

LUCIANA PRAZERES MAZUR

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) E DIFERENTES ARGILAS
ORGANOFÍLICAS**

JOINVILLE

2012

LUCIANA PRAZERES MAZUR

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) E DIFERENTES ARGILAS
ORGANOFÍLICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville.
Orientadora: Ana Paula Testa Pezzin.
Co-orientadora: Andréa Lima dos Santos Schneider.

JOINVILLE

2012

Dedicada a Deus, ao meu marido, Paulo Eduardo Mazur, aos meus pais, Leoni Szostak Prazeres e Wilson José Prazeres e à minha irmã Ana Lúcia Prazeres, pelo amor e compreensão e por serem imprescindíveis em toda a minha vida.

"Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,
a eletricidade e a energia atômica: a vontade."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, que foi meu maior porto seguro. Com a ajuda Dele eu tive forças para chegar ao final dessa jornada.

Aos meus pais Wilson José Prazeres e Leoni Szostak Prazeres, que foram à base de tudo pra mim, apoiando-me nos momentos difíceis com força, confiança e amor, ensinando-me a persistir nos meus sonhos e ajudando-me a alcançá-los, mesmo quando isso significava desistir dos seus próprios sonhos.

À minha irmã Ana Lúcia Prazeres agradeço pela companhia, carinho e momentos de descontração vividos a cada dia.

Ao meu marido Paulo Eduardo Mazur, pelo amor, carinho e compreensão que me mantiveram firmes nesta caminhada.

Às minhas orientadoras Professoras Dra. Ana Paula Testa Pezzin e Dra. Andréa Lima dos Santos pela orientação, amizade, confiança, incentivo e por todo apoio dispensados a mim durante todos os momentos do mestrado.

Aos alunos de Iniciação Científica do Grupo de Materiais Poliméricos da UNIVILLE, Suelen Gonçalves de Souza e Geovani Luiz Dal-Ri Junior, por toda a ajuda nas atividades experimentais.

As empresas, Southern Clay Products, Inc e Natural Works pela doação das matérias primas.

À Professora Dra. Maria Inês Bruno Tavares e ao técnico Roberto Pinto Cucinelli Neto da UFRJ, pela realização das análises de RMN e valiosas discussões.

À minha amiga Delne Domingos da Silva da UDESC, não só pela sua amizade incondicional, mas por toda a sua colaboração com o uso do sonificador de haste e pela realização das análises de FTIR.

Ao amigo Raphael Schumacher Bail, pela elaboração das figuras usadas para exemplificar o passo-a-passo da preparação dos nanocompósitos.

Ao Professor MSc. Diego Piazza da UCS pela realização das análises de DRX.

Ao Professor Dr. Sérgio Henrique Pezzin da UDESC pela realização das análises de DRX e valiosas discussões.

Aos professores do Mestrado em Engenharia de Processos, por todo conhecimento compartilhado.

À professora Giannini Apati, pela amizade e pela colaboração na elaboração do planejamento experimental.

Às técnicas de laboratório da UNIVILLE, Michele C. F. Garcia e Cláudia H. G. Correia, por toda a ajuda durante a realização dos experimentos.

Aos funcionários da UNIVILLE que sempre estiveram prontos a me auxiliar com favores que muito me ajudaram.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem avaliar este trabalho, contribuindo com suas sugestões.

À Capes pelo apoio financeiro durante o mestrado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

RESUMO

Os plásticos convencionais de origem petroquímica e alcoolquímica possuem baixas taxas de degradação e quando descartados de maneira incorreta, acabam colocando em risco o equilíbrio ambiental dos ecossistemas. Como alternativa a este problema, os polímeros biodegradáveis começaram a ser pesquisados pela comunidade científica. Entretanto, até o momento, a grande maioria destes materiais apresentam propriedades mecânicas inferiores quando comparados aos termoplásticos convencionais. A fim de melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis e torná-los plenamente competitivos com os termoplásticos comuns, nanocompósitos podem ser preparados utilizando como matriz um polímero biodegradável. Os nanocompósitos possuem suas propriedades melhoradas devido à incorporação de pequenas quantidades de cargas nanométricas na matriz polimérica. Dentro deste contexto, neste trabalho foram obtidos e caracterizados nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) reforçados com dois diferentes tipos de montmorilonita organicamente modificada (OMMT), Closite 20A (OMMT 20A) e Closite 30B (OMMT 30B). Também foi avaliada a influência do uso de polietilenoglicol (PEG) e da poli(ϵ -caprolactona) triol (PCL-T) nos nanocompósitos de PLLA/OMMT. A fim de selecionar o melhor método de preparação dos nanocompósitos foi realizado um ensaio preliminar onde os nanocompósitos foram preparados pelo método de solução, seguindo cinco diferentes processos de preparação: agitação, sonificação em banho de ultra-som 1 vez, sonificação em banho de ultra-som 2 vezes, sonificação com sonificador de haste 1 vez e sonificação com sonificador de haste 2 vezes e analisados por difratometria de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo. Para determinar a melhor composição PLLA/OMMT/PEG/PCL-T foi elaborado um planejamento estatístico visando à aplicação desses novos materiais no setor de embalagens biodegradáveis. Como resposta a este planejamento foram utilizadas a análise termogravimétrica (TGA) e análise mecânica sob tensão. A partir dos resultados de DRX e RMN foi possível escolher o método de preparação dos nanocompósitos, como ambos os nanocompósitos PLLA/OMMT + Banho 2x e o PLLA/OMMT + Sonificação 2x apresentaram alto grau de esfoliação, e devido à disponibilidade do equipamento banho de ultra-som, o método escolhido foi o PLLA/OMMT + Banho 2x. Já os materiais que apresentaram melhores propriedades térmicas e mecânicas foram o PLLA/OMMT20A e PLLA/OMMT30B. O nanocompósito PLLA/OMMT20A (E3) apresentou um aumento de 2,5 °C em relação a T_{onset} do PLLA puro. Já nas propriedades mecânicas foi observado um acréscimo de 11 % na resistência à tração, de 42 % com no módulo de Young e de 16 % no alongamento na ruptura em relação ao PLLA puro. E para o PLLA/30B (E3) foi observado um acréscimo de 2,3 °C na T_{onset} do PLLA puro. Já nas propriedades mecânicas foi observado um aumento de 29 % resistência à tração, de 62,3 % no módulo de Young e de 8 % alongamento na ruptura quando comparado ao PLLA puro. Os modelos propostos pelo planejamento estatístico se mostraram válidos tanto para utilização da nanoargila Closite 20A quanto para utilização da nanoargila Closite 30B. Os resultados sugerem que os nanocompósitos PLLA/20A e PLLA/30B são potenciais candidatos para serem aplicados no setor de embalagens rígidas.

Palavras-chave: nanocompósitos, poli(L-ácido láctico), montmorilonita, poli(etileno glicol), poli(ϵ -caprolactona) triol.

ABSTRACT

The plastics have degradation rates are low, and when disposed of incorrectly end up endangering the environmental balance of ecosystems. As an alternative to this problem biodegradable polymers began to be surveyed by the community scientific. However, until now, the grid most of these materials have inferior mechanical properties compared to conventional thermoplastic. In order to improve the properties of biodegradable polymers and make them fully competitive with common thermoplastics, there nanocomposites, materials that have their properties improved by the incorporation of small quantities of nanofillers in a polymer matrix. In this context, in this work were obtained and characterized nanocomposites of poly (L-lactic acid) (PLLA) reinforced with two different kinds of organically modified montmorillonite (OMMT) and to study the influence of the use of polyethylene glycol (PEG) as and the compatibilizing poly (ϵ -caprolactone) triol (PCL-T) as plasticizer. In order to select the best method of preparing nanocomposites was carried out a preliminary test where nanocomposites were prepared by the method of solution, followed five different preparation processes: agitation, sonication in bath an ultrasound time-bath sonication ultrasound two times, sonication sonicator with a time and stem sonication sonicator with rod 2 times. And analyzed by X-ray diffraction (XRD) and magnetic resonance Nuclear magnetic resonance imaging (MRI) for low field. To determine the best composition of polymer/clay/plasticizer/compatibilizer was prepared a statistical design in order to implement these new materials in the sector of biodegradable packaging. In response to this planning used the thermogravimetric analysis (TGA) analysis and under mechanical strain. From the results of XRD and NMR was possible to choose the method of preparing nanocomposites, how both nanocompósito PLLA/OMMT + 2x Bath and PLLA/OMMT 2x + sonication showed high degree of exfoliation, and due to the availability of equipment bath ultrasound, the method chosen was the PLLA / OMMT 2x + Bath. Already the materials showed better thermal and mechanical properties were PLLA/20A and PLLA/30B. The nanocomposite PLLA/20A (E3) showed a increase of 2.5 ° C over Tonset of pure PLLA. Since the properties mechanical noted an increase of 11% in tensile strength of 42% and the Young's modulus at 16% elongation at break in compared to pure PLLA. And for PLLA/30B (E3) was observed an increase of 2.3 ° C in Tonset the pure PLLA. Since the mechanical properties was observed a 29% increase in tensile strength of 62.3% in module Young and 8% elongation at break when compared to pure PLLA. The models proposed by experimental design proved to be valid both for use of the nanoclay Closite 20A for use as Closite 30B of the nanoclay. The results suggest that the nanocomposite PLLA/20A PLLA/30B and are potential candidates for application in rigid packaging sector.

Keywords: nanocomposites, poly (L-lactic acid), montmorillonite, poly(ethyleneglycol), poly(ϵ -caprolactone) triol.

PUBLICAÇÕES

MAZUR, L. P.; SOUZA, S. G., SCHNEIDER, A. L. S.; PEZZIN, S. H., PEZZIN, A. P. T. **Estudo da utilização de PEG como compatibilizante em nanocompósitos de PLLA com diferentes argilas organofílicas.** *In* 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros - livro de resumos, 2011.

MAZUR, L.P.; SOUZA, S.G.; NETO, R.P.C.; TAVARES, M.I.B., SCHNEIDER, A.L. S.; PEZZIN, A. P.T. **Estudo de diferentes processos de preparação de nanocompósitos de PLLA com montmorilonita.** *In* XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - livro de resumos, 2012.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Referencial comparativo da dimensão nanométrica.	6
Figura 2. Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D- ácido láctico.	10
Figura 3. Rota de obtenção do PLA de alta massa molar.	11
Figura 4. Hidrólise do poli(L-ácido láctico) através da cisão das ligações ésteres.	12
Figura 5. Principais aplicações disponíveis comercialmente de PLA.	14
Figura 6. Estrutura química do PEG.	15
Figura 7. Síntese da poli(ϵ -caprolactona) triol (PCL-T) pela abertura do anel da ϵ -caprolactona.	16
Figura 8. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas.	17
Figura 9. Diferença entre compósitos e nanocompósitos.	18
Figura 10. Ilustração esquemática mostrando a geometria típica de nanopartículas.	19
Figura 11. Representação da estrutura dos nanocompósitos reforçados com argila.	19
Figura 12. Fluxograma simplificado mostrando as três principais técnicas para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila: polimerização in situ, por solução e por fusão.	20
Figura 13. Esquema de um sonificador de haste e da destruição dos agregados de argila, causada pela cavitação.	22
Figura 14. Estrutura do silicato em camadas 2:1 (T, folha tetraédrica; O, folha octaédrica; C, cátions intercalados; d, distância interlamelar).	23
Figura 15. Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares da montmorilonita.	23
Figura 16. Representação do caminho tortuoso para difusão de gases em nanocompósitos.	25
Figura 17. Graus de esfoliação e espessura W entre os plateletes das nanoargilas dispersas.	26
Figura 18. Dispersão da montmorilonita em matriz polimérica.	29
Figura 19. Curvas típicas tensão versus deformação obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade.	32
Figura 20. Estrutura molecular do modificador orgânico da argila Closite® 20A.	39
Figura 21. Estrutura molecular do modificador orgânico da argila Closite® 30B.	40
Figura 22. Processo de preparação dos filmes de PLLA puro.	41
Figura 23. Processo de preparação dos NCP`s pelo método de agitação.	43
Figura 24. Processo de preparação dos NCP`s pelo método de sonificação em banho de ultra-som 1 vez.	45
Figura 25. Processo de preparação dos NCP`s pelo método de sonificação em banho de ultra-som 2 vezes.	47
Figura 26. Processo de preparação dos NCP`s pelo método de sonificação em sonificador de haste 1 vez.	49
Figura 27. Processo de preparação dos NCP`s pelo método de sonificação em sonificador de haste 2 vezes.	51
Figura 28. Difração de raios-X dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).	57
Figura 29. FTIR dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).	58

Figura 30. Curvas de TGA dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).	60
Figura 31. Curvas de DSC dos polímeros puros: PLLA, PEG e PCL-T.....	62
Figura 32. Difração de raios-X do PLLA e dos nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.	64
Figura 33. Curvas de distribuição de domínios de T ₁ H do PLLA e OMMT Puros e seus nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.....	67
Figura 34. Curvas de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.	70
Figura 35. Curvas de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.	73
Figura 36. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Closite 20A e a concentração da PCL-T sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.	77
Figura 37. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Closite 30B e a concentração de PEG sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.	80
Figura 38. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Closite 30B e a concentração de PCL-T sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.	81
Figura 39. Resultados de resistência a tração obtidos por ensaio de tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos; a) Closite 20A e b) Closite 30B.....	83
Figura 40. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Closite 30B e a concentração de PCL-T sobre a resistência à tração dos materiais obtidos.	86
Figura 41. Resultados do Módulo de Young obtidos por ensaio de tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos.....	88
Figura 42. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Closite 30B e a concentração de PCL-T sobre o Módulo de Young dos materiais obtidos.	91
Figura 43. Resultados do Alongamento na Ruptura obtidos por ensaio de tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos.	93
Figura 44. Curva TG do nanocompósito PLLA/20A em triplicata.	96
Figura 45. Curva TG do nanocompósito PLLA/20A em triplicata.	97
Figura 46. Curvas de DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.	102
Figura 47. Curvas de DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Demanda de biopolímeros (t/ano), ano base 2002.....	8
Tabela 2. Principais características dos silicatos em camadas 2:1 e argilas comerciais.	24
Tabela 3. Variáveis independentes e os níveis utilizados no delineamento experimental 2 ³ completo com 3 pontos centrais.	52
Tabela 4. Arranjo das variáveis independentes de cada ensaio conforme o planejamento fatorial 2 ³ completo com 3 pontos centrais.	52
Tabela 5. Dados da análise de TGA das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).	61
Tabela 6. Dados da análise TGA dos polímeros puros: PLLA, PEG e PCL-T.	61
Tabela 7. Dados da análise DSC dos polímeros puros: PLLA, PEG e PCL-T.	62
Tabela 8. Dados da distância interplanar (d001) obtidos dos DRX do PLLA dos nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.	65
Tabela 9. Valores de T ₁ H do PLLA e OMMT puros e seus nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.	67
Tabela 10. Dados da análise de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.	71
Tabela 11. Dados da análise de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.	74
Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T na T _{onset} dos materiais obtidos.	75
Tabela 13. Coeficientes de regressão para resposta temperatura de início de degradação dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL- T.	76
Tabela 14. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T na T _{onset} dos materiais obtidos.	78
Tabela 15. Coeficientes de regressão para resposta temperatura de início de degradação dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL- T.	79
Tabela 16. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T na resistência à tração dos materiais obtidos.	83
Tabela 17. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T na resistência à tração dos materiais obtidos.	84
Tabela 18. Coeficientes de regressão para resposta resistência à tração dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T.	85
Tabela 19. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T no módulo de Young dos materiais obtidos.	88
Tabela 20. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T no módulo de Young dos materiais obtidos.	89
Tabela 21. Coeficientes de regressão para resposta módulo de Young dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T.	90
Tabela 22. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T no Alongamento na Ruptura dos materiais obtidos.	94

Tabela 23. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T no Alongamento na Ruptura dos materiais obtidos.....	94
Tabela 24. Dados da análise de TGA dos nanocompósitos PLLA/20A em triplicata.	96
Tabela 25. Dados da análise de TGA dos nanocompósitos PLLA/30B.....	97
Tabela 26. Dados da análise DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.....	103
Tabela 27. Dados da análise DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.....	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Técnicas utilizadas na produção de nanocompósitos.	21
Quadro 2. Resultados obtidos por alguns autores que estudaram a obtenção de nanocompósitos de PLLA/argila.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Análise termogravimétrica – TGA
Calorimetria exploratória diferencial – DSC
Capacidade de troca iônica – CEC
Cromatografia por exclusão de tamanho – SEC
Comitê Europeu de Normatização - CEN
Temperatura na qual a degradação é máxima – $T_{máx}$
Espectroscopia por difração de raios-X – DRX
Distância interplanar – d_{001}
Entalpia de fusão – ΔH_m
Entalpia de fusão supondo o polímero 100 % cristalino – ΔH_m^o
Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier – FTIR
Food and Drug Administration - FDA
Fração volumétrica – V_f
Grau de cristalinidade – X_c
Microscopia eletrônica de transmissão – TEM
Microscopia eletrônica de varredura – MEV
Montmorilonita – MMT
Montmorilonita organicamente modificada – OMMT
Nanocompósitos - NCP's
Organização Internacional de Normatização – ISO
Permeabilidade do vapor de água – WVP
Poli(ϵ -caprolactona) triol – PCL-T
Poli(ácido glicólico) – PGA
Poli(ácido láctico) – PLA
Poli(L-ácido láctico) – PLLA
Poli(L-co-D, L ácido láctico) – PLDLA
Polietileno glicol – PEG
Ressonância magnética nuclear – RMN
Sociedade Americana para Testes e Materiais – ASTM
Temperatura de cristalização – T_c
Temperatura de fusão – T_m

