Nanotubos de Carbono

3.4.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Amostras dos nanocompósitos de PHBV e nanotubos de carbono produzidos foram caracterizadas por DSC em um equipamento DSC Q10 da TA Instruments. As amostras foram seladas em porta-amostras de alumínio, aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas nesta temperatura por 2 minutos para completa fusão. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se essa temperatura por 2 minutos, e novamente aquecidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia dos nanocompósitos produzidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico Jeol JSM-T300, operando a 20 keV , com detectores de elétrons secundários. As amostras foram fraturadas em N_2 líquido, submetidas à secagem sob vácuo dinâmico e metalizadas em um metalizador Sputter Coater SCD 050 Baltec, usando-se uma liga Pd e Au por 110 s a 90 mA .

3.4.2.3 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)

Os nanocompósitos foram analisados por Microscopia Óptica com Luz Polarizada em um microscópio Leica DML com fotodetector acoplado, aumento da

objetiva de 1,6x à 500x e câmera digital de CCD vídeo. Para essa análise pequenas amostras de cada filme foram colocadas em laminas de vidro e aquecidas em uma placa de aquecimento até sua completa fusão. Depois da fusão as laminas foram colocadas rapidamente no microscópio e o processo de cristalização do polímero foi analisado durante o resfriamento do material fundido.

3.4.3 Utilização de um Processador Ultrassônico para Dispersão dos Nanotubos de Carbono.

Nanocompósitos de PHBV/NTC foram preparados contendo 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % de nanotubos de carbono por massa total de nanocompósito. Para a produção dos filmes, 1,96 g de PHBV eram dissolvidos em 15 mL de CHCl_3 , obtendo-se uma solução bastante viscosa. Os nanotubos eram suspensos em 10 mL de CHCl_3 utilizando um processador ultrassônico (VCX 750 Sonics, 750 W de potência; 20 kHz de frequência) por um período de 2 minutos. A solução de PHBV era então adicionada à suspensão de nanotubos de carbono e essa mistura permanecia em sonicação por mais 1 minuto.

Depois de sonicada, alíquotas de 5 mL dessa mistura foram vertidas com a ajuda de uma seringa de vidro em placas de petri com diâmetro de aproximadamente 10 cm. As placas foram tampadas com folhas de alumínio para que a evaporação do solvente fosse lenta e não houvesse formação de imperfeições nos filmes. A evaporação do solvente ocorreu em temperatura ambiente por 12 h.

Um filme de PHBV/NTCOOH contendo 2,00 % (m/m) de NTCOOH obtidos na oxidação com ácido nítrico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 12 horas (item 3.2.2), foi produzido seguindo o mesmo procedimento, para realização de ensaios mecânicos.

3.4.4 Caracterização dos Nanocompósitos produzidos com a utilização de um processador ultrassônico para dispersão dos Nanotubos de Carbono.

3.4.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % de NTC foram caracterizados por DSC em um equipamento DSC Q10 TA Instruments como descrito anteriormente no item 3.4.2.1, com 1º aquecimento até 200 °C, resfriamento até -30 °C e 2º aquecimento até 200 °C.

Para esses nanocompósitos foram realizadas também análises de DSC, partindo-se da temperatura ambiente até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, mantendo-se essa temperatura por 2 min. Posteriormente, as amostras foram resfriadas rapidamente até -3 °C, mantendo-se essa temperatura por 2 min, e então reaquecidas a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C.

3.4.4.2 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica dos nanocompósito foi realizada em um equipamento TA Instruments Q600, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de nitrogênio a 100 mL min⁻¹ e a massa das amostras foi de 4 a 5 mg

3.4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Foram obtidas micrografias da superfície e do interior dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m) como descrito no item 3.4.2.2.

No caso do PHBV/NTC 2,00 % (m/m) foram obtidas micrografias de superfície em um Microscópio Eletrônico de Alta Resolução (SEM-FEG) existente no Laboratório de Micro e Nanotecnologias Integradas (LAMNI), Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp.

3.4.4.4 Medidas de Ângulo de Contato

Foram obtidas medidas de ângulo de contato estático, para o filme de PHBV puro e para os nanocompósitos com diferentes concentrações de NTC.

As medidas foram realizadas em um Drop Shape Analyzer, modelo DSA 100 da Krüss, operado em ar e a temperatura ambiente. Os valores de ângulo de contato foram determinados automaticamente por meio do *DSA software*. As medidas efetuadas adicionando-se uma gota de 10 μL de água sobre a superfície dos filmes de PHBV/NTC, em amostras de 1x1cm, fixadas em lamina de vidro por meio de fita adesiva dupla face. Os valores de ângulo de contato foram obtidos pela média de cinco medidas. Esses resultados foram analisados estatisticamente utilizando o teste paramétrico do MSEXcel 2007, Anova e teste T, com significância estabelecida de 5 % ($p < 0,05$).

3.4.4.5 Ensaios Mecânicos de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 882-02 em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC DL 2000. Apenas os nanocompósitos produzidos com o processador ultrassônico foram utilizados nesses ensaios. Corpos de provas foram estampados nos filmes dos nanocompósitos e recortados. O formato e dimensões dos corpos de prova podem ser vistos no esquema mostrado na Figura 6. O ensaio foi realizado a 23 °C e 50 % de umidade, com uma velocidade de ensaio de 2,5 mm min⁻¹. Os corpos de prova foram previamente armazenados por 48 horas sob essas condições de temperatura e umidade.

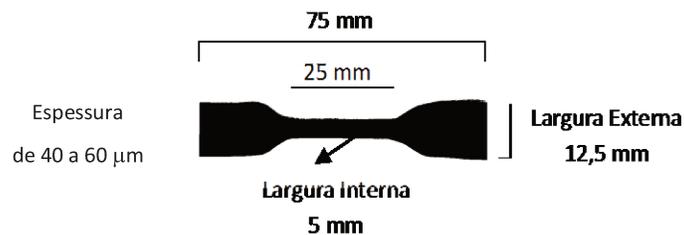


Figura 6. Formato e dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tração.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração foram analisados estatisticamente utilizando o teste paramétrico do MSEXcel 2007, Anova e teste T, com significância estabelecida de 5 % ($p < 0,05$).

3.4.4.6 Avaliação da Trombogenicidade do Nanocompósito de PHBV/NTC para aplicação na área médica

Foi realizada uma avaliação da Trombogenicidade do nanocompósito de PHBV/NTC (2,00 % m/m) produzido com a utilização do processador ultrassônico (item 3.4.3).

Um pedaço retangular (~ 3,0 cm x 2,0 cm) dos filmes de PHBV puro e do nanocompósito de PHBV/NTC (2,00 % m/m) foi utilizado para a fabricação de um tubo de 4,5 mm de diâmetro e 2,0 cm de comprimento. Um pequeno pedaço (1,0 mm x 2,0 cm) de fita adesiva para autoclave (3M[®]) foi utilizada para unir as extremidades do filme ao longo do tubo.

Cada tubo foi colocado em placa de petri pequena (~ 5,0 cm de diâmetro) e um fio cirúrgico de algodão, previamente embebido em uma solução anticoagulante (citrato de sódio 3,5 %), foi passado através do interior do tubo.

Em cada placa foram adicionados 10 mL de sangue humano e o sistema foi deixado sob repouso por 1 hora.

Posteriormente, com a ajuda do fio cirúrgico os tubos foram cuidadosamente removidos das placas de petri. Todo o processo de remoção dos tubos foi fotografado.

Os tubos foram então imersos em 25 mL de uma solução tampão de fosfato com 2 % de gluteraldeído. Esse sistema foi deixado em geladeira (~ 4 °C) por 1 hora.

Depois de retirados da geladeira, os tubos foram abertos com tesoura e lavados com solução tampão fosfato com ajuda de pipeta e pinça, para remoção do excesso de material coagulado.

Iniciou-se então um processo de desidratação, no qual os tubos foram imersos em uma série crescente de soluções de acetona: 25, 50, 75 e 100 % (v/v), permanecendo 10 min em cada solução, com duas imersões na acetona absoluta (100 % v/v).

Os tubos foram deixados em um dessecador por toda noite, e posteriormente, pequenas amostras dos tubos foram cortadas, presas em porta-amostras com fita de carbono para análise de SEM. As amostras metalizadas em um metalizador Sputter Coater SCD 050 Baltec, usando-se uma liga Pd e Au por 110 s a 90 mA, e analisadas em um microscópio eletrônico Jeol JSM-T300, operando a 20 keV, com detectores de elétrons secundários.

4. FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL

Para cada etapa de trabalho foi montado um fluxograma que resume os processos e caracterizações realizadas.

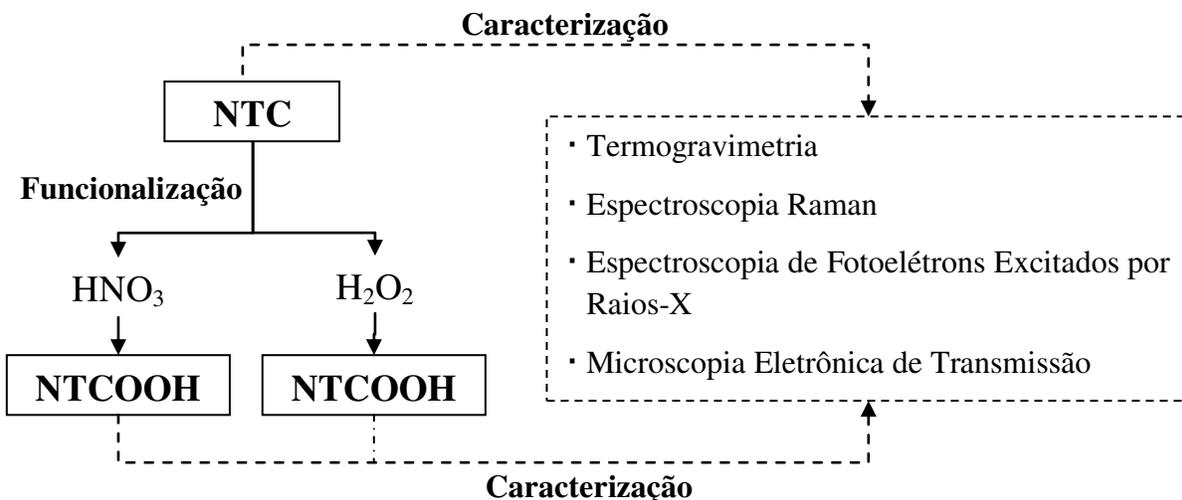


Figura 7. Fluxograma da Etapa de Funcionalização e Caracterização dos Nanotubos de Carbono

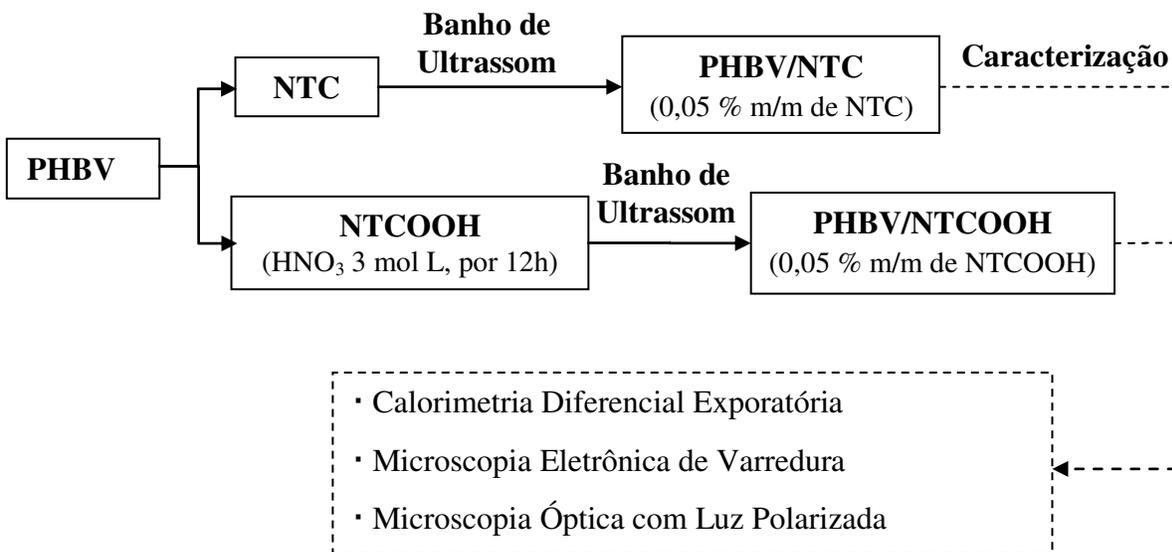


Figura 8. Fluxograma da Etapa de Produção e Caracterização dos Nanocompósitos, utilizando um banho de ultrassom para a dispersão dos nanotubos de carbono.

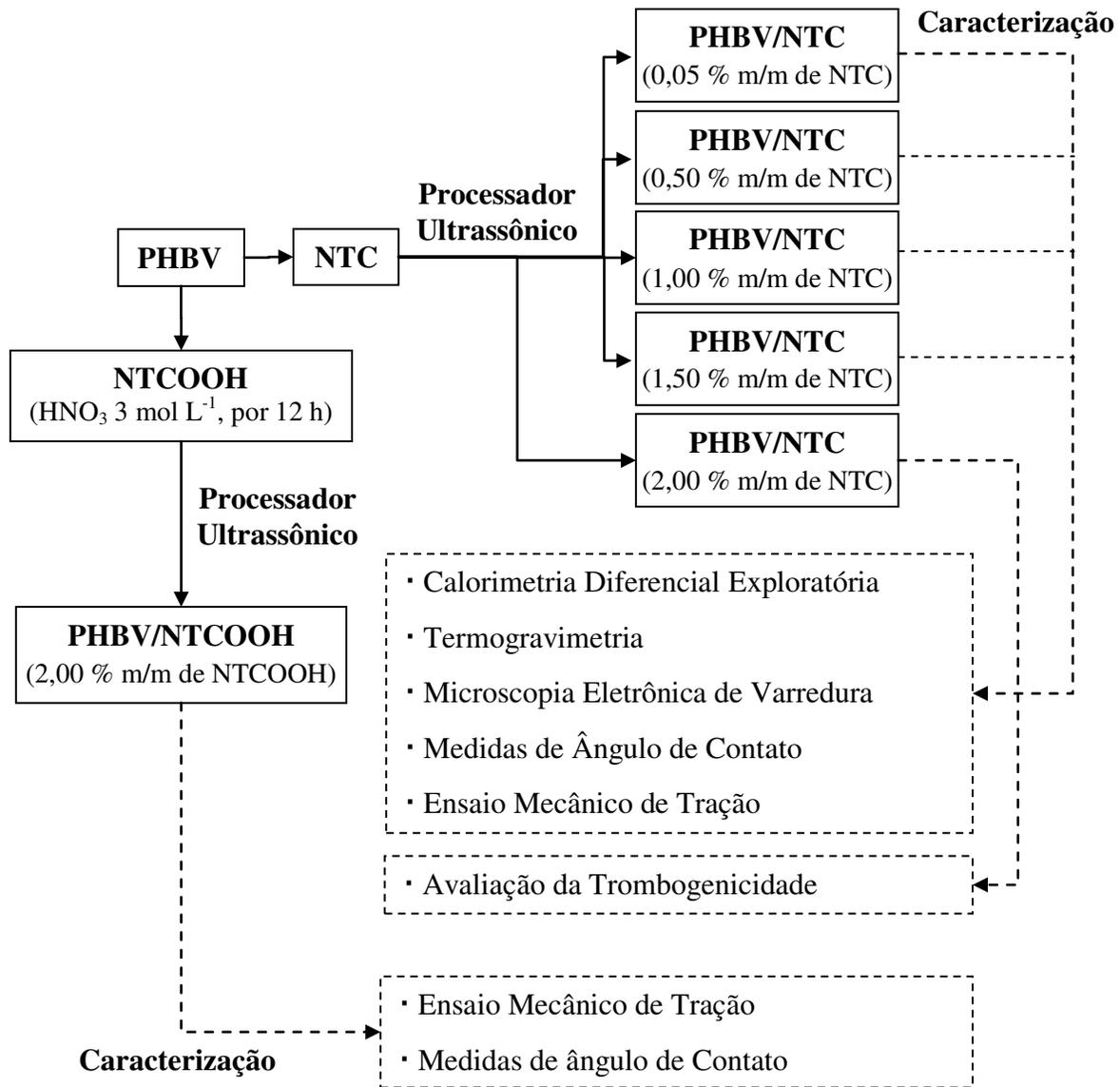


Figura 9. Fluxograma da Etapa de Produção e Caracterização dos Nanocompósitos utilizando um processador ultrassônico para a dispersão dos nanotubos de carbono.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização e Funcionalização dos Nanotubos de carbono

5.1.1 Termogravimetria

O perfil das curvas termogravimétricas depende da composição e estabilidade oxidativa dos componentes da amostra. No caso dos nanotubos de carbono, a temperatura de 900°C é suficiente para promover sua combustão completa e a de impurezas de carbono, como grafite e carbono amorfo. Quando a amostra apresenta ainda partículas metálicas, estas também estão sujeitas à oxidação originando óxidos metálicos como Co_3O_4 , NiO e Fe_2O_3 , sendo estes alguns dos metais utilizados como catalisadores na produção de nanotubos de carbono (Montoro e Rosolen, 2006).

A estabilidade térmica dos nanotubos de carbono submetidos aos processos de oxidação com HNO_3 e com H_2O_2 em diferentes períodos foi avaliada por TGA em atmosfera oxidante.

As curvas termogravimétricas obtidas para as amostras de nanotubos de carbono oxidadas (NTCOOH) com HNO_3 nos diferentes períodos são mostradas na Figura 10. O início de perda de massa de cada amostra pode ser visto em maiores detalhes na região ampliada.

Observa-se na Figura 10 uma queda acentuada de massa entre 500 e 700 °C para todas as amostras, sendo este o principal processo de decomposição. Esse processo apresenta um deslocamento para maiores temperaturas no caso dos NTCOOH com diferentes tempos de oxidação. As amostras com 6, 9 e 12 horas de oxidação apresentam ainda uma deformação da curva dentro desse intervalo de decomposição, ocasionado pela liberação de calor na reação de decomposição (reação exotérmica).

Existem também processos de decomposição de menor intensidade no início do aquecimento, como mostra a região ampliada da Figura 10. No entanto, diferente do processo principal de decomposição, no início a perda de massa é mais acentuada com o aumento do tempo de oxidação dos NTCOOH.

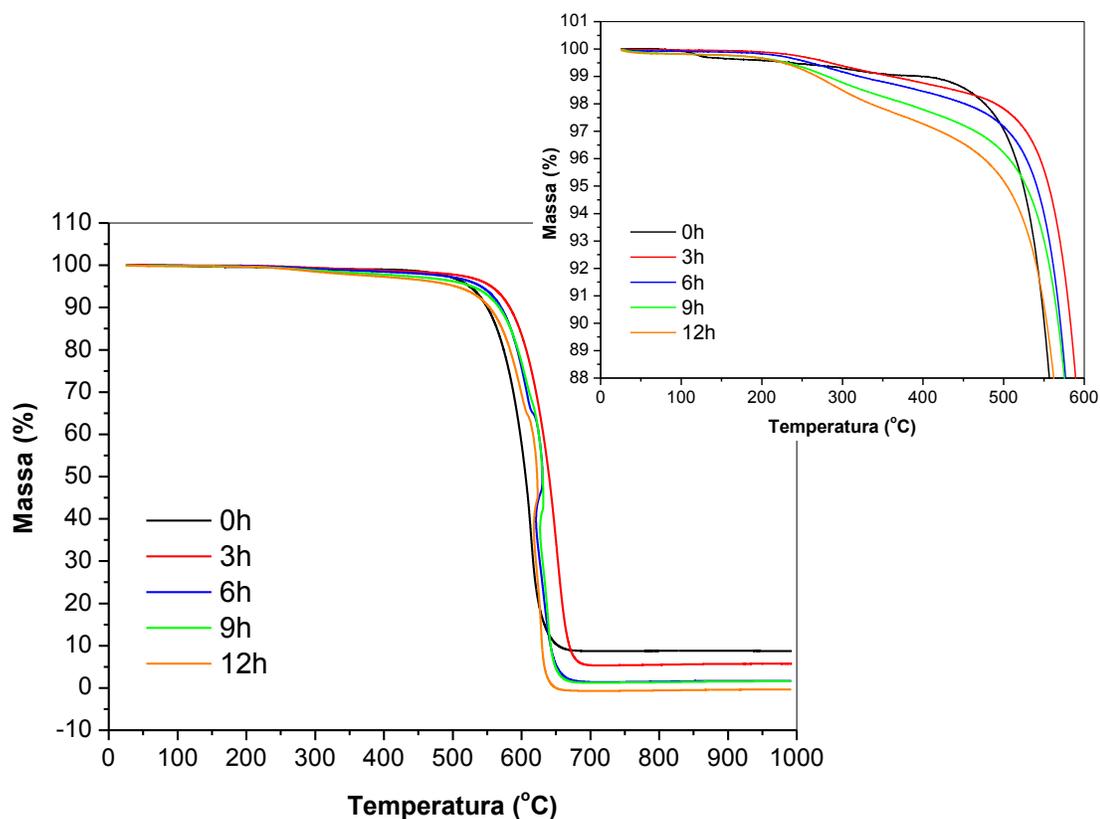


Figura 10. Curvas de TGA das amostras de NTCOOH com HNO_3 3 molL^{-1} em períodos de 3, 6, 9 e 12 horas.

O início da perda de massa está envolvida com a liberação de produtos voláteis oriundos da decomposição oxidativa dos grupos funcionais presentes na superfície dos NTCOOH tais como, hidroxilas (-OH), carbonilas (C=O) e grupos carboxílicos (COOH), do carbono amorfo, partículas de grafite e defeitos estruturais presentes em cada amostra.

Com base nas curvas de TGA (Figura 10) de cada amostra, uma tabela contendo a temperatura de decomposição térmica (TDT) com relação a perda de massa de 1, 5, 10 e 65 % dos NTCOOH oxidados em diferentes períodos foi reportada (Tabela 1).

Assim, verifica-se na Tabela 1, que a temperatura de perda de 1 % em massa ($TDT_{1\%}$) diminui com o tempo de oxidação para todas as amostras de NTC oxidadas, ou seja, quanto maior o tempo de oxidação menor é a temperatura de início de perda de massa.

Tabela 1. Temperaturas de Decomposição Térmica (TDT) em função da perda de massa (1, 5, 10 e 65 %) e carga residual (CR) dos NTCOOH oxidados com HNO_3 3,0 mol L⁻¹ por 3, 6, 9 e 12 horas.

Tempo	$TDT_{1\%}$	$TDT_{5\%}$	$TDT_{10\%}$	$TDT_{65\%}$	CR(%)
0	400	524	550	614	8,7
3	361	556	583	650	5,7
6	321	541	570	623	1,7
9	281	528	568	628	1,6
12	268	504	553	618	0

No entanto, a partir de 5 % de perda de massa ($TDT_{5\%}$) observa-se um aumento acentuado da estabilidade térmica para a amostra oxidada por 3 h, ou seja, maiores valores de TDT em relação aos nanotubos não oxidados. O aumento nos valores de $TDT_{5\%}$ e $TDT_{10\%}$ é de aproximadamente 32 °C, e no valor de $TDT_{65\%}$ é de aproximadamente 36 °C, comparando-se NTCOOH (3 h) com NTC (0 h).

A amostra oxidada por 6 e 9 horas também apresentam um aumento de estabilidade térmica em relação ao NTC a partir de $TDT_{5\%}$, porém, menos acentuado. Enquanto, o NTCOOH (12 h) apresenta uma estabilidade térmica pouco superior ao NTC a partir de $TDT_{10\%}$.

O aumento, em geral, da estabilidade térmica a partir de $TDT_{5\%}$ poderia estar associado à eliminação de partículas metálicas residuais remanescentes do processo de produção dos nanotubos de carbono durante a oxidação. Essas partículas metálicas agem como agentes catalisadores no processo de degradação térmica.

Sabendo-se que a carga residual a 1000 °C (CR) é diretamente proporcional à quantidade de partículas metálicas presentes na amostra, a diminuição de CR constatada na Tabela 1, resultaria em um aumento da estabilidade térmica em função do aumento do período de oxidação.

No entanto, apesar da CR diminuir com o tempo de oxidação, chegando a 0 % para o período de 12 h, comparando-se os nanotubos de carbono oxidados por diferentes períodos, verifica-se as temperaturas em que ocorrem perdas de 5, 10 e 65 % de massa ($TDT_{5\%}$, $TDT_{10\%}$ e $TDT_{65\%}$) diminuem progressivamente para as amostras com 6, 9 e 12 h de oxidação em relação à amostra oxidada por 3 h.

Isso ocorre porque o processo de oxidação não implica somente na eliminação de metais, mas também na produção de defeitos nas paredes dos nanotubos.

Dessa forma, $TDT_{1\%}$ está relacionado ao processo de decomposição termo-oxidativa de carbono amorfo e dos grupos funcionais presentes nas paredes dos tubos, daí a sua diminuição em função do período de oxidação, enquanto as demais perdas de massa estariam envolvidas com os processos de decomposição termo-oxidativa dos próprios tubos, os quais são influenciados principalmente pela presença de metais e defeitos estruturais.

Para as amostras de NT $COOH$ oxidados com H_2O_2 verifica-se também que o processo principal de decomposição térmica ocorre entre 500 e 700 °C. No entanto, diferente das amostras oxidadas com HNO_3 , esse processo se desloca para

temperaturas menores em função do aumento do tempo de oxidação, com exceção para a amostra oxidada por 48 h (Figura 11).

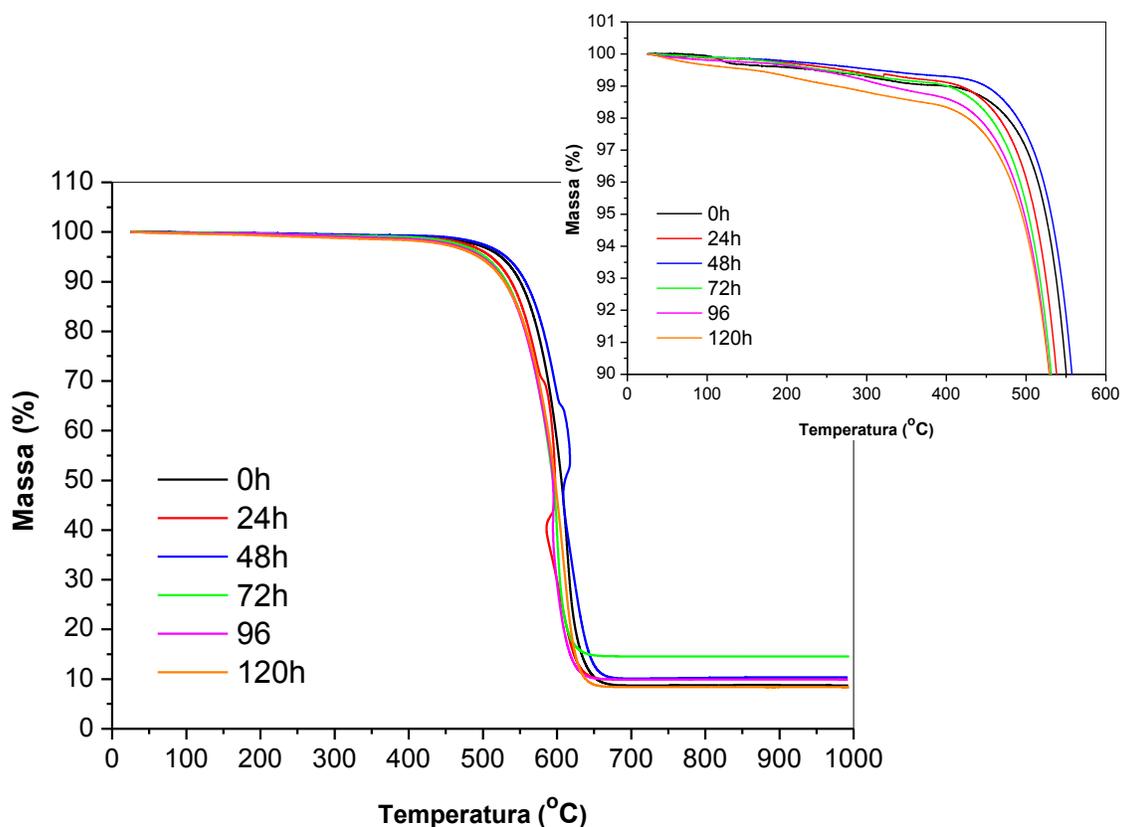


Figura 11. Curvas de TGA das amostras de NT_{COOH} obtidos por oxidação com H₂O₂ 3,3 mol L⁻¹ por diferentes períodos.

A oxidação com peróxido de hidrogênio não possibilita a eliminação das partículas metálicas residuais do processo de produção dos nanotubos de carbono, mas funcionaliza as paredes e as pontas dos tubos com grupos funcionais contendo oxigênio e gera defeitos na estrutura, o que explica o deslocamento das curvas de TGA para menores temperaturas em função do aumento do período de oxidação.

As amostras com 24 e 48 horas de oxidação apresentaram também uma deformação da curva dentro desse intervalo de decomposição, ocasionado pela liberação de calor na reação de decomposição (reação exotérmica).

Com base nas curvas de TGA de cada amostra presente na Figura 10, uma tabela contendo a temperatura de decomposição térmica (TDT) com relação a perda de massa de 1, 5, 10 e 65 % dos NTCOOH oxidados com H_2O_2 em diferentes períodos foi reportada (Tabela 2).

Tabela 2. Temperaturas de Decomposição Térmica (TDT) em função da perda de massa (1, 5, 10 e 65 %) e carga residual (CR) dos NTCOOH oxidados com H_2O_2 $3,3 \text{ molL}^{-1}$ por 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

Tempo	TDT_{1 %}	TDT_{5 %}	TDT_{10 %}	TDT_{65 %}	CR (
0	400	524	550	614	8,7
24	417	511	538	592	10,0
48	449	531	557	618	10,4
72	401	503	531	602	14,5
96	326	498	529	596	9,9
120	262	495	529	608	8,4

A carga residual (CR) das amostras de NTCOOH com H_2O_2 , de acordo com a Tabela 2, aumenta com o aumento do tempo de oxidação até 72 h, com posterior diminuição a partir de 96 h de oxidação, sendo que apenas no período máximo de oxidação (120 h) a carga residual foi ligeiramente mais baixa que a CR da amostra não oxidada.

A oxidação com H_2O_2 é usualmente empregada na eliminação de carbono amorfo presente nos nanotubos de carbono e como mencionado anteriormente, não elimina as partículas metálicas presentes na amostra. Dessa forma, sabendo que CR está relacionada com a massa das partículas metálicas, e essa permanece constante

em todos os processos de oxidação com H_2O_2 , sua concentração (%) aparentemente aumenta devido à diminuição da massa total de carbono na amostra oriunda da eliminação de carbono amorfo. Isso explica o aumento observado para a carga residual.

Diferente das amostras de NTCOOH que foram oxidadas com HNO_3 , os valores de $\text{TDT}_{1\%}$ presentes na Tabela 2, apresentaram um aumento até 48 h, e posteriormente, uma diminuição. Como o início de perda de massa está associado a produtos voláteis oriundos da decomposição de grupos funcionais presentes na superfície dos tubos e da decomposição termo-oxidativa de carbono amorfo, o aumento da temperatura nesse caso pode estar envolvida com uma menor quantidade de carbono amorfo e menor presença de grupos funcionais.

Com o aumento do tempo de oxidação, no entanto, nova porção de carbono amorfo é formada e, conseqüentemente, a $\text{TDT}_{1\%}$ diminui.

Comparando-se os dados presentes na Tabela 2, verifica-se que apenas NTCOOH oxidado por 48 h apresenta valores de $\text{TDT}_{5\%}$, $\text{TDT}_{10\%}$ e $\text{TDT}_{65\%}$ maiores que NTC (0 h), enquanto todas as demais amostras possuem valores menores. Os valores de $\text{TDT}_{5\%}$, $\text{TDT}_{10\%}$ e $\text{TDT}_{65\%}$, em geral, diminuem com o aumento do tempo de oxidação.

Dessa forma, pode se afirmar que o método de oxidação com peróxido de hidrogênio diminui a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono, em função do aumento do tempo de oxidação, com exceção para o período de 48 h.

Esse resultado foi atribuído, principalmente, a não eliminação de partículas metálicas e ao aumento da produção de defeitos na estrutura dos tubos com o aumento do período de oxidação.

No caso do NTCOOH oxidado por um período de 48 h, o aumento de estabilidade térmica pode ter sido decorrente de uma menor da quantidade de

carbono amorfo se comparado ao NTC original e ao oxidado por 24 h, e a menor produção de sítios defeituosos na estrutura dos nanotubos, se comparados aos demais tempos de oxidação.

5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de nanotubos de carbono, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

Os espectros Raman obtidos para as amostras de nanotubos de carbono oxidados por HNO_3 e por H_2O_2 em diferentes períodos são mostrados na Figura 12. Os espectros Raman foram normalizados para a análise dos comportamentos das bandas D e G, com ampliação do intervalo entre 1000 e 1900 cm^{-1} .

As bandas de maior interesse nesses espectros correspondem às bandas D e G, em 1334 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} , respectivamente. Enquanto a banda G é atribuída a vibrações de simetria E_{2g} no plano do grafite, a banda D é, em geral, atribuída a quebra de vibrações sp^2 dos anéis de 6 membros (Zhang e col., 2003). Assim, a banda D é atribuída aos carbonos desordenados presentes na estrutura dos nanotubos de carbono e a banda G é atribuída aos carbonos ordenados, de forma análoga as bandas observadas para o grafite.

Verifica-se nos espectros da Figura 12 a presença de um ombro na banda G, em torno de 1615 cm^{-1} , que corresponde à banda D', oriunda de defeitos presentes na estrutura de grafite e de carbonos desordenados de forma semelhante à banda D.

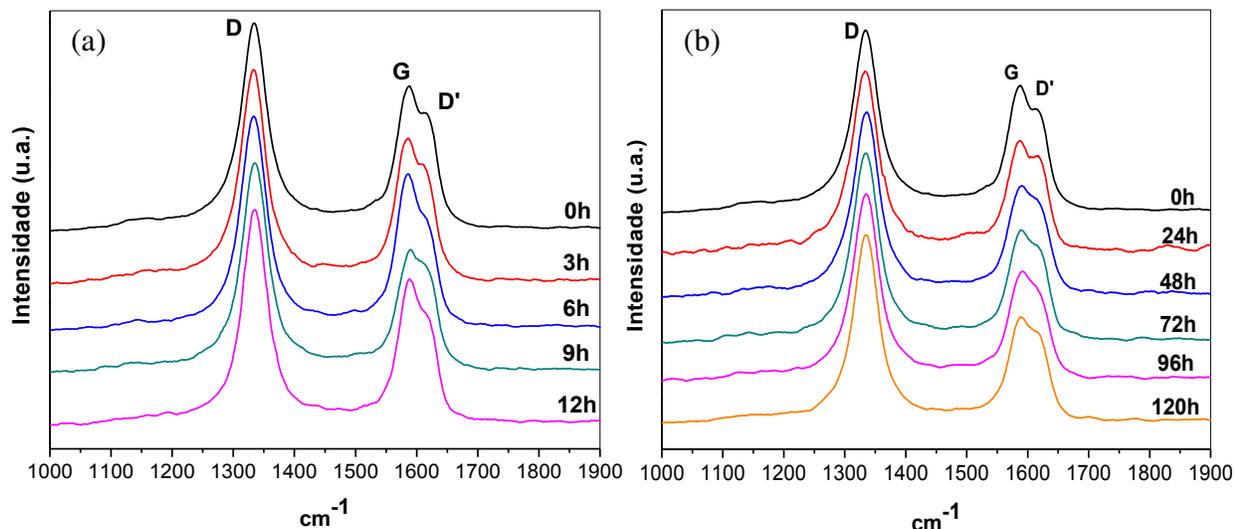


Figura 12. Análise das bandas D, G e D' nos espectros Raman dos nanotubos de carbono oxidados com (a) HNO_3 e (b) H_2O_2 .

Nos espectros Raman (**Figura 12**) notam-se as variações entre as intensidades das bandas G e D' de acordo com o tempo de oxidação, tanto para a oxidação realizada com HNO_3 , quanto para a oxidação com H_2O_2 . As reações de oxidação ocorrem, primeiramente, no carbono amorfo existente na amostra, por serem mais reativos, e posteriormente, nos sítios ativos (defeitos da rede hexagonal) dos nanotubos, presentes ao longo de sua superfície e, principalmente, em suas extremidades.

Dessa forma, uma oxidação branda pode resultar em um aumento de intensidade da banda G e diminuição da banda D e D', por remover o carbono amorfo presente na amostra sem, no entanto, causar danos significativos à estrutura dos nanotubos de carbono.

Porém, um ataque oxidativo severo pode resultar na diminuição da banda G e aumento da banda D e D', devido a danos nas paredes dos nanotubos, resultando em um maior número de defeitos estruturais e na produção de nova porção de

carbono amorfo, produzido pelo encurtamento e desgaste dos tubos durante a reação de oxidação.

Comparando-se as intensidades da banda G e D' na Figura 12, fica evidente que a diferença entre as intensidades das mesmas varia de acordo com o tempo de oxidação. Essa diferença foi menor para NT₂COOH oxidado por 9 horas. O aumento verificado da banda D' e diminuição da banda G indica uma maior quantidade de carbonos desorganizados nessa amostra em comparação às demais.

No caso das amostras oxidadas com H₂O₂ Figura 12-b, observa-se novamente alterações nas bandas G e D' de acordo com o tempo de oxidação. Na oxidação com peróxido de hidrogênio, porém, a diminuição da banda G e aumento da banda D' é mais evidente se comparada aos diferentes períodos de oxidação realizados em HNO₃.

A relação entre as áreas e as intensidades da banda G e D têm sido utilizadas como evidencia de modificações covalentes, e como medida da concentração de defeitos. Assim, na tentativa de avaliar os diferentes métodos de oxidação e o efeito do tempo de oxidação foi calculada a relação entre as áreas das bandas G e D de cada amostra. Para tanto, as áreas dessas bandas foram determinadas pela integração das curvas de Lorentz, nas quais os picos G e D foram ajustados utilizando o software OriginPro 8, como mostra o exemplo na Figura 13.

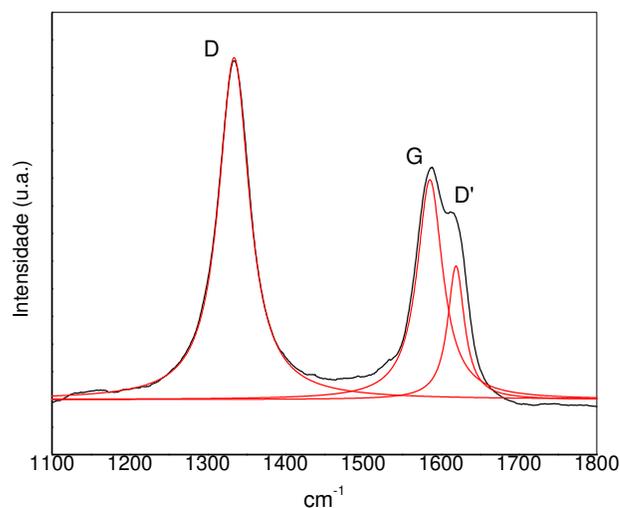


Figura 13. Bandas D, G e D' observados no espectro Raman dos NTC não oxidados ajustadas a curvas de Lorentz.

A Figura 14 apresenta a relação entre as áreas da banda G e da banda D (A_G/A_D) obtidas para os nanotubos de carbono oxidados com HNO_3 e com H_2O_2 , Figura 14-a e b, respectivamente. Em ambos os casos a pequena variação de A_G/A_D mostra que ambos os métodos de oxidação não resultam em deteriorações acentuadas dos tubos. Com exceção dos nanotubos oxidados por 6 horas em HNO_3 , que apresentaram a mesma relação dos nanotubos não oxidados, todas as demais amostras apresentaram uma diminuição da relação entre as áreas, mostrando que ambas as oxidações resultam em um aumento da quantidade de carbono amorfo e defeitos, o que já era esperado.

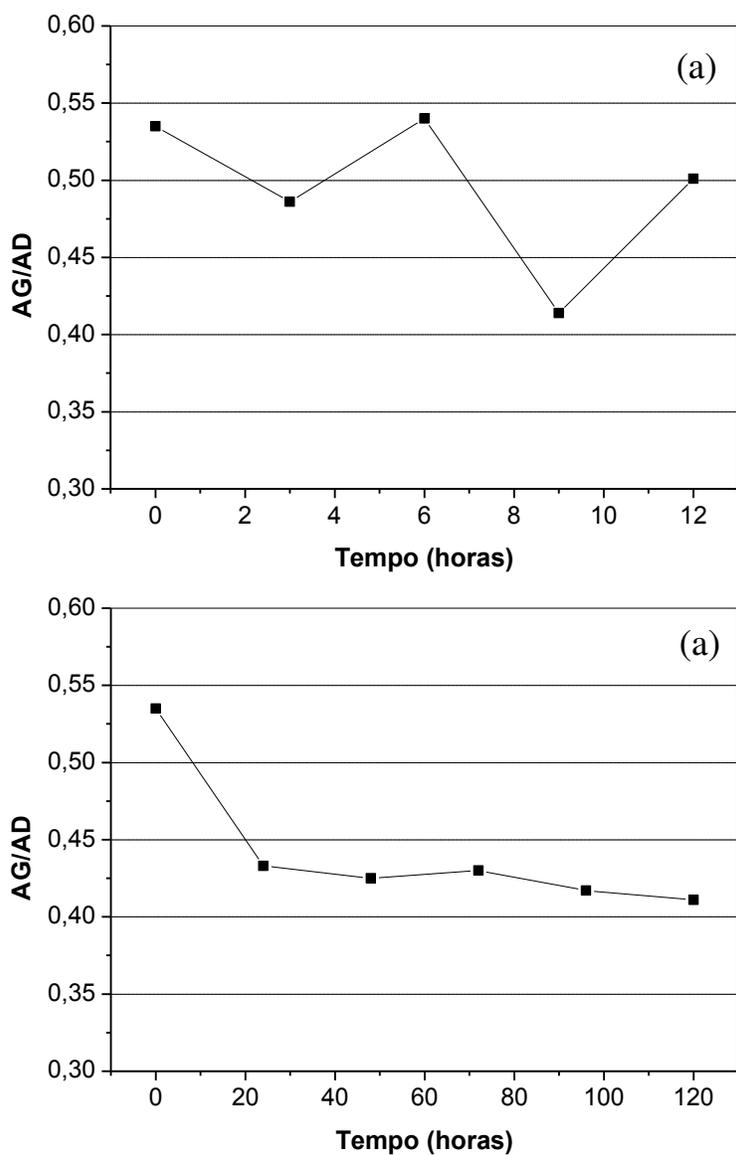


Figura 14. Razão entre a área da banda G e D (A_G/A_D) presentes nos espectros Raman dos NTCOOH oxidados por diferentes períodos, com (a) HNO_3 e (b) H_2O_2 .

A relação A_G/A_D oscila de acordo com o tempo de oxidação para os NTCOOH obtidos na oxidação com HNO_3 , Figura 14-a. A amostra de NTCOOH obtida pela oxidação com HNO_3 por 9 horas (Figura 14-a) apresentou a menor

relação A_G/A_D em relação aos demais períodos de oxidação com HNO_3 , ou seja, nesse tempo, os NTCOOH sofreram uma maior perda de estruturas organizadas. O aumento de carbonos desordenados está relacionado com a produção de carbono amorfo e com a funcionalização dos tubos.

As amostras oxidadas por 3 e 12 horas em HNO_3 apresentaram valores próximos de A_G/A_D , sendo estes valores menores que a relação de A_G/A_D dos nanotubos de carbono não oxidados. Enquanto a amostra oxidada por 6 h apresentou o mesmo valor de A_G/A_D dos nanotubos não oxidados.

No caso da oxidação com H_2O_2 (Figura 14-b), para todos os períodos a relação A_G/A_D foi mais baixa do que aquela verificada para os nanotubos não oxidados apresentando uma leve tendência de queda, indicando que a relação entre as quantidades de carbono desordenado e ordenado sofreram poucas alterações em função do tempo de oxidação.

5.1.3 Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X (XPS)

A análise de XPS representa uma técnica importante para a caracterização química de superfícies. Dessa forma, ela foi utilizada com o intuito de quantificar os grupos funcionais presentes nas paredes dos nanotubos de carbono após diferentes períodos de oxidação em HNO_3 e H_2O_2 .

Foram feitas deconvoluções nos espectros de XPS obtidos para as amostras de nanotubos de carbono não oxidados e oxidados. O espectro de XPS do NTC é mostrado na Figura 15, como um exemplo dos espectros obtidos.

O principal componente do pico C 1s ocorre a 284,6 eV e corresponde a C-C com hibridização sp^2 . O componente a 285,6-285,8 eV, segundo alguns autores, está associado a C-C com hibridização sp^3 . Os componentes a aproximadamente

286,5 e 287,5 eV estão associados a C-O e C=O, respectivamente. Alguns autores atribuem o componente a aproximadamente 289 eV a O-C=O. A pequena estrutura a aproximadamente 291 eV pode estar relacionada às transições $\pi-\pi^*$ que acompanham a excitação de C 1s.

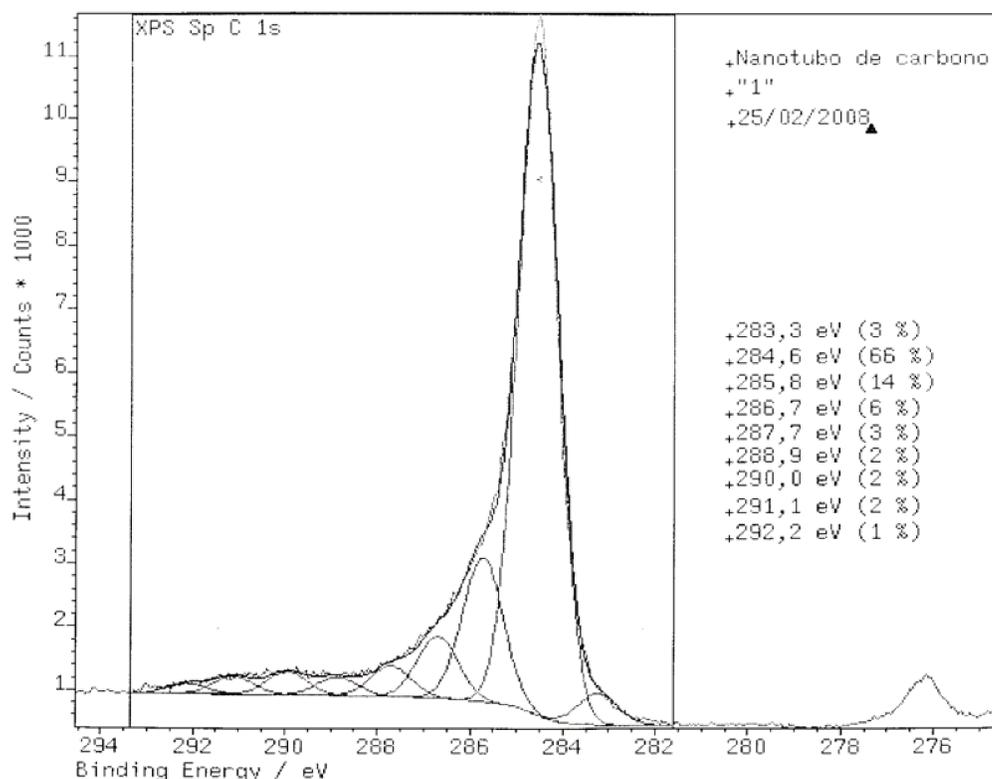


Figura 15. Deconvolução do espectro de XPS obtido para os nanotubos de carbono não oxidados.

Com a deconvolução da curva espectral, a área referente a cada pico foi obtida e com ela determinou-se a concentração atômica (%) de cada componente. Assim, foi realizada a identificação e quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono oxidados (espectros não mostrados) com HNO_3 (Tabela 3) e com H_2O_2 (Tabela 4).

Mesmo a amostra de nanotubos de carbono não oxidada (0 h) contém em seu espectro os componentes referentes aos grupos funcionais: hidroxila (C-OH), carbonila (C=O) e carboxila (O-C=O), cujos valores de concentração atômica (%) correspondem a 6 %, 3 % e 2 %, respectivamente (Tabela 3). Portanto, os nanotubos de carbono de partida já se apresentam oxidados, devido, provavelmente, aos processos de purificação posteriores a sua síntese, que envolve tratamentos oxidativos para eliminação de impurezas.

Tabela 3. Concentrações atômicas (%) dos grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono, obtidas na análise de XPS dos NTCOOH oxidados em HNO₃ 3 mol L⁻¹ em diferentes períodos.

Tempo (h)	C-C sp ² (%) (284,6 eV)	C-C sp ³ (%) (285,2 eV)	C-O (%) (286,5 eV)	C=O (%) (287,5 eV)	COO (%) (289,2 eV)	Razão atômica O/C
0	66	14	6	3	2	0,037
3	68	13	5	1	2	0,042
6	67	13	3	2	2	0,045
9	69	13	5	3	1	0,047
12	65	13	7	4	2	0,058

Observa-se a predominância de grupos hidroxilas frente aos demais grupos funcionais, para todos os períodos de oxidação com HNO₃. Verifica-se uma pequena diminuição com o aumento do tempo de oxidação até 6 horas e depois um pequeno aumento até 12 horas. Com relação às carbonilas, verifica-se um pequeno aumento em função do tempo de oxidação, apesar da diminuição inicial com relação ao nanotubo de carbono não oxidado. A concentração de carboxilas, no entanto, permaneceu praticamente constante.

A oxidação dos nanotubos de carbono com H₂O₂ em diferentes períodos foi bastante similar (Tabela 4). As hidroxilas consistiram no grupo funcional de maior

concentração na superfície da amostra para todos os períodos de oxidação. Os NTCOOH obtidos com períodos de oxidação de 24, 48 e 96 horas apresentaram diminuição de 1 % da concentração de hidroxilas em comparação ao NTC, e os NTCOOH obtidos com períodos de oxidação de 72 e 120 horas apresentaram um aumento de 1 %. A concentração de carbonilas se alterou apenas com 96 e 120 horas de oxidação, correspondendo a um aumento e diminuição de 1 %, respectivamente, com relação a NTC. A concentração de carboxilas foi a mesma para todas as amostras de nanotubos de carbono, nesse caso.

Tabela 4. Concentrações atômicas (%) dos grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono, obtidas na análise de XPS dos NTCOOH oxidados em H_2O_2 3,3 mol L^{-1} em diferentes períodos.

Tempo (h)	C-C sp ² (%) (284,6 eV)	C-C sp ³ (%) (285,2 eV)	C-O (%) (286,5 eV)	C=O (%) (287,5 eV)	COO (%) (289,2 eV)	Razão atômica O/C
0	66	14	6	3	2	0,037
24	69	12	5	3	2	0,036
48	72	12	5	3	2	0,035
72	67	12	7	3	2	0,051
96	72	13	5	2	2	0,041
120	66	13	7	4	2	0,060

Peng e Liu (2006) analisaram amostras oxidadas em H_2O_2 por períodos de 24 h a 144 h. Os autores constataram que os nanotubos de carbono oxidados por 96 h apresentaram uma maior quantidade de grupos hidroxilas, em relação aos demais períodos, o que não foi observado nesse trabalho, uma vez que as não foram observadas diferenças bastante significativas entre as concentrações atômicas mostradas na Tabela 3 e Tabela 4.

No entanto, a razão atômica O/C aumenta em ambos os processos de oxidação em função do tempo de reação, indicando que a quantidade desses grupos funcionais está aumentando com o tempo de oxidação.

Dessa forma, as concentrações atômicas de cada grupo funcional permanece praticamente constante porque a proporção entre os diferentes grupos funcionais não sofre alteração com o tempo ou mesmo pelo tipo de oxidante utilizado, ou porque a análise realizada pode não ter sido sensível o suficiente para quantificar diferenças sutis nas quantidades dos diferentes grupos funcionais presentes na superfície dos nanotubos de carbono.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A análise de microscopia de transmissão foi realizada com o intuito de caracterizar o NTC de partida e verificar possíveis alterações advindas dos diferentes processos e períodos de oxidação.

As características morfológicas dos nanotubos de carbono, incluindo diâmetro e comprimento, assim como as impurezas encontradas no mesmo, estão diretamente relacionadas com seu método de produção. Dessa forma, como os nanotubos de carbono utilizados nesse trabalho foram obtidos por deposição termoquímica de vapor (TCVD), as micrografias de TEM revelaram a presença de partículas metálicas catalisadoras (PM), carbono amorfo (CA) e uma vasta distribuição de diâmetros de tubo, o que está diretamente relacionado ao diâmetro da partícula metálica (Figura 16).

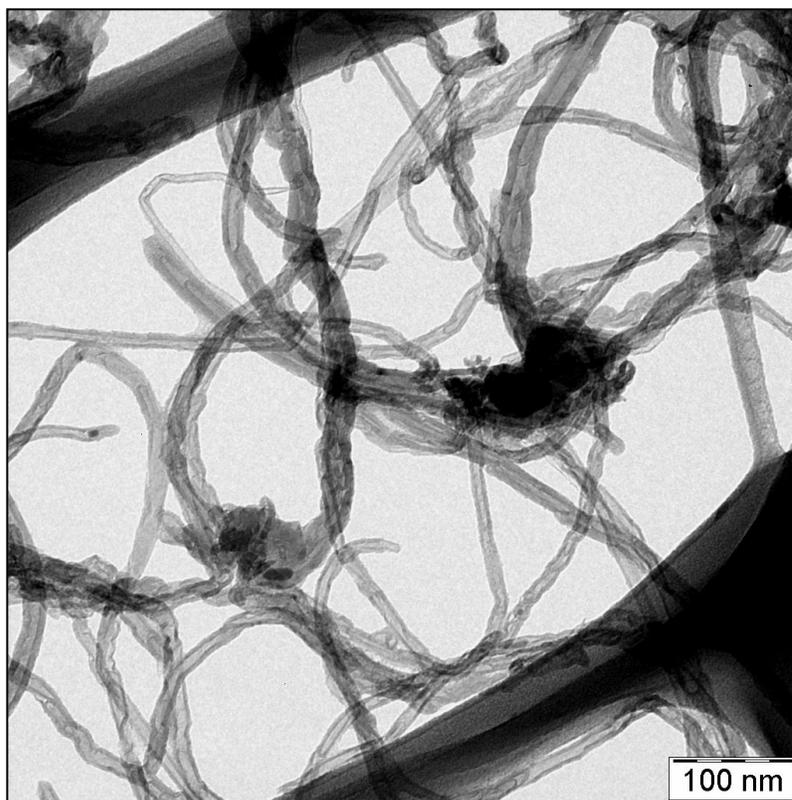


Figura 16. Imagem de TEM dos nanotubos de carbono não oxidados (como recebidos).

A variação nas dimensões das partículas metálicas e diâmetros dos tubos, bem como a deposição de carbono amorfo é verificada com mais clareza realizando um aumento em algumas das regiões mostradas na Figura 16. As regiões ampliadas são mostradas na Figura 17 . Nela observam-se três partículas metálicas de tamanhos distintos contidas no interior de alguns filamentos, além de uma grande deposição de carbono amorfo entre os nanotubos. O carbono amorfo é oriundo da deposição de hidrocarbonetos nas paredes externas dos filamentos.



Figura 17. Ampliações de regiões da imagem de TEM dos nanotubos de carbono não oxidados mostrados na Figura 16.

Com a ampliação de outras regiões mostradas na Figura 16, verifica-se que os NTC não oxidados possuem pontas fechadas e de forma cônica (Figura 18). A presença de extremidades cônicas é típica em nanotubos de carbono e acredita-se que sua formação ocorra devido à presença de anéis pentagonais inseridos entre os anéis hexagonais constituintes da folha de grafite.

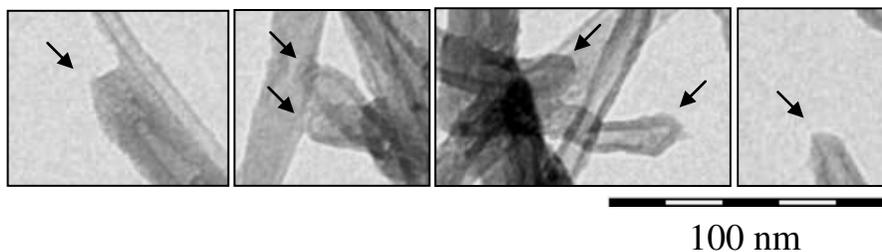


Figura 18. Ampliações dos finais de tubo observados na imagem de TEM dos nanotubos de carbono como recebidos mostrados na Figura 16.

Segundo Endo e col. (1995) formas cônicas com diferentes ângulos podem ser formadas de acordo com o número de pentágonos inseridos na rede de anéis hexagonais (Figura 19-a). Os autores exemplificam alguns desses finais de tubo de formas cônicas através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figura 19-b e c).

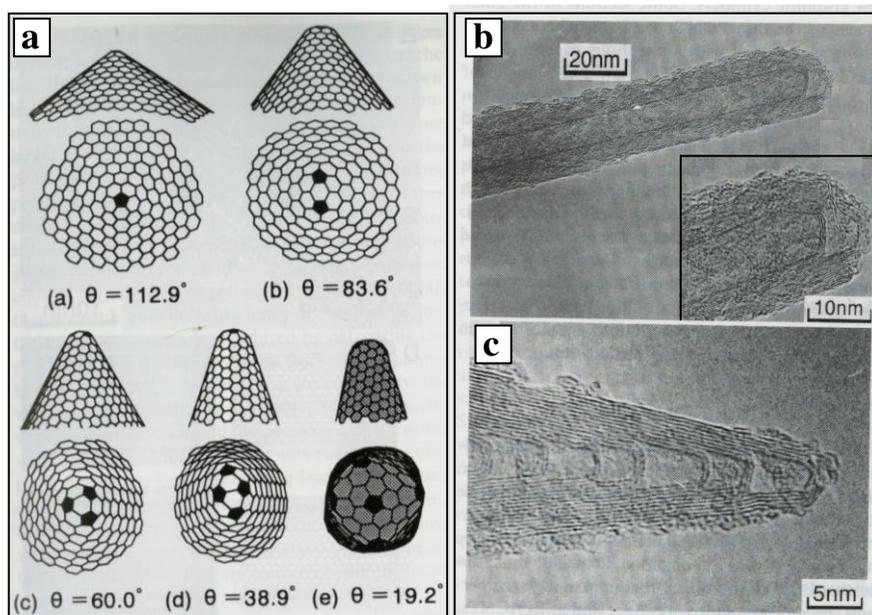


Figura 19. Extremidades cônicas apresentadas pelos nanotubos de carbono, (a) modelo teórico, (b) e (c) exemplos de finais de tubos observados por TEM (Endo e col., 1995).

Apesar de apresentar uma grande flexibilidade, o que pode ser evidenciado pela curvatura de diversos filamentos ainda na Figura 16. Os nanotubos de carbono apresentam também os chamados ‘cotovelos’ que, aparentemente, unem diferentes tubos de mesmo diâmetro. Estas estruturas se originam a partir de defeitos na rede de anéis hexagonais que formam as folhas de grafite. Segundo modelos teóricos o cotovelo seria obtido pela inserção de um anel de carbono pentagonal e de um anel

heptagonal em posições radialmente opostas. Uma estrutura helicoidal se formaria ainda quando esses defeitos, ou ‘cotovelos’, se repetissem de forma regular ao longo do tubo (Fonseca e col., 1995; Ihara e Itoh, 1995). A Figura 20 ilustra esses modelos estruturais.