Temperatura de início de degradação extrapolada – T_{onset}

Temperatura de transição vítrea – T_g

Tempo de relaxação – T_{1H}

Termogravimetria – TG

Termogravimetria derivada – DTG

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	1
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
PUBLICAÇÕES.....	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
INTRODUÇÃO.....	3
1. OBJETIVOS.....	5
1.1 Objetivo Geral.....	5
1.2. Objetivos Específicos.....	5
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
2.1 Nanociência e Nanotecnologia.....	6
2.2 Biopolímeros.....	8
2.3 Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis.....	8
2.4 Poli(L- ácido láctico) (PLLA).....	9
2.5 Polietilenoglicol (PEG).....	15
2.6 Poli(ε-caprolactona) triol (PCL-T).....	16
2.7 Compósitos.....	17
2.7.1 Nanocompósitos.....	18
2.8 Montmorilonita.....	23
2.9 Aplicação de nanocompósitos Polímero-Argila no setor de embalagens.....	24
2.10 Caracterização dos materiais.....	26
2.10.1 Difractometria de raios-X (DRX).....	26
2.10.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	28
2.10.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR).....	29
2.10.4 Termogravimetria (TGA).....	30
2.10.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	31
2.10.6 Propriedades Mecânicas.....	32
2.11 Estado da Arte na obtenção de nanocompósitos de PLLA/argila.....	33
3. METODOLOGIA.....	39
3.1 Materiais.....	39
3.1.1 Closite® 20A.....	39
3.1.2 Closite® 30B.....	40
3.2 Métodos.....	40
3.2.1 Processo de preparação dos filmes de PLLA puro.....	41
3.2.2 Ensaio preliminares.....	42
3.2.3 Preparação dos nanocompósitos seguindo o planejamento fatorial.....	52
3.2.4 Caracterização dos nanocompósitos.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1. Caracterização dos Materiais Puros.....	56
4.1.1 Difractometria de raios-X (DRX).....	56
4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	59
4.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	61

4.2 Ensaio preliminar.....	63
4.2.1 Difratria de raios-X (DRX).....	63
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	65
4.3 Nanocompósitos produzidos segundo o planejamento experimental.....	68
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	68
4.3.2 Análises Mecânicas	81
4.4 Validação do planejamento experimental.....	95
4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	95
4.4.2 Análises Mecânicas	98
4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	99
CONCLUSÃO.....	106
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
REFERÊNCIAS	109

INTRODUÇÃO

Os artigos fabricados de polímeros petroquímicos vêm sendo amplamente utilizados na vida cotidiana, devido a algumas características que os tornam atrativos para a maioria dos usos comuns à que estão associados, tais como a sua força e resistência, durabilidade, baixa densidade, excelente barreira contra água e gases, resistência a agentes químicos, excelente processabilidade e baixo custo (ALARIQI *et al.*, 2006). Entretanto, a partir da década de 80, com o início da conscientização ambiental, os aspectos negativos dos materiais poliméricos inertes começaram a ser percebidos. Com isso, características essenciais durante o uso como a alta resistência e a não deterioração acabaram por serem identificadas como particularidades inconvenientes no descarte desses materiais na natureza, já que estes podem necessitar de centenas de anos para serem totalmente degradados (CESARIN, 2004). Assim, a principal propriedade dos polímeros, a durabilidade, é posta em discussão, pois um sério problema a acompanha: a grande quantidade de resíduo produzido pela sociedade, situação agravada nos grandes centros urbanos. Em diversas cidades é exagerada a quantidade de resíduos de material plástico destinados a lixões e aterros sanitários, que acabam causando um sério impacto ambiental (ROSA *et al.*, 2002). Segundo o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil realizado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE, a geração nacional de resíduos sólidos urbanos coletados em 2010 foi de 195.090 t/dia, 12.362 t/dia a mais do que em 2009, sendo que, apenas aproximadamente 20% do total de transformados plásticos consumidos foram reciclados (ABRELPE, 2010, web). Esta crescente preocupação ambiental e a diminuição dos recursos fósseis têm motivado a comunidade científica e a indústria a desenvolverem novos materiais rotulados como "ambientalmente amigáveis", ou seja, materiais produzidos a partir recursos alternativos, com menor consumo de energia, biodegradáveis e não tóxicos para o meio ambiente.

Dentro deste panorama, os polímeros biodegradáveis, tais como o PLLA e o poli(3-hidroxibutirato) (P3HB) têm atraído cada vez mais atenção, uma vez que estes materiais podem ser obtidos a partir de recursos renováveis oriundos da agricultura e representam uma rota alternativa interessante para os polímeros não degradáveis comuns principalmente para aplicações de rápida descartabilidade, ou seja, aplicações de curto tempo de vida, como por exemplo, as embalagens. Entretanto, algumas propriedades, incluindo aumento da flexibilidade e propriedades de barreira a gás do PLLA ainda precisam ser melhoradas para cumprir para exemplo, os requisitos para aplicações no setor de embalagem. Assim, parece

ser necessário buscar alternativas para tornar os polímeros biodegradáveis plenamente competitivos com os termoplásticos comuns.

Uma alternativa que vem sendo estudada é a elaboração de nanocompósitos (NCP`s) poliméricos de matriz biodegradável. Os NCP`s são materiais que possuem suas propriedades drasticamente melhoradas devido à incorporação de pequenas quantidades (menos de 10% em massa) de cargas nanométricas em uma matriz polimérica. Já os nanocompósitos biodegradáveis são obtidos pela adição destas nanocargas aos biopolímeros, resultando em materiais muito promissores, visto que eles mostram propriedades melhoradas preservando a biodegradabilidade do material. Tais materiais são destinados principalmente para aplicações biomédicas e diferentes aplicações de curto prazo, por exemplo, as embalagens.

As cargas nanométricas podem ser classificadas de acordo com o número de dimensões nanométricas em: lamelares, como p. ex. as argilas (montmorilonita), isodimensionais, como p. ex. a sílica ou fibrilares e tubulares, como p. ex. os nanotubos de carbono. Suas dimensões geométricas específicas e razão de aspecto afetam parcialmente as propriedades finais dos materiais. O comportamento final pode ser consideravelmente melhorado pelas fortes interações polímero/nanocarga, bem como pela boa dispersão das partículas na matriz.

Uma característica muito interessante dos NCP`s lamelares é o aumento da propriedade de barreira, já que a redução da permeabilidade causada pela presença de camadas esfoliadas de argilas leva à possibilidade de novas aplicações ou mesmo à redução de espessura objetivando redução de custo econômico e ambiental das embalagens (MORALES *et al.*, 2010). No segmento de embalagens biodegradáveis um biopolímero que vem sendo amplamente utilizado é PLLA, isso devido às suas características e sua atual produção em larga escala, que ano a ano vem barateando o seu custo.

A fim de tornar o PLLA ainda mais competitivo com os termoplásticos convencionais, este trabalho visa obter e caracterizar nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) reforçados com dois diferentes tipos de montmorilonita organicamente modificada (OMMT), bem como estudar a influência do uso de polietileno glicol (PEG) e da poli(ϵ -caprolactona) triol (PCL-T) como plastificantes nestes materiais.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades dos nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) e dois plastificantes reforçados com diferentes tipos de montmorilonita organicamente modificada (OMMT).

1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os polímeros puros e as argilas OMMT quanto às suas propriedades térmicas e morfológicas;
- selecionar o melhor processo de preparação dos nanocompósitos;
- investigar a eficiência do polietilenoglicol (PEG) e da poli(ϵ -caprolactona) triol (PCL-T) como plastificantes nos nanocompósitos;
- determinar a melhor composição de nanocompósitos de PLLA/OMMT/PEG/PCL-T na forma de filmes em diferentes composições por meio de um planejamento estatístico utilizando propriedades térmicas e mecânicas como resposta;
- validar o modelo proposto pelo planejamento experimental.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanociência e Nanotecnologia

Os termos nanociência e nanotecnologia se referem, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros (MELO & PIMENTA, 2004, web). Nano (do grego: “anão”) é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de um metro ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados de maneira a formar uma linha (DURÁN *et al.*, 2006).

Parte da dificuldade em lidar com os novos conceitos decorrentes do avanço das nanociências e das nanotecnologias se deve à pequena familiaridade com o mundo muito pequeno, de escala atômica, ou seja, das dimensões nanométricas (MELO & PIMENTA, 2004, web). A fim de facilitar este entendimento um referencial comparativo da dimensão nanométrica pode ser observado na Figura 1.

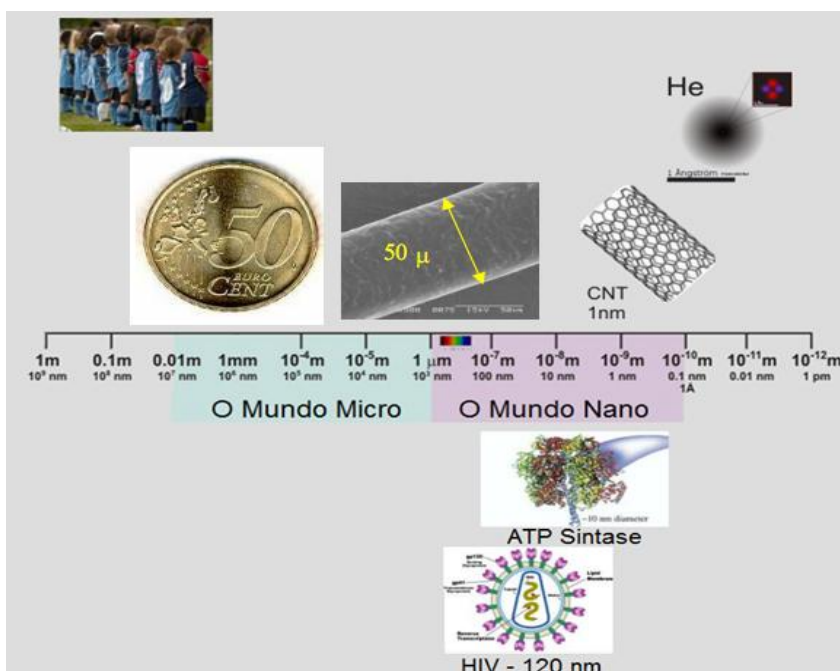


Figura 1. Referencial comparativo da dimensão nanométrica.

Fonte: GRAFOV, 2011.

A grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas – ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico – são observadas nessa nova escala. A alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: enquanto, por um lado, é em objetos com essas dimensões que os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, por outro, observa-se que quanto menor for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície, pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume. Por exemplo, em um cubo formado por mil átomos (ou seja, contendo dez átomos dispostos ao longo de cada um dos lados), 600 deles, ou seja, 60% do total estarão na superfície da amostra. Já em um material macroscópico como um grão de areia, a fração de átomos presentes na superfície é irrisória quando comparada com o número total de átomos da amostra. Ocorre que os átomos da superfície têm um papel diferenciado em relação àqueles presentes no interior do material, uma vez que podem participar de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido, como a troca de calor, processos de oxidação etc. (MELO & PIMENTA, 2004, web).

As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. A multiplicidade de aplicações é imensa e demanda conhecimentos multidisciplinares, oriundos da física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo (BORSCHIVER *et al.*, 2005).

Dentro de diversas vantagens do avanço da Nanotecnologia, destacam-se:

- controle das características desejáveis;
- otimização do uso de recursos;
- menor impacto ambiental;
- desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais;
- aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais.

As mudanças efetuadas em escala molecular de um material (em nanoescala) podem influenciar fortemente as suas propriedades físicas e químicas em macroescala (FORTUNATO, 2005, web).

2.2 Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa (PRADELLA, 2006). Porém os biopolímeros também podem ser encontrados no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos, como por exemplo, a quitina e a quitosana (derivada do processo de desacetilação da quitina) (AZEVEDO *et al.*, 2007).

O mercado dos biopolímeros, exceto a goma xantana, era da ordem de 60.000 toneladas em 2002 (tabela 1) com preço de comercialização de US\$ 4/kg. Este mercado tem taxa de crescimento acima de 20% ao ano e custos de produção decrescente para cerca de US\$ 2/kg, antevendo um consumo em 2015 da ordem 1.000.000 t/ano, perfazendo um mercado anual de US\$ 2 bilhões (Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004 *apud* PRADELLA, 2006).

Tabela 1. Demanda de biopolímeros (t/ano), ano base 2002.

	Estados Unidos	Europa Ocidental	Japão	Total
Produção	17.000	34.000	6.000	57.000
Importação	2.000	3.000	4.000	-
Exportação	7.000	2.000	<0,5	-
Consumo	12.000	35.000	10.000	57.000

Fonte: Chemical Economics Handbook – SRI International, 2004 *apud* PRADELLA, 2006.

2.3 Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis

De acordo com a norma ASTM D 6400 (1999), entende-se por polímero biodegradável “qualquer plástico no qual a degradação é resultado da ação de micro-organismos de origem natural, tais como bactérias, fungos e algas”. Já a ISO 472 (1999) complementa dizendo que o “polímero biodegradável é aquele que sofre uma mudança química significativa, resultante da ação natural de micro-organismos, resultando na perda de algumas propriedades”.

Já o plástico compostável é “capaz de sofrer decomposição biológica em local apropriado de compostagem, de tal forma que o material não seja visualmente distinguível e se decomponha em dióxido de carbono (CO₂), água, compostos inorgânicos e biomassa, a uma taxa de biodegradação consistente com a dos materiais compostáveis conhecidos (celulose, por exemplo), além de não deixarem resíduos tóxicos” (ASTM D 6400, 1999). Para que um plástico possa ser definido como compostável, três critérios precisam ser atendidos:

- biodegradação – se decompor no ambiente gerando CO₂, água, biomassa no mesmo ritmo de um padrão (habitualmente celulose);
- desintegração – degradação física do material em fragmentos bem pequenos, indistinguíveis no composto;
- eco-toxicidade – os produtos da biodegradação não podem produzir nenhum material tóxico e o composto deve suportar o crescimento normal das plantas.

2.4 Poli(L- ácido láctico) (PLLA)

O PLA pertence à família de poliésteres alifáticos comumente obtidos a partir de α -hidroxiácidos, que também inclui, por exemplo, poli(ácido glicólico) (PGA) (AVEROUS, 2008).

O PLA foi sintetizado pela primeira vez em 1932 por Carothers, porém o polímero obtido apresentou baixa massa molar e propriedades mecânicas insatisfatórias. Anos mais tarde, o trabalho da DuPont resultou em um produto de alta massa molar, o qual foi patenteado em 1954 (QUEIROZ, 2000).

O PLA pode ser obtido na forma semicristalina utilizando como monômero de partida o ácido láctico, ou ácido 2-hidroxi propanóico (MOTTA, 2002). Devido à quiralidade do carbono α do ácido láctico, é possível a síntese química de compostos enantioméricos, levógero (L-) e destrógero (D-) rotatórios, mostrados na Figura 2 (BARBANTI *et al.*, 2005).

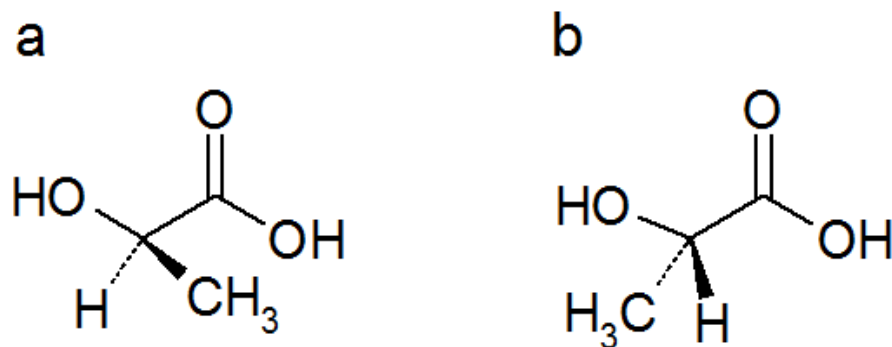


Figura 2. Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D- ácido láctico.

Fonte: GUPTA & KUMAR, 2007.

O ácido láctico pode ser sintetizado por fermentação bacteriana ou por rota química. No primeiro caso, ele é obtido pela fermentação de carboidratos a partir de bactérias lácticas pertencentes principalmente ao gênero *Lactobacillus*. Este processo fermentativo requer fontes de carbono (amido de arroz, soro de queijo, etc), de nitrogênio (extrato de levedura, peptídeos, etc) e elementos minerais para permitir o crescimento das bactérias e assim levar a produção de ácido láctico. O ácido láctico formado por este processo existe quase que exclusivamente como ácido L-láctico que pela reação de policondensação leva ao poli(L-ácido Láctico) (PLLA) de baixa massa molar (GARLOTTA, 2001; WEE *et al.*, 2006).

O ácido láctico produzido sinteticamente é estável termicamente e não contém quantidades residuais de carboidratos, presentes muitas vezes no ácido produzido por fermentação, que comprometem a qualidade do produto, sobretudo quando estocado por grandes períodos (TRINDADE, 2002). Em contrapartida, o processo químico pode levar a obtenção de L e D- ácido láctico. As reações químicas conduzem à formação do dímero cíclico, o lactide, como um passo intermediário para a produção do PLA, que leva a formação de cadeias macromoleculares com monômeros de L e D- ácido láctico. Este mecanismo de abertura de anel de polimerização do ácido láctico explica a formação de dois enantiômeros. Esta rota tem a vantagem de chegar a polímeros de alta massa molar e permite o controle das propriedades finais do PLA, ajustando as proporções e as sequências de unidades de L e D- ácido láctico (FALCONE, 2004; OKADA, 2002; BORDES *et al.*, 2009).

A rota de obtenção do PLA de alta massa molar pode ser observada na Figura 3.