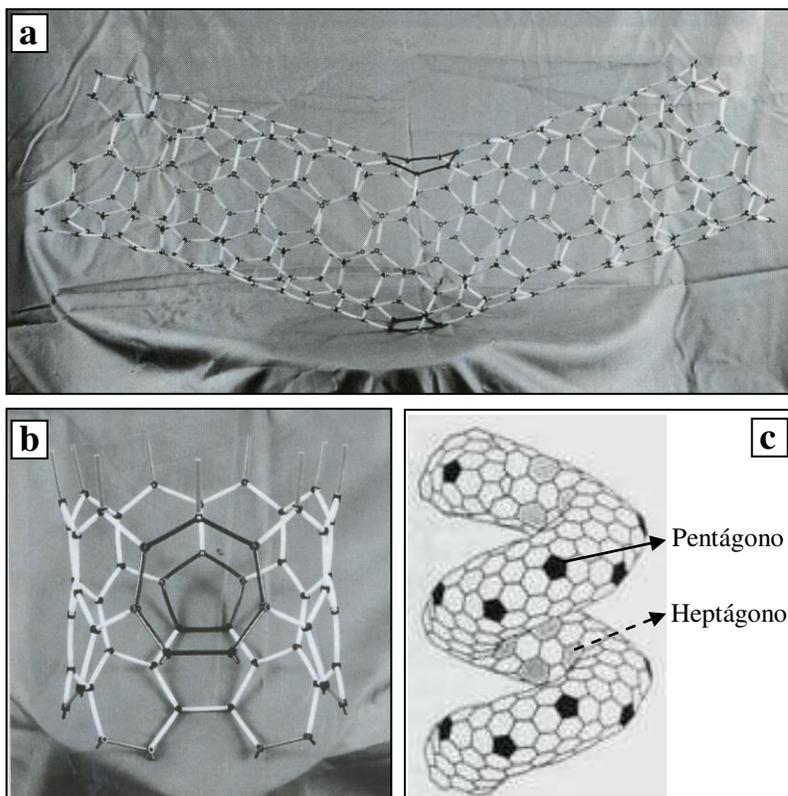


Figura 20. Modelo estrutura de um cotovelo, (a) visão lateral e (b) visão frontal (Fonseca e col., 1995); e (c) modelo helicoidal de nanotubos de carbono (Ihara e Itoh, 1995).

Na Figura 21-a e b as setas indicam alguns possíveis cotovelos presentes nos NTC de partida. Para a confirmação dessas estruturas seria preciso, porém, realizar uma Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), para excluir a possibilidade de simples curvaturas advindas do emaranhado de nanotubos.

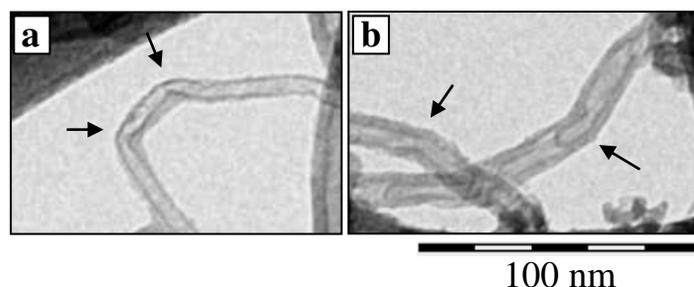


Figura 21. Regiões ampliadas de supostos cotovelos: (a) e (b) observados na imagem de TEM dos nanotubos de carbono não oxidados mostrados na Figura 16.

A análise de TEM foi utilizada para caracterização dos nanotubos oxidados, na tentativa de verificar possíveis alterações morfológicas advindas dos diferentes métodos de oxidação.

A micrografia obtida para os NT COOH obtidos na oxidação com HNO_3 3 mol L^{-1} por 3 horas é mostrada na Figura 22. Novamente, verificam-se filamentos de diversos diâmetros, partículas metálicas (PM) no interior dos tubos e a deposição de carbono amorfo na superfície dos tubos.

O processo de oxidação se inicia pelas espécies mais reativas presentes no meio reacional. Dessa forma, a oxidação ocorre preferencialmente na porção de carbono amorfo, e posteriormente, nos sítios mais reativos dos nanotubos de carbono que consistem em defeitos presentes nas paredes e extremidades dos tubos.

Assim, apesar do processo de oxidação eliminar o carbono amorfo primário presente na amostra, o ataque às paredes e finais de tubos resulta na produção de novas porções de carbono amorfo.

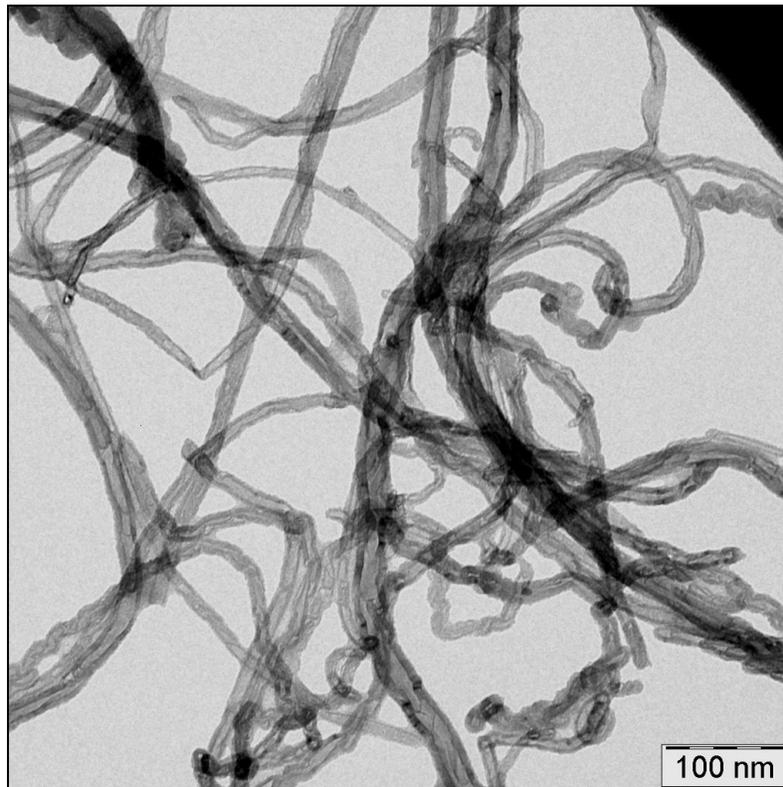


Figura 22. Imagem de TEM dos NT-COOH obtidos após oxidação em HNO_3 mol L^{-1} por 3 horas.

De forma semelhante aos NTC de partida, esses NT-COOH apresentam partículas metálicas de diferentes tamanhos inseridas no interior de alguns tubos, cotovelos, estruturas helicoidais (Figura 23-a e b), e extremidades cônicas como indicam as setas na Figura 23.

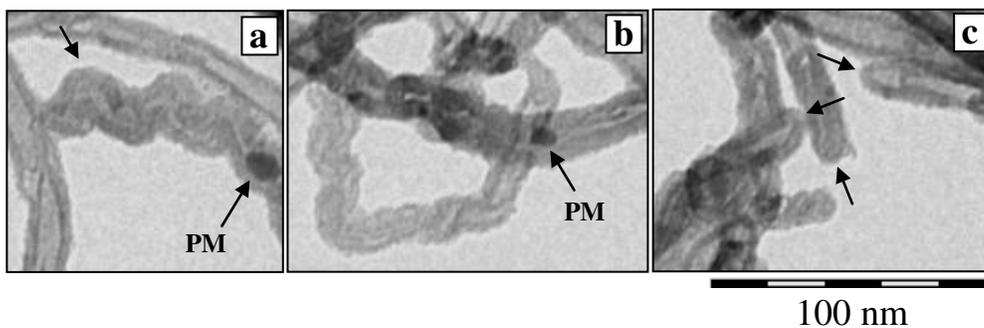


Figura 23. Ampliações de regiões da imagem de TEM dos NTC oxidados por 3 horas em HNO_3 3 mol L^{-1} , mostrados na Figura 22

A abertura das extremidades é uma evidencia clara do ataque oxidativo aos nanotubos de carbono, uma vez que os finais de tubo são mais susceptíveis ao ataque devido ao seu maior número de sítios reativos como já mencionado. Dessa forma, a maior evidencia do processo de oxidação verificada por TEM foi a abertura das pontas de tubo, como indicam as setas na Figura 24-a, b e c.

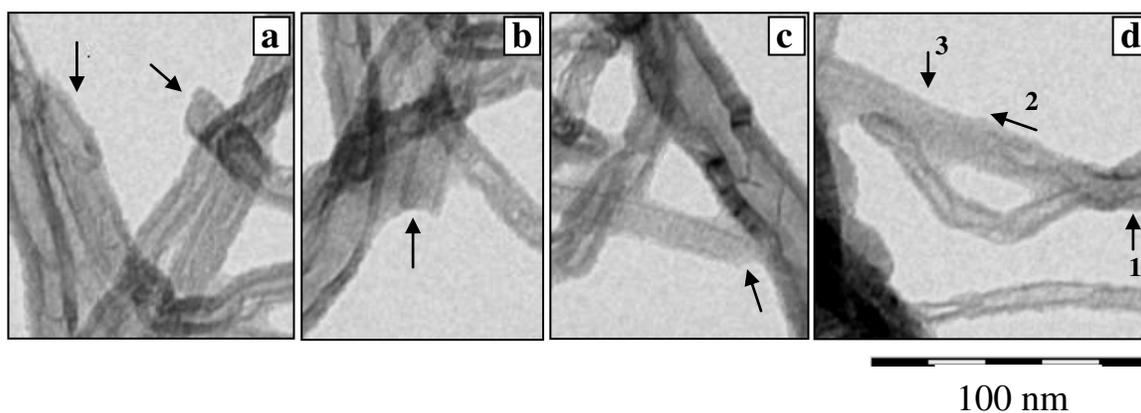


Figura 24. Pontas de tubo ampliados da imagem de TEM dos NTCOOH , mostrados na Figura 22, obtidos pela oxidação com HNO_3 3 mol L^{-1} por 3 h.

Em alguns casos, o ataque à parede dos tubos resulta na própria deterioração do tubo, que perde a sua organização produzindo carbono amorfo. Isso pode ser observado seguindo em ordem crescente as setas indicadas na Figura 24-d.

A Figura 25 mostra a micrografia de TEM obtida para os NTCOOH obtidos por oxidação em HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 horas. Diferente das micrografias mostradas anteriormente, para essa amostra não foram observadas partículas metálicas no interior de nenhum dos filamentos de carbono, o que é concordante com as medidas de TGA.

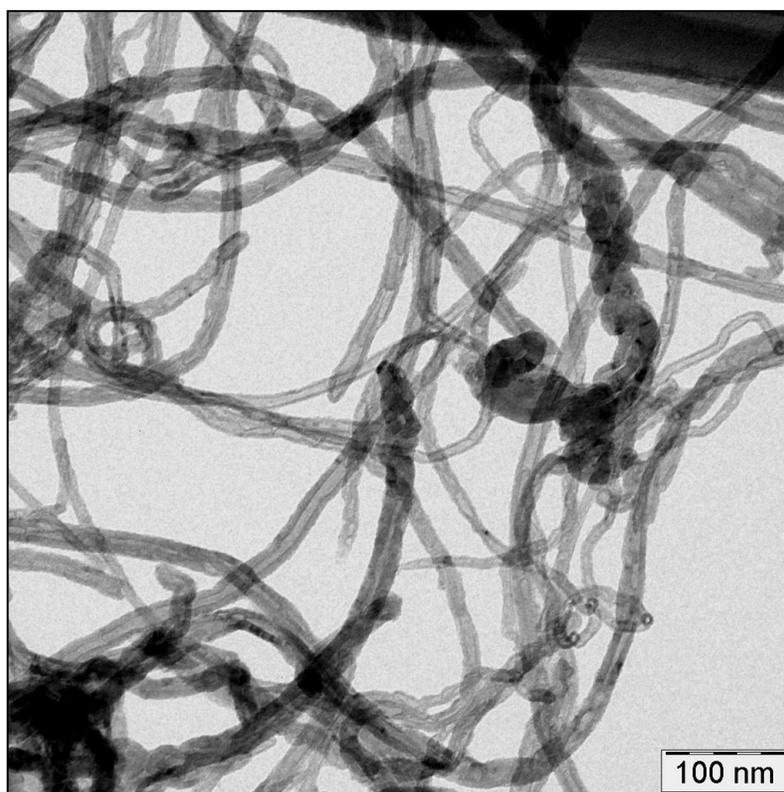


Figura 25. Imagem de TEM dos NTCOOH oxidados em HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 h.

A amostra de NTCOOH obtidos por oxidação em HNO_3 por 12 h foi a única dentre todas as outras oxidadas, incluindo aquelas oxidadas por H_2O_2 , que apresentou carga residual igual a zero em $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, nas análises de TGA, ou seja,

não apresentava metais em sua composição, ou a concentração desses metais eram tão baixas que não foi detectadas.

Dessa forma, a análise de termogravimetria e a imagem de TEM são evidências de que a oxidação com HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 h foi eficiente na eliminação de partículas metálicas. A eliminação de metais é importante para aplicações biológicas dos nanotubos de carbono, devido a toxicidade dos mesmos.

Apesar do longo período de oxidação, a amostra oxidada por 12 horas em HNO_3 , não apresentou grandes diferenças morfológicas em comparação aos NTCOOH obtidos na oxidação por 3 horas. Novamente observa-se no círculo da Figura 26-a uma ponta de tubo aberta, evidência da oxidação, e pontas de tubos fechadas indicadas pelas setas na Figura 26-a, b e c. A presença de pontas fechadas, indica que não houveram grandes danos a estruturas dos nanotubos, o que é importante para manutenção de suas propriedades.

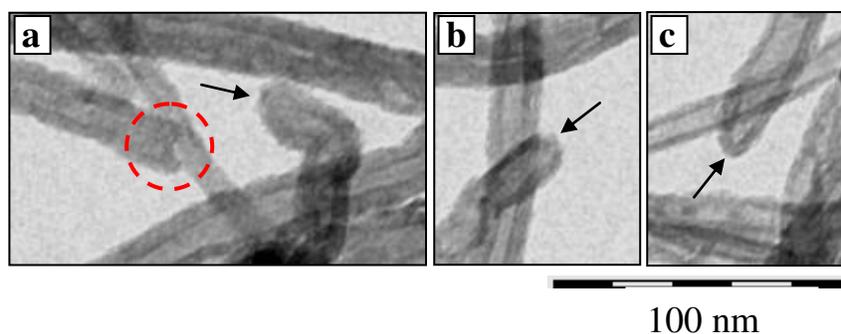


Figura 26. Pontas de tubos ampliados da imagem de TEM dos NTCOOH , mostrados na Figura 25, obtidos por oxidação em HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 h.

Verificou-se também, uma menor quantidade de carbono amorfo depositado entre os tubos e na superfície dos mesmos para a amostra oxidada por 12 horas.

Com relação às amostras oxidadas por H_2O_2 $3,3 \text{ mol L}^{-1}$, apenas os NTCOOH obtidos na oxidação por 120 horas foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 27).

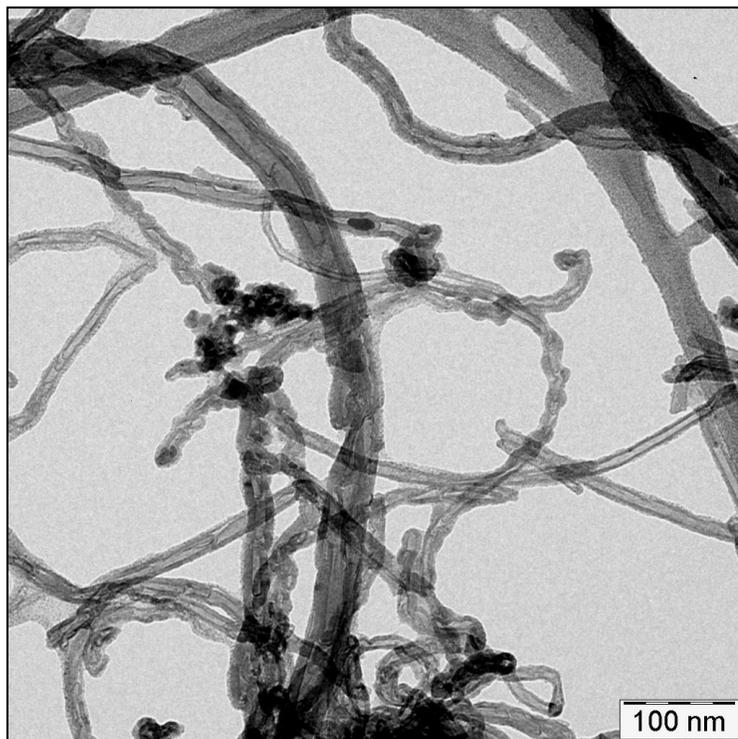


Figura 27. Imagem de TEM dos NTCOOH obtidos na oxidação por H_2O_2 $3,3 \text{ molL}^{-1}$ por 120 h.

Na Figura 27 observa-se de forma geral, que a amostra oxidada por H_2O_2 no período de 120 horas apresenta uma grande quantidade de carbono amorfo em comparação aos nanotubos de carbono não oxidados e aqueles oxidados em HNO_3 , o que concorda com os resultados obtidos nos espectros Raman. O carbono amorfo (CA) depositado na superfície e entre os tubos pode ser observado na Figura 28-a, d e e. Nessa micrografia, verificam-se ainda tubos de pequenas dimensões Figura 28-c e f, finais de tubos abertos (Figura 28-c) e um exemplo de tubo contendo partícula metálica (Figura 28-e), indicando que o processo não foi eficiente para a remoção total de metais na amostra.

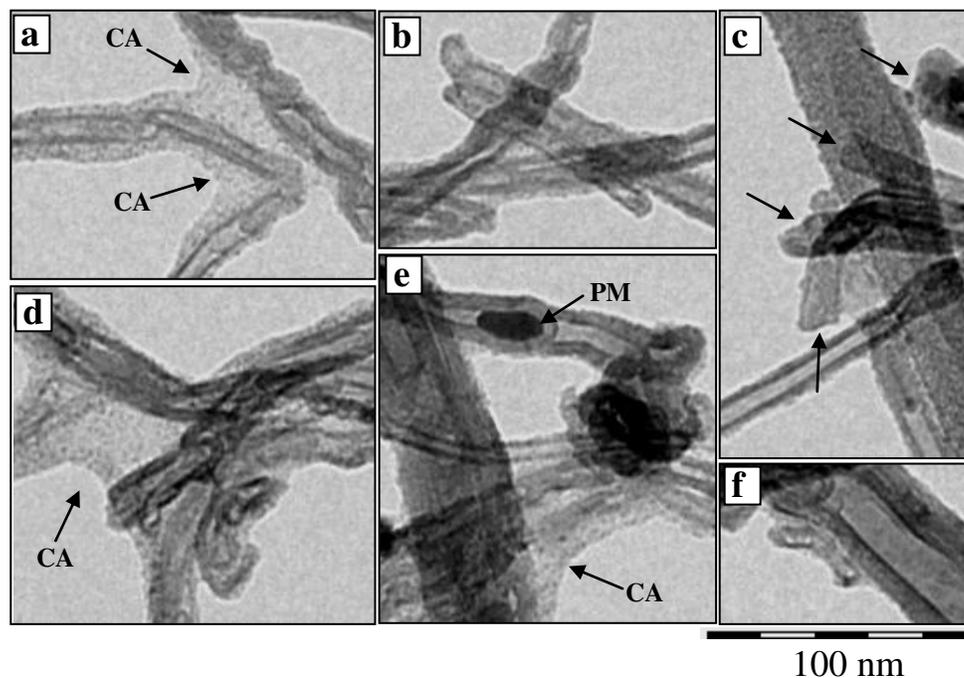


Figura 28. Ampliações de regiões da imagem de TEM dos NTCOOH, mostrados na Figura 27, obtidos na oxidação com H_2O_2 $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ por 120 horas.

Assim, com base nas análises de caracterização dos nanotubos de carbono oxidados verificou-se que os NTCOOH obtidos no processo de oxidação com HNO_3 $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 12 h eram mais apropriados para a produção de nanocompósitos de PHBV/NTCOOH, devido ao seu alto grau de funcionalização (razão O/C) verificado por XPS, boa preservação dos tubos, verificada por TEM, boa estabilidade térmica, verificada por TGA e ausência de partículas metálicas, verificada por TGA e TEM.

5.2 Caracterização dos Nanocompósitos Produzidos com a Utilização de Banho de Ultrassom para Dispersão dos Nanotubos de Carbono.

Como a utilização do banho de ultrassom para a dispersão dos nanotubos de carbono poderia não ser eficiente, a concentração de nanotubos de carbono para produção de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH foi baixa (0,05 % m/m).

Visualmente (Figura 29), foi possível constatar diferenças significativas na distribuição e dispersão das cargas NTC e NTCOOH nos seus respectivos filmes. A Figura 29 mostra fotografias das amostras dos filmes de PHBV puro e dos nanocompósitos PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH, ambos com 0,05 % m/m de nanotubos, e espessuras de aproximadamente 0,5 mm.

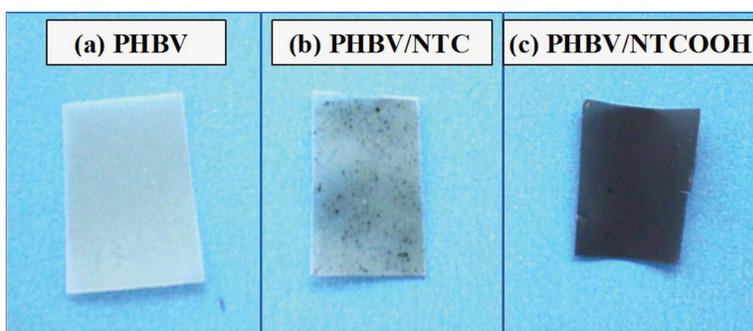


Figura 29. Fotografias dos filmes de (a) PHBV; (b) PHBV/NTC; (c) PHBV/NTCOOH.

No caso do filme de PHBV/NTC, pontos negros são facilmente observados por toda a extensão do filme, o que caracteriza o grande número de aglomerados de nanotubos de carbono mal distribuídos ao longo da matriz de PHBV. Porém, no caso do PHBV/NTCOOH o que se observa é a formação de um filme negro com pontos escurecidos. Portanto, a simples visualização dos filmes evidencia a melhor distribuição e dispersão dos nanotubos de carbono oxidados (NTCOOH) na matriz de PHBV em comparação aos não oxidados.

A melhor dispersão dos nanotubos oxidados na matriz de PHBV pode ser atribuída à diminuição das forças de atração entre os tubos devido à presença de grupos funcionais nas paredes e extremidades, incluindo grupos carboxílicos, hidroxilas e carbonilas.

5.2.1 Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória

As curvas obtidas na análise de DSC para os nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH, ambos com 0,05 % (m/m) de nanotubos são mostradas na Figura 30.

Durante o primeiro aquecimento observa-se que tanto as amostras de PHBV, como as de nanocompósitos apresentam dois picos endotérmicos em $158 \pm 1^\circ\text{C}$ e $173 \pm 1^\circ\text{C}$. Os picos endotérmicos correspondem à fusão da fração cristalina de PHBV, portanto, a presença de dois picos indica a existência de basicamente duas distribuições de tamanhos de cristalitos (Figura 30-a).

Após sua fusão as amostras foram mantidas por 2 min a 200°C e resfriadas até -30°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, as curvas resultantes podem ser observadas na Figura 29-b. Enquanto para a amostra de PHBV não se observa pico de cristalização durante o resfriamento, para os nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH um grande pico de cristalização é observado em torno de 57 e 54°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), respectivamente. Esse resultado mostra que tanto o NTC, como o NTCOOH atuam como agentes nucleantes, promovendo a cristalização da matriz de PHBV em temperaturas muito próximas.

Com relação ao segundo aquecimento (Figura 30-c) a amostra de PHBV puro apresentou um pico de cristalização em 54°C durante seu 2º aquecimento, resultado esse bastante descrito na literatura para o PHBV. Essa cristalização

ocorre devido ao ganho de mobilidade das cadeias poliméricas de PHBV, que permite que as mesmas se organizem formando os cristalitos. No caso dos nanocompósitos isso não é observado devido à cristalização prévia das cadeias.

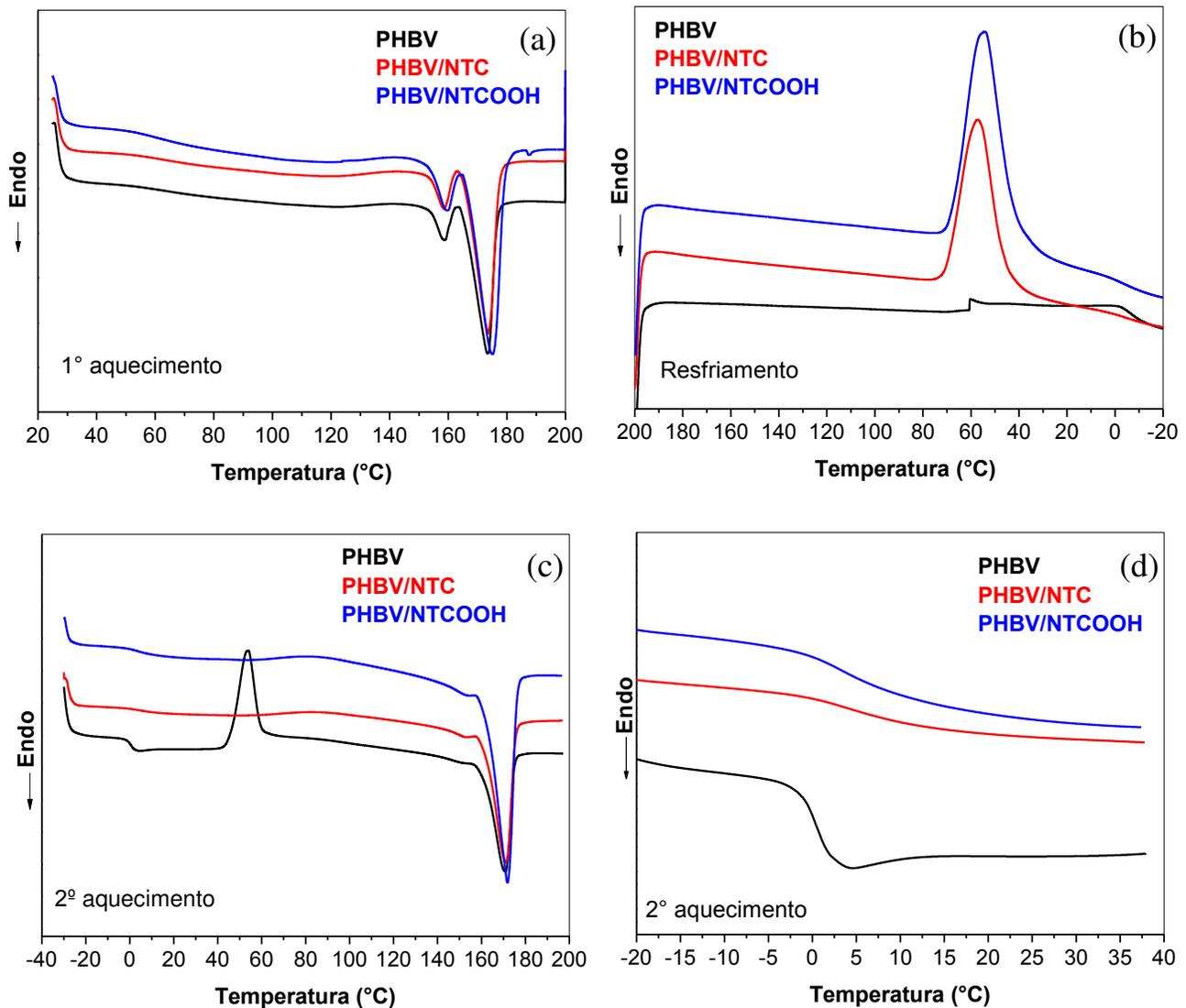


Figura 30. Curvas de DSC obtidas para PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH, ambos com 0,05 % (m/m) de nanotubos: (a) 1° aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2° aquecimento; (d) região de transição vítrea no 2° aquecimento.

Tanto o PHBV puro como os nanocompósitos apresentaram a mesma temperatura de fusão observada no primeiro aquecimento ($\sim 170 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$), porém,

houve uma diminuição do pico de fusão presente em 158 °C em relação ao primeiro aquecimento, uma vez que as condições de cristalização foram diferentes.

A entalpia de fusão (ΔH_f) obtida através da área do pico endotérmico é diretamente proporcional à cristalinidade do material. Assim, os valores de ΔH_f obtidos no 2º aquecimento foram de 45,8 J g⁻¹ para o PHBV, 48,2 J g⁻¹ e 48,3 J g⁻¹ para PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH, respectivamente, mostrando que o grau de cristalinidade do filme de PHBV puro é menor em relação aos nanocompósitos.

Com relação aos nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH não foram observadas diferenças significativas nos valores de ΔH_f .

A Figura 30-d mostra a região entre -20 e 40 °C da curva de segundo aquecimento das amostras de PHBV e dos nanocompósitos para melhor visualização da temperatura de transição vítrea (T_g). Os valores de T_g de cada amostra foram obtidos pela derivada primeira da curva (gráfico não mostrado), sendo a T_g do PHBV igual a $0 \pm 1^\circ\text{C}$ e para ambos nanocompósitos $4 \pm 1^\circ\text{C}$. Dessa forma, houve um pequeno aumento nos valores de T_g , mas não houve diferença significativa entre as T_g dos nanocompósitos

Porém, a queda de linha base que caracteriza a T_g foi diferente comparando-se o PHBV puro e os nanocompósitos. Enquanto no caso do PHBV a mudança de linha base ocorre de forma acentuada dentro de uma pequena faixa de temperatura, para os nanocompósitos essa mudança ocorre suavemente dentro de uma faixa mais larga de temperatura. A variação da linha base corresponde à variação da capacidade calorífica (ΔC_p) devido aos processos de relaxação típicos da transição vítrea do material, portanto, pode-se afirmar que ΔC_p nos nanocompósitos é menor em comparação ao PHBV. Uma explicação para esse fenômeno estaria na diminuição da fração de fase amorfa dos nanocompósitos devido ao maior grau de cristalinidade dos mesmos.

5.2.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Na superfície de fratura dos nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH (0,05 % m/m), Figura 31-a e b, respectivamente, observam-se domínios de nanotubos que se diferenciam do restante da matriz polimérica. Essas regiões possuem um diâmetro maior no caso do nanocompósito de PHBV/ NTC em comparação ao de PHBV/NTCOOH.

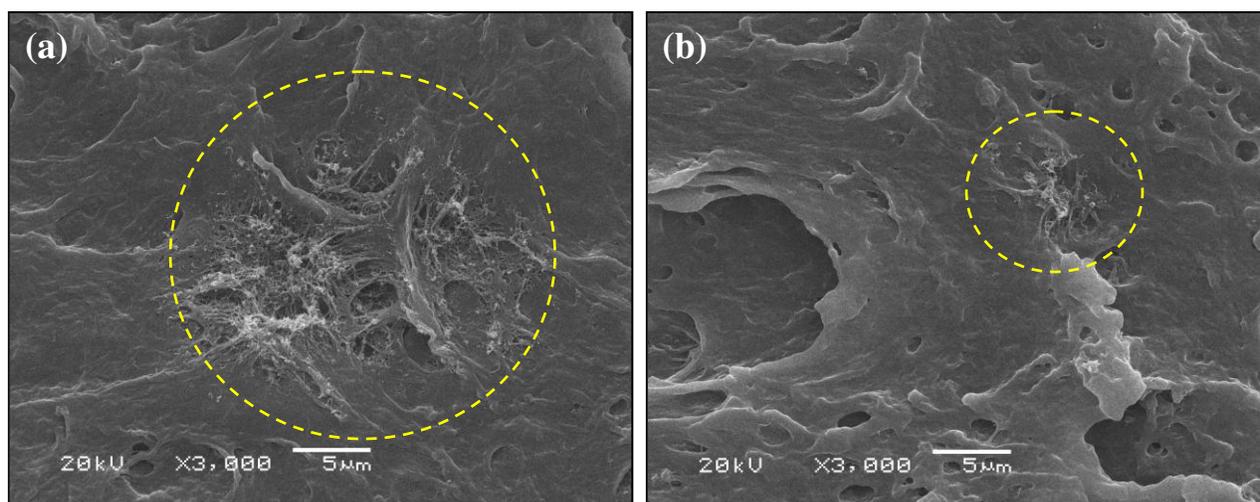


Figura 31. Imagem de SEM da superfície de fratura dos filmes de (a) PHBV/NTC; (b) PHBV/NTCOOH com 0,05 % (m/m) de nanotubos.

Os nanotubos de carbono apresentam um alto poder de aglomeração na forma de feixes bastante estáveis, os chamados “bundles”. A afinidade entre os tubos ocorre por forças de van der Waals difíceis de serem rompidas, assim sendo, o processo de oxidação ajuda na dispersão dos mesmos pela formação de grupos hidroxilas, aldeídos, cetonas e carboxílicos, que diminuem as forças de van der Waals.

Apesar da superfície de fratura da matriz polimérica do nanocompósito de PHBV/NTC se manter lisa em quase toda a sua extensão, ela apresenta grande irregularidade nas regiões onde se encontram os aglomerados de nanotubos de carbono, como mostra a Figura 32-a. Isso indica que a matriz sofreu uma maior deformação nessas regiões durante sua fratura. Observam-se também um grande número de nanotubos expostos na superfície.

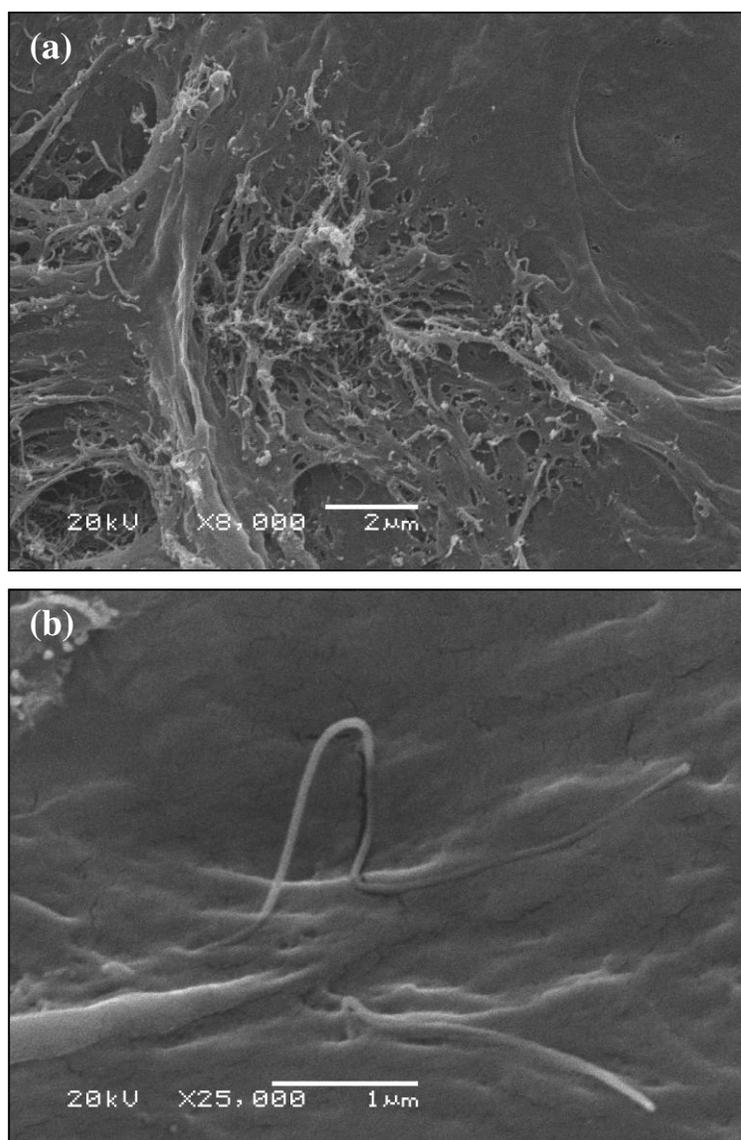


Figura 32. Imagem de SEM da superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTC contendo 0,05 % (m/m) de NTC, aumentos de (a) 8.000x e (b) 25.000x.

A Figura 32-b mostra um único nanotubo de carbono no nanocompósito de PHBV/NTC. Apesar desse nanotubo de carbono não estar completamente aderido a matriz, observam-se regiões com boa adesão ao longo do seu comprimento.

O mesmo foi verificado no caso do nanocompósito PHBV/NTCOOH (Figura 33). A região com aglomerados de nanotubos apresenta uma superfície mais irregularidade se comparada ao restante da matriz, indicando uma maior deformação dessa região durante a ruptura do material. Além disso, observam-se inúmeros nanotubos que ficaram expostos com a fratura do nanocompósito.

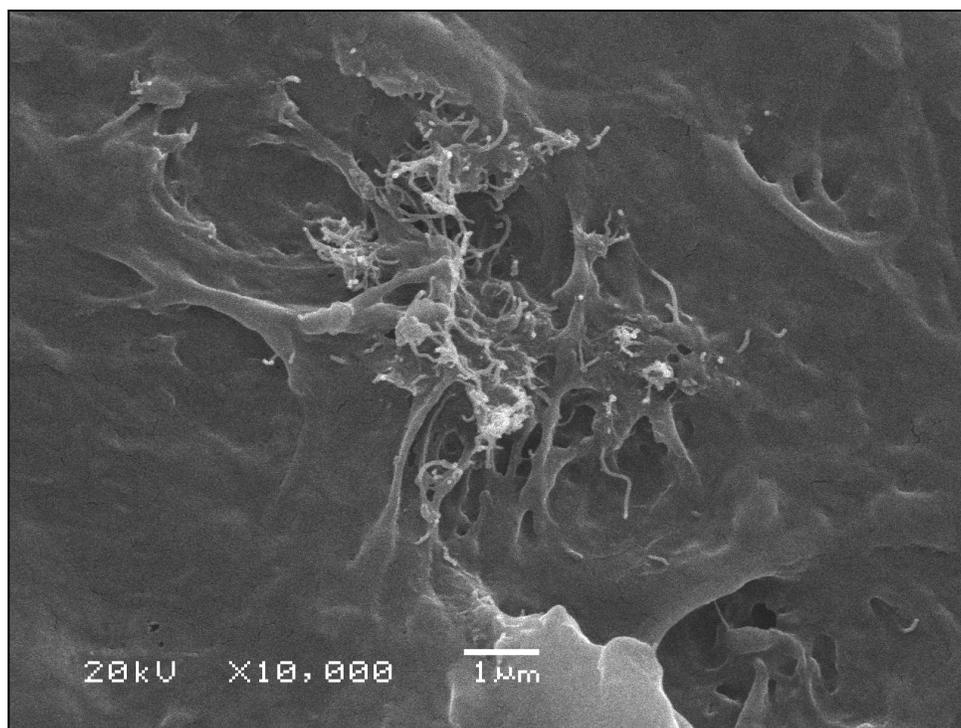


Figura 33. Imagem de SEM da superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTCOOH contendo 0,05 % (m/m) de NTCOOH.

Os nanotubos de carbono oxidados apresentam também uma ótima adesão na matriz de PHBV (Figura 34). Apesar de haver regiões expostas ao longo de seu comprimento existem regiões nas quais o nanotubo de carbono está totalmente recoberto pela matriz polimérica, como indicam as setas nessa figura.

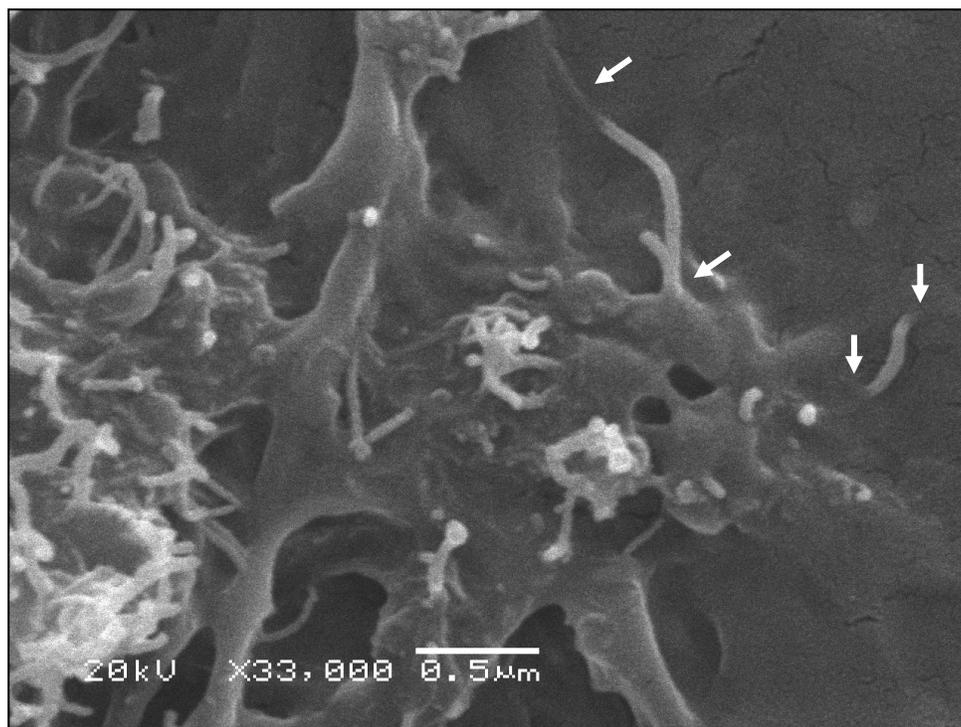


Figura 34. Imagem de SEM de nanotubos isolados na superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTCOOH contendo 0,05 % de NTCOOH.

A melhor dispersão dos NTCOOH na matriz de PHBV foi atribuída à diminuição das suas forças atrativas, devido a funcionalização em sua superfície por meio da oxidação com HNO_3 3 mol L^{-1} por 12 horas. A funcionalização poderia ocasionar ainda uma maior interação entre NTCOOH e a matriz de PHBV. No entanto, as micrografias de superfície de fratura de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH mostraram uma boa adesão entre carga e matriz em ambos nanocompósitos.

5.2.3 Microscopia Óptica com Luz Polarizada (POM)

A microscopia óptica com luz polarizada permite analisar a forma e dimensão de agregados cristalinos em polímeros semicristalinos, e estabelecer uma relação entre os processos, a morfologia e as propriedades finais dos produtos.

O termo esferulita é usado para definir arranjos ordenados de lamelas cristalinas (Figura 35-a) que crescem a partir de um núcleo, entre os quais existem regiões amorfa (Manrich, 2005). Assim, quando analisados em um microscópio óptico com luz polarizada as esferulitas aparecem como áreas birefringentes circulares, mostrando um padrão de extinção escura na forma de uma cruz de Malta. Isso ocorre porque, segundo o modelo no qual as unidades birefringentes idênticas irradiam simetricamente do centro da esferulita em todas as direções (Figura 35- b), existem unidades paralelas à direção de vibração do polarizador e outras à direção do analisador. Dessa forma, ocorre extinção da luz nessas unidades levando a formação de uma cruz (Hemsley, 1989).

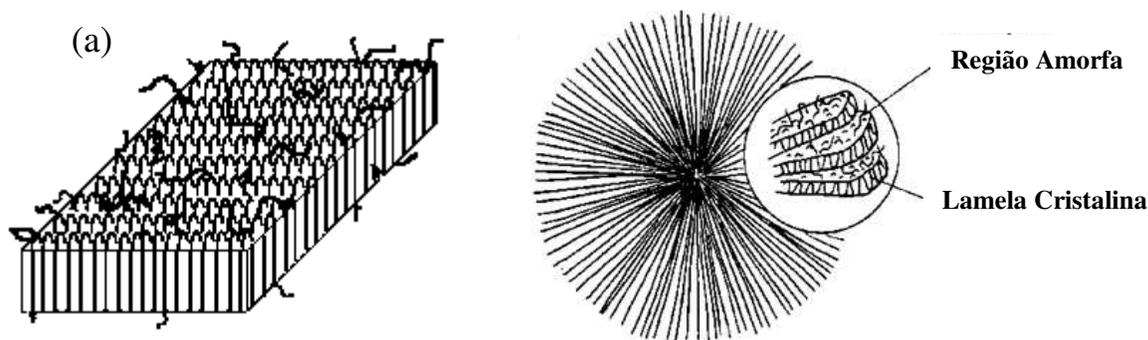


Figura 35. Modelo estrutural de (a) lamelas cristalinas poliméricas, (b) esferulita polimérica.

O diâmetro final da esferulita não reflete a cristalinidade global do polímero, mas sim as condições sob as quais o polímero foi cristalizado. Entre essas condições estão a velocidade de cristalização de cada polímero, a velocidade de formação dos núcleos cristalinos, mobilidade das moléculas, temperatura e tempo de cristalização (Manrich, 2005).

Da mesma forma, a aparência das esferulitas varia dependendo não apenas do tipo de polímero em estudo, mas também das condições de cristalização para um mesmo polímero. Uma das características mais descritas é o aparecimento de bandas e anéis no padrão de extinção, podendo ser observados anéis concêntricos regularmente espaçados ou agrupados em pares. Existe ainda um padrão no qual os braços de uma cruz de Malta simples são substituídos por padrões zig-zag extinção.

Amostras dos filmes de PHBV e dos nanocompósitos de PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH contendo 0,05 % (m/m) de nanotubos foram fundidas em uma placa de aquecimento e analisadas durante seu resfriamento a temperatura ambiente em um microscópio óptico com luz polarizada.

Na Figura 36-a, pode-se observar o crescimento das esferulitas no filme de PHBV fundido, durante seu resfriamento, pela presença da cruz de Malta, o que é comumente observado no estudo da morfologia cristalina do PHBV por microscopia óptica com luz polarizada.

A morfologia das esferulitas de PHBV, analisada com aumento de 200x (Figura 36-b), apresenta além da cruz de Malta, linhas negras concêntricas igualmente espaçadas, como mostra a ampliação da área delimitada pelo retângulo (Figura 36-c). Essas linhas, ou bandas de extinção alternadas, são comumente observadas nos filmes de PHB e de seus copolímeros, como o PHBV, que cristalizam a partir do material fundido (Tanaka e col, 2005).

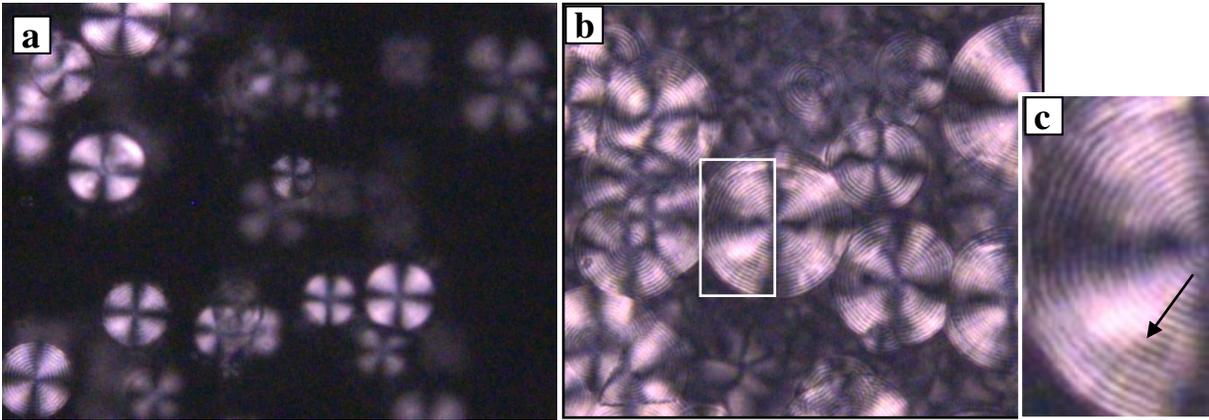


Figura 36. Micrografia óptica de luz polarizada do filme de PHBV produzido por evaporação de solvente, (a) aumento de 100x, (b) aumento de 200x e (c) ampliação da Figura 36-b.

A formação das esferulitas é governada por dois mecanismos, o de nucleação e o de crescimento. Partículas sólidas ou impurezas, iniciadores ou agentes nucleantes, ou até regiões altamente ordenadas de moléculas, podem servir como núcleos para o crescimento de uma esferulita (Manrich, 2005).

Nesse sentido os nanotubos de carbono podem atuar como agentes nucleantes promovendo a cristalização do PHBV em um processo de nucleação heterogênea. A grande área superficial dos nanotubos de carbono oxidados ou não oxidados contribui para a diminuição da barreira energética de cristalização.

A Figura 37 mostra as esferulitas de PHBV formadas na presença de nanotubos de carbono não oxidados (PHBV/NTC).

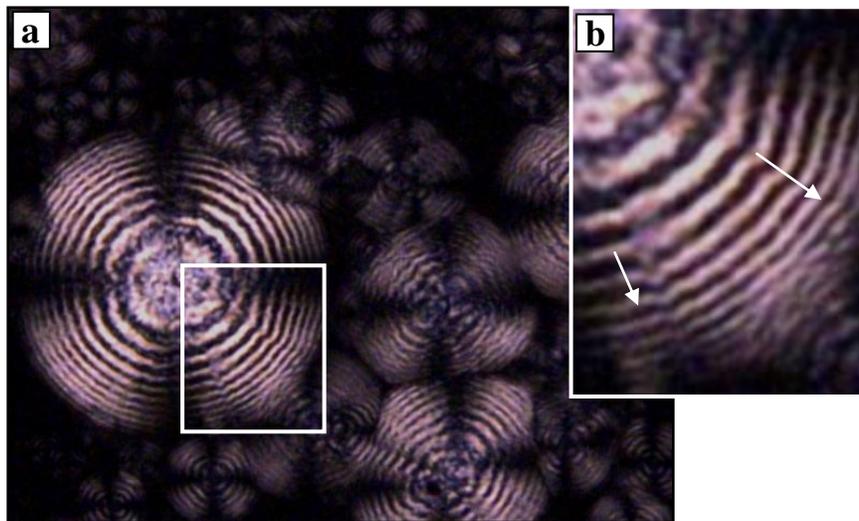


Figura 37. Micrografia óptica de luz polarizada do filme de PHBV/NTC: (a) aumento de 200x e (b) ampliação da Figura 37-a.

A morfologia das esferulitas de PHBV nos filmes dos nanocompósitos de PHBV/NTC (Figura 37-a) apresenta, assim como o filme de PHBV puro, anéis concêntricos em seu padrão de extinção. Porém, no caso do PHBV/NTC esses anéis são mais largos e o espaçamento entre os mesmos diminui ao longo do raio, como indicam as setas na ampliação da região delimitada pelo retângulo (Figura 37-b).

A seqüência da Figura 38 mostra o resfriamento do material fundido até temperatura ambiente, onde se verifica formação e crescimento de esferulitas de diferentes tamanhos.

Visualmente, os filmes produzidos com nanotubos de carbono oxidados apresentam uma melhor dispersão (Figura 29). Porém, observando as imagens obtidas para o PHBV/NTCOOH nas Figuras 38-a, b e c verifica-se que a dispersão dos nanotubos ainda é bastante deficiente, com aglomerados de grandes proporções como indica a seta na Figura 38-a.

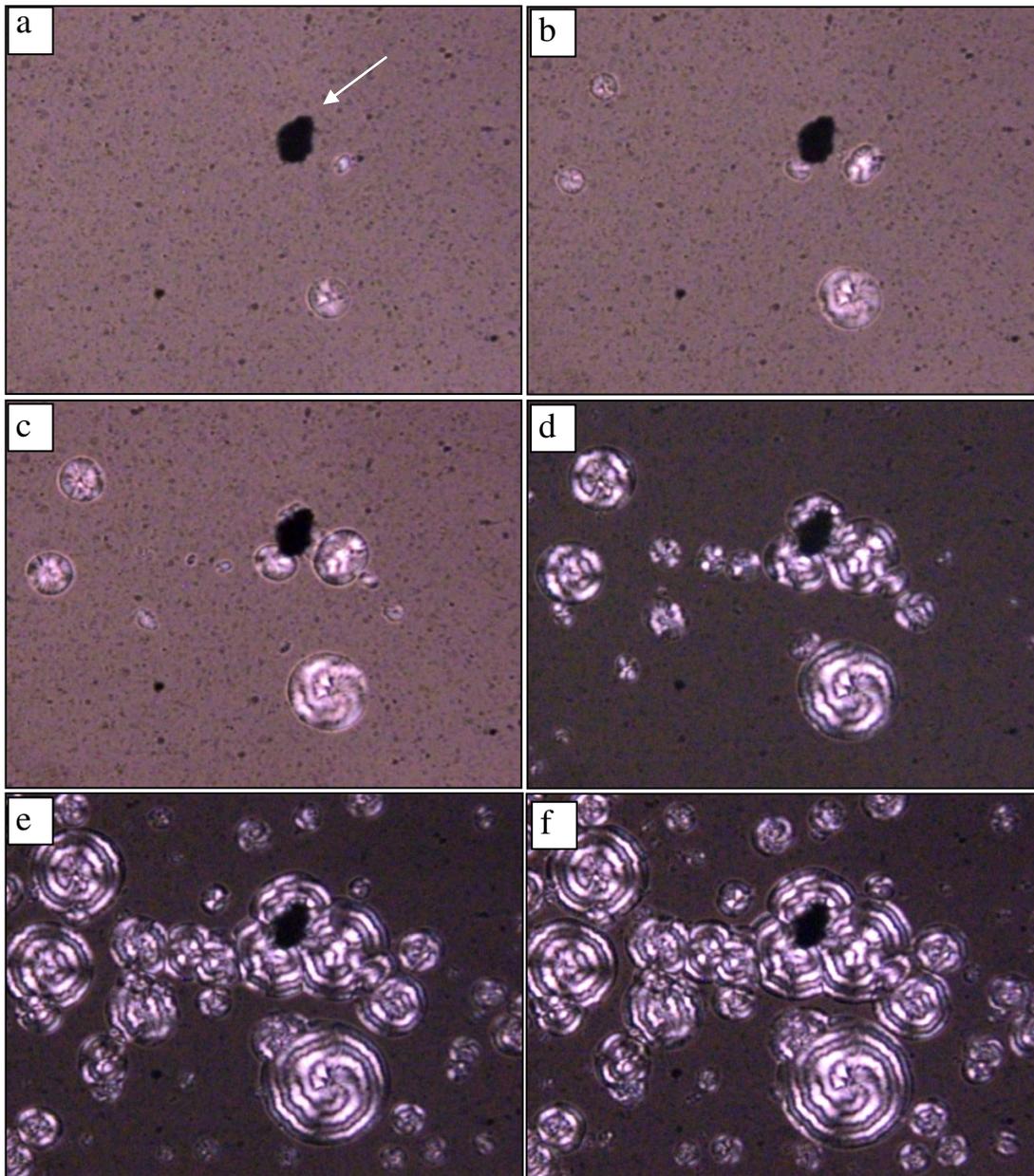


Figura 38. Imagens de POM do processo de cristalização do PHBV/NTCOOH (0,05 % de NTCOOH), com aumento de 50 vezes. Sequência de resfriamento a temperatura ambiente a partir da amostra fundida (a-f).

As esferulitas formadas no resfriamento do nanocompósito de PHBV/NTCOOH apresentam como nos outros filmes estudados a cruz de Malta em seu padrão de extinção, porém em menor evidencia. A maior diferença morfológica verificada refere-se aos anéis de extinção. Ao invés de anéis concêntricos, os anéis presentes nessas esferulitas formam uma espiral, indicando uma grande alteração morfológica em comparação aos nanotubos de carbono não oxidados (Figura 39).

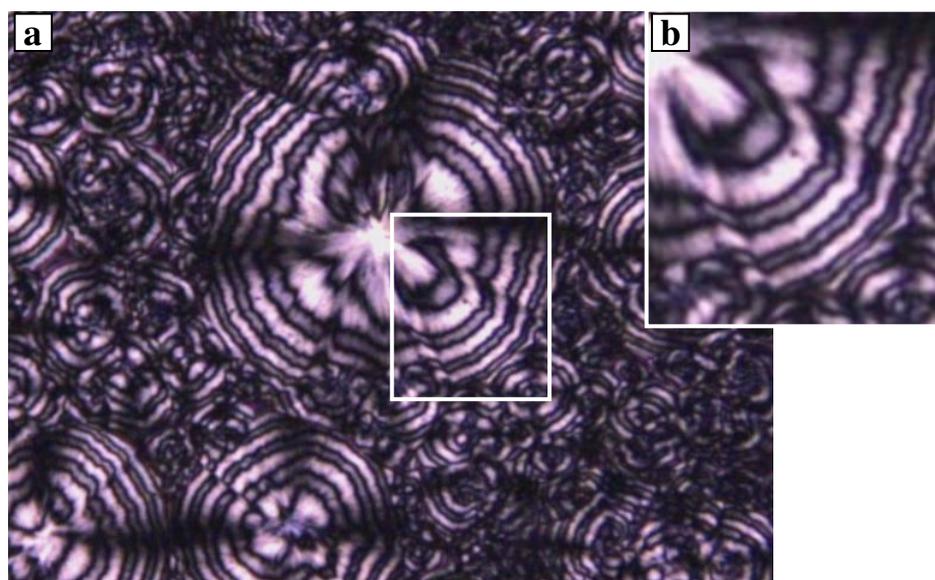


Figura 39. Micrografia óptica de luz polarizada do filme de PHBV/NTCOOH: (a) aumento de 200x e (b) ampliação de 39-a.

Na Figura 39, observa-se que os anéis presentes no padrão de extinção sofrem deformações ao longo de toda a extensão radial resultando em uma aparência espiralada. Apesar do espaçamento entre os anéis também diminuir ao longo do raio, os anéis de extinção apresentam bordas negras com interior acinzentado.

Como mencionado anteriormente, a morfologia das esferulitas varia, principalmente com as condições de cristalização para um mesmo polímero. Assim, processos mais lentos de cristalização permitem a formação de regiões cristalinas com maior perfeição, enquanto processos mais rápidos implicam em cristais com maior número de defeitos. Dessa forma, esses resultados indicam que os NTC e NTCOOH interferiram no processo de cristalização do PHBV induzindo a formação de defeitos nas esferulitas, que podem ter sido ocasionado pelo aumento da velocidade de cristalização. O efeito do NTCOOH foi mais pronunciado devido provavelmente a sua melhor dispersão.

Wang e col. (2005) estudaram a morfologia das esferulitas de PHBV em um nanocompósito contendo de 0-10 % em massa de montmorilonita organofílica por microscopia óptica de luz polarizada. Os autores verificaram que o crescimento das esferulitas de PHBV foi limitado nos nanocompósitos e que o grande número de centros nucleantes pode ter causado também um maior número de defeitos cristalinos, diminuindo o grau de cristalinidade do material. Enquanto nos filmes puros, o crescimento das esferulitas de PHBV foi lento e gradual, nos nanocompósitos as esferulitas se formaram rapidamente e cresceram quase que ao mesmo tempo.

Xu e col. (2008) estudaram o efeito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas na cristalização do PTT (poli-trimetileno-tereftalato), em nanocompósitos com 0,05 % e 1 % (m/m). Os autores verificaram que a densidade de nucleação e a velocidade de nucleação nos nanocompósitos foram maiores que no PTT puro. A propriedade nucleante dos nanotubos de carbono foi atribuída ao seu tamanho reduzido e sua larga área superficial.