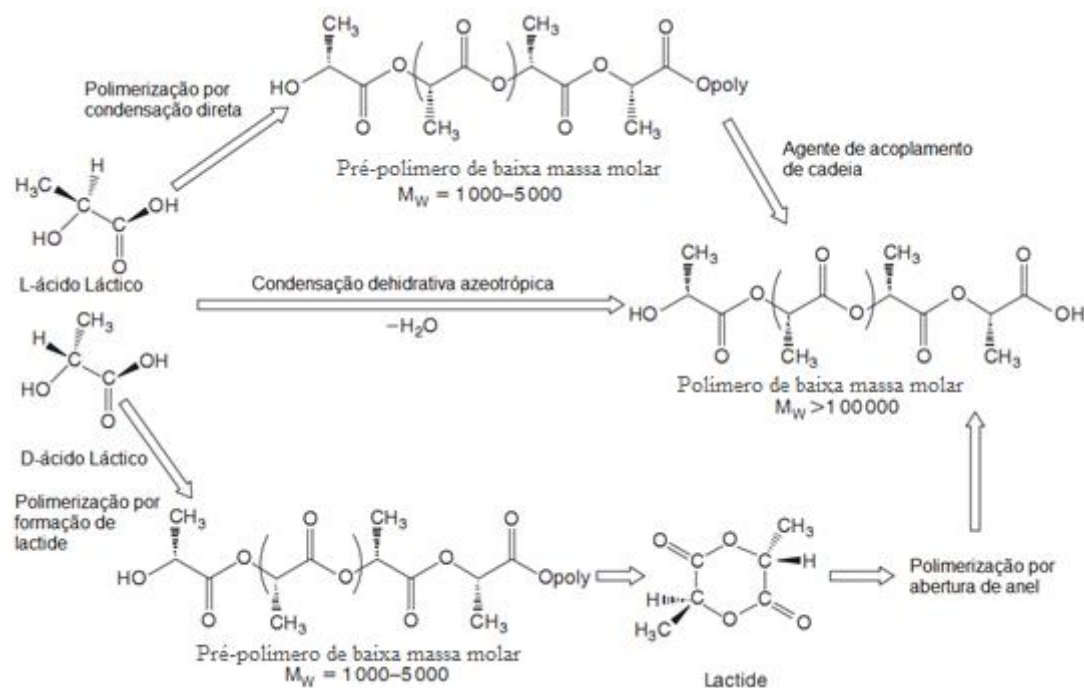


Figura 3. Rota de obtenção do PLA de alta massa molar.

Fonte: Adaptado de AVEROUS, 2008.

Desta forma é possível a obtenção de polímeros com propriedades distintas, como por exemplo, o poli(L-ácido láctico) (PLLA), o poli(D-ácido láctico) (PDLA) (os quais são imagens especulares um do outro e opticamente ativos) e o poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA) uma mistura racêmica opticamente inativa (PLLA + PDLA), enquanto a síntese bioquímica produz o isômero opticamente puro (MELO, 2009). Devido à distribuição aleatória das unidades L- e D- na cadeia polimérica, o polímero racêmico não possui domínios cristalinos, sendo um material amorfo e com propriedades mecânicas significativamente inferiores quando comparado aos semicristalinos PLLA ou PDLA, os quais possuem propriedades físicas e químicas similares, diferindo apenas pelo seu efeito na luz polarizada (BARBANTI *et al.*, 2005).

O PLLA é considerado um polímero biodegradável e biocompatível com tecidos vivos, podendo ser degradado por degradação abiótica (hidrólise simples da ligação éster sem a exigência da presença de enzimas para catalisá-lo), como mostrado na Figura 4, e por degradação biótica, onde em uma segunda etapa, as enzimas degradam os oligômeros residuais até a completa mineralização, sendo transformado em ácido láctico, substância já presente naturalmente no organismo humano e que é eliminado do corpo por caminhos metabólicos naturais (AVEROUS, 2008).

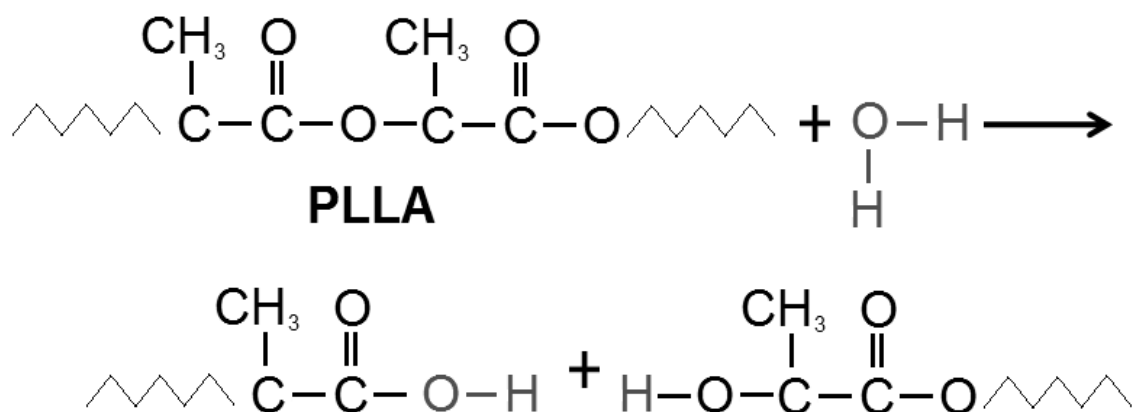


Figura 4. Hidrólise do poli(L-ácido láctico) através da cisão das ligações ésteres.

Fonte: PEZZIN, 2001.

Além disso, o PLLA apresenta uma conformação em hélice de cadeias poliméricas, que contribui para que o mesmo apresente um alto percentual de cristalinidade, conferindo-lhe boas propriedades mecânicas e degradação relativamente lenta no meio corpóreo (HOLLINGER, 1995; DOI & STEINBÜCHEL, 2002). Por estes motivos é muito utilizado para fins médicos como suturas, fixação de fratura, implante oral, microesferas de liberação controlada de drogas, encontrando aplicações também no setor de embalagens e artigos moldados por injeção (LUNT, 1998; GARLOTTA, 2001). Em contrapartida é um polímero de baixa elasticidade, o que pode levar a problemas durante o processamento (em processos de extrusão, extrusão por sopro). Esta característica advém da falta de emaranhamento molecular e pode ser melhorada através da introdução de ramificações na cadeia polimérica ou introdução de ligações cruzadas (LUNT, 1998).

O PLLA possui temperatura de transição vítrea (T_g) entre 50-65 °C e temperatura de fusão (T_m) entre 170-190 °C. Na presença de umidade, o PLLA apresenta estabilidade térmica limitada. Porém, sob ambiente seco, apresenta uma faixa de temperatura de processamento entre 170-250 °C (DOI & STEINBÜCHEL, 2002; HOLLINGER, 1995; NAIR, 2007).

A produção de PLA em escala de commodity teve início da década de 90, sendo produzido pelas empresas DuPont, Coors Brewing (Chronopol) e Cargill. O desenvolvimento de PLA para aplicações em grande escala iniciou-se em 1994 com a Cargill operando sua planta com capacidade de 6.000 t/ano nos Estados Unidos. Em 1997, a Dow Chemical e a Cargill resolvem explorar o mercado potencial de PLA e em 2000 é criada a Joint Venture

Cargill Dow LLC com o propósito de produzir PLA em escala comercial e desenvolver o mercado para produtos a base de PLA (PRADELLA, 2006).

Atualmente a Joint Venture Cargill Dow possui uma capacidade de 140.000 t/ano sendo o maior produtor mundial de PLA e, estima-se para o ano de 2020 uma capacidade de produção de 3,6 milhões de toneladas com a construção de duas novas unidades (PERVAIZ & CORREA, 2009).

Segundo a associação brasileira de produtores de milho, o Brasil importa 500 toneladas por ano de PLA, o que tem gerado o setor a avaliar a possibilidade de instalar uma planta de produção de PLA no país (ABRAMILHO, 2011, web).

Atualmente, a principal aplicação do PLA produzido é na área de embalagens, cerca de 70 % do total produzido, sendo que o restante é aplicado na área médica, no setor de fibras e têxtil, agricultura, eletrônicos e aparelhos domésticos (PRADELLA, 2006). A Figura 5 ilustra algumas das principais aplicações disponíveis comercialmente.



Figura 5. Principais aplicações disponíveis comercialmente de PLA.

- a – Garrafa de água Wurd – Fonte: www.wurd.org.nz, web, 2012.
- b - f – Embalagens de rápida descartabilidade – Fonte: www.biodegradablestore.com, web, 2012.
- g – Embalagem de iogurte – Fonte: www.inc.com, web, 2012.
- h – Embalagem de iogurte – Fonte: www.packworld.com, web, 2012.
- i – Embalagem de iogurte – Fonte: www.sunpack.com, web, 2012.
- j – Fraudas descartáveis feitas com 10% de PLA – Fonte: www.guiadobebe.uol.com.br, web, 2012.
- k – Embalagem de margarina – Fonte: www.embalagensustentavel.com.br, web, 2012.
- l – Recipiente plástico de parede dupla de PLA – Fonte: www.geeky-gadgets.com, web, 2012.

2.5 Poli(etileno glicol) - (PEG)

O PEG é um poliéster diol linear, cuja estrutura química está representada na Figura 6. Este polímero é comumente usado em uma ampla gama de formulações intravenosa humana e farmacêutica veterinária, sendo considerado imunologicamente seguro, pois é eliminado do corpo intacto pelos rins. Mais recentemente, o PEG foi identificado como um agente terapêutico por ter uma variedade de configurações experimentais e terapêutica veterinária (MOGHIMI & HUNTER, 2001).

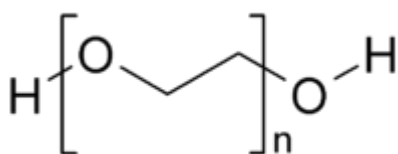


Figura 6. Estrutura química do PEG.

O PEG é um polímero quimicamente estável, sendo considerado inerte tanto em meio ácido como em meio alcalino. Devido ao grande número de oxigênios na cadeia polimérica, tem grande propensão à formação de complexos, podendo inclusive associar-se a eletrólitos em soluções diluídas. Além disso, possui excelentes propriedades, dentre as quais: boa solubilidade em água e em solventes orgânicos, não é tóxico e tem todas as propriedades essenciais para formulações de fármacos. É hidrofílico, ou seja, tem afinidade com a água e não biodegradável (PARRA *et al.*, 2005).

O PEG é produzido mundialmente em grandes quantidades e com massas molares variadas. Aqueles com massas molares mais baixas que 1.000 g/mol são fornecidos na forma de soluções incolores estáveis ou pastas. Os de massas molares elevadas, acima de 1.000 g/mol, são encontrados na forma de pó ou flocos brancos. Podem ser estocados à temperatura ambiente, embora a 4 °C a ocorrência de oxidação em soluções seja retardada (RIBEIRO, 2001).

O PEG possui uma variedade de propriedades pertinentes para aplicações biomédicas, como insolubilidade em água a elevadas temperaturas, formação de complexos com cátions metálicos, alta mobilidade com grande poder de volume excluído em água, agente precipitante de proteínas e ácidos nucleicos. Tais propriedades conferem ampla utilização (agente emulsificante, umectante, lubrificante, plastificante e detergente) em diversos setores (alimentício, farmacêutico, médico, odontológico, cosmético, têxtil, industrial, etc). Além

disso, o PEG foi aprovado pelo Food and Drug Administration (FDA) e por ser um composto atóxico, a descarga de PEG não é problemática para o meio ambiente (LI, 2001).

2.6 Poli(ϵ -caprolactona) triol - (PCL-T)

A PCL-T é um poliéster semelhante à poli(ϵ -caprolactona), entretanto sua massa molar é mais baixa e os três grupos hidroxilas terminais conferem maior caráter hidrofílico a este polímero, tornando-o um bom candidato a agente plastificante (MEIER *et al.*, 2004). A PCL-T é obtida pela abertura do anel da ϵ -caprolactona, conforme mostrado na figura 7 (WESSLER *et al.*, 2004).

Duarte (2009) estudou a obtenção e caracterização de poli(L-co-DL ácido láctico) (PDLA com adição de PCL-T) visando aplicação na área médica. Os resultados do ensaio de citotoxicidade mostraram que todas as amostras são atóxicas.

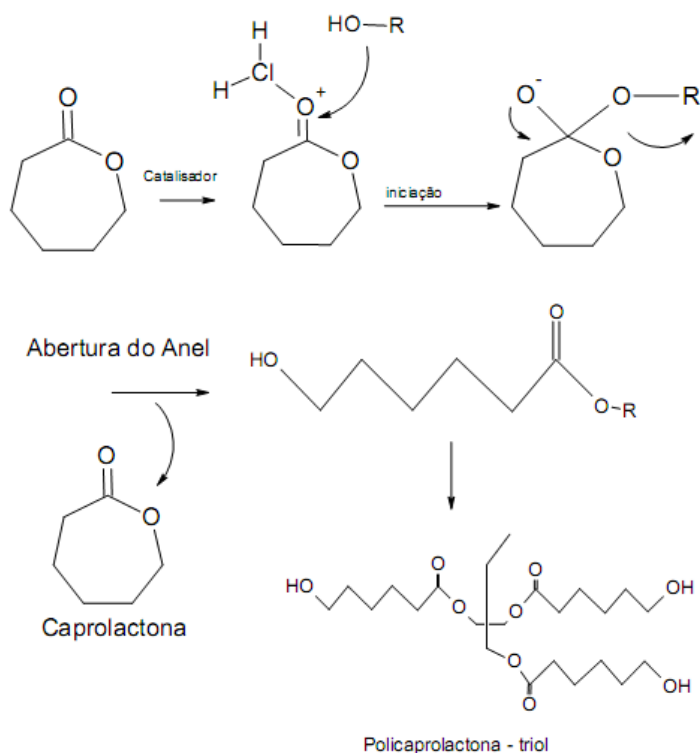


Figura 7. Síntese da poli(ϵ -caprolactona) triol (PCL-T) pela abertura do anel da ϵ -caprolactona.

Fonte: WESSLER, 2004.

2.7 Compósitos

Entende-se como compósito “um material multifásico produzido artificialmente cujas fases constituintes são quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta”. Esses materiais exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades (CALLISTER, 2002).

A grande maioria dos compósitos é formada por apenas duas fases: a matriz, que é contínua e envolve a segunda fase, chamada de fase dispersa. A fase dispersa pode ser constituída por partículas, possuindo eixos iguais ou pode ter a geometria de uma fibra, isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro (DOLAVALE, 2007). A fase dispersa também é chamada de carga. Se a carga que entra na formulação do material tiver como principal objetivo reduzir custos, ela será chamada de carga de enchimento ou carga “inerte”. Já se a adição da carga for responsável pelo aumento da resistência a esforços mecânicos, esta será um componente estrutural e será chamada de carga de reforço (DE PAOLI, 2008).

Segundo Callister (2002), as propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes das suas propriedades relativas e da geometria da fase dispersa, que subentende-se, a forma das partículas, seu tamanho, sua distribuição e sua orientação.

Callister (2002) propõe o esquema de classificação para os vários tipos de compósitos, apresentado na Figura 8:

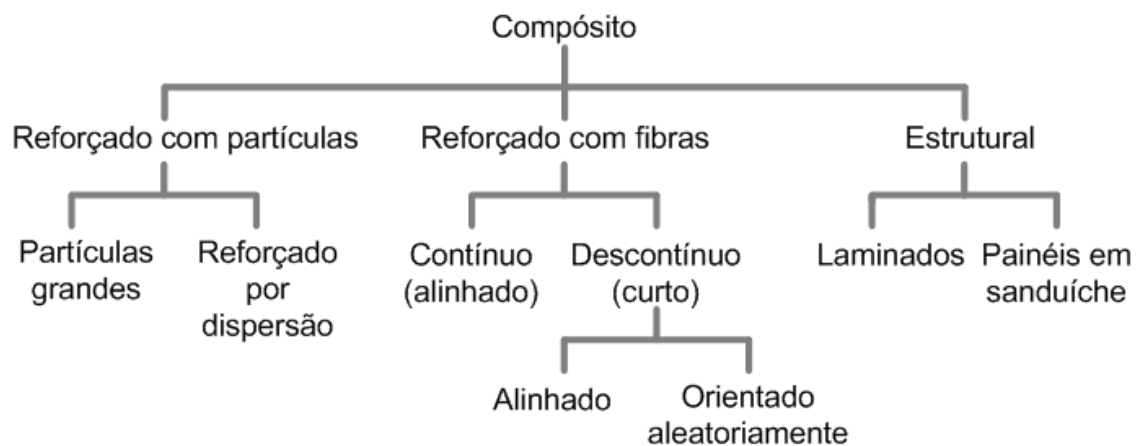


Figura 8. Classificação dos compósitos segundo características geométricas e espaciais das partículas.

Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

2.7.1 Nanocompósitos

Os nanocompósitos, assim como os compósitos tradicionais, são definidos como materiais formulados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente imiscíveis. Estes componentes devem juntos oferecer propriedades sinérgicas diferenciadas de apenas um aditivo, ou seja, propriedades melhores que as de seus componentes individuais (CALLISTER, 2007). Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais principalmente por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, em escala nanométrica (ESTEVES *et al.*, 2004), como mostrado na Figura 9.

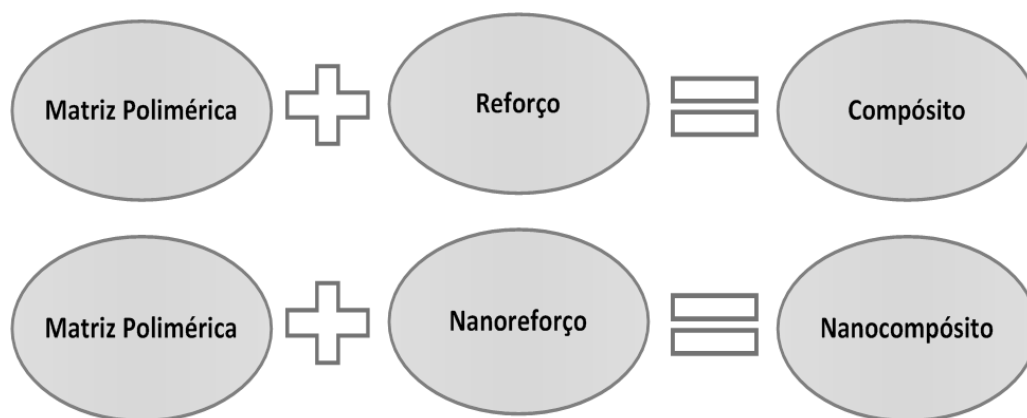


Figura 9. Diferença entre compósitos e nanocompósitos.

Fonte: O autor.