O mesmo foi verificado por Chen e Wu (2007) em nanocompósitos de poli(ϵ -caprolactona) contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Alguns estudos mostraram que a organização das cadeias poliméricas ao redor de nanotubos de carbono de paredes múltiplas pode ocorrer na forma de estruturas denominadas “shish kebab”. Cristais lamelares de polietileno na forma de shish kebab foram observados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Li e col., 2005; Li e col., 2006; Li e col. 2009), como mostra a Figura 40.

Os cristais lamelares do polímero crescem perpendiculares ao eixo do nanotubo em uma distância padrão que varia de acordo com o material. A análise de microscopia eletrônica de transmissão dessas estruturas e o modelo proposto para a organização das cadeias poliméricas ao longo dos nanotubos são mostrados nas Figura 40-a e b, respectivamente.

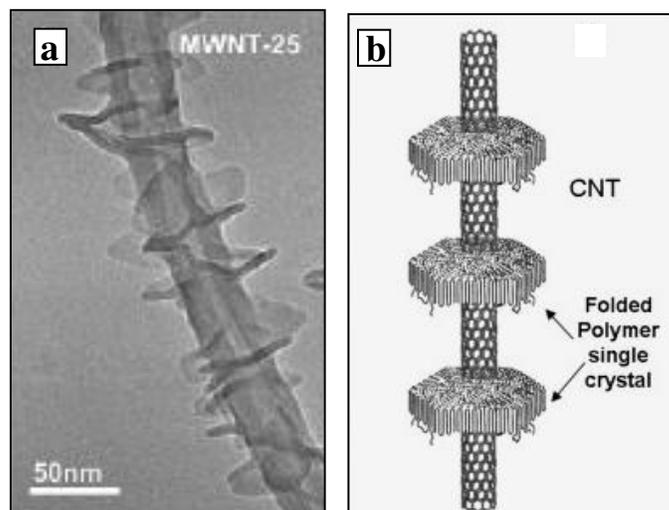


Figura 40. (a) TEM de cristais lamelares de polietileno na forma de shish kebab observados em um NTC de paredes múltiplas (Li e col., 2006), (b) modelo estrutural do shish kebab (Li e col., 2005).

5.3 Caracterização dos Nanocompósitos Produzidos com a Utilização de Processador ultrassônico para Dispersão dos Nanotubos de Carbono.

Os filmes de PHBV/NTC produzidos com diferentes concentrações de nanotubos de carbono, utilizando um processador ultrassônico (item 4.3.3), mostram uma homogeneidade muito superior ao filme de PHBV/NTC contendo 0,05 % (m/m) de NTC dispersos em banho de ultrassom (item 4.3.1). A melhora na homogeneidade foi atribuída à melhor dispersão dos nanotubos de carbono pela utilização do processador ultrassônico, como já era esperado.

Na Figura 40, observa-se que o filme contendo 0,05 % (m/m) de NTC permaneceu transparente e entre as demais concentrações estudadas e que a perda de transparência foi proporcional a concentração de NTC na matriz polimérica.

Os filmes produzidos apresentaram espessuras entre 40 e 50 μm e massa em torno de 0,33 g.

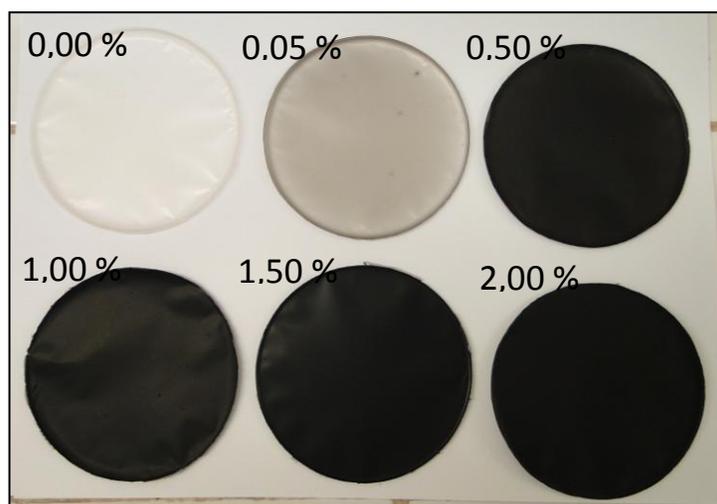


Figura 41. Fotografia dos filmes de PHBV puro e dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m) de NTC dispersos em processador ultrassônico.

5.3.1 Calorimetria Diferencial Exploratória.

Os resultados obtidos na análise de DSC dos nanocompósitos de PHBV/NTC com diferentes concentrações de NTC dispersos em processador ultrassônico foram muito similares àqueles obtidos para os nanocompósitos nos quais foi utilizado um banho de ultrassom para dispersão dos nanotubos de carbono (Figura 42).

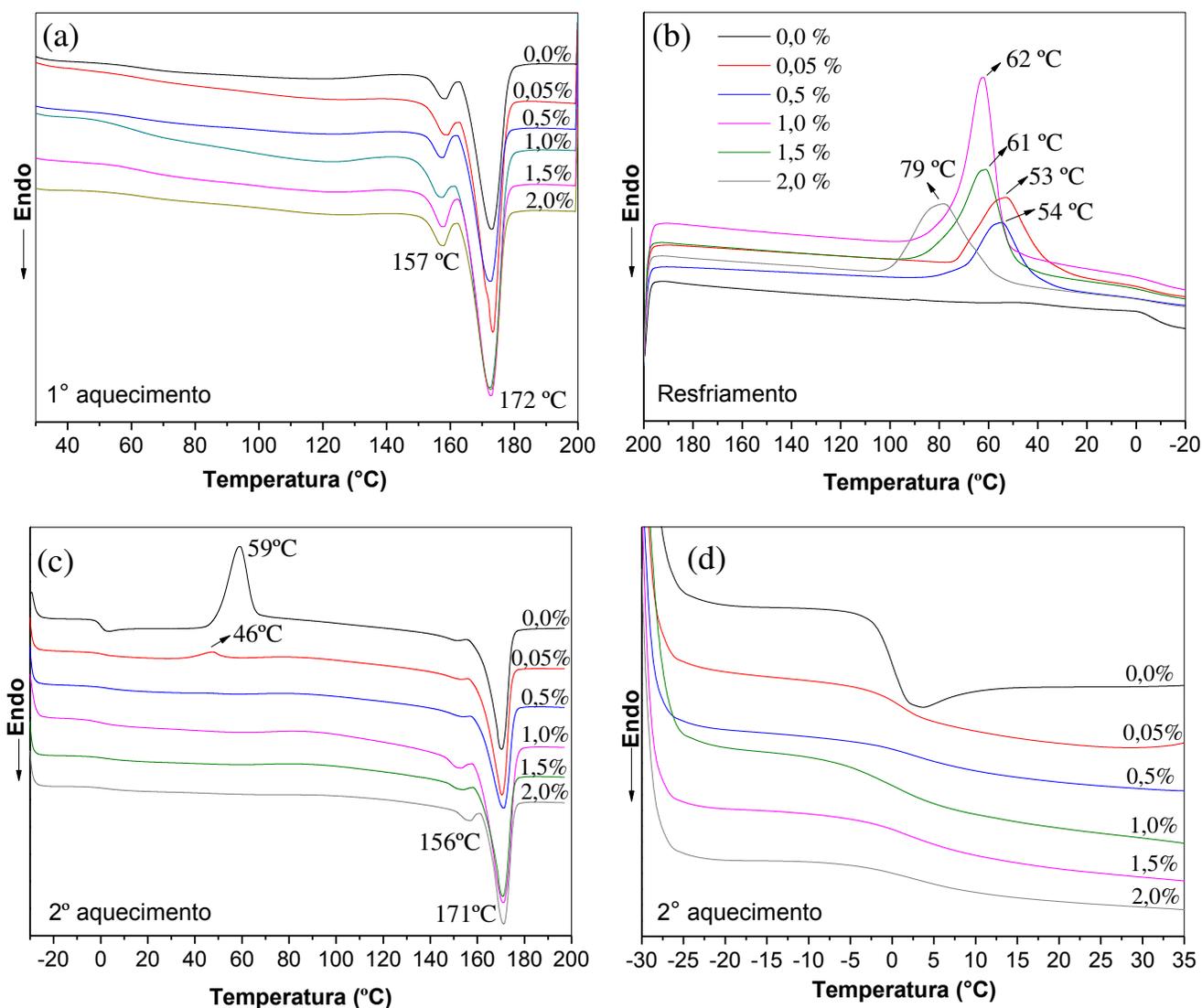


Figura 42. Curvas de DSC obtidas para PHBV/NTC com 0,00, 0,05, 0,50, 1,00, 2,00 % (m/m) de NTC dispersos em processador ultrassônico: (a) 1^o aquecimento; (b) resfriamento; (c) 2^o aquecimento; (d) região de transição vítrea do 2^o aquecimento.

Os dois picos endotérmicos referentes à fusão dos cristalitos de PHBV ocorreram na mesma temperatura para todas as amostras, tanto no 1º como no 2º aquecimento (Figura 42-a e c). A temperatura de fusão de cada um dos picos endotérmicos 156 ± 1 °C e 171 ± 1 °C, foi a mesma observada para os nanocompósitos produzidos com banho de ultrassom.

Na Figura 42-b pode-se analisar o efeito da adição de nanotubos de carbono no comportamento de cristalização do PHBV durante o resfriamento. De forma análoga aos nanocompósitos discutidos no item 5.2.1, as curvas mostram o efeito nucleante dos nanotubos de carbono. Enquanto, a amostra de PHBV puro (0,00 %) permanece amorfa no resfriamento, uma vez que não apresenta pico exotérmico, todos os nanocompósitos apresentaram um pico de cristalização.

A cristalização do PHBV puro (0,00 %) ocorre apenas durante o segundo aquecimento a 59 ± 1 °C, como mostra a Figura 42-c. Diferentemente, no caso dos nanocompósitos, a ausência de pico exotérmico durante o 2º aquecimento, indica que a cristalização do PHBV ocorreu totalmente durante o resfriamento, com exceção do nanocompósito contendo 0,05 % de NTC que apresentou durante o 2º aquecimento um pequeno pico exotérmico em 46 ± 1 °C. Para este nanocompósito houve, portanto, a cristalização de uma pequena fração de PHBV durante o 2º aquecimento. Isso ocorreu, provavelmente, porque a concentração de NTC (0,05 % m/m) foi baixa para promover a cristalização da fração total de PHBV durante o resfriamento.

Os picos exotérmicos observados na Figura 42-b, indicam que a cristalização ocorreu em maiores temperaturas com o aumento da concentração de nanotubos de carbono, mas esse aumento não foi proporcional a adição de nanotubos estudada. Assim, para os nanocompósitos contendo 0,05 % e 0,50 % de NTC a temperatura de cristalização foi de 53 ± 1 °C, já para os nanocompósitos contendo 1,00 % e 1,50

% a temperatura de cristalização foi de 62 ± 1 °C, enquanto para o nanocompósito com 2,00 % a temperatura de cristalização foi de 79 ± 1 °C.

O fato de a cristalização ocorrer em temperaturas mais elevadas durante o resfriamento em função da concentração de NTC da amostra de PHBV/NTC mostra que o processo de cristalização das cadeias de PHBV ocorre primeiramente nos nanocompósitos com maiores concentrações de NTC, o que indica novamente, o efeito nucleante dos nanotubos de carbono.

Porém, o efeito de um agente nucleante é comumente observado pela diminuição da temperatura de cristalização durante o aquecimento de uma amostra. Por esse motivo, a Figura 43 mostra as curvas de DSC obtidas durante o 2º aquecimento das amostras, após serem aquecidas até 200°C e em seguida resfriadas rapidamente até -3°C.

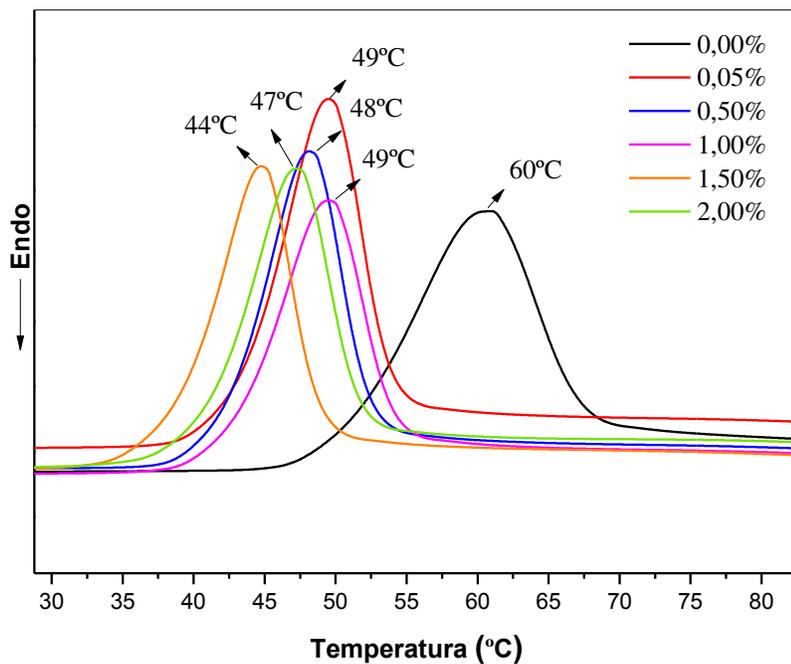


Figura 43. Curvas de DSC obtidas durante o 2º aquecimento dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,00, 0,05, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m) de NTC dispersos em processador ultrassônico.

A diminuição rápida de temperatura das amostras fundidas evita a sua cristalização durante o resfriamento. Dessa forma, a cristalização de todas as amostras ocorreu exclusivamente durante o 2º aquecimento.

Na Figura 43, o aumento da concentração de NTC nos nanocompósitos diminui em geral a T_c , apesar desse aumento não ser proporcional a concentração de NTC. Enquanto, a amostra de PHBV puro (0,00 %) cristaliza a 60 ± 1 °C, os nanocompósitos cristalizam em temperaturas de 10 °C a 16 °C menores. Assim, os nanocompósitos contendo 0,05 %, 0,50 %, 1,00 % e 2,00 % (m/m) apresentam praticamente a mesma T_c ($\sim 48 \pm 1$ °C), e o nanocompósito contendo 1,50 % (m/m) de NTC apresenta o menor valor de T_c (44 °C). Quanto menor a T_c durante o aquecimento menor é a energia necessária para a cristalização.

A temperatura de transição vítrea não sofreu alterações significativas (Figura 42-d). Os valores de T_g foram 0 ± 1 °C para o PHBV puro e 4 ± 1 °C para os demais nanocompósitos. A variação da linha base, relacionada com variação da capacidade calorífica (ΔC_p), diminuiu com o aumento da concentração de NTC, indicando a diminuição da fração de fase amorfa nos nanocompósitos.

A Tabela 5 mostra os valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_f) dos nanocompósitos de PHBV/NTC em função da concentração de NTC.

Observa-se nos dados da Tabela 5, um aumento da ΔH_c em função da concentração de NTC, enquanto o PHBV puro apresenta ΔH_c igual a $41,7 \text{ J g}^{-1}$ o PHBV/NTC 2,00 % (m/m) apresenta ΔH_c igual a $59,7 \text{ J g}^{-1}$. Pode-se afirmar que a ΔH_f também aumenta com a concentração de NTC, apesar de PHBV/NTC 0,50 e 1,00 % (m/m) apresentarem uma diminuição de ΔH_f . Enquanto ΔH_f é de $61,2 \text{ J g}^{-1}$ para o PHBV puro, para o PHBV/NTC 2,00 % (m/m) é de $74,4 \text{ J g}^{-1}$. Portanto, os valores de entalpia mostrados na Tabela 5 indicam um aumento da cristalinidade do nanocompósito de PHBV/NTC em função do aumento da concentração de NTC.

Tabela 5. Valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) (resfriamento) e entalpia de fusão (ΔH_f) (2º aquecimento obtidos nas curvas de DSC (Figuras 42-b e c) dos nanocompósitos de PHBV/NTC produzidos em processador ultrassônico.

NTC % (m/m)	ΔH_c (J g ⁻¹)	ΔH_f (J g ⁻¹)
0,00	41,7*	61,2
0,05	42,4 e 3,2*	69,6
0,50	47,2	59,3
1,00	52,7	59,0
1,50	54,5	69,5
2,00	59,7	74,4

* ΔH_c obtido no 2º aquecimento

Comparando-se ΔH_f dos PHBV/NTC 0,05% (m/m) obtidos utilizando banho de ultrassom ($\Delta H_f = 48,2$ J g⁻¹) e utilizando processador ultrassônico ($\Delta H_f = 69,6$ J g⁻¹) para dispersão dos NTC, observa-se um grande aumento nesse último. A melhor dispersão dos NTC ocasiona um maior número de sítios nucleadores, o que aumenta o grau de cristalinidade da amostra.

5.3.2 Termogravimetria.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos foi avaliada por termogravimetria em atmosfera inerte. As curvas de TGA obtidas são apresentadas na Figura 44. A introdução de nanotubos de carbono (NTC) resultou em um pequeno deslocamento das curvas de TGA dos nanocompósitos para temperaturas superiores em comparação ao PHBV puro (0,00 %), para todas as concentrações de NTC.

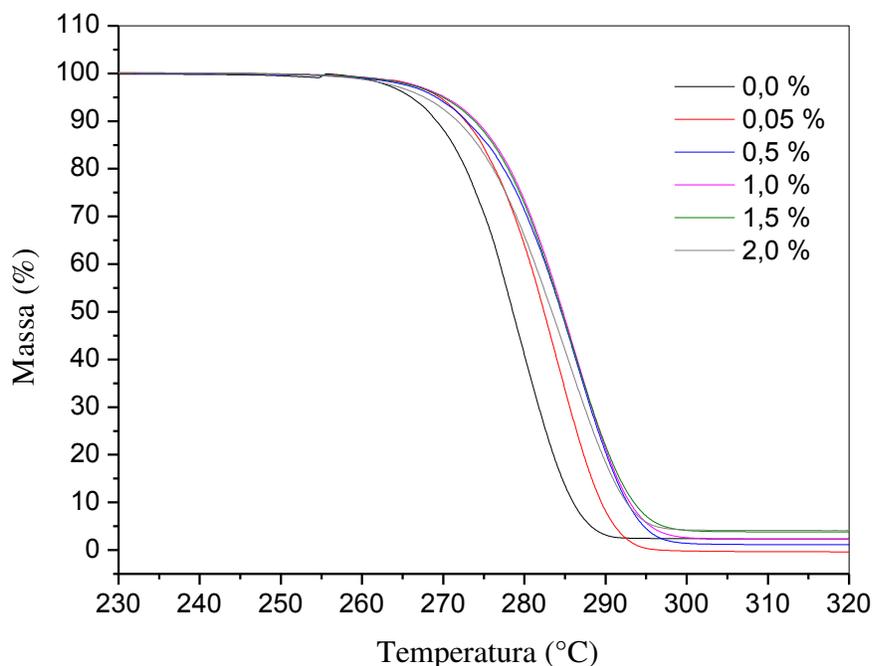


Figura 44. Curvas termogravimétricas dos nanocompósitos PHBV/NTC contendo 0,00, 0,05, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 % de NTC em atmosfera inerte.

A degradação térmica de cada amostra foi avaliada pela temperatura de decomposição térmica (TDT) de 1, 5 e 10 % de perda de massa e pela temperatura de decomposição térmica na velocidade máxima de perda de massa (TDT_{max}). Os valores de TDT_{max} foram obtidos com a derivada 1ª de cada curva (Tabela 6).

Os valores de $TDT_{1\%}$ e $TDT_{5\%}$ mostram que inicialmente não existe diferença significativa entre a degradação térmica dos nanocompósitos com relação ao PHBV puro e entre as diferentes concentrações de NTC. No entanto, a partir da perda de 10 % de massa, maiores valores de $TDT_{10\%}$ são observados para os nanocompósitos. O aumento de estabilidade térmica foi de 7 °C para PHBV/NTC 0,05 % (m/m) e em média de 4 °C para os demais nanocompósitos, que apresentaram $TDT_{10\%}$ muito próximas (~273 °C). Os valores de TDT_{max} de todos os nanocompósitos foi praticamente o mesmo (~284 °C) o que corresponde a um aumento de aproximadamente 5 °C em relação ao PHBV puro.

Tabela 6. Temperaturas de Decomposição Térmica (TDT) de 1, 5 e 10 % de perda de massa e TDT na velocidade máxima de perda de massa (TDT_{max}) em função da concentração de NTC nos nanocompósitos de PHBV/NTC.

NTC (% m/m)	TDT _{1 %} (°C)	TDT _{5 %} (°C)	TDT _{10 %} (°C)	TDT _{max} (°C)
0,00	260	266	269	279
0,05	261	269	276	283
0,50	260	269	273	285
1,00	261	270	274	285
1,50	261	270	274	285
2,00	259	268	272	283

Assim, os dados da Tabela 6 evidenciam um pequeno aumento da estabilidade térmica da matriz de PHBV com a introdução dos nanotubos de carbono. Isso para a decomposição térmica a partir de 10 % de perda de massa. Porém, o aumento da concentração de nanotubos de carbono no nanocompósito não resultou em aumento proporcional dessa estabilidade térmica, uma vez que os valores de TDT foram muito próximos para todos os nanocompósitos. Isso pode ter sido ocasionado pela dificuldade de dispersão dos nanotubos com o aumento da sua concentração.

5.3.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes produzidos de PHBV puro e dos nanocompósitos apresentam dois tipos de superfícies, as quais foram classificadas como lisa e rugosa. A superfície lisa corresponde à superfície inferior da solução, a qual ficou em contato com a superfície de vidro da placa de *petri*. Já a superfície classificada como rugosa corresponde à superfície superior da solução, a qual ficou em contato com o ar atmosférico, ou seja, aquela pela qual houve a evaporação do solvente.

Dessa forma, as superfícies apresentam características diferentes quanto ao brilho e rugosidade. Enquanto a superfície classificada como lisa apresenta um brilho intenso e baixa rugosidade, a superfície classificada como rugosa apresenta-se opaca e com rugosidade maior do que a primeira. A morfologia de ambas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A Figura 45 mostra as micrografias obtidas para superfície lisa dos filmes de PHBV puro (Figura 45-a) e dos nanocompósitos PHBV/NTC contendo 0,50, 1,00 e 2,00 % (m/m) de NTC (Figuras 45-b, c e d). Aparentemente, os filmes de todos os nanocompósitos analisados apresentam uma superfície um pouco mais lisa em comparação ao PHBV puro.

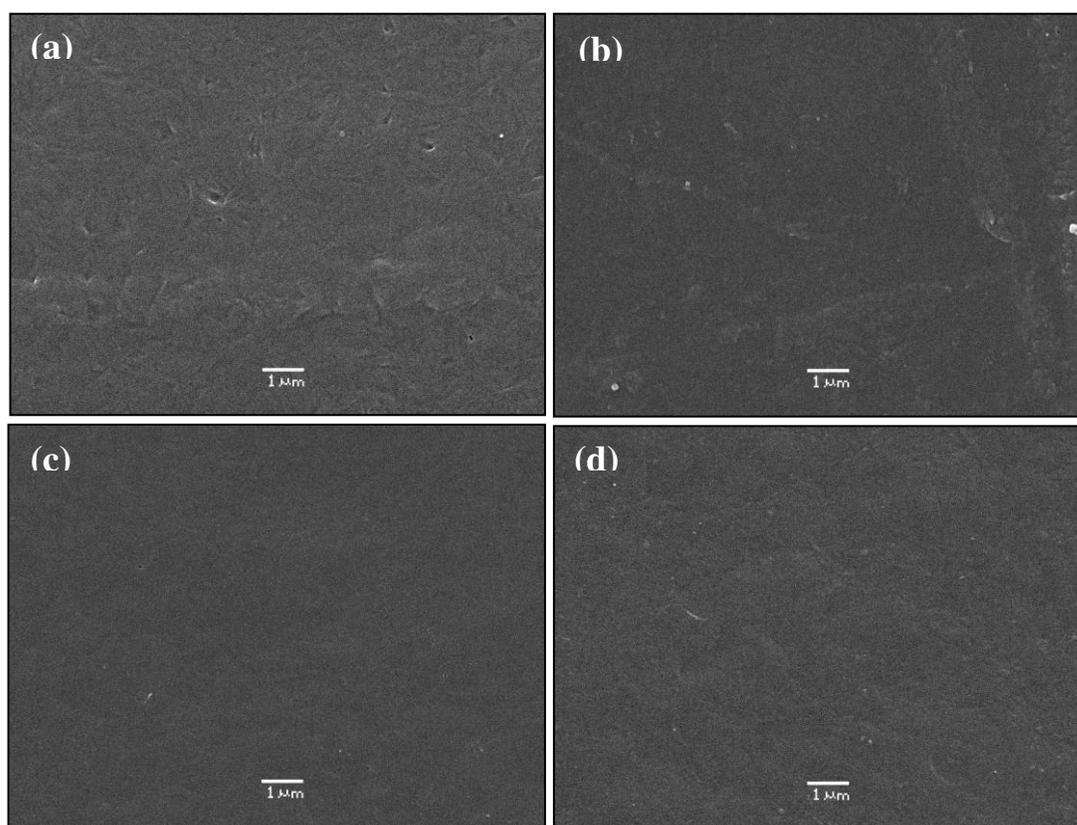


Figura 45. Imagem de SEM superfícies lisas dos nanocompósitos de PHBV/NTC contendo: (a) 0,00 %; (b) 0,50 %; (c) 1,00 %; (d) 2,00 % de NTC (m/m).

No entanto, no caso do PHBV/NTC com 2,0 % de NTC é possível notar a alguns nanotubos dispersos na matriz de PHBV, que podem ser melhor visualizados na Figura 46, como indicam as setas.

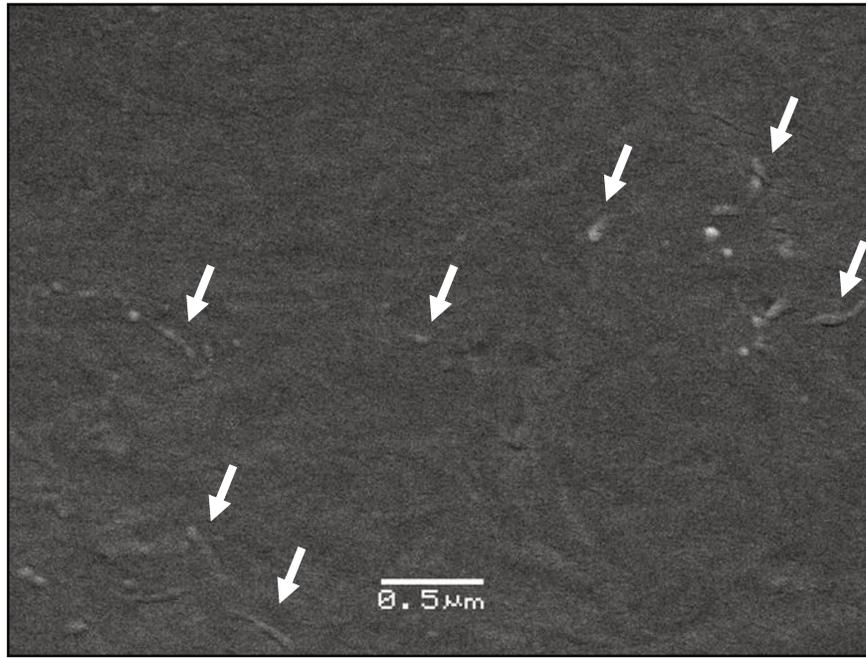


Figura 46. Imagem de SEM da superfície lisa do nanocompósito PHBV/NTC com 2,00 % (m/m) de NTC.

A morfologia da superfície classificada como rugosa dos filmes dos nanocompósitos de PHBV/NTC estudados por Microscopia Eletrônica de Varredura é mostrada na Figura 47.

Diferente da micrografia obtida para a superfície lisa, a micrografia da superfície rugosa do filme de PHBV puro (0,00 %) apresenta-se bastante irregular (Figura 47-a). Essa irregularidade é observada nas demais amostras.

Enquanto nas amostras de PHBV/NTC com 0,50 % e 1,00 % (m/m) de NTC (Figuras 47- b e c) é difícil observar a presença dos nanotubos na superfície, na amostra contendo 2,00 % de NTC, os nanotubos são observados em toda a extensão da amostra, como mostra a região assinalada por um círculo amarelo na Figura 47- d).

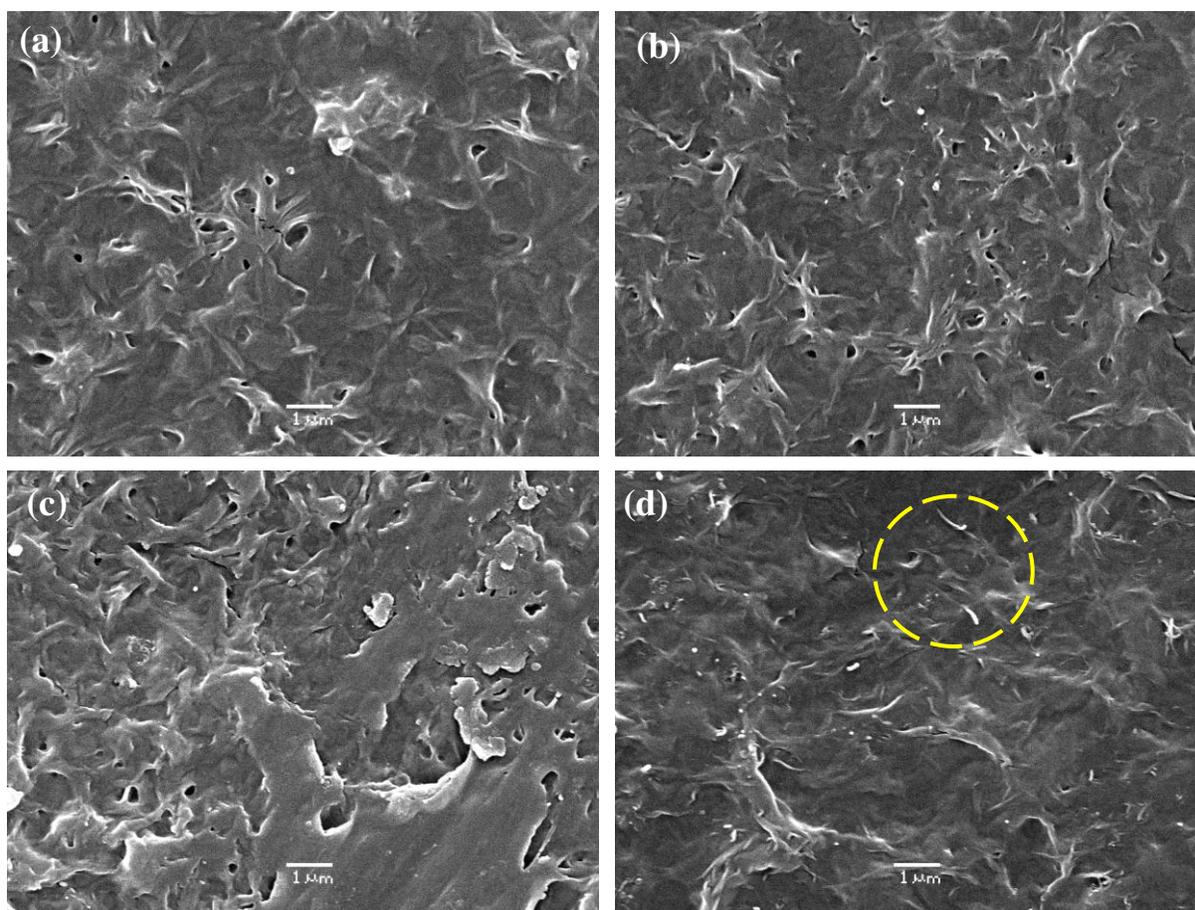


Figura 47. Imagem de SEM das superfícies rugosas dos nanocompósitos de PHBV/NTC contendo: (a) 0,00 %; (b) 0,50 %; (c) 1,00 %; (d) 2,00 % (m/m) de NTC.

A presença de nanotubos na superfície do nanocompósito pode implicar em grandes alterações nas propriedades de superfície do material, como aumento da hidrofobicidade e a produção de nanorugosidades.

Comparando-se a superfície lisa (Figura 45) e a superfície rugosa do PHBV/NTC 2,00 % (m/m), observa-se que a quantidade de nanotubos de carbono nessa última é maior (Figura 47-d). Assim, a superfície da amostra de PHBV/NTC 2,00 % m/m também foi analisada em um microscópio eletrônico de alta definição (SEM-FEG), por ser esta a amostra com maior quantidade de nanotubos de carbono.

Com a Figura 48 observa-se que a quantidade de nanotubos na superfície desse filme é elevada e que esses estão dispostos em todas as direções (Figura 48- a e b). Por possuir um grande comprimento, um mesmo nanotubo apresenta parte de sua extensão pertencendo a um aglomerado de nanotubos e parte de sua extensão totalmente isolada.

A disposição dos nanotubos acaba originando um relevo de dimensões nanométricas na superfície dos filmes do nanocompósito, como pode ser melhor observado na Figura 48-c e d. A presença de nanotubos na superfície do nanocompósito pode implicar em grandes alterações nas propriedades de superfície do material, como aumento da hidrofobicidade, e a produção de nanorugosidades. A presença de rugosidades de tamanho nanométrico contribui, por exemplo, para a obtenção de propriedades antiaderentes de algumas superfícies.

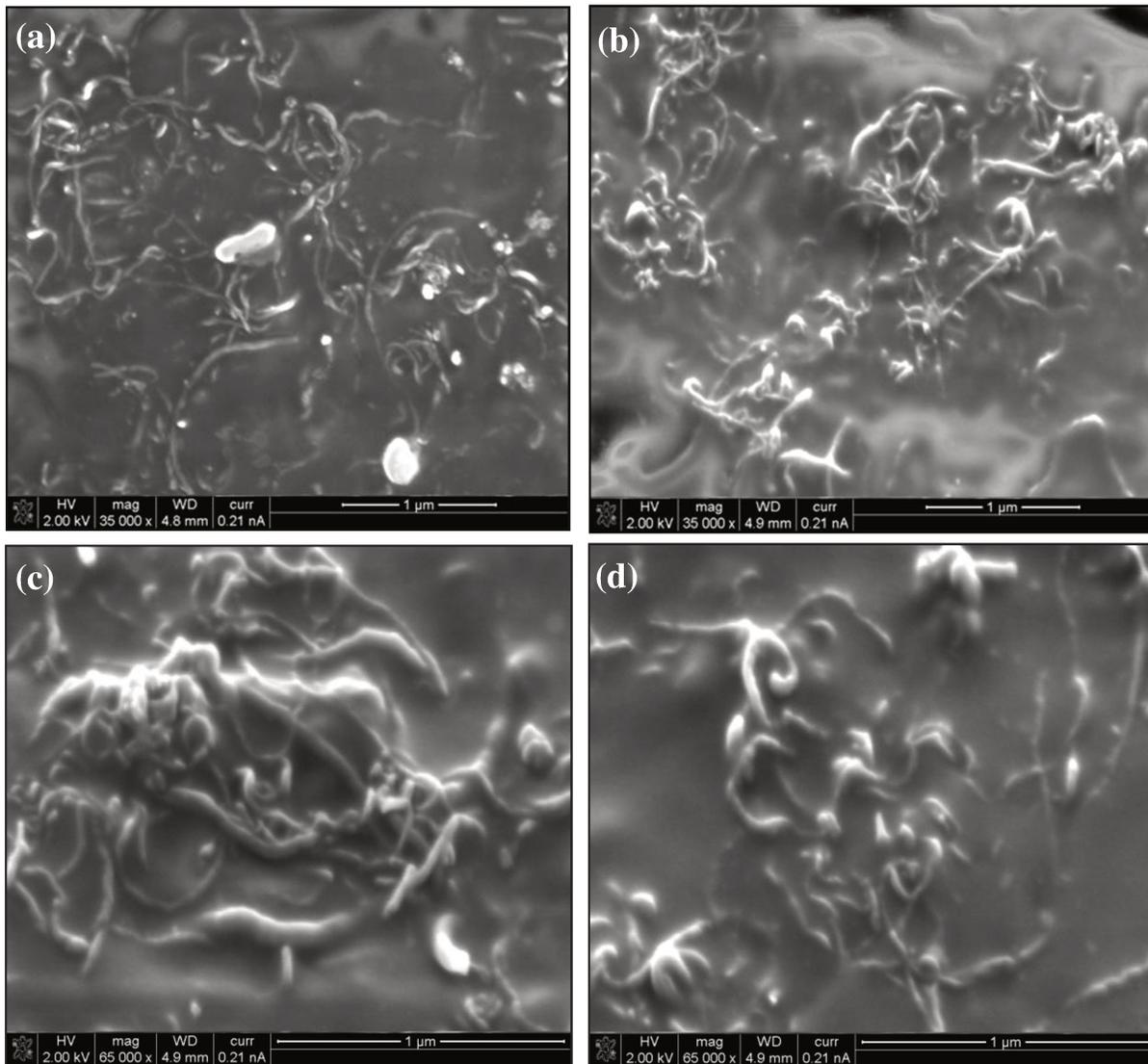


Figura 48. Imagem de SEM-HR da superfície rugosa de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) com aumentos de (a) e (b) 35.000 vezes; (c) e (d) 65.000 vezes.

A dispersão dos nanotubos de carbono e a interface entre estes e a matriz polimérica pode ser analisada nas micrografias da superfície de fratura dos nanocompósitos contendo diferentes concentrações de NTC (Figura 49).

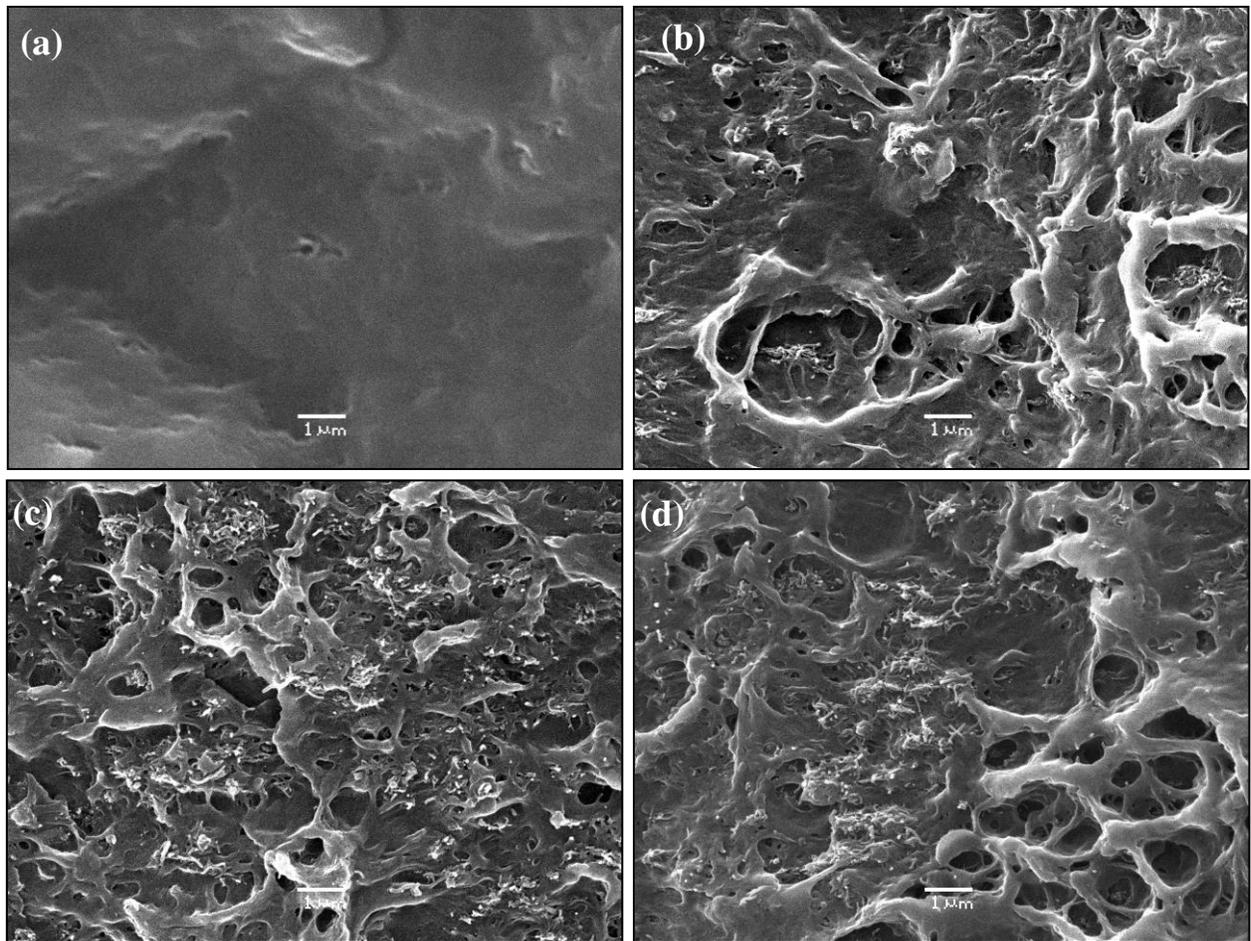


Figura 49. Imagem de SEM das superfícies de fratura dos nanocompósitos de PHBV/NTC contendo: (a) 0,00 %; (b) 0,50 %; (c) 1,00 %; (d) 2,00 % (m/m) de NTC.

Enquanto para o filme de PHBV puro a fratura da amostra resulta em uma superfície lisa, o que caracteriza um material duro e quebradiço, os nanocompósitos apresentam uma superfície bastante rugosa, evidenciando uma maior deformação antes da ruptura.

Essas micrografias mostram a dispersão dos nanotubos de carbono no interior de cada nanocompósito. Apesar da existência de vários nanotubos isolados, o aumento da concentração de NTC nos nanocompósitos dificulta a sua dispersão

na matriz polimérica. Assim, os nanocompósitos contendo 1,00 e 2,00 % (m/m) de NTC apresentam grandes regiões de aglomerados de nanotubos de carbono.

Comparando a superfície de fratura do nanocompósito de PHBV/NTC 0,50 % (m/m) de NTC (Figura 49-b) com a superfície de fratura de PHBV/NTC 0,05 % (m/m) de NTC dispersados em banho de ultrassom (Figura 31-a e b), verifica-se que mesmo possuindo uma concentração 10 vezes maior de NTC o número e dimensões de seus aglomerados são menores. Esse resultado mostra mais uma vez a maior eficiência da utilização do processador ultrassônico na dispersão dos nanotubos de carbono.

Para estudo da interface entre carga e a matriz polimérica, micrografias da superfície de fratura do nanocompósito com 2,00 % (m/m) de NTC foram obtidas com aumentos maiores, como mostra Figura 50.

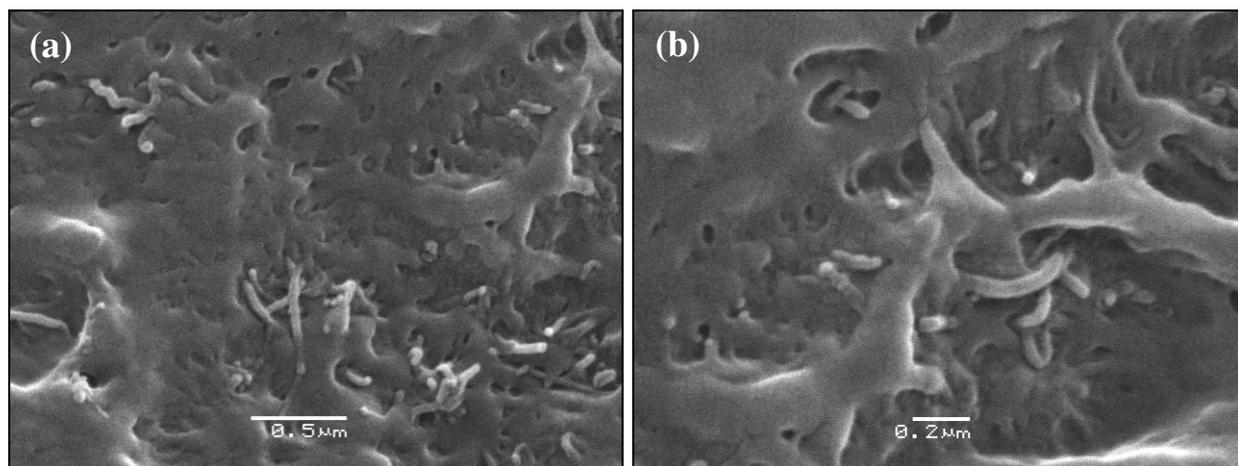


Figura 50. Imagem de SEM das superfícies de fratura de PHBV/NTC contendo 2,00 % (m/m) de NTC em aumentos de (a) 40.000 vezes e (b) 60.000 vezes.

Novamente as micrografias mostram uma boa adesão entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica de PHBV. Em muitos casos a interface entre carga e

matriz não pode ser identificada, devido ao recobrimento dos nanotubos pela matriz.

5.3.4 Medidas de Ângulo de Contato

O ângulo produzido por um líquido em uma superfície sólida funciona como indicativo de molhabilidade dessa superfície. A molhabilidade depende essencialmente da estrutura química da superfície e da sua rugosidade.

Alterações na composição química e na rugosidade das superfícies dos filmes dos nanocompósitos de PHBV/NTC implicaram em alterações na molhabilidade do material final, devido a grande hidrofobicidade dos nanotubos de carbono.

Assim, o caráter hidrofóbico das superfícies dos filmes de PHBV/NTC foi avaliado por medidas de ângulo de contato estático de gotas de água depositadas sobre as superfícies, lisa e rugosa, dos filmes produzidos. Os resultados correspondem a uma média de cinco medidas.

A superfície lisa e a superfície rugosa dos filmes de PHBV puro mostraram em média um ângulo de contato de 56° e 55° , respectivamente (Figura 51). Isso indica que a molhabilidade do PHBV puro é significativa, uma vez que superfícies com ângulos de contato menores que 90° são classificadas como hidrofílicas. O PHBV puro constitui, portanto, em um substrato parcialmente hidrofílico, uma vez que, por se tratar de um poliéster, ligações de hidrogênio podem ser estabelecidas com a água em sua superfície.

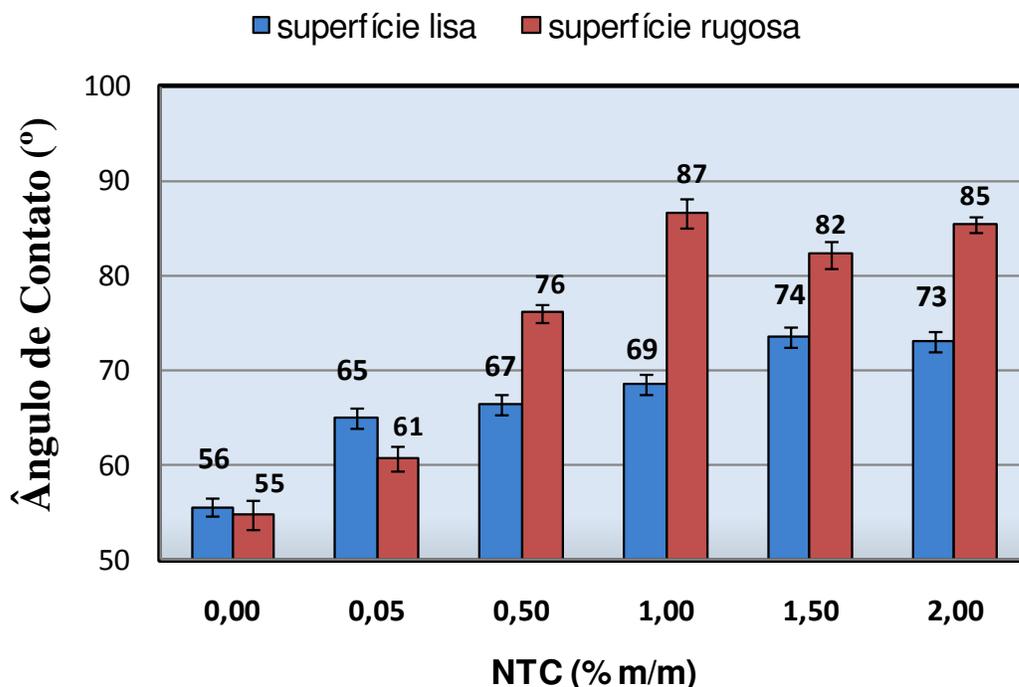


Figura 51. Medidas de ângulo de contato das superfícies lisa e rugosa dos filmes dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,00; 0,05; 0,50; 1,00 e 2,00 % (m/m) de NTC.

Tanto para as superfícies lisas, quanto para as superfícies rugosas dos nanocompósitos, o que se observa é um aumento do ângulo de contato em função da concentração de NTC na amostra, ou seja, uma diminuição do caráter hidrofílico da superfície, devido à redução da polaridade da superfície ocasionada pela presença de nanotubos de carbono na mesma.

Quanto maior a concentração de NTC no nanocompósito maior a quantidade de nanotubos de carbono expostos na superfície lisa e rugosa dos filmes, como evidenciado nas micrografias discutidas no item 5.3.3.

Comparando-se a superfície lisa do PHBV puro ($\theta = 56^\circ$) e do PHBV/NTC 1,50 % (m/m) ($\theta = 74^\circ$), verifica-se um aumento de 18° no ângulo de contato, ou seja, um aumento de aproximadamente 32 %. No caso da superfície rugosa, comparando-se o PHBV puro ($\theta = 55^\circ$) e o PHBV/NTC 1,00 % (m/m) ($\theta = 87^\circ$),

verifica-se um aumento de 32° no ângulo de contato (~58 %), como mostra a Figura 51.

O aumento mais acentuado no caso da superfície rugosa é atribuído a um maior número de nanotubos de carbono expostos na mesma e, conseqüentemente, maior rugosidade e heterogeneidade química em comparação a superfície lisa. A rugosidade e a heterogeneidade química da superfície contribuem para o aumento do ângulo de contato.

No caso da superfície lisa, a análise estatística dos dados não mostrou diferença significativa entre os valores médios de ângulo de contato dos nanocompósitos de PHBV/NTC com 0,05, 0,5 e 1,0 % (m/m) de NTC. Porém, no caso da superfície rugosa, essas amostras apresentaram diferenças significativas nos valores médios de ângulo de contato. O aumento do ângulo de contato foi proporcional ao aumento das concentrações de NTC nessas amostras.

Para os nanocompósitos PHBV/NTC contendo 1,5 e 2,0 % (m/m) não houve diferença significativa entre as superfícies lisas e entre as superfícies rugosas. No entanto, comparando-se os nanocompósitos contendo 1,0 e 1,5 %, houve diferença significativa entre os valores médios de ângulo de contato das superfícies lisas e não houve diferença significativa entre os valores médios de ângulo de contato da superfície rugosa.

Dessa forma, observa-se que a relação entre o aumento do ângulo de contato e a concentração de NTC na amostra não foi linear em todos os casos. Isso porque o aumento da rugosidade e exposição superficial de NTC, fatores que afetam o ângulo de contato, variou de forma não linear com o aumento de NTC nas amostras.

A Figura 52 ilustra o aumento do ângulo do contato verificado na superfície rugosa do PHBV após a adição de 0,05 e 1,00 % (m/m) de NTC.

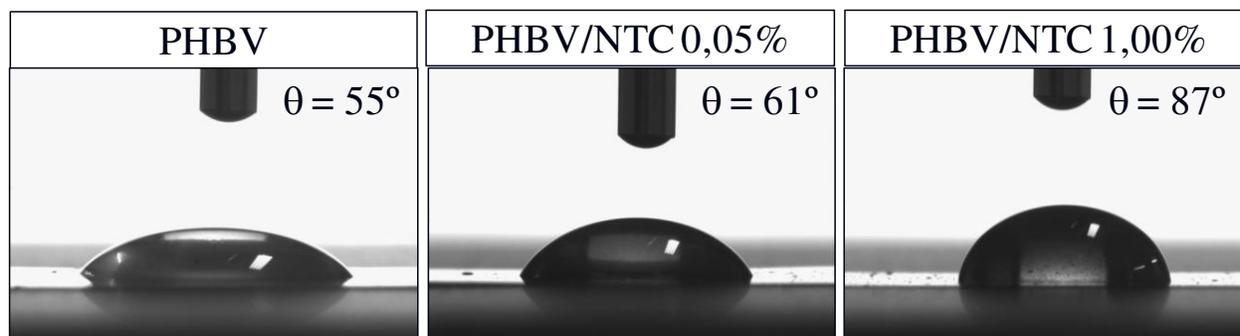


Figura 52. Imagens das medidas de ângulo de contato da superfície rugosa de amostras dos filmes de PHBV, PHBV/NTC com 0,05 % e 1,00 % (m/m) de NTC.

5.3.5 Ensaios Mecânicos de Tração

Ensaios mecânicos de tração foram realizados com amostras de PHBV puro, com os nanocompósitos de PHBV/NTC contendo diferentes concentrações de nanotubos e de um compósito de PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m).

Para a realização do ensaio os filmes produzidos de cada amostra foram cortados na forma de gravatinhas (Figura 53), como mencionado no item 3.4.4.5.

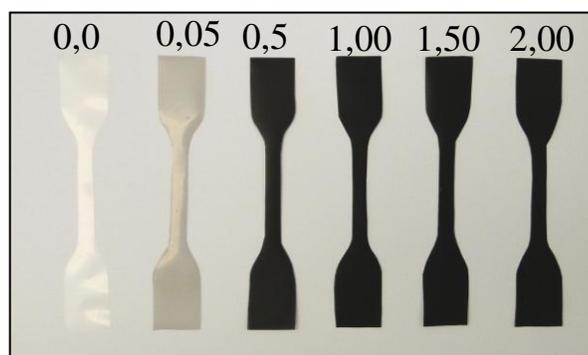


Figura 53. Corpos de prova utilizados no ensaio de tração dos filmes de PHBV puro e dos PHBV/NTC com 0,05, 0,50; 1,00 e 2,00 % (m/m) de NTC, produzidos com um processador ultrassônico.

Os valores médios e o erro padrão para tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade obtidos no ensaio mecânico de tração são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médios e erro padrão da tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade, obtidos no ensaio de tração dos filmes de PHBV, PHBV/NTC e PHBV/NTCOOH

NTC (%)	Tensão na Força Máxima (MPa)	Alongamento máximo (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
0,00	15,59 ± 0,93	4,64 ± 0,50	847 ± 94
0,05	18,13 ± 1,31	2,70 ± 0,22	1001 ± 36
0,50	21,04 ± 0,80	2,45 ± 0,14	998 ± 87
1,00	19,67 ± 1,39	2,24 ± 0,24	875 ± 87
1,50	23,23 ± 0,60	2,92 ± 0,12	1250 ± 62
2,00	19,21 ± 2,5	1,79 ± 0,21	1165 ± 116
NTCOOH (%)			
2,00	21,51 ± 1,48	3,29 ± 0,16	1136 ± 63

Os dados relatados na Tabela 7 foram expressos em diferentes gráficos para melhor comparação entre as amostras, e analisados estatisticamente utilizando o teste paramétrico do MSEXcel 2007, Anova e teste T, com significância estabelecida de 5 % ($p < 0,05$).

A Figura 54, mostra os valores médios e o erro padrão da tensão na força máxima para as amostras de PHBV, de PHBV/NTC com diferentes concentrações de NTC e de PHBV/NTCOOH 2 % (m/m). Os valores de tensão na força máxima foram expressos em função da concentração de nanotubos de carbono.

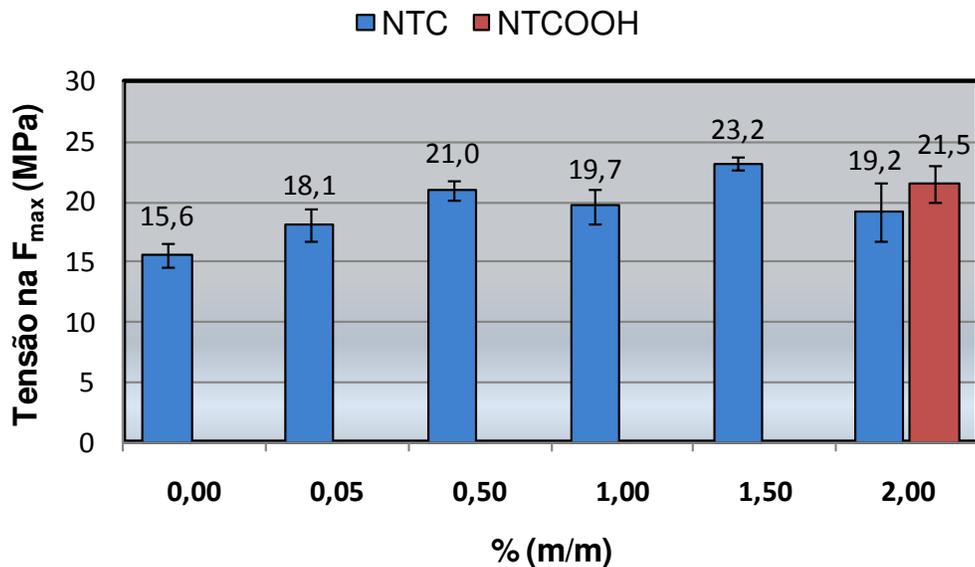


Figura 54. Valores médios e erro padrão de tensão na força máxima obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro (0,00 % m/m); de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m); e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m).

A tensão na força máxima, também chamada de tensão no limite de resistência, é um valor muito importante na caracterização mecânica de materiais, uma vez que é utilizada para a especificação dos mesmos em normas.

Aparentemente, o gráfico na Figura 54 mostra um aumento da tensão na força máxima com a adição de nanotubos de carbono. O teste Anova aplicado aos resultados de Tensão na Força máxima mostra um valor $p < 0,05$, indicando que existem diferenças estatisticamente significativas entre as amostras.

O teste T para amostras independentes revelou que o PHBV puro (0,00 % m/m) apresenta diferença estatisticamente significativa com todos os nanocompósitos de PHBV/NTC a partir da adição de 0,50 % até 1,50 % (m/m). Não foi constatada diferença significativa para PHBV/NTC 0,05 % (m/m),

indicando que a concentração de 0,05 % (m/m) não foi suficiente para alterar a tensão na força máxima.

O maior aumento foi constatado no caso do nanocompósito de PHBV/NTC (1,50 % m/m), o que correspondeu a aproximadamente 49 % de aumento da tensão na força máxima.

Não foi verificada diferença estatisticamente significativa entre os nanocompósitos contendo 0,05, 0,50, 1,00 % (m/m), porém, essas amostras apresentaram diferença com relação ao PHBV/NTC 1,50 % (m/m).

Nenhuma das amostras apresentou diferença com relação ao PHBV/NTC 2,00 % (m/m), mesmo a amostra de PHBV puro, isso foi atribuído a grande variância da amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m). Como a quantidade de nanotubos de carbono é elevada, a dificuldade de dispersão dos nanotubos é maior, o que torna essa amostra mais heterogênea.

Comparando-se os nanocompósitos de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m), não foi observada diferença estatisticamente significativa. Porém, diferente do nanocompósito de PHBV/NTC 2,00 % (m/m), o PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) apresentou diferença estatisticamente significativa em relação ao PHBV puro. A melhor dispersão dos NTCOOH pode ter resultado em uma menor heterogeneidade da amostra e, conseqüentemente, menor variância.

Na Figura 55, observam-se os valores de alongamento máximo obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro, nanocompósitos de PHBV/NTC e nanocompósito de PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m).