Porém, De Paoli (2008) complementa dizendo que os nanocompósitos se distinguem dos compósitos convencionais não apenas pelo fato das partículas terem dimensões nanométricas, mas pelo fato das suas propriedades serem determinadas por essas dimensões nanométricas.

Rodolfo *et al.* (2006) afirma ainda que os nanocompósitos poliméricos podem ser considerados como uma nova classe de compósitos caracterizados por conter pequenas quantidades, em geral abaixo de 5 % em massa de nanopartículas de reforço.

A partir desta classificação podem-se dividir os nanoreforços de acordo com o número de dimensões nanométricas em:

- isodimensionais: apresentam três dimensões nanométricas. Ex: nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas, negro de fumo (MAI, YU, 2006).

- fibrilares e tubulares: apresentam duas dimensões nanométricas. Ex: nanofibras e nanotubos de carbono;
- lamelares: apresentam uma dimensão em escala nanométrica. Ex: argilas, grafite;

Na Figura 10 pode-se observar a representação da geometria de algumas nanopartículas utilizadas para reforçar polímeros.



Figura 10. Ilustração esquemática mostrando a geometria típica de nanopartículas.

Fonte: SUBRAMANI *et al.*, 2007.

Segundo Guimarães *et al.* (2006), podem ser encontradas três formas básicas que definem a estrutura do nanocompósito: a estrutura aglomerada, caracterizada por ser semelhante a um compósito convencional; a estrutura intercalada, ou seja, separadas por cadeias poliméricas, porém com uma ordem estrutural possibilitando que o nanocompósito adquira propriedades superiores a um compósito convencional e por fim a estrutura delaminada ou esfoliada, onde as camadas estruturais estão totalmente desorientadas na matriz, aumentando as interações polímero-argila e trazendo melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas do compósito. Essas estruturas são mostradas na Figura 11.

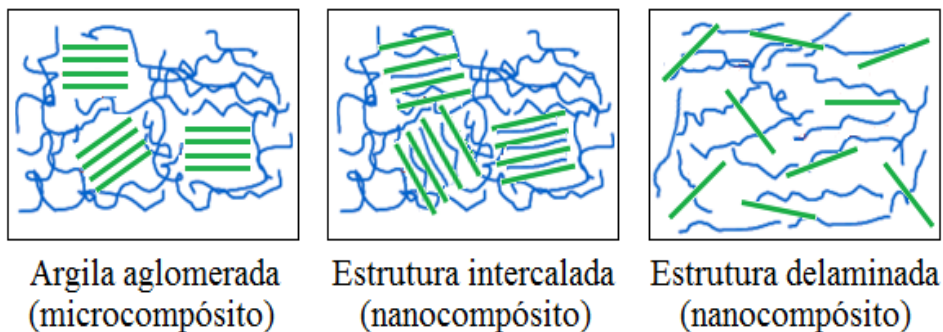


Figura 11. Representação da estrutura dos nanocompósitos reforçados com argila.

Fonte: GUIMARÃES *et al.*, 2006.

Um fator-chave na preparação de nanocompósitos polímero-argila é o protocolo de elaboração. Atualmente, três métodos principais são aplicados: (i) a polimerização *in situ*, (ii) a mistura em solução e (iii) a intercalação por fusão, como apresentado na Figura 12 (BORDES *et al.*, 2009).

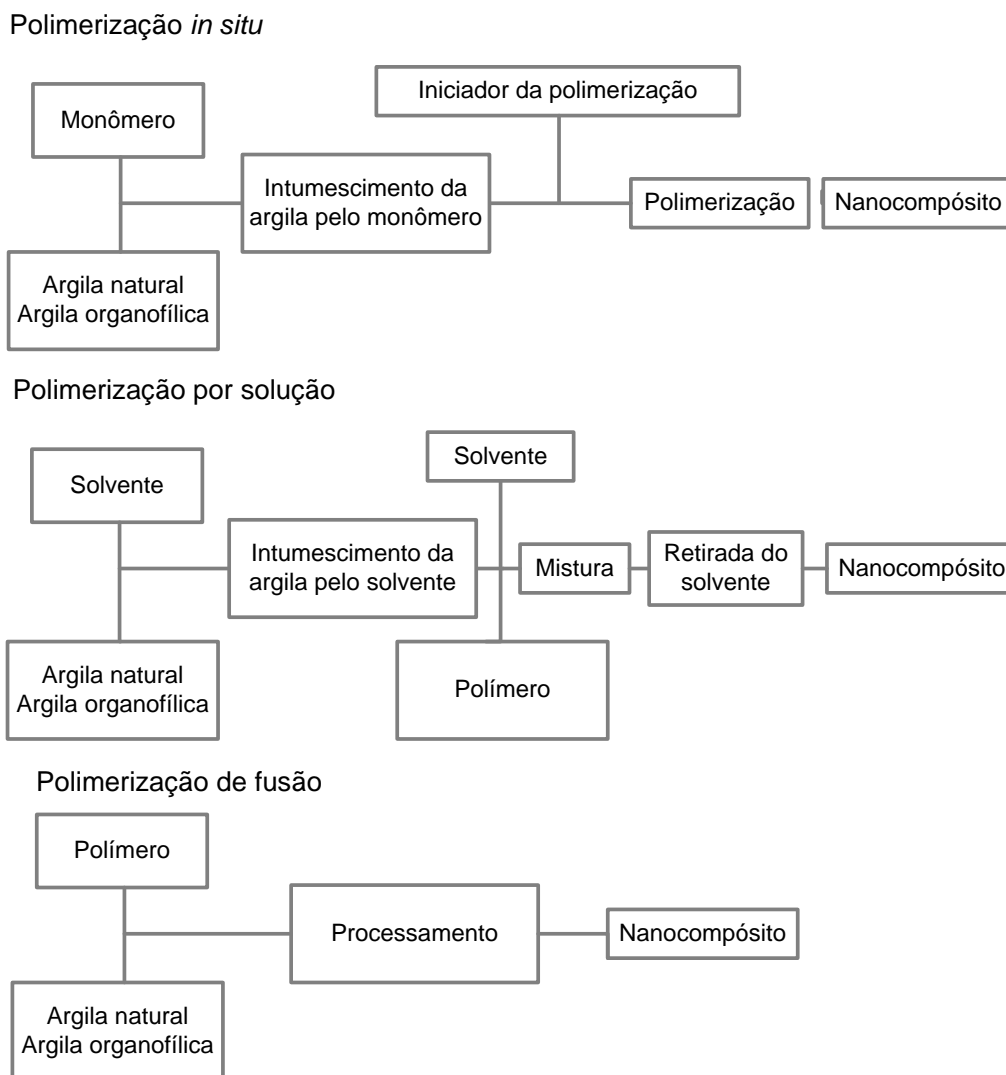


Figura 12. Fluxograma simplificado mostrando as três principais técnicas para a obtenção de nanocompósitos polímero-argila: polimerização *in situ*, por solução e por fusão.

Fonte: BRAGANÇA, 2008.

Na polimerização *in situ*, as cadeias do polímero são formadas entre as nanopartículas. O procedimento básico utiliza o intumescimento do silicato em um líquido que contém o monômero. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento, radiação ou por meio de um iniciador orgânico (LEROUX, 2006; BRAGANÇA, 2008). Na metodologia de fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido por extrusão ou usando um misturador interno. Este é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos com polímeros

termoplásticos (BRAGANÇA, 2008). Na metodologia de solução, o polímero é solubilizado em um solvente orgânico, no qual a argila também possa ser dispersa. Os nanocompósitos com polímeros termoplásticos ou resinas epóxi também podem ser preparados segundo esta metodologia. No entanto, a etapa de remoção do solvente envolve gastos significativos em equipamentos e energia (KORNMANN *et al.*, 2001). As vantagens, desvantagens e exemplos da utilização dos três métodos apresentados estão sintetizados no Quadro 1.

Quadro 1. Técnicas utilizadas na produção de nanocompósitos.

Fonte: BRAGANÇA, 2008.

Processo	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polimerização <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizado para polímeros pouco solúveis 	<ul style="list-style-type: none"> - A esfoliação da argila é dependente do intumescimento e da difusão dos monômeros na região interlamelar - Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta - Introdução de partículas estranhas ao meio reacional 	Nylon, epóxi, poliuretanas, poliestireno, poliéster insaturado, poli(tereftalato de etileno), polióxido de etileno
Em solução dispersão aquosa	<ul style="list-style-type: none"> - A utilização de meio aquoso, quando possível 	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de grande quantidade de solvente - A compatibilidade entre polímero, argila e o solvente é restrita a alguns casos 	Látexes naturais e sintéticos, policaprolactona, acetato de celulose
Por fusão	<ul style="list-style-type: none"> - Não utiliza solvente - Custo de produção relativamente baixo - Pode ser utilizada em uma grande variedade de polímeros 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa penetração do polímero nas galerias da argila - Utilização de grandes equipamentos para homogeneização (extrusão) - Degradação do substituinte orgânico devido à temperatura de fusão de alguns polímeros - Necessidade da incorporação de grupos polares na matriz polimérica, quando utilizado para polímeros apolares 	Poliiolefinas, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poliestireno

Um dos aspectos relevantes para a obtenção de nanocompósitos é promover a dispersão da argila na matriz polimérica. Na metodologia de solução, a intercalação e/ou a

esfoliação podem ser alcançadas com a utilização de ondas de energia ultra-sônica, gerada pelos sonificadores.

A quebra dos agregados é causada pela cavitação, ou seja, a formação de bolhas de ar no solvente pelas ondas de energia ultra-sônica. Essa cavitação ocorre principalmente na superfície dos agregados e em suas linhas de fraqueza (TIPPKOTTER, 1994) e pode ser dividida em três etapas: nucleação (formação de bolhas microscópicas), crescimento e implosão (colapso) das bolhas (CHRISTENSEN, 1992). O colapso das bolhas de ar na superfície e nas linhas de fraqueza dos agregados causa a desagregação e a dispersão das partículas.

Há basicamente dois tipos de sonificadores: tipo tanque (banho) e tipo haste. O primeiro tem-se mostrado menos eficiente na dispersão de material de solo (EDWARDS & BREMNER, 1967; GENRICH & BREMNER, 1972). Isso ocorre por que em sonificadores tipo tanque, a cavitação não é uniforme em todo o recipiente, chegando a ser cem vezes menor nas extremidades do tanque no que no centro dele. Por sua vez, sonificadores tipo haste têm a desvantagem de contaminar a amostra com titânio, material do qual é constituída a haste e que é liberado em consequência do seu desgaste, durante a sonificação. A energia aplicada na amostra é função do tempo de sonificação que produz a desagregação, culminando com a dispersão total da argila (CHRISTENSEN, 1992). Na Figura 13, encontra-se um esquema típico de um sonificador de haste, ilustrando a cavitação gerada pela emissão de energia aplicada por meio da haste.

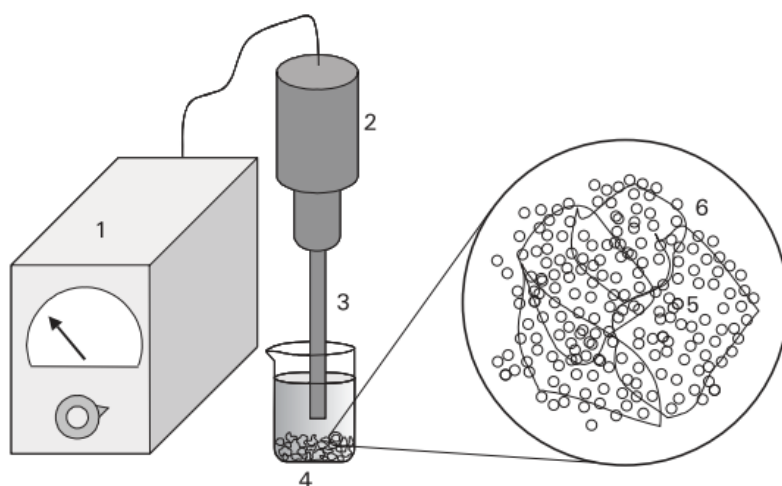


Figura 13. Esquema de um sonificador de haste e da destruição dos agregados de argila, causada pela cavitação. 1. Gerador; 2. Conversor; 3. Haste; 4. Béquer com solvente e argila (agregados); 5. Agregado sofrendo o efeito da cavitação; 6. Cavitação (bolhas de ar, formadas no solvente por efeito de ultra-som).

2.8 Montmorilonita

Segundo Bordes *et al.* (2009), as argilas mais utilizadas no campo dos nanocompósitos pertencem à família dos silicatos em camadas 2:1, também conhecidos como filossilicatos 2:1, como a montmorilonita (MMT) e a saponita. Sua estrutura consiste de camadas constituídas de dois átomos de silício tetraédricos que partilham um dos vértices com folhas octaédricas de hidróxido de alumínio ou de magnésio, como mostrado na Figura 14.

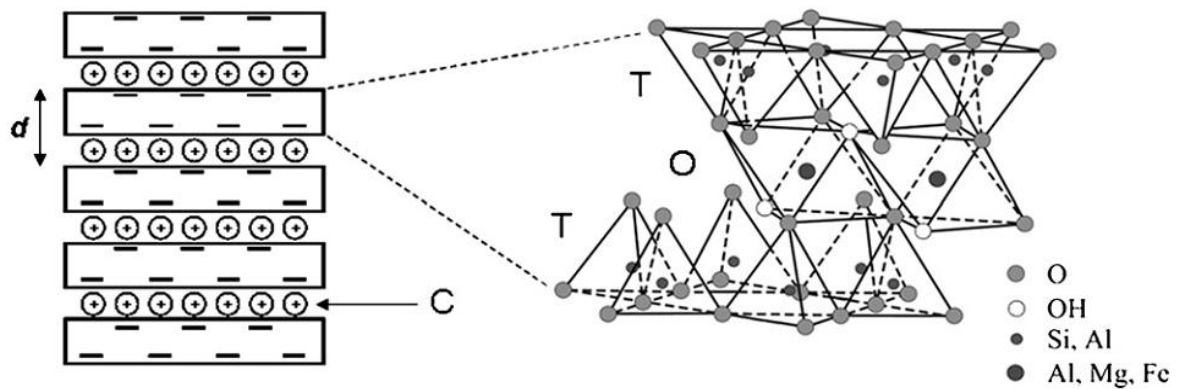


Figura 14. Estrutura do silicato em camadas 2:1 (T, folha tetraédrica; O, folha octaédrica; C, cátions intercalados; d, distância interlamelar).

Fonte: BORDES *et al.*, 2009

Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem se ajustar entre si, formando camadas ou lamelas de espessura nanométrica e dar origem a uma série de aluminossilicatos, como descrito por Bragança (2008) e ilustrado na Figura 15.

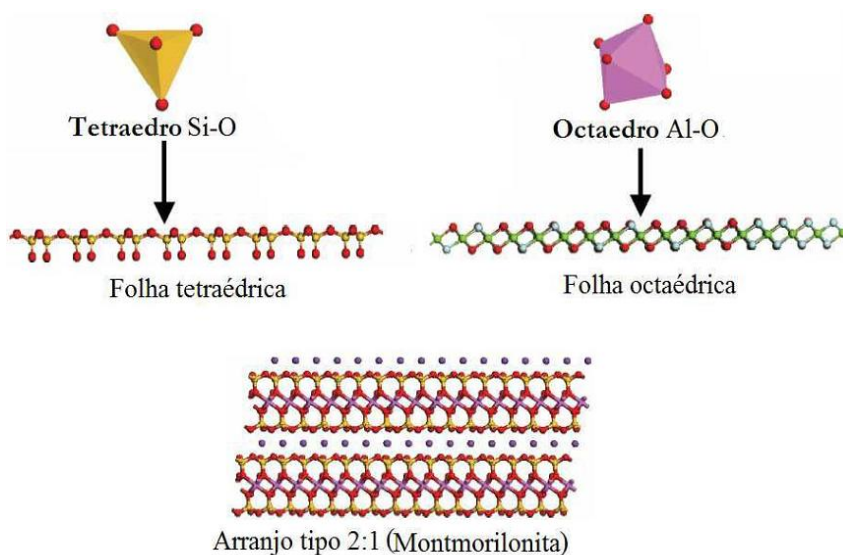


Figura 15. Esquema ilustrativo da representação estrutural dos silicatos lamelares da montmorilonita.

Fonte: BRAGANÇA, 2008.

Cada camada das folhas tem aproximadamente 1 nm de espessura e seu comprimento varia de dezenas de nanômetros para mais de um micron. O empacotamento das camadas é resultado de forças de van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio chamado de galeria interlamelar. Devido à substituição isomórfica dos átomos de Si^{+4} nas posições tetraédricas por Al^{+3} e dos átomos de Al^{+3} nas posições octaédricas por Mg^{+2} ou Fe^{+2} e Mg^{+2} por Li^{+} há uma deficiência de carga na estrutura cristalina e este fica carregado negativamente, que é compensado por cátions alcalinos e alcalinos-terrosos (Na^{+} , Ca^{+2} , etc), situados nas galerias, o que aumenta o caráter hidrofílico da argila (BRAGANÇA, 2008).

A maioria dos polímeros, e em particular o biopolíesteres, são considerados compostos organofílicos. Sendo assim, para obter uma melhor afinidade entre a fase dispersa e a matriz, e eventualmente, para melhorar as propriedades finais, os cátions inorgânicos localizados no interior das galerias (Na^{+} , Ca^{+2} , etc) geralmente são trocados por sais de amônio ou fosfônio. As argilas resultantes deste processo são chamadas organomodificadas (OMMT) e, no caso dos silicatos em camadas, montmorilonita (MMT), são abreviados OMMT. Ao modificar o silicato em camadas, é possível compatibilizar a matriz e a carga, mediante a modificação das características hidrofílicas das lamelas de argila, bem como aumentar a distância interplanar para facilitar a penetração do polímero no interior das lamelas, conseqüentemente, melhorando as propriedades dos nanocompósitos. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila é chamada de capacidade de troca iônica (CEC), sendo expressa em mequiv/100g de argila seca (DAL CASTEL, 2008 e BORDES *et al.*, 2009). A Tabela 2 apresenta as principais características dos silicatos em camadas 2:1 e argilas comerciais.

Tabela 2. Principais características dos silicatos em camadas 2:1 e argilas comerciais.

Fonte: BORDES *et al.*, 2009

Filosilicatos	Ocupação Octaédrica	Cátions interlamelar	CEC (meq/100 g)	Proporção
Hectorita	Mg (3/3)	Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	120	200-300
Montmorilonita	Al (2/3)	Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	110	100-150
Saponita	Mg (3/3)	Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	86,6	50-60

CEC = Capacidade de Troca Iônica.

2.9 Aplicação de nanocompósitos Polímero-Argila no setor de embalagens

A produção de polímeros biodegradáveis sintéticos para embalagens descartáveis implica em obter um material que reúna simultaneamente as seguintes propriedades:

biodegradação, que seja processável pelos métodos utilizados rotineiramente pela indústria de artefatos plásticos (geralmente extrusão seguida de sopro com formação de balão ou extrusão e sopro) e preço competitivo em relação aos polímeros usados rotineiramente para produzir estas embalagens (DE PAOLI, 2008).

Uma aplicação de grande interesse comercial está na obtenção de filmes com melhores propriedades de barreira, já que a redução da permeabilidade causada pela presença de camadas esfoliadas de argilas leva à possibilidade de novas aplicações ou mesmo à redução de espessura objetivando redução de custo econômico e ambiental das embalagens (MORALES *et al.*, 2010).

Esta melhora nas propriedades de barreira dos nanocompósitos quando comparados ao polímero puro, ocorre devido à dificuldade que a argila impõe à difusão dos gases. Isto ocorre porque a argila apresenta baixa permeabilidade a gases fazendo com que estes tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas retardando sua difusão (Figura 16) (DAL CASTEL, 2008). O valor máximo, em termos de barreira ou impedimento à passagem do gás, se obtém no caso de uma esfoliação total da nanoargila na matriz polimérica.

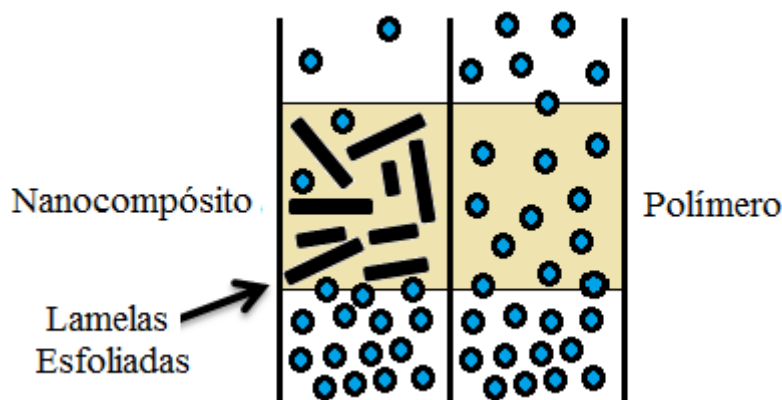


Figura 16. Representação do caminho tortuoso para difusão de gases em nanocompósitos.

Fonte: Adaptado de MIGNONI, 2008.

Sorrentino *et al.* (2006) afirmam que os microcompósitos, assim como os nanocompósitos intercalados, geralmente apresentam parâmetros de difusibilidade de gases muito próximos aos polímeros puros, enquanto que os nanocompósitos esfoliados apresentam valores muito diferentes, mesmo com baixa quantidade de nanoargila. Esta propriedade permite a aplicação dos nanocompósitos na confecção de embalagens, especialmente para a indústria alimentícia.

Os nanocompósitos polímero-argila apresentam um mecanismo de transporte de gases bastante interessante, uma vez que estes são constituídos por uma fase permeável (matriz polimérica) na qual está contida uma fração de nanoargilas impermeáveis dispersas. Existem aí três fatores principais que influenciam a permeabilidade de um nanocompósito: a fração volumétrica da nanoargila; a orientação relativa à direção da difusão e a razão de aspecto das plaquetas de argila. O mecanismo de transporte dentro da matriz polimérica segue a lei de Fick e, portanto, a matriz mantém as mesmas propriedades do polímero puro. Portanto, é esperada uma redução na solubilidade no nanocompósito pela redução no volume da matriz polimérica assim como uma diminuição na difusão devido a um caminho muito mais tortuoso para as moléculas que estão neste processo de difusão. Como tipicamente a fração volumétrica da argila é baixa, o fator de redução de difusão pela tortuosidade assume papel principal, e este está intimamente conectado com a forma dos plateletes das nanoargilas e com seu grau de dispersão, ou seja, o grau de esfoliação da argila. Pois, quanto maior o grau de esfoliação da nanoargila na matriz polimérica, menor será a difusão de gases. A Figura 17 mostra, esquematicamente, os diferentes graus de esfoliação, respectivos aos valores da espessura (W) entre os plateletes das nanoargilas (MORALES *et al.*, 2010).

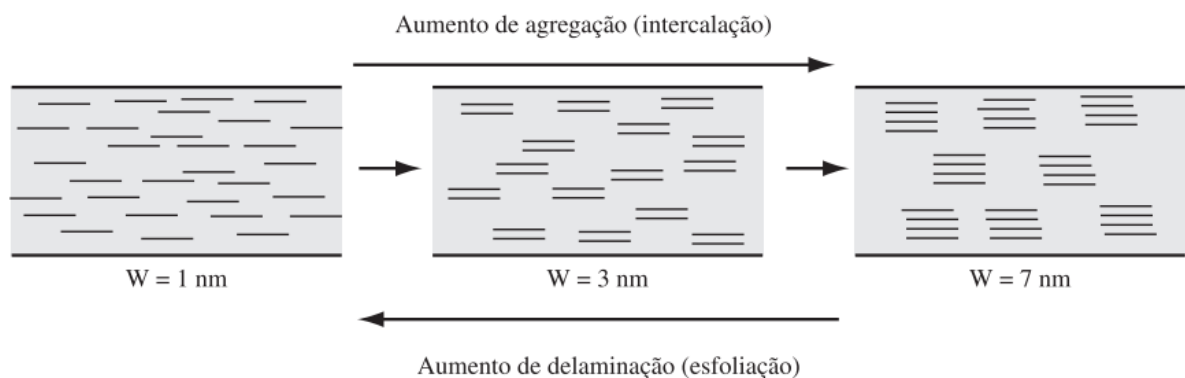


Figura 17. Graus de esfoliação e espessura W entre os plateletes das nanoargilas dispersas.

Fonte: MORALES *et al.*, 2010.

2.10 Caracterização dos materiais

2.10.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Pela lei de Bragg quando o material é exposto a um feixe monocromático de raios-X, cada célula unitária é capaz de difratar os raios-X. A frente de onda é completamente anulada, exceto nas direções em que os efeitos das células unitárias vizinhas provocam uma

interferência construtiva completa. Somente nestas direções é que aparece um feixe difratado de raios-X (VOSSEN, 2009).

O cálculo da distância interplanar é realizado segundo a Lei de Bragg mostrada na Equação 1 (MIGNONI, 2008):

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \times \text{sen}\theta \quad \text{Equação 1}$$

sendo:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância entre os planos de reflexão que possuem índices de Miller;

θ = ângulo de incidência.

No estudo de nanocompósitos polímero-argila, a DRX é utilizada para identificar o grau de intercalação ou esfoliação da nanoargila na matriz polimérica. Isso porque com esta técnica é possível determinar o espaçamento das camadas do silicato, pois sua morfologia de camadas empilhadas faz com que os raios-X difratem mostrando a distância entre o topo de uma camada até o topo da próxima camada, que é chamada de distância basal ou interlamelar, representada pelo espaçamento d_{001} . Desta forma, são comparadas as medidas dos espaçamentos basais da argila antes e depois da mistura com o polímero. Quando uma molécula do polímero intercala entre as galerias da camada de argila, o espaçamento basal aumenta (VOSSEN, 2009).

Embora o espaço entre as lamelas aumente, ainda existe força atrativa entre as lamelas do silicato suficiente para mantê-las em uma estrutura ordenada. Quando a distância interplanar excede 8 nm (80 Å) nos nanocompósitos poliméricos ou quando as lamelas se tornam relativamente desordenadas e levam à formação de nanocompósito esfoliado, nenhum pico é observado nos difratogramas de DRX, devido à perda do registro estrutural das camadas (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

2.10.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN de baixa resolução em baixo campo é de baixa sensibilidade e, por isso, é utilizada na análise de substâncias químicas com isótopos de alta abundância natural e grande constante magnetogírica, tais como o hidrogênio. Suas vantagens compreendem: rapidez de análise, quase sempre sem necessidade de uso de produtos químicos ou de preparação da amostra; manutenção da integridade da amostra; os resultados da análise podem ser coletados, processados e armazenados diretamente em computadores (AZEREDO; COLNAGO; ENGELSBURG, 2000). Estes espectrômetros não se beneficiam do deslocamento químico devido ao baixo campo e baixa homogeneidade do ímã e, por isso, suas aplicações se restringem a medidas de tempos de relaxação. Após submeter os núcleos presentes na amostra a uma onda de radiofrequência os núcleos são excitados. Quando essa frequência de ressonância é retirada os núcleos voltam ao estado fundamental emitindo energia na região de radiofrequência (DORNELAS, 2009).

O processo de retorno ao equilíbrio é denominado de processo de relaxação. Ocorrem dois processos de relaxação dos núcleos em paralelo. Um desses processos é entálpico, que é a emissão de energia para a rede, denominado de spin-rede ou longitudinal (T_1). O outro processo que ocorre é entrópico, apresenta valores de tempo de relaxação maiores que o T_1 e é denominado de spin-spin ou transversal (T_2) (AZEREDO; COLNAGO; ENGELSBURG, 2000; TAVARES *et al.*, 2007).

No caso de materiais heterogêneos, as medidas de tempo de relaxação podem ser usadas para avaliar a qualidade da dispersão em nanocompósitos, ou seja, a interação na interface dos diferentes domínios, o que resulta em diferenças nos tempos de relaxação (BOVEY & MIARU, 1996). Os processos de relaxação podem fornecer diversas informações, como: mobilidade molecular; compatibilidade entre polímero e nanopartícula, por exemplo, e homogeneidade do polímero, processos de plastificação/antiplastificação; formação de domínios; miscibilidade; formação de ligações cruzadas; dentre outras. A inserção de nanopartículas numa matriz polimérica apresenta dois efeitos principais. Por um lado tem-se o efeito de diminuição da mobilidade molecular da matriz polimérica. Este efeito depende da qualidade da dispersão da nanopartícula. Boas dispersões resultam em melhores interações entre a matriz e a nanopartícula, de modo que o nanocompósito como um todo fique mais rígido, aumentando o tempo de relaxação. Por outro lado, nanopartículas que possuem metais em sua composição (como, por exemplo, as argilas que possuem ferro, silício, magnésio e cálcio) criam efeito diferente. Os metais paramagnéticos diminuem o tempo de relaxação dos

núcleos analisados. Neste caso, quanto melhor a dispersão, menor é o tempo de relaxação (ALMEIDA, 2010).

Quando se trata de nanocompósitos em que a nanopartícula é a argila, pode-se observar ainda, o grau de intercalação ou esfoliação desta. Quando o tempo de relaxação (T_1H) aumenta, tem-se um material mais intercalado, ou seja, as cadeias do polímero estão com menor mobilidade molecular, por estarem intercaladas entre as lamelas da argila, gerando uma curva de domínio deste material mais estreita, devido à manutenção da organização lamelar da argila. Em contrapartida, uma diminuição no tempo de relaxação caracteriza um material com maior grau de esfoliação, já que os metais (cálcio, ferro, silício, magnésio) existentes nas lamelas da argila funcionam como agentes de relaxação, diminuindo estes valores, ou seja, aumentando o espaçamento interlamelar a ponto de deixar as lamelas da argila mais “desorganizadas”, e a curva de domínio deste material é mais larga, em face do aumento da desordem do material (ALMEIDA, 2010). A dispersão da montmorilonita em matriz polimérica é mostrada na Figura 18.



Figura 18. Dispersão da montmorilonita em matriz polimérica.

Fonte: SILVA, 2011 (a).

2.10.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)

Muitas técnicas de caracterização têm o termo “espectroscopia” em seu nome, o qual especifica a medida da intensidade de absorção ou emissão de radiação eletromagnética, por uma amostra polimérica a ser analisada (CAMPBELL & WHITE, 1989). Essa radiação inicia

quando as moléculas são submetidas a transições entre estados quânticos que correspondem a dois diferentes estados de energia interna. A diferença entre estes estados está relacionada com a frequência da radiação emitida ou absorvida por um quantum. Os comprimentos de onda da frequência de infravermelho são de 1-50 μm e são associados à vibração molecular e espectro de vibração de rotação (BILLMEYER, 1984).

O FTIR é hoje um dos métodos mais rápidos para caracterizar os grupamentos funcionais de um composto químico. O método se aplica tanto à análise qualitativa quanto à quantitativa, de sólidos, líquidos ou gases. As quantidades de analito usadas são muito pequenas (da ordem de mg ou fração); a amostra não é destruída no ensaio e pode, portanto, ser recuperada após a medida do espectro (COSTA NETO, 2004 *apud* SPIER, 2005).

A absorção da radiação infravermelha em polímeros é diferente para a fase cristalina e a fase amorfa, isto pode ser devido ao fato de existirem conformações específicas em cada fase (BILLMEYER, 1984). As características mais importantes de um espectro no infravermelho são os valores das frequências de absorção da molécula (bandas), parâmetro fundamental para sua identificação ou para a interpretação do espectro, visando à caracterização de grupamentos funcionais nele presentes. O espectro de uma mistura será como uma mistura dos espectros dos compostos em separados (COSTA NETO, 2004 *apud* SPIER, 2005).

2.10.4 Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros é estudada por análise termogravimétrica (TGA). A análise termogravimétrica é definida como “um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura” (varredura da temperatura) (LUCAS *et al.*, 2001).

A redução da massa da amostra, devido à formação de produtos voláteis durante a degradação a elevadas temperaturas, é monitorada em função do tempo. Quando o aquecimento é realizado sob atmosfera inerte ocorre degradação não oxidativa e sob atmosfera de oxigênio ocorre degradação oxidativa (DAL CASTEL, 2008).

Uma propriedade muito importante apresentada nos nanocompósitos polímero-argila é uma melhora nas propriedades térmicas quando comparados aos polímeros puros. A mudança da temperatura de degradação de nanocompósitos pode ser atribuída a uma diminuição da permeabilidade do oxigênio e da permeabilidade/difusividade de produtos voláteis que

causam degradação, devido à incorporação homogênea da argila na matriz (MIGNONI, 2008). Segundo Lim *et al.* (2002), a estabilidade térmica dos nanocompósitos melhora sistematicamente com o aumento da quantidade de argila, até um percentual de 5 %. Porém, Zanetti *et al.* (2001), observaram que a degradação de nanocompósitos de poli(etileno)-co-(acetato de vinila)/MMT ocorre a temperaturas inferiores e mais rapidamente quando comparado ao polímero puro. Estes autores associaram este comportamento ao efeito catalisador dos sítios ácidos criados pela decomposição térmica do modificador orgânico da argila.

2.10.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por DSC consiste na avaliação da quantidade de calor absorvido ou liberado por uma amostra quando da ocorrência de eventos térmicos. Entende-se por eventos térmicos, transformações físicas, químicas ou físico-químicas ocorridas na amostra quando esta é submetida a um programa de temperatura (LUCAS *et al.*, 2001).

Como evento térmico de materiais poliméricos pode-se citar:

- temperatura de transição vítrea (T_g): é a temperatura abaixo da qual a cadeia principal do polímero não possui mobilidade;
- temperatura de fusão (T_m): é importante salientar que este evento térmico só ocorre em materiais com um mínimo de cristalinidade. Em materiais totalmente amorfos este evento não ocorre;
- grau de cristalinidade (X_c): as propriedades físicas como dureza, resistência mecânica, densidade, entre outras, variam consideravelmente com o percentual de cristalinidade, que relaciona a quantidade de material cristalino e material amorfo de uma amostra. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c), pode-se utilizar a Equação 2:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

onde: ΔH_m = entalpia de fusão experimental (J/g)

ΔH_m^o = entalpia de fusão supondo o polímero 100% cristalino (J/g)

2.10.6 Propriedades Mecânicas

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico, e de acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade. O aspecto de um diagrama tensão *versus* deformação serve como base para tal classificação (CANEVAROLO, 2003). Na Figura 19, são ilustrados, por meio de curvas de tensão *versus* deformação sob tração, comportamentos típicos de alguns materiais poliméricos, de acordo com a classificação listada abaixo:

(a) polímero com elevado módulo de elasticidade e baixa elongação na ruptura.

(b) polímero com elevados módulos de elasticidade, tensão de escoamento e tensão na ruptura, e moderada elongação na ruptura.

(c) polímeros com elevados módulo elástico, tensão no escoamento, elongação na ruptura e resistência máxima a tração.

(d) polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevadas elongação e tensão no ponto de ruptura.

(e) polímeros com baixo módulo de elasticidade e tensão no escoamento, e uma elongação no ponto de ruptura de moderada a elevada.

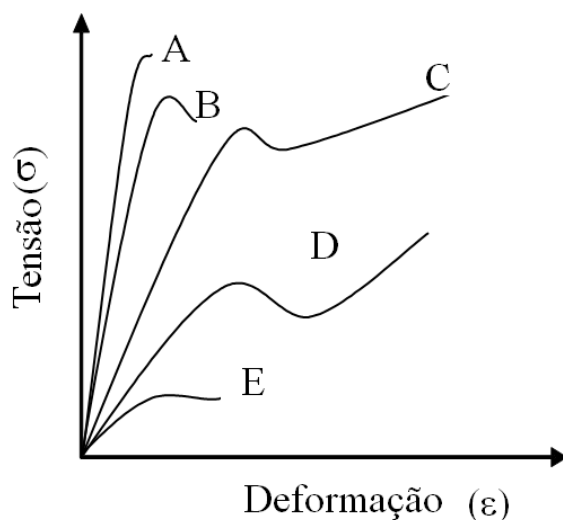


Figura 19. Curvas típicas tensão versus deformação obtidas em ensaios de tração para diversos tipos de polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade.