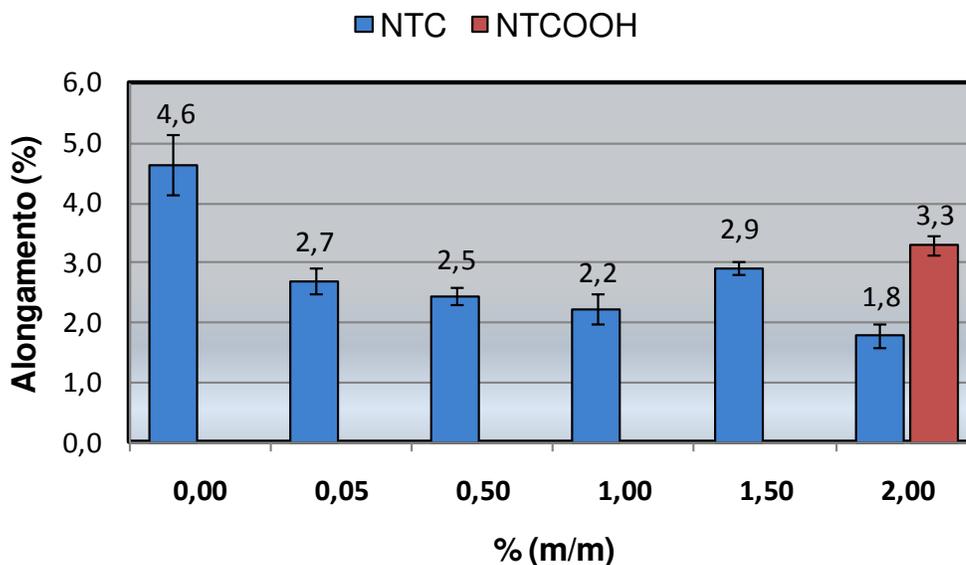


Figura 55. Valores médios e erro padrão de Alongamento máximo obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro (0,00 % m/m); de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m); e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m).

Observa-se em geral a diminuição do alongamento máximo para todas as concentrações de nanotubos de carbono presentes na matriz de PHBV (Figura 55). O teste Anova aplicado aos resultados da Figura 55 mostra um valor $p < 0,05$, indicando que existem diferenças estatisticamente significativas entre os grupos.

O teste T para amostras independentes revela que o alongamento máximo da amostra de PHBV puro (0,00 % m/m) apresenta diferença estatisticamente significativa com relação a todos os nanocompósitos. Comparada aos nanocompósitos de PHBV/NTC com diferentes concentrações de NTC, a diminuição mais acentuada do alongamento ocorreu para PHBV/NTC 2,00 % (m/m), o que correspondeu a uma diminuição de aproximadamente 61 %, enquanto a menor diminuição entre os valores médios foi observada para PHBV/NTC 1,50 % (m/m), aproximadamente 37 %.

Novamente, as amostras de PHBV/NTC com 0,05, 0,50 e 1,00 % (m/m) de NTC não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si. Comparando-se essas três amostras com PHBV/NTC 1,50 % (m/m) verifica-se que apenas PHBV/NTC 1,00 % (m/m) apresentou diferença significativa. PHBV/NTC 2,00 % (m/m) apresentou diferença significativa com todos os nanocompósitos de PHBV/NTC.

Diferentes dos resultados obtidos para a tensão na força máxima, os nanocompósitos de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m), mostram diferença estatisticamente significativa, entre si e em comparação ao PHBV puro. Dessa forma, pode se afirmar que o NTCOOH resultou em uma menor perda de alongamento para a matriz de PHBV. Enquanto a adição de 2,00 % (m/m) de NTC resultou em uma perda de aproximadamente 61 %, como já mencionado, no caso do NTCOOH essa perda foi aproximadamente 28 %. Isso pode ter resultado de uma melhor interação entre os NTCOOH e a matriz de PHBV.

Os nanocompósitos de PHBV/NTC 1,50 % (m/m) e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) não apresentaram diferença estatisticamente significativa.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young consiste em uma constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada ao material e sua deformação. Assim, quanto maior o módulo de elasticidade, maior a tensão necessária para uma mesma deformação, ou seja, maior é a rigidez do material.

Os valores médios e erro padrão de módulo de elasticidade das amostras de PHBV puro, dos nanocompósitos de PHBV/NTC com diferentes concentrações de NTC e do nanocompósito de PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) são mostrados no gráfico da Figura 56.

De acordo com esse gráfico (Figura 56), o módulo de elasticidade aumenta em função da concentração de nanotubos de carbono. O teste Anova aplicado aos

resultados de módulo de elasticidade obtidos, mostra um valor $p < 0,05$, indicando que existe diferença estatisticamente significativa entre as amostras.

Porém, o teste T revela que apenas o nanocompósito PHBV/NTC 1,50 % (m/m) apresenta diferença estatisticamente significativa com respeito a todas as demais amostras. O aumento do Módulo de elasticidade entre esse nanocompósito e a amostra de PHBV puro (0 % m/m) foi de aproximadamente 48 %.

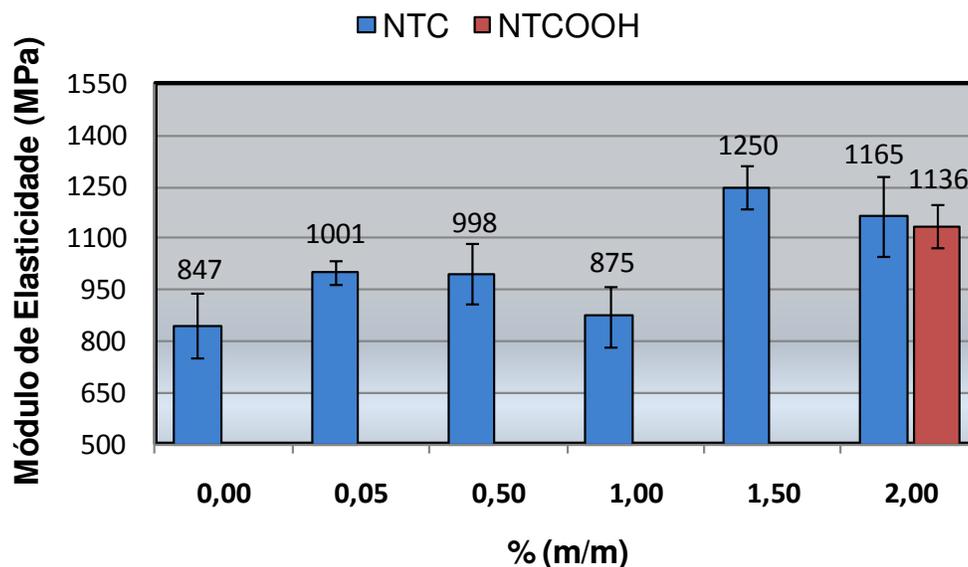


Figura 56. Valores médios e erro padrão do módulo de elasticidade, obtidos no ensaio de tração das amostras de PHBV puro (0,00 % m/m); de PHBV/NTC com 0,05, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 % (m/m); e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m).

Todos os demais nanocompósitos não apresentaram diferença significativa entre si e com relação ao PHBV puro, incluindo o nanocompósito de PHBV/NTCOOH 2 % (m/m).

Em geral, os ensaios mecânicos de tração mostraram que o nanocompósito de PHBV/NTC 1,50 % (m/m) teve diferença estatisticamente significativa com relação ao PHBV puro (0 % m/m) em todas as propriedades avaliadas, apresentado

aumento de 48 % no módulo de elasticidade, 49 % na tensão na força máxima e a menor perda de alongamento (37 %), sendo, portanto, a concentração de NTC que apresentou os melhores resultados com relação às propriedades mecânicas.

As amostras de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) não apresentaram diferença estatisticamente significativa com relação ao módulo de elasticidade e tensão na força máxima. No entanto, apresentaram diferença com relação ao alongamento máximo. O alongamento máximo do nanocompósito de PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) foi aproximadamente 83 % maior do que o alongamento máximo do PHBV/NTC 2,00 % (m/m).

Não houve diferença entre os resultados obtidos no ensaio de tração entre o nanocompósito de PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) e PHBV/NTC 1,50 % (m/m). Portanto, o nanocompósito de PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) apresentou as mesmas melhorias verificadas nas propriedades mecânicas para PHBV/NTC 1,50 % (m/m).

Dessa forma, podemos concluir que a oxidação dos nanotubos de carbono possibilitou a ocorrência de alterações nas propriedades mecânicas, para o nanocompósito com maior concentração de carga (2 % m/m), o que foi atribuído a melhor dispersão dos NTCOOH. Os grupos funcionais presentes na superfície e finais dos nanotubos de carbono oxidados poderiam ainda ter proporcionado uma melhor interação com a matriz de PHBV, no entanto, mais estudos são necessários para essa afirmação, uma vez que a análise de SEM não mostrou diferença entre a adesão dos NTC e NTCOOH na matriz de PHBV.

5.3.6 Avaliação da Trombogenicidade do Nanocompósito de PHBV/NTC para aplicação na área médica

Todas as superfícies, com exceção do endotélio da parede vascular induzem uma seqüência de processos que resulta na formação de trombo e ativação complementar. Quando o sangue entra em contato com a superfície estranha de um material, o primeiro processo clínico que se manifesta é a ativação da hemostasia, cuja primeira etapa consiste na adsorção de proteínas do sangue, seguida pela adesão plaquetária e sua ativação. Entre as proteínas do plasma, considera-se que o fibrinogênio desencadeia a adesividade plaquetária, ativação e agregação. Posteriormente, os fatores de coagulação são liberados, iniciando a cascata de coagulação e eventual formação de um trombo (Spijker e col., 2003).

Não apenas o contato com a superfície do material, mas principalmente, a tensão de cisalhamento, tem papel importante na danificação de hemácias e plaquetas. As plaquetas são mais sensíveis a tensão de cisalhamento, o que torna o cisalhamento o seu ativador. Assim, o controle das interações superfície-plaqueta é importante no desenvolvimento de biomateriais compatíveis com o sangue, a fim de eliminar a necessidade de terapias anticoagulantes, uma vez que, a deposição plaquetária e a trombose consistem nos maiores problemas para implantes de biomateriais (Spijker e col., 2003).

Dispositivos médicos em contato com o sangue, como cateteres, stents e válvulas cardíacas artificiais, falham normalmente devido à oclusão trombótica ao longo do tempo. Por esse motivo muitas pesquisas têm focado o desenvolvimento de materiais que diminuam ou se possível evitem a formação de trombos em sua superfície (Endo e col., 2005; Koh e col., 2009).

Dessa forma, a análise da formação de trombos na superfície do nanocompósito desenvolvido nesse trabalho se faz importante, como uma das etapas de avaliação do potencial de aplicação do nanocompósito de PHBV/NTC na área médica.

Inicialmente foram fabricados tubos pelo enrolamento dos filmes de PHBV e de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) produzido com utilização do processador ultrassônico. A Figura 57 mostra os tubos de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) de cor preta e os tubos de PHBV transparentes, ambos com 2,0 cm de comprimento e 4,5 mm de diâmetro.

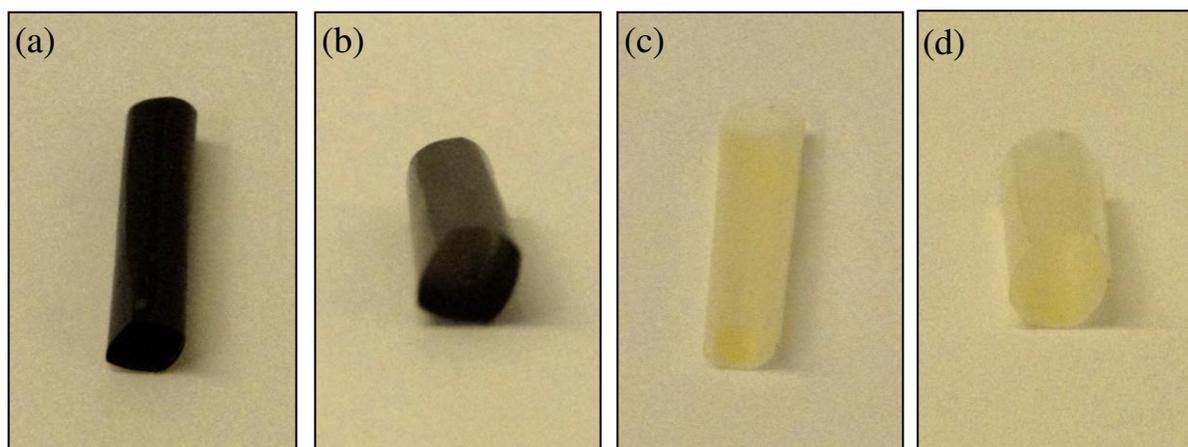
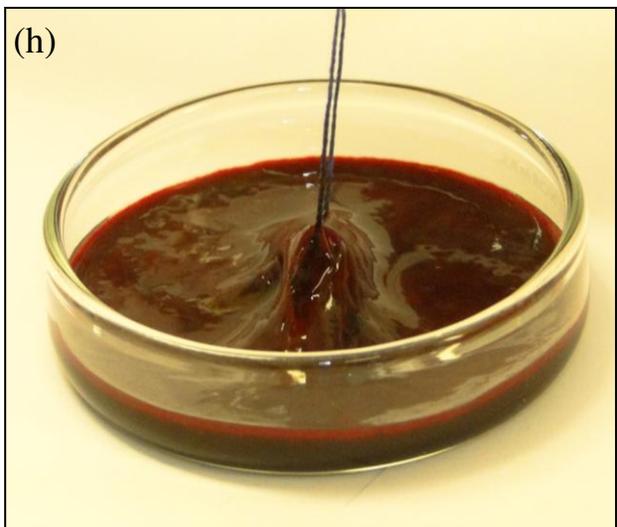
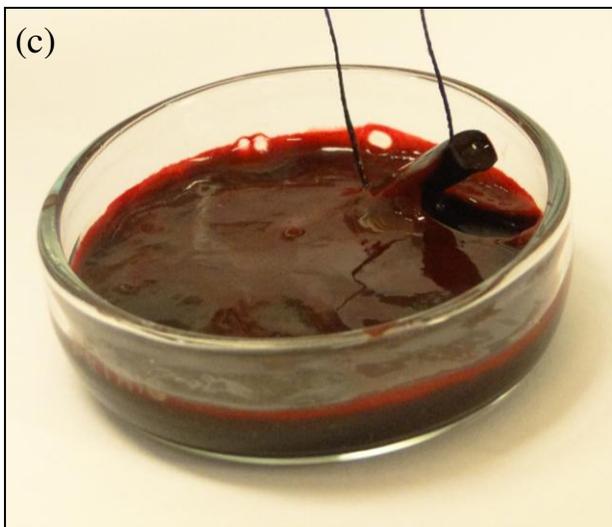
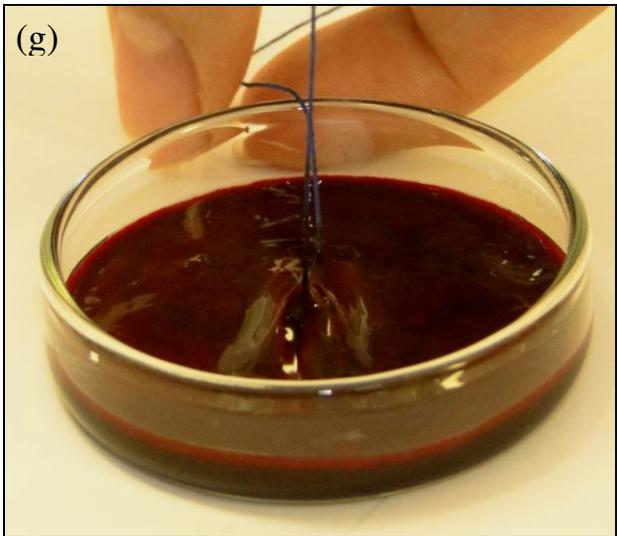
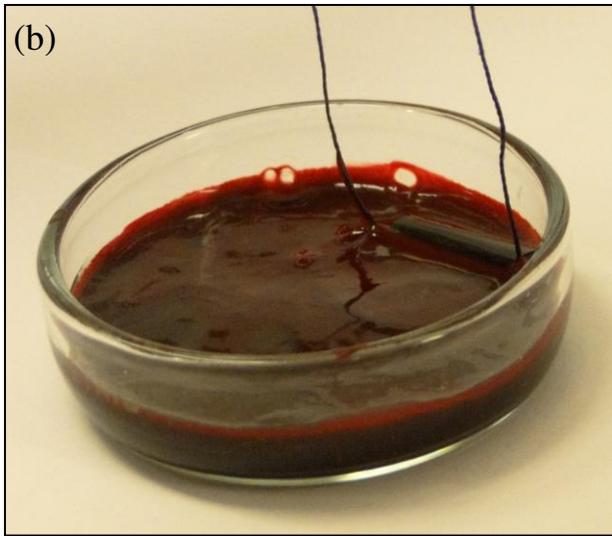
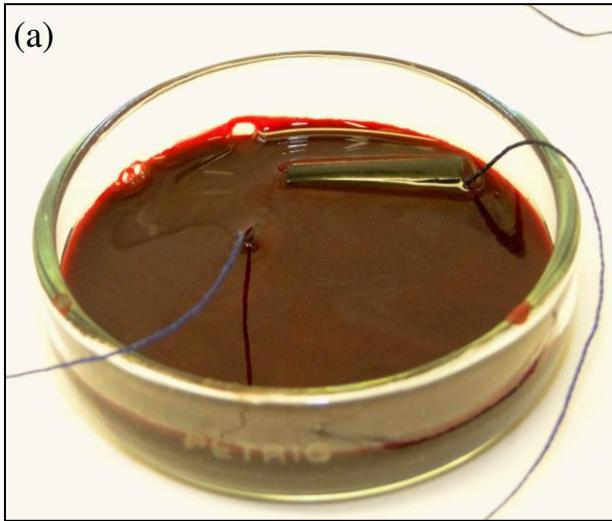


Figura 57. Tubos produzidos com os filmes de PHBV/NTC 2 % (m/m): (a) visão lateral e (b) visão frontal; e com os filmes de PHBV: (c) visão lateral e (d) visão frontal.

Os resultados obtidos na avaliação visual das propriedades de coagulação sanguínea *in vitro* dos tubos de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e de PHBV são mostrados na seqüência de fotos presentes na Figura 57. Essas fotos foram obtidas durante a remoção das amostras de placas de petri com 10 mL de sangue humano após permanência de 1 hora.



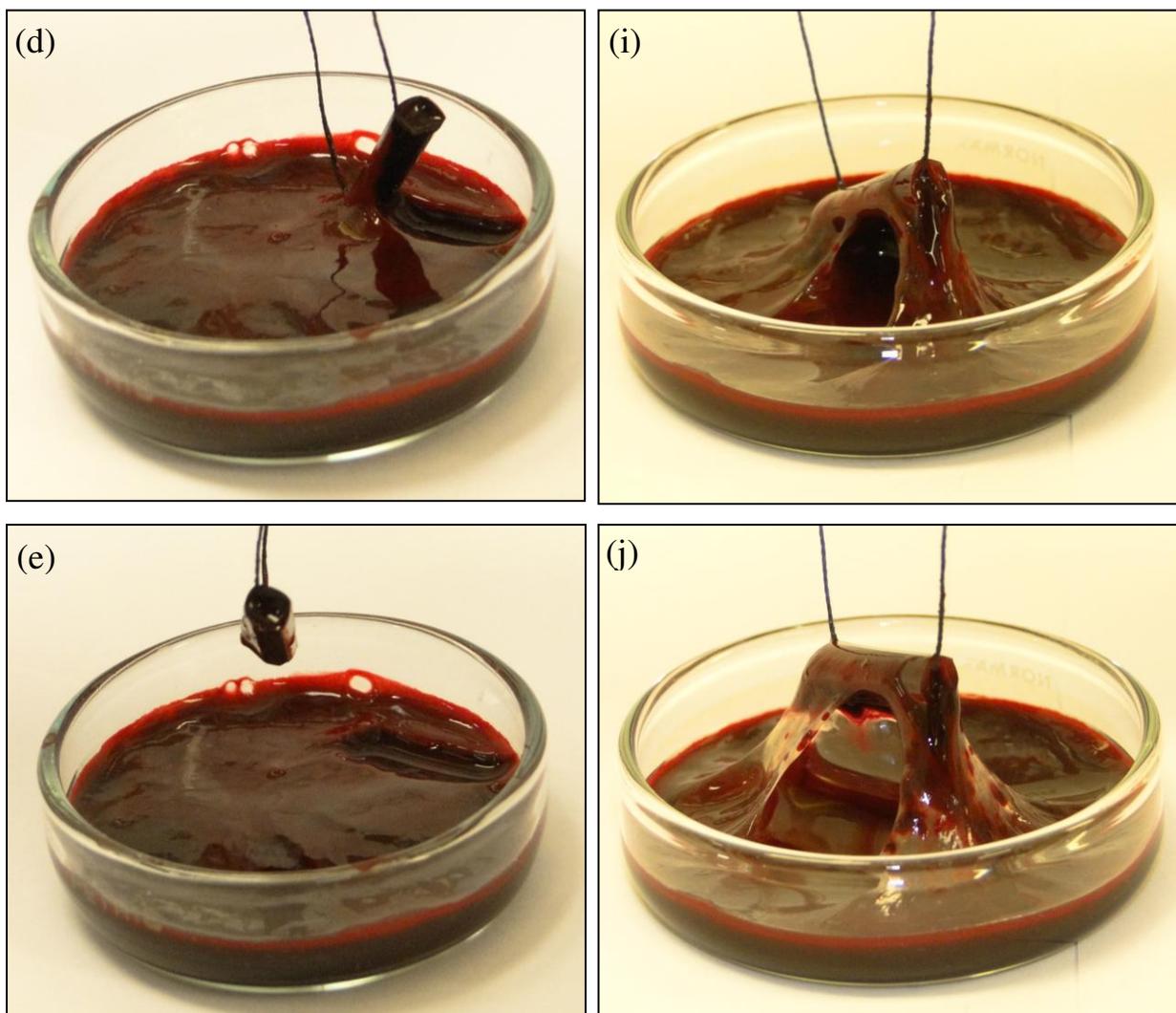


Figura 58. Fotos obtidas durante a remoção dos tubos de PHBV/NTC 2,00 % (m/m), seqüência (a-e); e de PHBV, seqüência de (f-j), após permanência de 1 hora em 10 mL de sangue humano.

Observa-se a que houve a formação de um grande coágulo ao redor do tubo de PHBV, enquanto para a amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) a resposta a coagulação foi reduzida facilitando o seu desprendimento.

A Figura 59 mostra o coágulo de sangue aderido em cada tubo após a sua remoção da placa de petri contendo sangue humano, a sua superfície externa após

lavagem com solução de tampão fosfato e em seguida a sua imersão na solução de glutaraldeído.

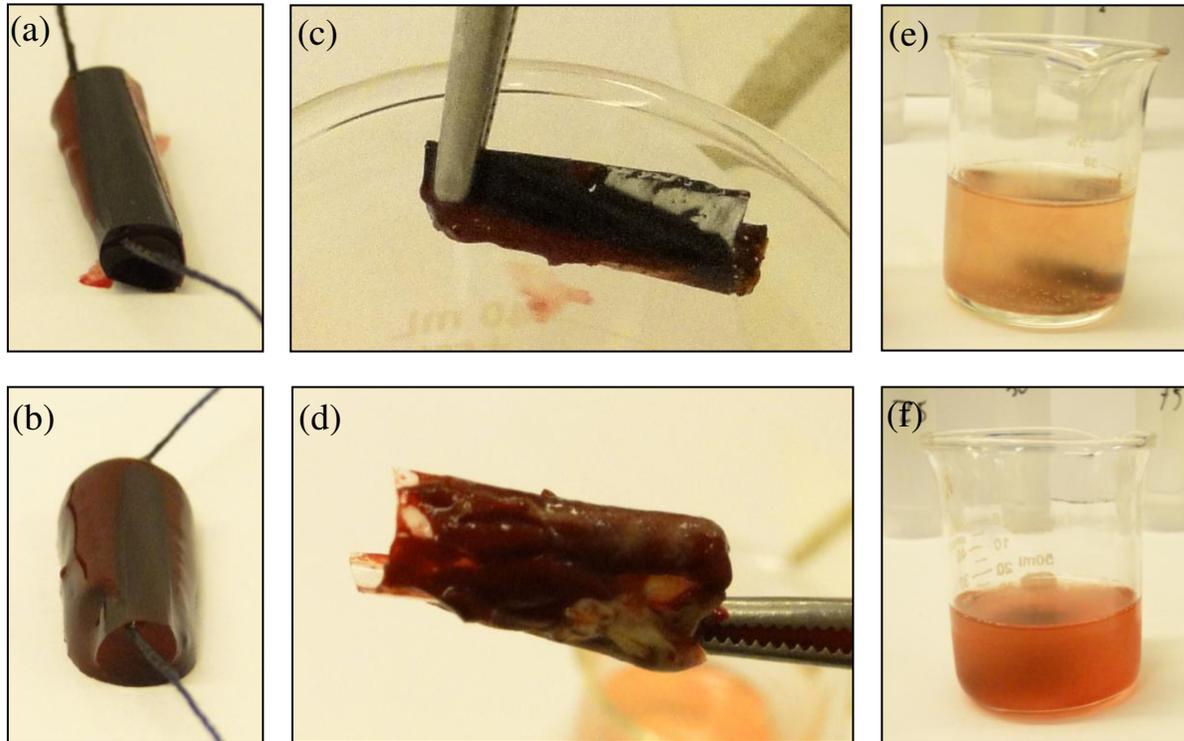


Figura 59. Coágulo de sangue ao redor do tubo (a) PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e (b) PHBV; Superfície externa do tubo: (c) PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e (d) PHBV; Imersão na solução de glutaraldeído: (e) PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e (f) PHBV.

Verifica-se que o coágulo sanguíneo que envolve o tubo de PHBV possui maiores dimensões em comparação ao coágulo aderido a superfície do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m), (Figura 59-a e b). A visão lateral da superfície externa de cada tubo também mostra uma menor quantidade de material aderida à superfície do nanocompósito (Figura 59-c e d). A própria solução de glutaraldeído, na qual cada amostra foi imersa, mostra uma cor vermelha mais intensa no caso do tubo de PHBV, decorrente da maior quantidade de sangue nessa amostra (Figura 59- e e f).

As superfícies externas e internas dos tubos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram previamente fixadas com glutaraldeído e desidratadas em gradiente de acetona como descrito no procedimento experimental item 3.4.4.6.

A Figura 60 mostra as micrografias eletrônicas da superfície externa do tubo de PHBV/NTC 2 % (m/m) e do tubo de PHBV. Comparando as superfícies externas da amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) (Figura 60-a) com a amostra de PHBV (Figura 60-d), verifica-se que a primeira não apresenta aglomerados de células, enquanto a segunda apresenta grandes extensões de aglomerados de células sanguíneas que compõem o coágulo.

A região com maior deposição de células na amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) é mostrada na Figura 60-b. No entanto, a quantidade de células aderidas à superfície externa foi extremamente menor em comparação a região de maior concentração de células da amostra de PHBV (Figura 60-e), o que está de acordo com o aspecto visual das amostras exibidas na Figura 58 e Figura 59.

Na superfície externa da amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) o número de hemácias aderidas é extremamente reduzido, prevalecendo pequenos aglomerados formados basicamente por fibrinas e plaquetas em quase toda sua extensão. Isso fica evidente ao compararmos a Figura 60-c e f. No caso da superfície externa do tubo de PHBV o número de hemácias é tão elevado que torna difícil a observação de fibrinas e plaquetas.

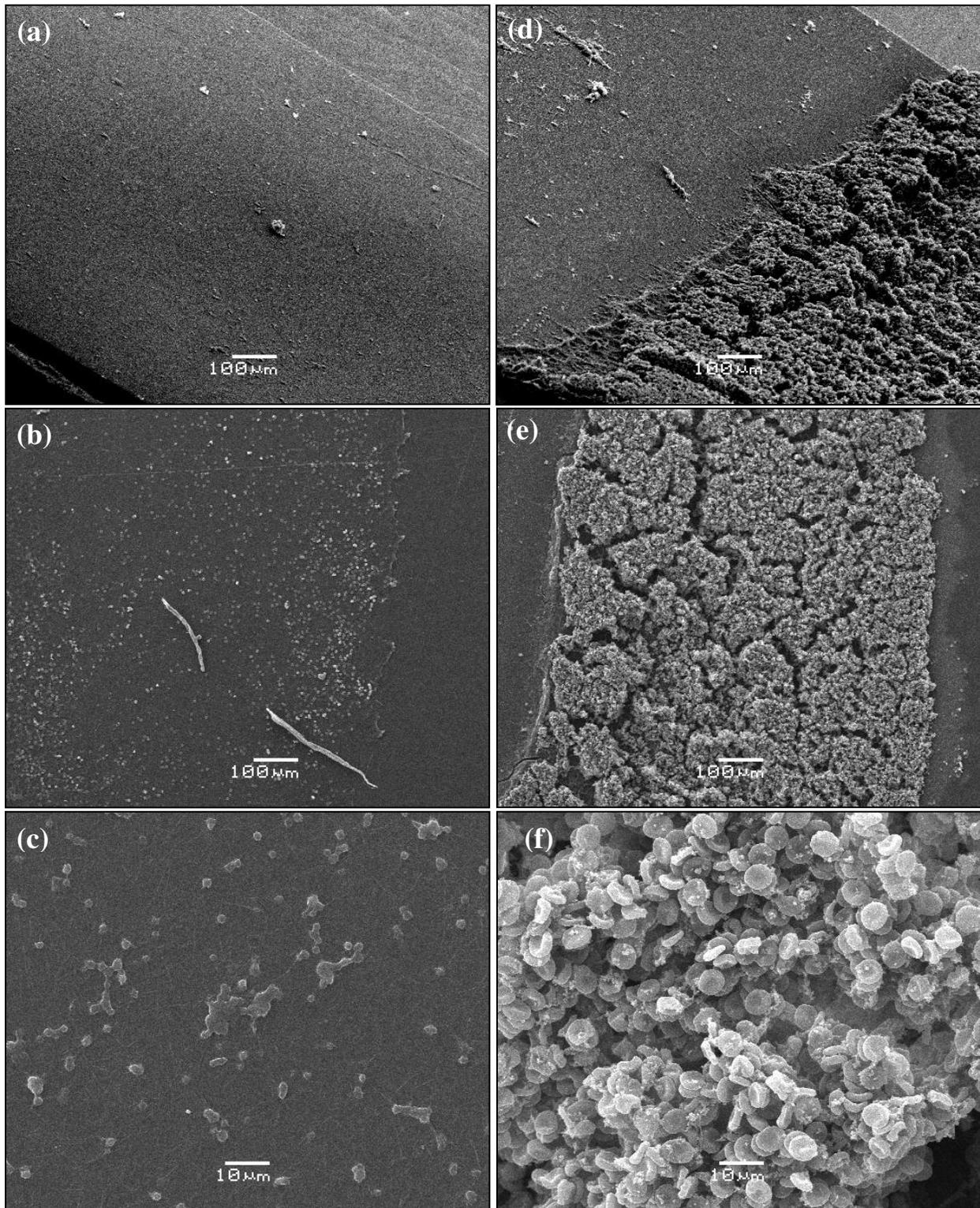


Figura 60. Imagem de SEM da superfície externa do tubo de PHBV/NTC 2 % (m/m) com aumento de: (a) 100x com inclinação, (b) 100x, (c) 1000x; e do tubo de PHBV com aumento de: (d) 100x com inclinação, (e) 100x, (f) 1000x.