Fonte: CANEVAROLO, 2003.

Trabalhos demonstram que os nanocompósitos de polímero-argila apresentam melhora nas propriedades mecânicas quando comparados ao polímero puro. Chiou *et al.* (2005) em seus estudos com diferentes porcentagens de argila, contendo diferentes intercalantes,

descreveram que o aumento nos resultados no módulo de elasticidade ocorreram nos nanocompósitos que continham quantidade de argila menores que 5 %. Zhenyang *et al.* (2007) analisaram a influência da adição de nanoargila em filmes de PLLA/PCL, e observaram um aumento de 30 % no alongamento na ruptura quando adicionado apenas 1 % montmorilonita em comparação com o material puro.

2.11 Estado da Arte na obtenção de nanocompósitos de PLLA/argila

O Quadro 2 apresenta uma síntese dos principais resultados obtidos por alguns autores que estudaram a obtenção de nanocompósitos de PLLA/argila.

Quadro 2. Resultados obtidos por alguns autores que estudaram a obtenção de nanocompósitos de PLLA/argila.

Argila/ Concentração	Método de Obtenção	Variáveis	Estrutura Obtida	Resultados	Referência
MMT Na ⁺ , OMMT 25A, 20A e 30B/ 3% em massa	Fusão	- Concentração de PEG (5, 10 e 20 %) - Diferentes argilas	NCP`s intercalados	PEG age como compatibilizante nos NCP`s PLLA/MMT Na ⁺ , aumento da estabilidade térmica da matriz de PLLA quando adicionado OMMT 30B.	Paul <i>et al.</i> , 2003
Cloisite 30B/ 3 e 10% em massa	Fusão	- Exxelor VA1803 - Concentração da argila.	NCP`s esfoliados	Exxelor VA1803 agiu como compatibilizante Aumento do módulo com o aumento do teor de OMMT.	Pluta <i>et al.</i> , 2007

Argila/ Concentração	Método de Obtenção	Variáveis	Estrutura Obtida	Resultados	Referência
OMMT 1.34TCN/ 1 % em massa	Fusão	- 10% em massa de PCL	NCP`s intercalados	Aumento na resistência à tração, módulo, alongamento na ruptura melhorou e na a estabilidade térmica. PCL não age como compatibilizante, apenas como plastificante.	Yu <i>et al.</i> , 2007
OMMT 30B	Fusão	- Tensões de cisalhamento: 25, 50 e 100 rpm.	NCP`s esfoliados	A energia mecânica alta por um curto tempo, seguido de tensão de cisalhamento baixa resulta na delaminação da argila associado a um alto grau de homogeneidade.	Bourbigot, <i>et al.</i> , 2008
Sepiolite CD1, Bentone SD2, Somasif MEE, Nanofil 804 e Cloisite 30B/ 5 e 10% em massa	Fusão	- Diferentes argilas - Concentração das argilas	NCP`s intercalados, exceto para a Nanofil que não teve afinidade com a matriz.	Aumento nas propriedades mecânicas (módulo de Young e tensão na ruptura) e maior taxa de degradação.	Nieddu, <i>et al.</i> , 2009

Argila/ Concentração	Método de Obtenção	Variáveis	Estrutura Obtida	Resultados	Referência
Cloisite Na ⁺ , 20A e 30B/ 2.5, 5, 10 e 15% em massa	Evaporação de solvente	- Diferentes argilas - Concentração das argilas	NCP`s intercalados	Aumento na resistência à tração e alongamento à ruptura. PLA/20A apresentou melhoria na permeabilidade do vapor de água. PLA/30B mostrou uma função bacteriostática contra <i>Listeria monocytogenes</i> .	Rhim <i>et al.</i> , 2009
OMMT 30B/ 1, 3 e 5% em massa	Fusão	- Concentração das argilas	Não mencionado	A taxa de degradação foi acelerada. Diminuição na estabilidade térmica.	Zaidi, <i>et al.</i> , 2010

Paul *et al.* (2003) estudaram as propriedades térmicas e morfológicas de nanocompósitos de PLLA plastificado e diferentes argilas montmorilonitas. O plastificante usado nessa pesquisa foi o PEG de massa molar 1000, e as argilas utilizadas foram montmorilonitas provenientes da Southern Clay Products (Texas, USA), sendo uma sem modificação (MMT-Na) e três organicamente modificadas: OMMT Cloisite 25A, OMMT Cloisite 20A e OMMT Cloisite 30B. Os nanocompósitos foram obtidos via metodologia de fusão e caracterizados por TGA, DSC, DRX e GPC. Os resultados de DRX indicaram que todas as argilas estudadas, incluindo MMT-Na, levaram a obtenção de nanocompósitos intercalados. Devido à diferença de polaridade entre a matriz de PLLA e a argila MMT-Na, a

intercalação observada é essencialmente provocada pela intercalação do PEG 1000 nas lamelas da nanoargila. As análises morfológicas realizadas para os compósitos contendo argilas organicamente modificadas mostraram a possibilidade de uma concorrência entre a matriz de PLLA e a matriz do PEG 1000 para a intercalação entre as camadas de aluminossilicatos. Os resultados de TGA indicaram um aumento da estabilidade térmica da matriz de PLLA quando adicionado 3 % de nanoargila, sendo que a maior estabilidade térmica alcançada ocorreu quando adicionada OMMT Cloisite 30B ($T_m = 400 \text{ }^\circ\text{C}$), indicando a possibilidade de obtenção de nanocompósitos parcialmente esfoliados.

Sistemas baseados em nanocompósitos de PLA, uma argila organofílica (Cloisite 30B) e/ou um compatibilizante (Exxelor VA1803) preparado via metodologia de fusão, foram investigados por Pluta *et al.*, (2007). Dois tipos de nanocompósitos não compatibilizados (3 % e 10 % de Cloisite 30B em massa) foram estudados para revelar o efeito da concentração do nanoreforço sobre a estrutura e as propriedades físicas. Nos nanocompósitos contendo 3 % em massa de Cloisite 30B foi adicionado compatibilizante, a fim de melhorar a dispersão nanoargila. PLA puro e PLA com o compatibilizante foram processados em condições similares e usados como amostras de referência. As investigações de raios-X mostraram a presença de nanoestrutura esfoliada nos nanocompósitos contendo 3 % de Cloisite 30B. O grau de esfoliação da argila organofílica na matriz de PLA foi visivelmente melhorado com a adição do compatibilizante. Os espectros viscoelásticos obtidos por análise dinâmico-mecânica (DMTA) mostraram um aumento do módulo com o aumento do teor de argila organofílica. Ocorreu uma fraca influência da adição de nanoargila nas propriedades dielétricas dos nanocompósitos, exceto para o maior teor de nanoargila.

Yu *et al.*, (2007), estudaram a obtenção de nanocompósitos de PLLA/PCT/OMMT, que foram preparados pelo método de fusão, sendo que diferentes temperaturas de processamento foram testadas. A argila utilizada foi a montmorilonita organicamente modificada OMMT, 1.34TCN, fornecida pela Nacacor, Inc. USA. Os nanocompósitos obtidos mostraram maior resistência à tração, módulo e alongamento na ruptura do que a de a mistura de PLLA/PCL (90/10). As análises de DRX e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) indicaram que o material formado está nanoestruturado. Adicionando OMMT melhorou a estabilidade térmica e aumentou o grau de cristalinidade dos nanocompósitos, sendo que a melhor estabilidade térmica foi encontrada quando adicionada 5 % em massa de OMMT. A interação específica entre cada polímero e OMMT foi caracterizada pelo parâmetro de interação Flory e Huggins, B. Os valores finais de B mostraram que o PLLA é mais compatível com OMMT do que o PCL.

A montmorilonita organicamente modificada (OMMT) Cloisite 30B também foi utilizada por Bourbigot, *et al.*, (2008) na elaboração de NCP's com matriz de PLLA. Os NCP's foram obtidos via metodologia de fusão, utilizando 3 % OMMT 30B. O efeito da variação das condições de processamento (três diferentes tensões de cisalhamento: 25, 50 e 100 rpm, a 185 °C) foi investigado por ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O método é baseado no valor de T_{1H} (tempo de relaxação longitudinal de prótons) como uma medida quantitativa de indicação de dispersão da nanoargila na matriz polimérica. Esta técnica permite a extração de dois parâmetros: (i) f é a fração da argila potencialmente disponível, e que foi transformado em sistemas polímero/argila e (ii) ε é uma medida relativa da homogeneidade da dispersão dos reais sistemas de polímero/argila. Os resultados revelaram que a energia mecânica mais alta (100 rpm) por um curto tempo (~ 1min), seguido de tensão de cisalhamento baixa (25 rpm) por um tempo de residência razoável de (~ 5min) resulta na esfoliação da argila na matriz polimérica (valor f elevado) associado a um grau muito elevado de homogeneidade ($\varepsilon = 97\%$). Tempos longos e alto cisalhamento podem levar a re-aglomeração da argila.

A fim de melhorar as propriedades mecânicas do PLA e acelerar sua degradação, Nieddu *et al.* (2009) estudaram a elaboração de nanocompósitos de PLA grau médico com diferentes nanoargilas: Sepiolite CD1 (sem modificador orgânico), Bentone SD2 (montmorilonita com um modificador de argila), Somasif MEE (flúor-hectorita com um modificador orgânico), Nanofil 804 (montmorilonita com um modificador orgânico) e Cloisite 30B (montmorilonita com um modificador orgânico). Os nanocompósitos foram elaborados via metodologia de fusão (180 °C, 5 min e 60 rpm), nas concentrações de 5 e 10 % em massa. O interesse deste estudo foi a obtenção de nanocompósitos para possíveis aplicações na área biomédica, para isso a biodegradação no plasma sanguíneo foi avaliada. Os resultados mostraram que novos materiais biodegradáveis foram obtidos, com melhores propriedades mecânicas (módulo de Young e tensão na ruptura) e com maior taxa de degradação (perda de massa e liberação de ácido láctico). A maior elevação no módulo, em relação ao PLA puro, foi de 47 % para o nanocompósito com 10% de Somasif MEE. Enquanto o alongamento na ruptura foi diminuído em todos os nanocompósitos estudados, exceto no nanocompósitos contendo 5 e 10 % de Sepiolite. O maior efeito das taxas de liberação de ácido láctico foi medido para materiais reforçados com 10 % de Somasif MEE: aos 150 dias de degradação em plasma sanguíneo a taxa de liberação de ácido láctico foi 10 vezes maior do que quando comparado ao PLA puro. A medida da perda de massa corroborou

com os resultados de libertação de ácido láctico, sendo que este nanocompósito apresentou uma diminuição da massa 22 vezes maior do que o PLA puro.

Rhim, *et al.* (2009) estudaram a obtenção de nanocompósitos de PLA com diferentes tipos de nanoargilas: Cloisite Na⁺, Closite 20A e Closite 30B, os nanocompósitos foram preparados utilizando o método de evaporação de solvente. Estes materiais foram avaliados quanto às suas propriedades de tração, barreira de vapor de água e propriedades antimicrobianas. Resistência à tração, alongamento na ruptura, e permeabilidade do vapor de água (WVP) do PLA puro (controle) foram de $50,45 \pm 0,75$ MPa, $3,0 \pm 0,1$ %, e $1,8 \times 10^{-11}$ gm/m² sPa, respectivamente. A resistência à tração e alongamento na ruptura dos nanocompósitos preparados com 5% de argila aumentou de 10-20 % e 11-17 %, respectivamente, dependendo da argila utilizada. Já a WVP dos nanocompósitos diminuíram 6-33 % por meio de composição nanoargila. Entre os tipos de argila usada, a Cloisite 20A foi a mais eficaz na melhoria da propriedade barreira de vapor de água, enquanto suas propriedades de tração foram minimamente melhoradas. O efeito da concentração de argila Cloisite 20A mostrou um decréscimo significativo na resistência à tração e WVP, com o aumento do teor de argila. Entre os compostos PLA/argila testadas, apenas PLA/Cloisite 30B mostrou uma função bacteriostática contra *Listeria monocytogenes*.

A degradação dos nanocompósitos de PLA e argila Cloisite 30B sob condições de intemperismo natural foi investigada em função da concentração de argila (1, 3 e 5 % em massa) por Zaidi *et al.* (2010). Após 130 dias de exposição os nanocompósitos foram analisados por FTIR, cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), medidas de nanoindentação, DSC, TGA e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para fins comparativos, o PLA puro também foi analisado. Os resultados de FTIR mostraram que o mecanismo de foto-oxidação de PLA não foi modificado na presença de Cloisite 30B, mas apenas as taxas de degradação foram aceleradas. A diminuição da massa molar média associada a um maior dispersão das amostras indicou que a cisão das cadeias dos nanocompósitos foi o fenômeno mais importante no intemperismo natural. A presença de argila diminui a estabilidade térmica do material. O módulo e a dureza medidos por nanoindentação foram ligeiramente aumentados com o tempo de exposição tanto para o PLA puro quanto para os nanocompósitos. O efeito da degradação na morfologia das amostras expostas foi observado por MEV, que revelou que as superfícies de fratura exibam muitos vazios e rachaduras. Estes defeitos foram muito mais pronunciados para os nanocompósitos do que para o PLA puro.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

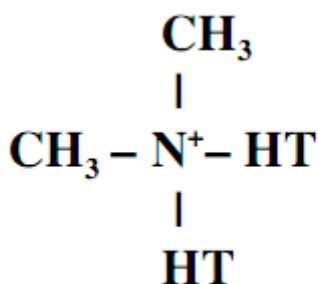
Os polímeros utilizados neste trabalho foram o PLLA de massa molar \overline{M}_n de 105.300 g mol⁻¹, fornecido pela Natural Works[®]; o PEG massa molar \overline{M}_n de 1.650 g mol⁻¹, fornecido pela Cromato Produtos Químicos Ltda e o PCL-T de massa molar \overline{M}_n de 900 g mol⁻¹ fornecido Aldrich.

O solvente utilizado foi o clorofórmio P.A fornecido pela Alphatec.

A argila utilizada foi a montmorilonita organicamente modificada (OMMT), submetida a dois diferentes tratamentos orgânicos: Closite[®] 20A Closite[®] 30B.

3.1.1 Closite[®] 20A

A argila montmorilonita comercializada sob código Closite[®] 20A, foi fornecida pela Southern Clay Products, Inc., possui capacidade de troca iônica (CEC) de 95 meq/100 g, foi modificada com sal de amônio quaternário contendo duas metilas e duas cadeias alquílicas longas saturadas ligados ao átomo de nitrogênio e com distancia interplanar (d_{001}) de 2,42 nm. A Figura 20 mostra a estrutura molecular da Closite 20A que contém em sua composição aproximadamente 30 % de modificador orgânico.

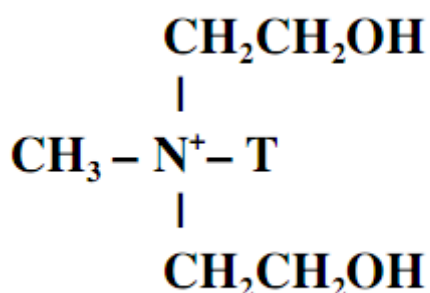


* Composição das cadeias alquílicas: ~65% C18, ~30% C16 e ~5% C14.

Figura 20. Estrutura molecular do modificador orgânico da argila Closite[®] 20A.

3.1.2 Closite® 30B

A argila montmorilonita comercializada sob código Closite® 30B, foi fornecida por Southern Clay Products, Inc., possui capacidade de troca iônica (CEC) de 90 meq/100 g, foi modificada com sal de amônio quaternário contendo uma metila, duas cadeias etílicas e uma cadeia alquílica saturada ligados ao átomo de nitrogênio e com distancia interplanar (d_{001}) de 1,85 nm. A Figura 21 apresenta a estrutura molecular da Closite 30B, que contém em sua composição aproximadamente 20 % de modificador orgânico.



* Composição das cadeias alquílicas: ~65% C18, ~30% C16 e ~5% C14.

Figura 21. Estrutura molecular do modificador orgânico da argila Closite® 30B.

3.2 Métodos

Todos os polímeros e as argilas utilizadas na elaboração dos nanocompósitos de polímero-argila foram previamente ativados em forno (Nova Ética) sob alto vácuo. Por ativação de argila pode-se entender como sendo a sua secagem, ou seja, a argila sofre um tratamento térmico com o objetivo de retirar o máximo de água contida, pois a água pode desativar o sistema catalítico. Durante o tratamento térmico a argila é submetida a um vácuo de aproximadamente -500 mmHg sob uma temperatura de 80 °C por 24 h.

3.2.1 Processo de preparação dos filmes de PLLA puro

O PLLA foi dissolvido em clorofórmio em agitador magnético por 24 h, para formar soluções 3 % (m/v), conforme metodologia proposta por Almeida (2010). Ao final deste processo a solução foi vertida em quatro placas de Petri com tampa, e mantidas em capela de exaustão de gases, a temperatura ambiente, ficando em repouso durante 48 horas para secagem lenta do solvente e formação dos filmes de PLLA com a mesma dimensão da placa, conforme ilustrado na Figura 22. Após a evaporação do solvente os filmes foram secos em estufa a vácuo a 30 °C por 24 h e armazenados em dessecador.

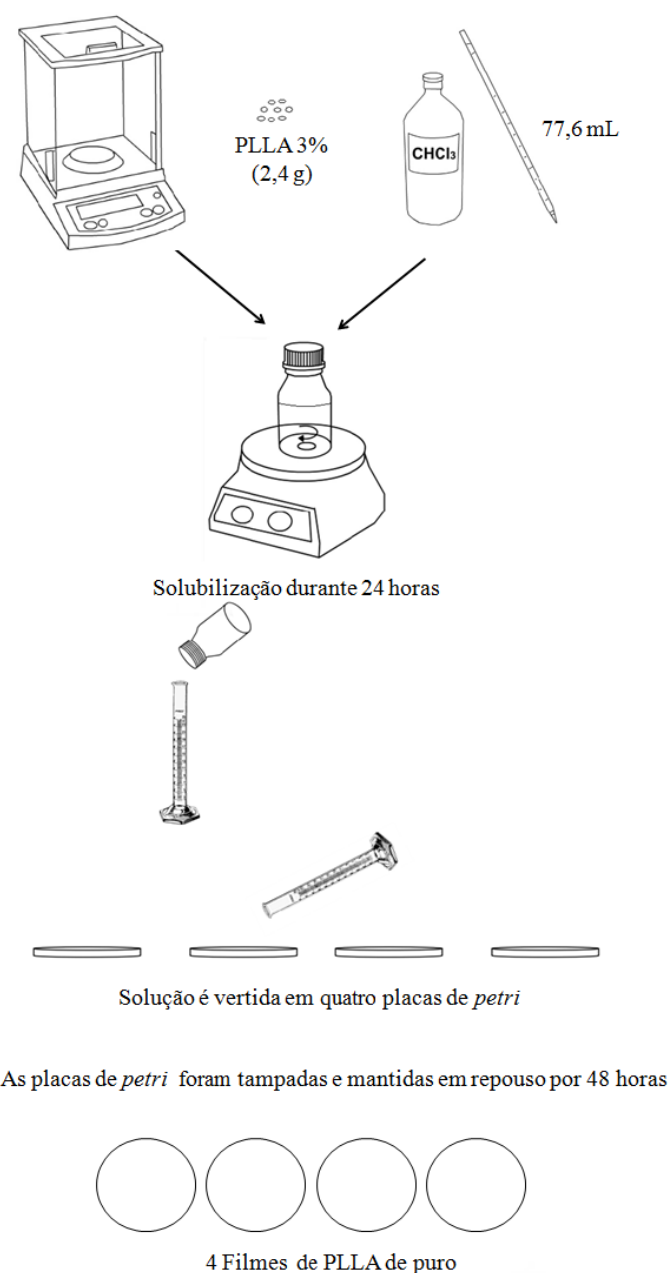


Figura 22. Processo de preparação dos filmes de PLLA puro.

3.2.2 Ensaio preliminares

Os nanocompósitos foram preparados pelo método de solução em função da utilização de menor quantidade de polímero. A fim de obter a melhor condição de preparação foram avaliados cinco diferentes processos: agitação, sonificação em banho de ultra-som 1 vez, sonificação em banho de ultra-som 2 vezes, sonificação com sonificador de haste 1 vez e sonificação com sonificador de haste 2 vezes. Os filmes de PLLA/OMMT foram preparados na composição 97,5/2,5 utilizando apenas a argila 20A.

Após a obtenção, os nanocompósitos foram caracterizados por DRX e RMN com objetivo de se observar a esfoliação/intercalação nos materiais obtidos e definição da melhor condição de obtenção dos nanocompósitos via solução, para posterior produção dos demais filmes contendo também a nanoargila Closite 30B.

Processo de Agitação

O PLLA foi dissolvido e a argila 20A foi dispersa em clorofórmio em agitador magnético por 24 h, para formar soluções 3 % (m/v). Em seguida, as soluções foram misturadas e agitadas por 24 h. Ao final deste processo, as soluções foram vertidas em placa de Petri com tampa e mantidas em capela de exaustão de gases, a temperatura ambiente, ficando em repouso por 48 horas para secagem lenta do solvente e formação dos nanocompósitos com a mesma dimensão da placa, conforme ilustrado na Figura 23. Após a evaporação do solvente, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 30 °C por 24 h e armazenados em dessecador, conforme metodologia proposta por Almeida (2010).

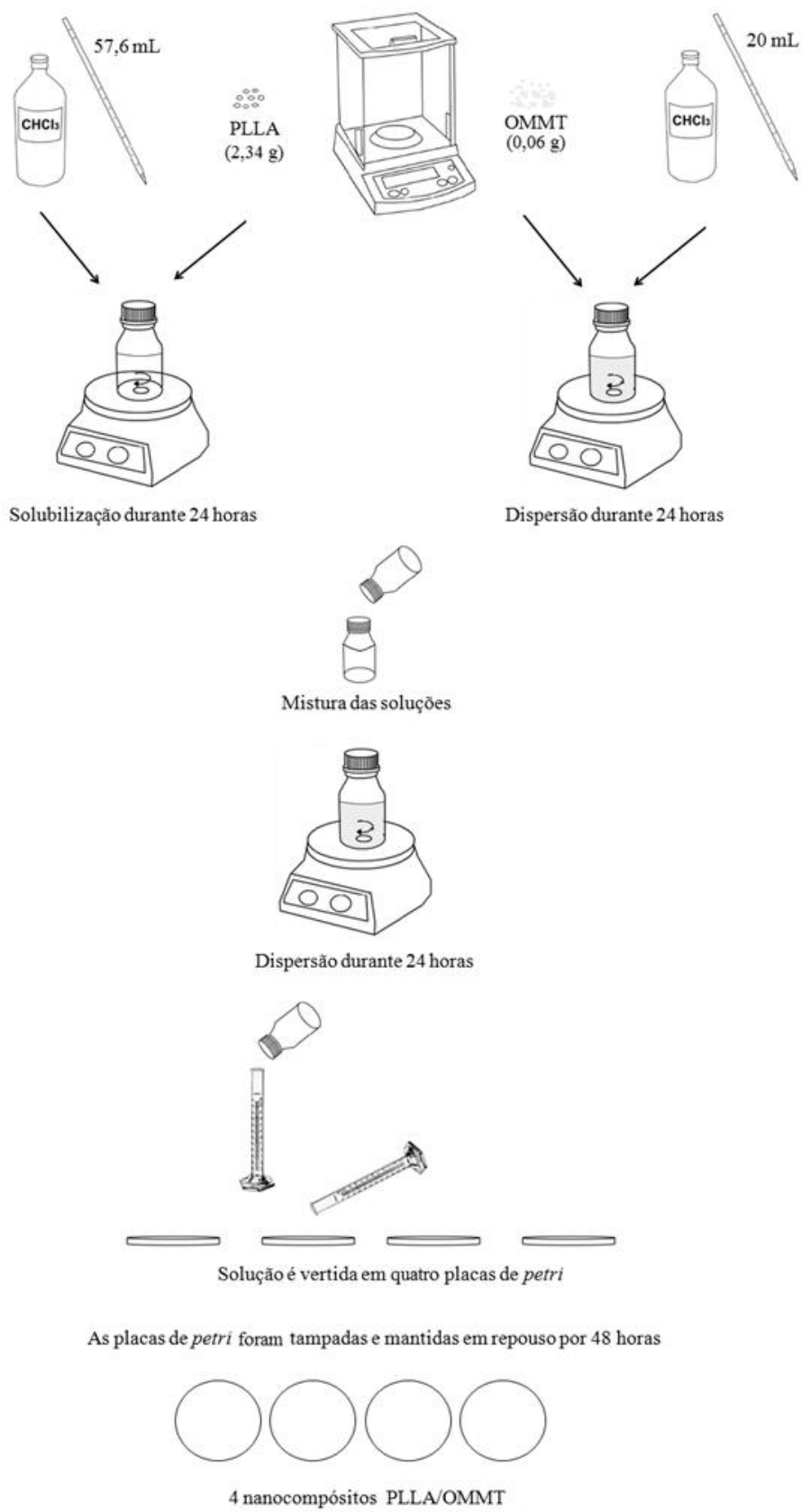


Figura 23. Processo de preparação dos NCP's pelo método de agitação.

Processo de Sonificação em banho de ultra-som 1 vez

O PLLA foi dissolvido e a argila 20A foi dispersa em clorofórmio em agitador magnético por 24 h, para formar soluções 3 % (m/v). Em seguida, as soluções foram misturadas e agitadas por mais 24 h. Posteriormente, a mistura foi submetida à sonificação em banho de ultra-som (Thornton) por 30 min. Ao final deste processo, as soluções foram vertidas em placa de Petri com tampa e mantidas em capela de exaustão de gases, a temperatura ambiente, ficando em repouso por 48 h para secagem lenta do solvente e formação dos nanocompósitos com a mesma dimensão da placa, conforme ilustrado na Figura 24. Após a evaporação do solvente, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 30 °C por 24 h e armazenados em dessecador.

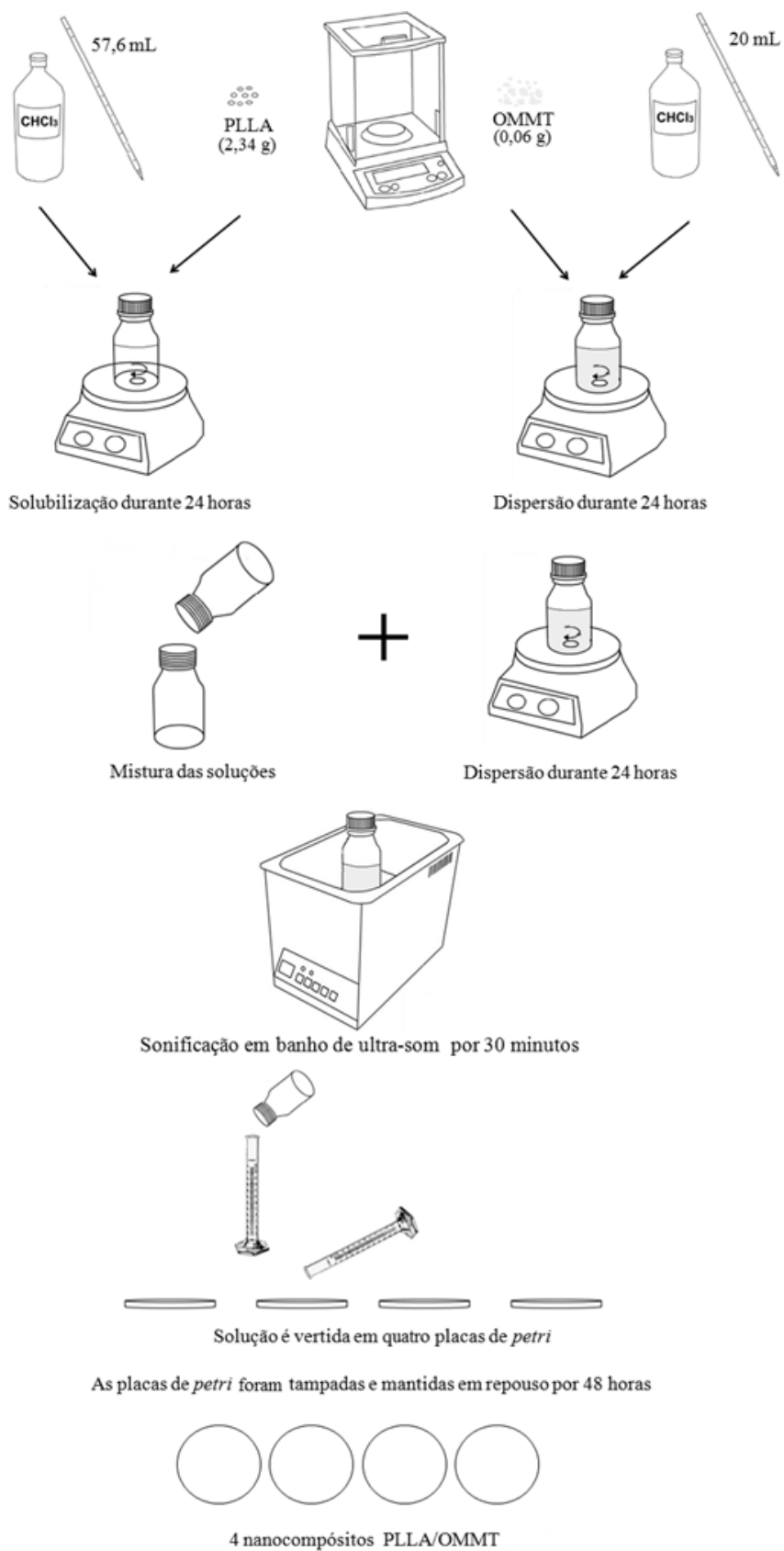


Figura 24. Processo de preparação dos NCP's pelo método de sonificação em banho de ultra-som 1 vez.

Processo de Sonificação em banho de ultra-som 2 vez

O PLLA foi dissolvido e a argila 20A foi dispersa em clorofórmio em agitador magnético por 24 h, para formar soluções 3 % (m/v). Posteriormente, o recipiente contendo a argila e o solvente foi submetido à sonificação em banho de ultra-som (Thornton) por 20 min. Em seguida, as soluções foram misturadas em agitador magnético por 24 h e submetidas à sonificação em um banho de ultra-som por mais 30 min. Ao final deste processo, as soluções foram vertidas em placa de Petri com tampa e mantidas em capela de exaustão de gases, a temperatura ambiente, ficando em repouso por 48 h para secagem lenta do solvente e formação dos nanocompósitos com a mesma dimensão da placa, conforme ilustrado na Figura 25. Após a evaporação do solvente, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 30 °C por 24 h e armazenados em dessecador.

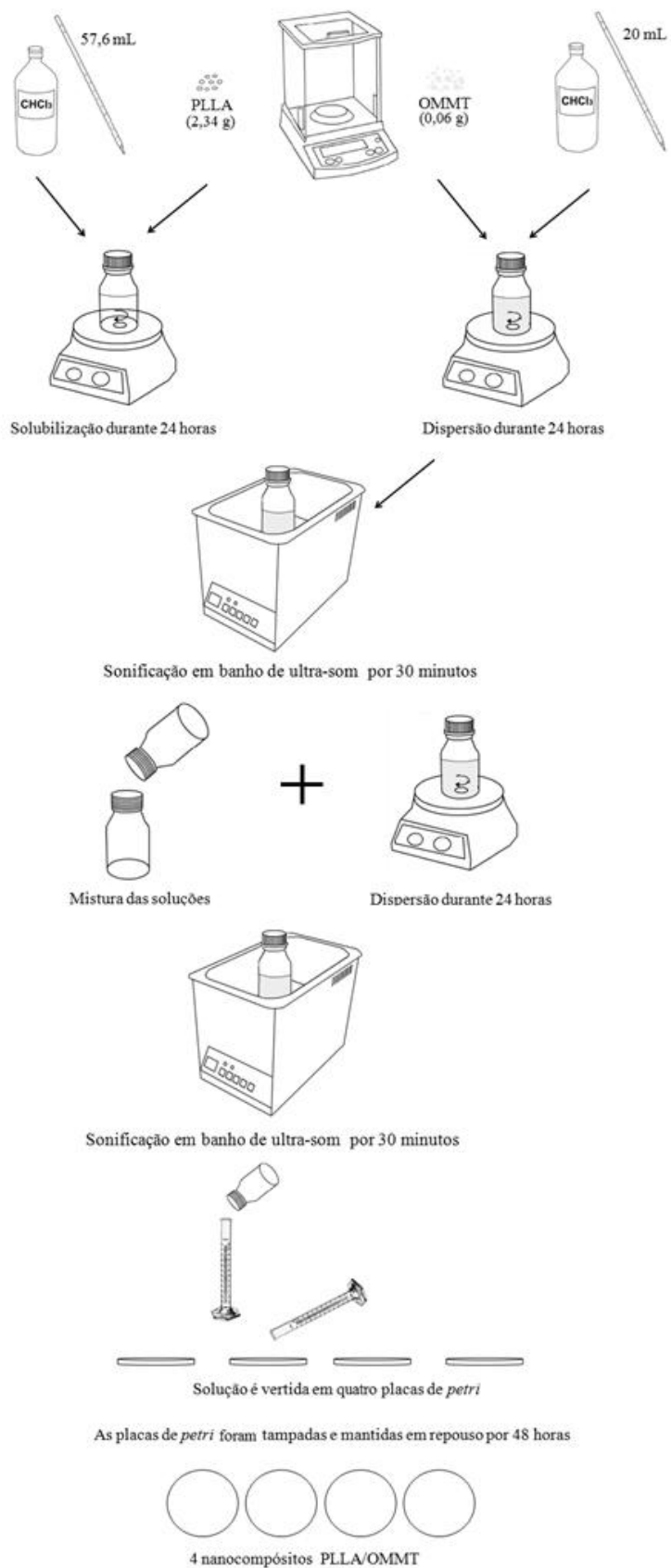


Figura 25. Processo de preparação dos NCP's pelo método de sonificação em banho de ultra-som 2 vezes.

Processo de Sonificação em sonificador de haste 1 vez

O PLLA foi dissolvido e a argila 20A foi dispersa em clorofórmio em agitador magnético por 24 h, para formar soluções 3 % (m/v). Em seguida, as soluções foram misturadas e agitadas por mais 24 h. Posteriormente, a mistura foi submetida à sonificação por 30 min, em um sonificador de haste Sonics 750 W. Ao final deste processo, as soluções foram vertidas em placa de Petri com tampa e mantidas em capela de exaustão de gases, a temperatura ambiente, ficando em repouso por 48 h para secagem lenta do solvente e formação dos nanocompósitos com a mesma dimensão da placa, conforme ilustrado na Figura 26. Após a evaporação do solvente, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 30 °C por 24 h e armazenados em dessecador.