Na Figura 61 pode-se observar em maior detalhe a existência de uma rede de fibrinas aderida à superfície externa da amostra de PHBV/NTC 2 % (m/m), envolvendo pequenos aglomerados de plaquetas, e a ausência de hemácias.

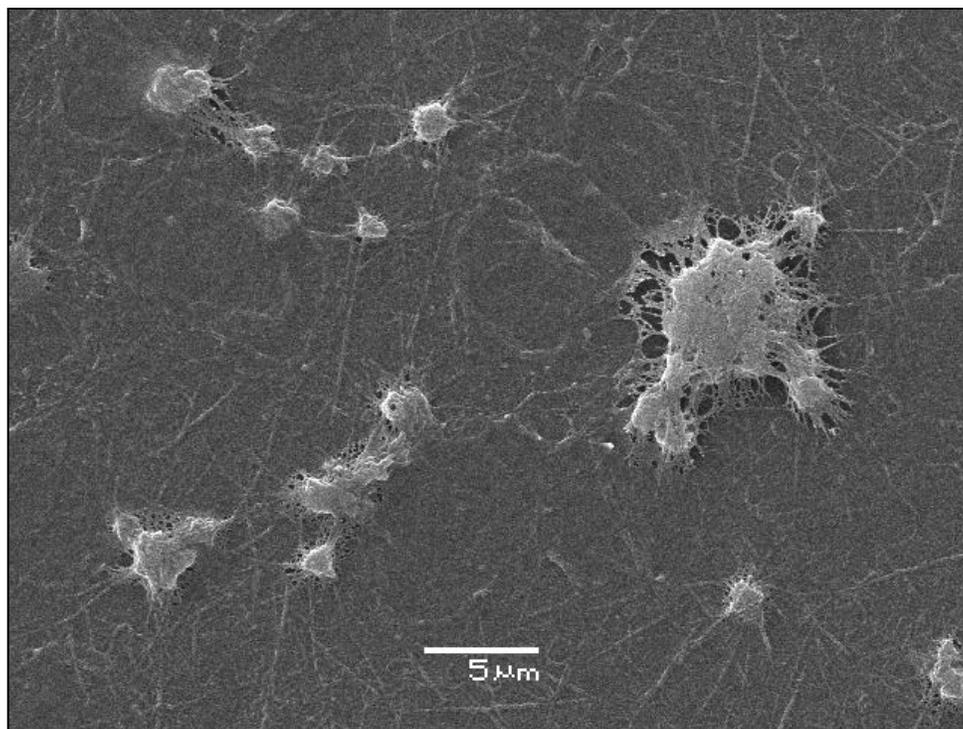


Figura 61. Rede de fibrinas aderidas à superfície externa do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) analisada por SEM com aumento de 3000x.

A Figura 62 mostra a superfície interna do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e do tubo de PHBV. Novamente observa-se que o número de hemácias aderidas na superfície interna é muito maior no caso da amostra de PHBV, em comparação a amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m). No entanto, a superfície interna do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) apresentou um pequeno número de hemácias, o que não foi verificado no caso da sua superfície externa.

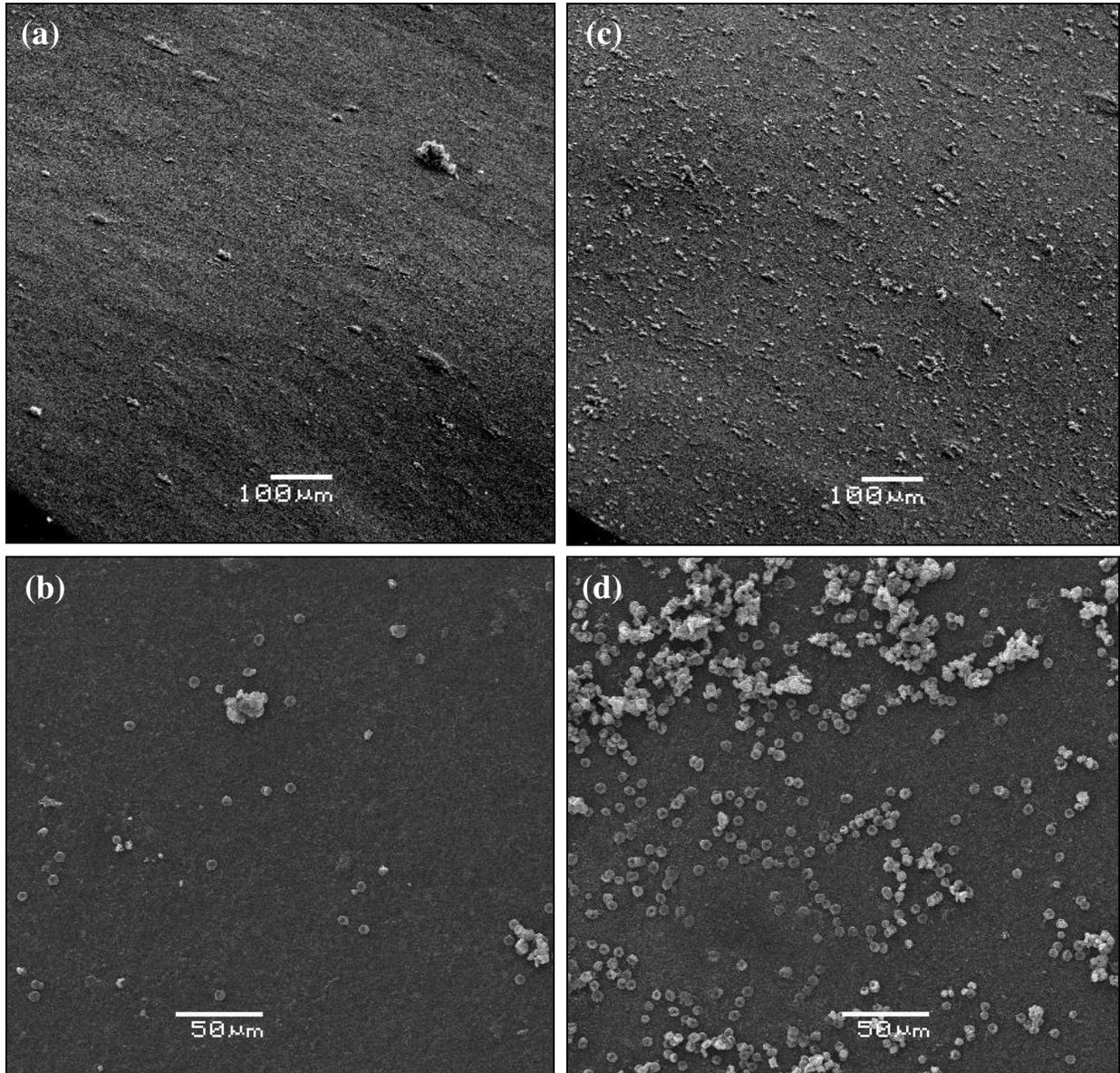


Figura 62. Imagem de SEM da superfície interna do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) com aumento de: (a) 100x com inclinação, (b) 300x; e do tubo de PHBV com aumento de (c) 100x com inclinação, (d) 300x.

A presença de hemácias na superfície interna e sua ausência na superfície externa do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) foram ocasionadas provavelmente pela diferença de rugosidade entre as superfícies. Isso porque a parte interna do

tubo foi formada pela superfície classificada anteriormente como rugosa, e a parte externa foi formada pela superfície classificada como lisa.

Lembrando que a superfície rugosa trata-se da superfície superior da solução, que permanece em contato com a atmosfera durante a formação do filme, e por isso apresenta uma maior exposição de nanotubos de carbono. Enquanto a superfície classificada como lisa corresponde à superfície inferior da solução, aquela que permanece em contato com o vidro da placa de petri e, conseqüentemente, apresenta menor exposição de nanotubos de carbono.

A Figura 63, mostra em detalhes uma hemácia aderida na superfície interna da amostra de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) e a presença de algumas extremidades expostas de nanotubos de carbono na região circular.

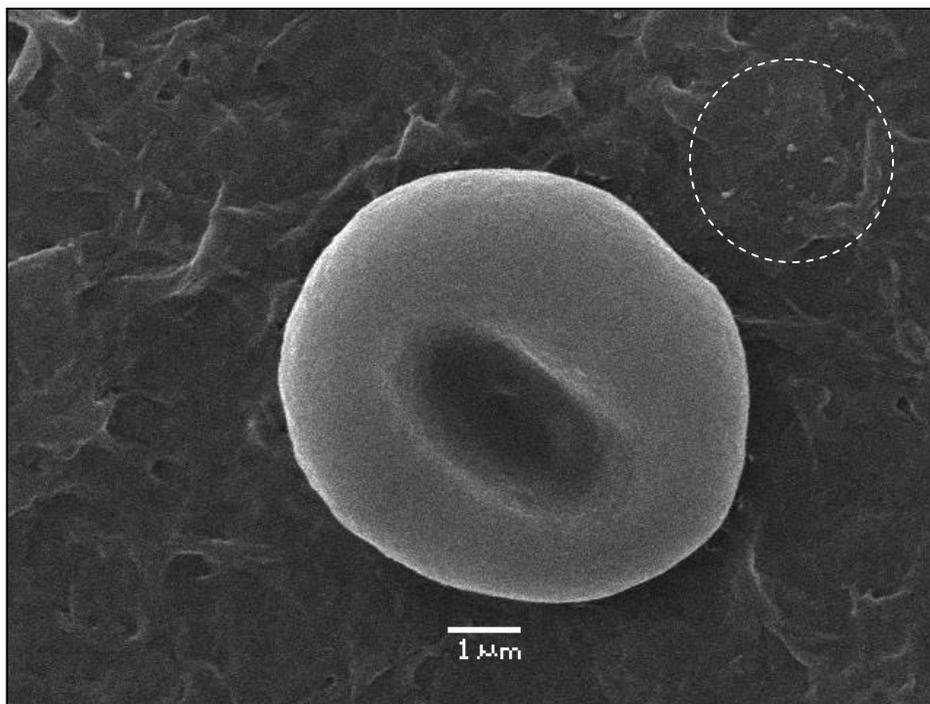


Figura 63. Hemácia aderida à superfície interna do tubo de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) analisada por SEM com aumento de 10.000x.

Resultados similares a desse trabalho foram publicados por Endo e col. (2005). Os autores verificaram a menor adesão de coágulos sanguíneos em um cateter de nylon contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A menor adesão de coágulos nesse nanocompósito foi verificada *in vivo* e *in vitro*, sendo o teste *in vitro* realizado em placa de petri, com 5 mL de sangue venoso canino em um período de 1 hora. No entanto, a quantidade de NTC utilizada na produção cateter foi de 10 % (m/m), o que consiste em uma concentração 5 vezes maior em comparação ao nanocompósito de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) utilizada no presente trabalho.

Koh e col. (2009) verificaram a adesão plaquetária em dois tipos de nanocompósitos de poli(ácido láctico-*co*-ácido glicólico) PLGA contendo NTC de paredes múltiplas oxidados em ácido. Um dos nanocompósitos consistiu em uma distribuição randômica dos NTCCOOH, produzindo filmes de PLGA/NTCCOOH com 6 % (m/m) de NTCCOOH por evaporação de solvente. O segundo nanocompósito foi produzido pela infiltração de uma solução de PLGA em um substrato de silicone contendo NTCCOOH alinhados, oxidados previamente com plasma. Em ambos houve uma redução da adesão plaquetária, o que foi atribuído ao efeito químico e topográfico da superfície, sendo este último em menor extensão.

A baixa adesão do coágulo está relacionada provavelmente com o aumento da hidrofobicidade da superfície dos nanocompósitos com a adição de NTC, verificada pelas medidas de ângulo de contato. O aumento da hidrofobicidade poderia resultar na diminuição da interação entre a superfície do material e as proteínas envolvidas no processo de coagulação, o que resultaria na menor adesão dessas proteínas na superfície do material.

6. CONCLUSÃO

Entre os dois métodos utilizados para oxidação dos nanotubos de carbono, o método de oxidação com HNO_3 apresentou-se mais vantajoso, por proporcionar um aumento da estabilidade térmica, atribuído a eliminação de partículas metálicas, e uma menor produção de carbono amorfo e sítios defeituosos em comparação ao método de oxidação com H_2O_2 . Apesar, de não serem constatadas diferenças significativas entre as quantidades de hidroxilas, carbonilas e carboxilas, o aumento da razão atômica O/C verificada por XPS indica um aumento da quantidade desses grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono em função do tempo de reação para ambos os métodos.

Dessa forma, os NTCOOH obtidos no processo de oxidação com HNO_3 $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 12 h mostraram-se mais apropriados para a produção de nanocompósitos de PHBV/NTCOOH , devido ao seu alto grau de funcionalização (razão O/C), ausência de partículas metálicas, boa preservação dos tubos e boa estabilidade térmica.

A oxidação dos nanotubos de carbono permitiu um elevado aumento da sua dispersão no processo de sonicação em banho de ultrassom. Esse aumento também foi verificado no caso dos nanocompósitos produzidos com processador ultrassônico, porém em menores proporções.

A ação nucleante dos NTC e NTCOOH foi verificada para os nanocompósitos obtidos em ambos os processos de produção (com banho de ultrassom ou processador ultrassônico), assim como, a boa adesão interfacial dos NTC e NTCOOH na matriz de PHBV .

A adição de NTC proporcionou um pequeno aumento da estabilidade térmica de PHBV/NTC de 7°C , mas esse aumento não variou em função das concentrações de NTC estudadas.

Foi verificado um grande aumento da hidrofobicidade da superfície dos nanocompósitos de PHBV/NTC produzidos com processador ultrassônico em função do aumento da adição de NTC. Esse efeito foi mais acentuado na superfície rugosa dos filmes, devido ao seu maior número de NTC em comparação a superfície lisa.

O nanocompósito de PHBV/NTC 1,50 % (m/m) apresentou os melhores resultados com relação às propriedades mecânicas de tração, com aumento de 48 % no módulo de Elasticidade, 49 % na Tensão na Força máxima e a menor perda de alongamento (37 %) em comparação ao PHBV puro.

Com exceção do Alongamento Máximo, o nanocompósito de PHBV/NTC 2,00 % (m/m) não apresentou diferença significativa com as demais amostras em relação à Tensão na Força Máxima, devido a sua grande variância ocasionada pela heterogeneidade na dispersão dos NTC.

Porém, o PHBV/NTCOOH 2,00 % (m/m) apresentou as mesmas melhorias verificadas nas propriedades mecânicas para PHBV/NTC 1,50 % (m/m), mostrando que a oxidação dos NTC permitiu a obtenção de boas propriedades mecânicas para maiores concentrações de NTC, o que foi atribuído a maior facilidade de dispersão dos NTCOOH.

A adição de 2,00 % (m/m) de NTC na matriz de PHBV permitiu a obtenção de um nanocompósito com baixa trombogenicidade. Esse resultado foi obtido com uma concentração de NTC bastante inferior aos trabalhos presentes na literatura (6 % e 10 % m/m). Assim, a baixa trombogenicidade representa um grande avanço para a aplicabilidade do PHBV na área médica, uma vez que a formação de trombo em dispositivos médicos fabricados com biopolímeros como o PHBV consiste em um obstáculo para sua aplicação nesse campo.

7. BIBLIOGRAFIA

- Armentano I, Gaudio C, Bianco A, Dottori M, Nanni F, Fortunati E, Kenny JM. “Processing and properties of poly(*ε*-caprolactone)/carbon nanofibre composite mats and films obtained by electrospinning and solvent casting”. *J. Mater. Sci.* (2009) 44: 4789-4795.
- Bang BJ, Suslick KS. “Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials”. *Adv. Mater.* (2010) 22: 1039-1059.
- Baskaran D, Mays JW, Bratcher MS. “Noncovalent and Nonspecific Molecular Interactions of Polymers with Multiwalled Carbon Nanotubes”. *Chem. Mater.* (2005) 17: 3389-3397.
- Bekyarova E, Ni Y, Malarkey EB, Montana V, McWilliams JL, Haddon RC, Parpura V. “Applications of Carbon Nanotubes in Biotechnology and Biomedicine” *J. Biomed. Nanotech.* (2005) 1: 3-17.
- Bragança FC. Tese de Doutorado: “Nanocompósitos Poliméricos com Argila Preparados a partir de Dispersões Aquosas: Efeito dos Contra-Íons e Auto-Adesão”, Universidade Estadual de Campinas (2008).
- Bystrzejewski M, Huczko A, Lange H, Gemming T, Büchner B, Rümmeli MH. “Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions”. *J. Colloid Interface Sci.* (2010) 345: 138-142.
- Causin V, Yang BX, Marega C, Goh S H, Marigo A. “Nucleation, Structure and Lamellar Morphology of Isotactic Polypropylene Filled with Polypropylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes”. *Eur. Polym. J.* (2009) 45: 2155-2163.
- Chen EC, Wu TM. “Isothermal Behavior of Poly(*ε*-caprolactone)/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites”. *Polym. Degrad. Stab.* (2007) 92: 1009-1015.
- Choi JS, Park WH. “Effect of Biodegradable Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)”. *Polym. Test.* (2004) 23: 455-460.
- Chung YH, Jou S. “Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene”. *Mater. Chem. Phys.* (2005) 92: 256-259.
- Coleman JN, Khan U, Gun’ko YK “Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes”. *Adv. Mater.* (2006) 18: 689-706.

- Dufresne A, Dupeyre D, Paillet M. “Lignocellulosic Flourreinforced Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites”. *J. Appl. Polym. Sci.* (2003) 87: 1302-1315.
- Endo M, Takeuchi K, Kobori K, Takahashi K, Kroto HW, Sarkar A. “Pyrolytic Carbon Nanotubes from Vapor Grown Carbon Fibers”. *Carbon* (1995) 33: 873-881.
- Endo M, Koyama S, Matsuda Y, Hayashi T, Kim YA. “Thrombogenicity and Blood Coagulation of a Microcatheter Prepared from Carbon Nanotube/Nylon Based Composite”. *Nano Lett.* (2005) 5: 101-105.
- Esawi AMK, Salem HG, Hussein HM, Ramadan AR. “Effect of Processing Technique on the Dispersion of Carbon Nanotubes Within Polypropylene Carbon Nanotube-Composites and Its Effect on Their Mechanical Properties”. *Polym. Compos.* (2010) 31: 772-780.
- Fei B, Chen C, Wu H, Peng S, Wang X, Dong L, Xin JH. “Modified Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) using Hydrogen Bonding Monomers”. *Polymer* (2004) 45: 6275-6284.
- Fonseca A, Hernadi K, Nagy JB, Lambin PH, Lucas AA. “Model Structure of Perfectly Graphitizable Coiled Carbon Nanotubes”. *Carbon* (1995) 33: 1759-1775.
- Guo P, Song H, Chen X. “Interfacial properties and microstructure of multiwalled Carbon Nanotubes/Epoxy Composites” *Mater. Sci. Eng. A* (2009) 517: 17-23.
- Han CC, Ismail J, Kammer HW. “Melt Reaction in Blends of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Epoxidized Natural Rubber”. *Polym. Degrad. Stabil.* (2004) 85: 947-955.
- Hemsley DA. “Applied Polymer Light Microscopy”. Elsevier Science Publishers LTDA, 1^a ed, Loughborough, UK (1989).
- Hong CE, Lee JH, Kalappa P, Advani SG. “Effects of Oxidative Conditions on Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites” *Compos. Sci. Technol.* (2007) 67: 1027–1034.

- Hu SG, Jou CH, Yang MC. “Biocompatibility and Antibacterial Activity of Chitosan and Collagen Immobilized Poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid)”. *Carbohydr. Polym.* (2004) 58: 173-179.
- Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga R E. “Review article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview”. *J. Comp. Mater.* (2006) 40: 1511-1575.
- Ihara S, Itoh S. “Helically Coiled and Toroidal Cage Forms of Graphitic Carbon”. *Carbon* (1995) 33: 931-939.
- Jiang L, Morelius E, Zhang J, Wolcott M. “Study of the Poly(3-hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing” *J. Comp. Mater.* (2008) 42: 2629- 2645.
- Johnson K, Kleerebezem R, Loosdrechte MCM. “Influence of the C/N Ratio on the Performance of Polyhydroxybutyrate (PHB) Producing Sequencing Batch Reactors at Short SRTs”. *Water Res.* (2010) 44: 2141-2152.
- Koh LB, Rodriguez I, Venkatraman SS. “A Novel Nanostructured Poly(lactic-co-glycolic-acid)–Multi-Walled Carbon Nanotube Composite for Blood-Contacting Applications: Thrombogenicity Studies” *Acta Biomater.* (2009) 5: 3411–3422
- Korn M, Santana MVAS, Borges SS. “Procedimentos Analíticos Assistidos por Ultra-som”. *Revista Analytica* (2003) 3: 34-39. Acessado em 20 de abril de 2010 < [http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/03/Art %20Ultra-som.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/03/Art_%20Ultra-som.pdf) >
- Kukovecz A, Kramberger C, Holzinger M, Kuzmany H, Schalko J, Mannsberger M, Hirsch A. “On the Stacking Behavior of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes”. *J. Phys. Chem. B* (2002), 106: 6374-6380.
- Lee LJ, Zeng C, Cao X, Han X, Shen J, Xu G. “Polymer nanocomposite foams”. *Comp. Sci. Technol.* (2005) 65: 2344-2363.
- Lee JH, Kim SK, Kim NH. “Effects of the Addition of Multi-Walled Carbon Nanotubos on the Positive Temperature Coefficient Characteristics of Carbon-

- Black-Filled High-Density Polyethylene Nanocomposites”. *Scripta Mater.* (2006) 55: 1119-1122.
- Lai M, Li J, Yang J, Liu J, Tong X, Cheng H. “The Morphology and Thermal Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube and Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Composite”. *Polym. Int.* (2004) 65: 1479-1484.
 - Li CY, Li L, Cai W, Kodjie SL, Tenneti KK “Nanohybrid Shish-Kebabs: Periodically Functionalized Carbon Nanotubes”. *Adv. Mater.* (2005) 17: 1198-1202.
 - Li L, Li CY, Ni C. “Polymer Crystallization-Driven, Periodic Patterning on Carbon Nanotubes”. *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128: 1692-1699.
 - Li L, Li B, Hood MA, Li CY. “Carbon Nanotube induced Polymer Crystallization: The formation of Nanohybrid Shish–Kebabs”. *Polymer* (2009) 50: 953-965.
 - Lin T, Bajpai V, Ji T, Dai L. “Chemistry of Carbon Nanotubes”. *Aust. J. Chem.* (2003) 56: 635-651.
 - Liu QS, Zhu MF, Wu WH, Qin ZY. “Reducing the Formation of Six-Membered Ring Ester During Thermal Degradation of Biodegradable PHBV to Enhance its Thermal Stability”. *Polym. Degrad. Stabil.* (2009) 94:18-24.
 - Luo JT, Wen HC, Wu WF, Chou CP. “Mechanical Research of Carbon Nanotubes/PMMA Composite Films”. *Polym. Comp.* (2008) 29: 1285-1290.
 - Ma PC, Mo SY, Tang BZ, Kim JK. “Dispersion, Interfacial Interaction and Re-Agglomeration of Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy Composites”. *Carbon* (2010) 48: 1824 -1834.
 - Manrich S. “Processamento de Termoplásticos, Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção & Moldes”. 1ª ed, Artliber, São Carlos (2005).
 - Moniruzzaman M, Winey KI. “Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes”. *Macromolecules* (2006) 39: 5194-5205.
 - Montoro LA, Rosolen JM. “A Multi-Step Treatment to Effective Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes”. *Carbon* (2006) 44: 3293-3301.

- Morgan F, Karlsson A, Bengtsson S, Werker A, Pratt S, Lant P, Magnusson P, Johansson P. “Production of bioplastics as by-products of waste treatment”. Acessado em 10 abril de 2010, <[http://www.eu-neptune.org/End %20User %20Conference/N-06_End_User_conference_Jan_27_2009Anox.pdf](http://www.eu-neptune.org/End%20User%20Conference/N-06_End_User_conference_Jan_27_2009Anox.pdf)>
- Mylvaganam K, Zhang LC. “Fabrication and Application of Polymer Composites Comprising Carbon Nanotubes” *Recent Patents on Nanotechnology* (2007) 1: 59-65. <<http://www.bentham.org/nanotec/samples/nanotec1-1/Zhang.pdf>>
- Nonato RV, Mantelatto PE, Rossell CEV. “Integrated Production of Biodegradable Plastic, Sugar and Ethanol”. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2001) 57: 1-5.
- Peng Y, Liu H. “Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Naotubes”. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006) 45: 6483-6483.
- Philip S, Keshavarz T, Roy I. “Review Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Polymers with a Range of Applications”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2007) 82: 233-247.
- Poole CP Jr, Owens FJ. “Introduction to Nanotechnology”. 1^aed, Wiley-Interscience, New Jersey (2003).
- Qiong WU, Yang W, Qiang CG. “Medical Application of Microbial Biopolyesters Polyhydroxyalkanoates”. *Artif. Cells, Blood Substit. Biotechnol.* (2009) 37: 1-22.
- Rosca ID, Watari F, Uo M, Akasaka T. “Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid”. *Carbon* (2005) 43: 3124-3131.
- Sahoo NG, Jung YC, Yoo HJ, Cho JW. “Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on Molecular Interaction and Properties of Polyurethane Composites”. *Macromol. Chem. Phys.* (2006) 207: 1773-1780
- Sato H, Sano M. “Characteristics of Ultrasonic Dispersion of Carbon Nanotubes Aided by Antifoam”. *Colloid. Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.* (2008) 322: 103-107.

- Spijker HT, Graaff R, Boonstra PW, Busscher HJ, Oeveren W. “On the Influence of Flow Conditions and Wettability on Blood Material Interactions” *Biomaterials* (2003) 24: 4717-4727.
- Tanaka T, Fujita M, Takeuchi A, Suzuki Y, Uesugi K, Doi Y, Iwata T. “Structure Investigation of Narrow Banded Spherulites in Polyhydroxyalkanoates by Microbeam X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation”. *Polymer* (2005) 46: 5673-5679.
- Tang W, Santare MH, Advani SG. “Melt Processing and Mechanical Property Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube/High Density Polyethylene (MWNT/HDPE) Composite Films”. *Carbon* (2003) 41: 2779-2785.
- Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. “Chemistry of Carbon Nanotubes”. *Chem. Rev.* (2006) 106: 1105-1136.
- Tjong SC. “Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites”. *Mater. Sci. Engineer. R* (2006) 53: 73-197.
- Terrones M. “Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes”. *Annu. Rev. Mater. Res.* (2003) 33: 419-501.
- Trojanowicz M. “Analytical Applications of Carbon Nanotubes: a Review”. *Trends Anal. Chem.* (2006) 25: 480-489.
- Velasco-Santos C, Martínez-Hernández AL, Fisher F, Ruoff R, Castaño VM, “Dynamical-Mechanical and Thermal Analysis of Carbon Nanotube–Methyl-Ethyl Methacrylate Nanocomposites”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2003) 36: 1423-1428.
- Wang S, Song C, Chen G, Guo T, Liu J, Zhang B, Takeuchi S. “Characteristics and Biodegradation Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ Organophilic Montmorillonite (PHBV/OMMT) Nanocomposite”. *Polym. Degrad. Stab.* (2005) 87: 69-76.
- Wilson M, Kannangara K, Smith G, Simmons M, Raguse B. “Nanotechnology-Basic Science and Emerging Technologies”. 1^a ed, UNSW Press, Sydney (2002).

- Wu Q, Wang Y, Chen GQ. “Medical Application of Microbial Biopolyesters Polyhydroxyalkanoates”. *Artif. Cells Blood Substit. Biotechnol.* (2009) 37:1-12.
- Wu TM, Chen EC. “Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)/Multiwalled Carbon Nanotube Composites”. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2006) 44: 598-606.
- Xu J, Jia HB, Piao JN, Ye SR, Huang J. “Crystallization Behavior of Poly(trimethylene terephthalate)/ Multi-Walled Carbon Nanotube Composites”. *J. Mater. Sci.* (2008) 43: 417-421.
- Yuan JM, Fan ZF, Chen XH, Chen XH, Wu ZJ, He LP. “Preparation of Polystyrene–Multiwalled Carbon Nanotube Composites with Individual-Dispersed Nanotubes and Strong Interfacial Adhesion” *Polymer* (2009) 50: 3285-3291.
- Yuan Q, Misra RDK. “Polymer Nanocomposites: Current Understanding and Issues”. *Mater. Sci. Technol.* (2006) 22, 742-755.
- Zhang K, Park BJ, Fang FF, Choi HJ. “Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites”. *Molecules* (2009) 14: 2095-2110.
- Zhang J, Zou H, Qing Q, Yang Y, Li Q, Liu Z, Guo X, Du Z. “Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes”. *J. Phys. Chem. B* (2003) 107: 3712-3718.
- www.biocycle.com.br, acessado em 05 de maio de 2010