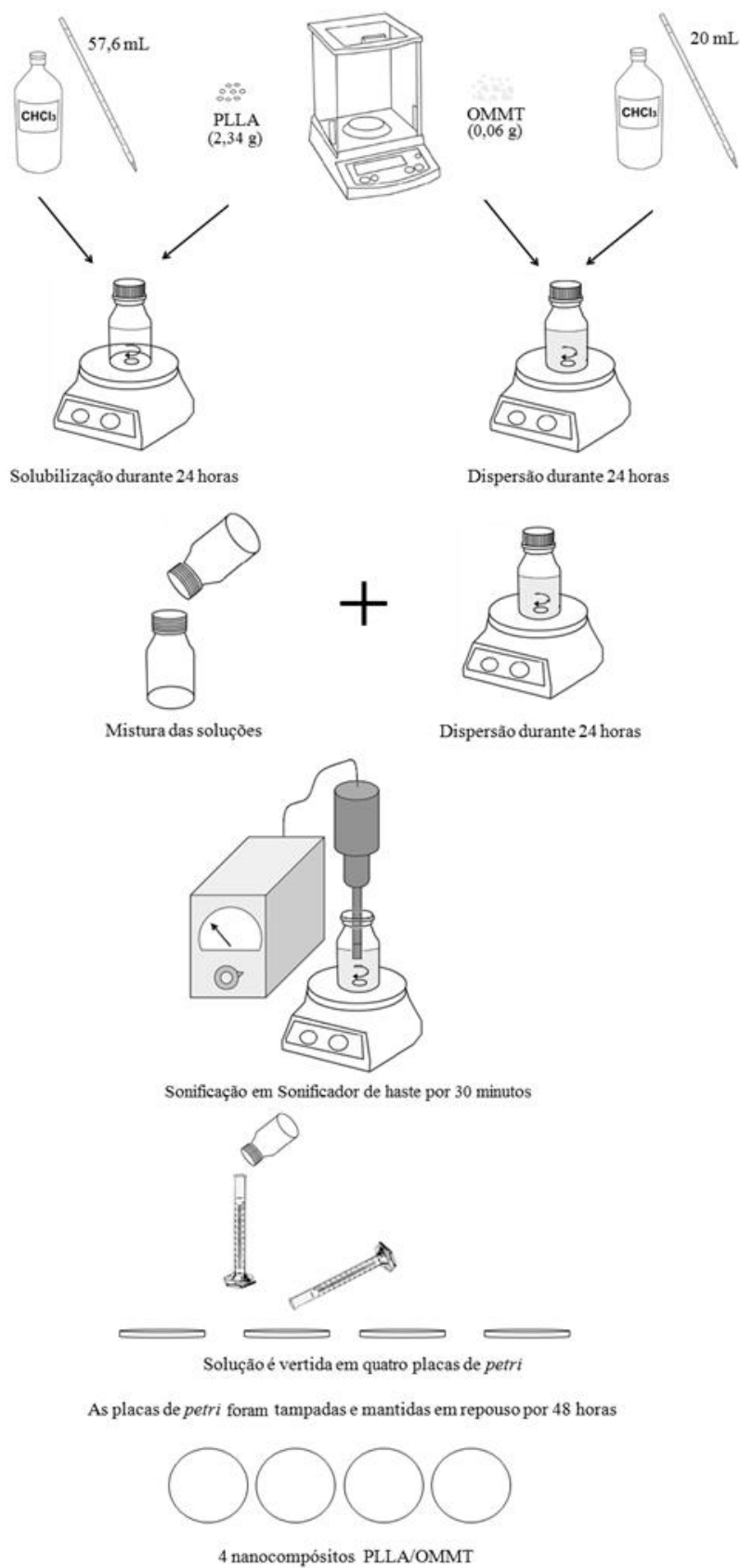


Figura 26. Processo de preparação dos NCP's pelo método de sonificação em sonificador de haste 1 vez.

Processo de Sonificação com sonificador de haste 2 vezes

O PLLA foi dissolvido e a argila 20A foi dispersa em clorofórmio em agitador magnético por 24 h, para formar soluções 3 % (m/v). Posteriormente, o recipiente contendo a argila e o solvente foi submetido à sonificação por 20 min, em um sonificador de haste Sonics 750 W. Em seguida, as soluções foram misturadas em agitador magnético por 24 h e submetidas à sonificação em um sonificador de haste por mais 30 min. Ao final deste processo, as soluções foram vertidas em placa de Petri com tampa e mantidas em capela de exaustão de gases, a temperatura ambiente, ficando em repouso por 48 h para secagem lenta do solvente e formação dos nanocompósitos com a mesma dimensão da placa, conforme ilustrado na Figura 27. Após a evaporação do solvente, os filmes foram secos em estufa a vácuo a 30 °C por 24 h e armazenados em dessecador.

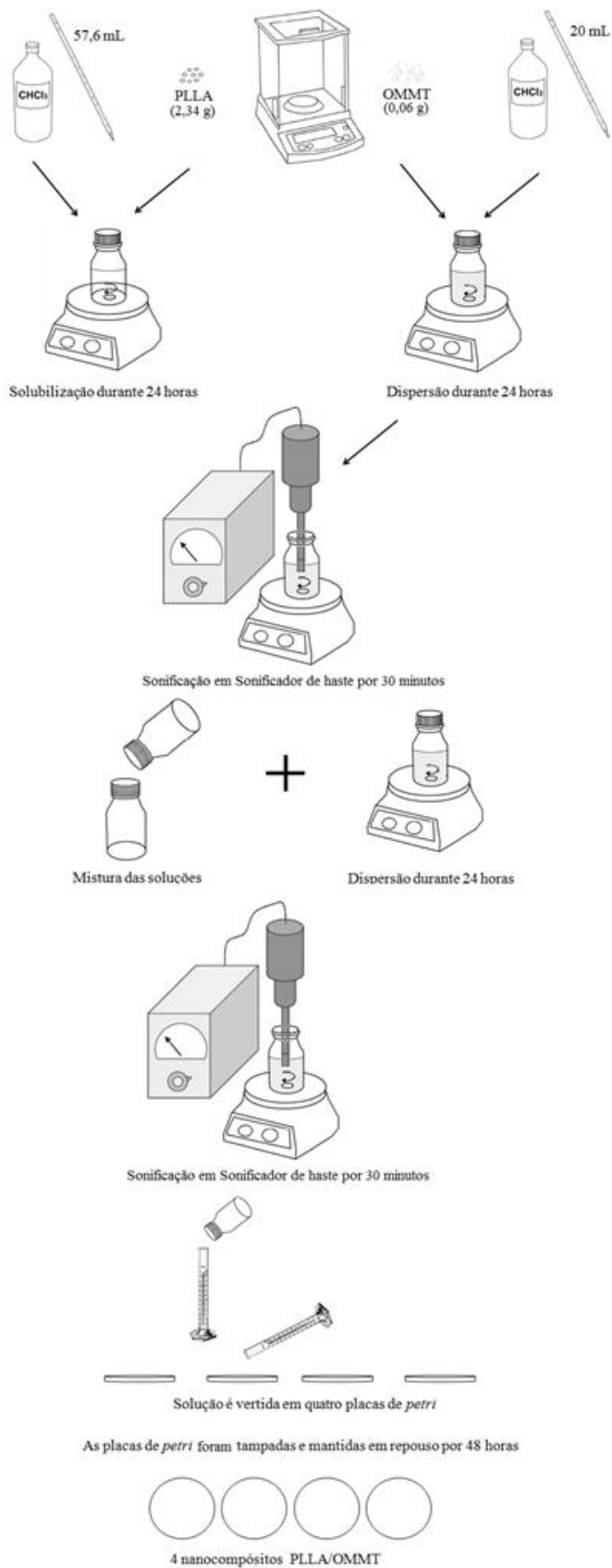


Figura 27. Processo de preparação dos NCP's pelo método de sonificação em sonificador de haste 2 vezes.

3.2.3 Preparação dos nanocompósitos seguindo o planejamento fatorial

Para escolha da melhor proporção PLLA/OMMT/PEG/PCL-T, os experimentos foram realizados seguindo um planejamento fatorial 2^3 completo com 3 pontos centrais, utilizando o software Statistica 7. Os parâmetros avaliados e os níveis em que foram realizados os ensaios estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Variáveis independentes e os níveis utilizados no delineamento experimental 2^3 completo com 3 pontos centrais.

Parâmetro	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração da argila (m/v)	0,0	2,5	5,0
Concentração da PCL-T (m/v)	0,0	15	30
Concentração do PEG (m/v)	0,0	5	10

Foram avaliados a concentração da argila, a concentração do PCL-T, e a concentração do PEG, totalizando 11 experimentos, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Arranjo das variáveis independentes de cada ensaio conforme o planejamento fatorial 2^3 completo com 3 pontos centrais.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	Concentração argila (m/v)	Concentração PCL-T (m/v)	Concentração PEG (m/v)	Concentração argila (m/v)	Concentração PCL-T (m/v)	Concentração PEG (m/v)
1	-1	-1	-1	0,0	0,0	0,0
2	1	-1	-1	0,0	30,0	0,0
3	-1	1	-1	5,0	0,0	0,0
4	1	1	-1	5,0	30,0	0,0
5	-1	-1	1	0,0	0,0	10,0
6	1	-1	1	0,0	30,0	10,0
7	-1	1	1	5,0	0,0	10,0
8	1	1	1	5,0	30,0	10,0
9	0	0	0	2,5	15,0	5,0
10	0	0	0	2,5	15,0	5,0
11	0	0	0	2,5	15,0	5,0

Como análises de resposta ao planejamento fatorial foram utilizadas as técnicas TGA, e mecânicas sob tensão, a fim de selecionar o material com melhores propriedades térmicas e mecânicas.

3.2.4 Caracterização dos nanocompósitos

Difratometria de raios-X (DRX)

Os perfis de difração dos polímeros puros foram determinados em um Difratômetro SHIMADZU (Laboratório de Caracterização de Materiais/UDESC), modelo XRD 6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, ângulo 2θ variando de 2 a 30° , $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, voltagem de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA e velocidade de corrida de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Já os perfis de difração dos nanocompósitos foram obtidos em um Difratômetro SHIMADZU (Laboratório de Caracterização de Materiais I - LCMat I/UCS), modelo XRD 6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, ângulo 2θ variando de 1 a 15° , $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, voltagem de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA e velocidade de corrida de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Devido a experiência da Universidade de Caxias do Sul em iniciar os experimentos em $2\theta = 1^\circ$.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando um espectrômetro de baixo campo Maran Ultra 23 MHz, Resonance/Oxford:UK para a determinação dos tempos de relaxação spin-rede, para o núcleo de hidrogênio, $T_1\text{H}$, utilizando a técnica de inversão:recuperação (sequência de pulso $180^\circ - \tau - 90^\circ$ aquisição) (Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFRJ).

As condições usadas foram:

Temperatura de 27°C ;

Intervalo entre os pulsos (τ) variando de 0,01 a 10.000 ms;

Tempo de reciclo: 5 s;

Utilizando 40 pontos com 4 acúmulos cada;

As análises foram realizadas em duplicata para garantia dos tempos de relaxação obtidos.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de conhecer as características químicas dos polímeros e das argilas puras foi utilizado a técnica de FTIR em um equipamento da Perkin-Elmer Spectrum One B (Laboratório de Caracterização de Materiais/UEDESC) de 4000 a 650 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acessório de refletância total atenuada (ATR).

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas com objetivo de conhecer a estabilidade térmica dos nanocompósitos. As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança TGA-Q50/TA Instruments (Laboratório de Materiais/UNIVILLE), sob atmosfera de N_2 . Cerca de 6,0 mg de amostra foram inseridas no porta-amostra de platina sob atmosfera inerte de N_2 e aquecidas de 25 até 1000 $^{\circ}\text{C}$ para a argila pura e de 25 até 500 $^{\circ}\text{C}$ para os demais materiais, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas com o objetivo de identificar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c). As curvas DSC foram obtidas em um DSC-Q20/TA Instruments (Laboratório de Materiais/UNIVILLE). Para se realizar o teste as amostras foram colocadas no equipamento juntamente com um material de referência, a cápsula vazia. A amostra foi aquecida a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 25 a 550 $^{\circ}\text{C}$, mantendo-as nessa temperatura por 2 min e, em seguida, resfriá-las até - 90 $^{\circ}\text{C}$, sendo novamente aquecidas a 550 $^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sendo que o primeiro aquecimento foi realizado para apagar a história térmica do material em teste. O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado de acordo com a equação 2 (p. 53), utilizando o valor de ΔH_m° padrão considerando o PLLA 100% cristalino de 93,6 J.g^{-1} (LECHERMEIER *et al.*, 2001).

Ensaaios mecânicos sob tensão

Estes ensaios foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas dos diferentes materiais obtidos. Corpos de prova de (50 mm de comprimento, 10 mm de largura e aproximadamente 0,10 mm de espessura) foram pré-condicionados de acordo com a norma ASTM D-618, a (23 ± 2 °C) e 50 % de umidade relativa (± 5 %) por no mínimo 48 h e submetidos a ensaios sob tensão em uma máquina Universal de ensaios EMIC modelo DL 10000/700 com uma célula de carga de 500 N e velocidade de 10 mm.min⁻¹ (Laboratório Ensaaios Mecânicos, CAMEGI da UNIVILLE) utilizando a norma ASTM D882-09. Foram registrados os dados de resistência à tração e deformação na ruptura. O módulo de Young foi calculado usando a curva Tensão *versus* Deformação, pelo método da tangente apresentado por Canevarolo (2003).

Para a realização do ensaio mecânico sob tensão foram analisados oito corpos de prova para cada amostra. A fim de rejeitar os valores desviantes antes de calcular a média e o desvio padrão das replicatas do ensaio mecânico sob tensão foi utilizado o Teste Q de Dixon com grau de confiança de 90 %, seguindo o modelo exposto pelo Departamento de Química da Universidade de Atenas (DIXON'S Q-TEST, 2012, web). Mantendo sempre no mínimo seis replicatas para cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Materiais Puros

4.1.1 Difratomia de raios-X (DRX)

O perfil de difração dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B) para 2θ variando de 2 a 30 graus estão apresentados na Figura 28. O difratograma da OMMT 20A mostra a presença de um pico em $2\theta = 3,95^\circ$ correspondente ao plano de reflexão (001) da nanoargila, com valor de distância interlamelar (d_{001}) de 2,64 nm, muito próximo ao valor encontrado pelo fabricante ($d_{001} = 2,54$ nm). Já o difratograma da OMMT 30B mostra a presença de um pico em $2\theta = 5,52^\circ$ correspondente ao plano de reflexão (001) da nanoargila, com valor de distância interlamelar (d_{001}) de 1,85 nm, o mesmo valor encontrado pelo fabricante.

O difratograma do PLLA apresenta característica de um polímero semicristalino, com uma região de cristalinidade em torno de $19,4^\circ$, concordando com os dados obtidos por Almeida (2010).

O difratograma do PEG apresenta característica de um polímero semicristalino, com uma região de cristalinidade em torno de $15,5^\circ$, $22,4^\circ$, $24,5^\circ$ e 27° , o mesmo perfil foi observado por Catoni (2011).

Já o difratograma do PCL-T apresentou característica de um polímero semicristalino, com uma região de cristalinidade em torno de $21,2^\circ$, sendo que os valores de referência não foram encontrados na literatura.

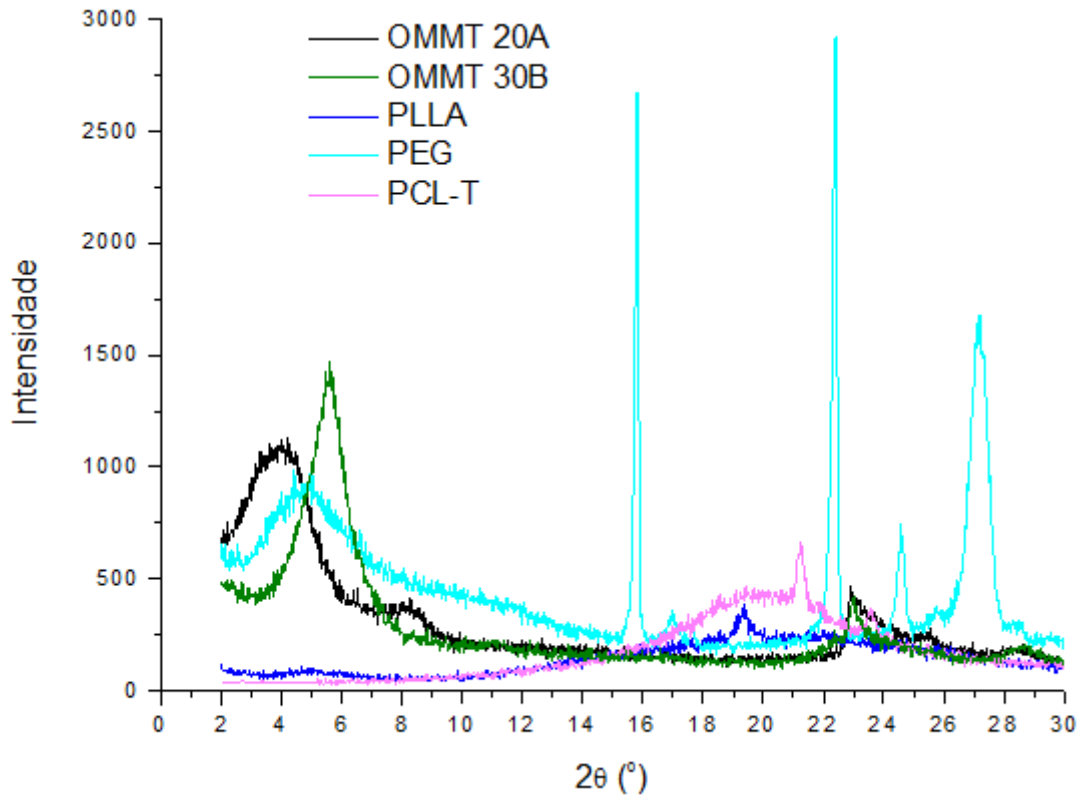


Figura 28. Difração de raios-X dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B) estão apresentados na Figura 29.

Os espectros das argilas 20A e 30B são caracterizados pela presença de uma banda em 3633 cm^{-1} , atribuída à frequência de alongamento do grupo O-H, que provém dos grupos hidroxilas terminais da montmorilonita. As bandas em 2926 e 2850 cm^{-1} , são correspondentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, enquanto o pico em 1467 cm^{-1} é atribuído à deformação angular do CH_2 indicando a presença da parte orgânica nas argilas. As bandas na região entre 1112 e 1006 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si, e aquelas em 917 e 798 cm^{-1} , correspondem às camadas octaédricas do aluminossilicato (MENDIOROZ *et al.*, 1987).

Para o PLLA são observadas as três bandas características deste polímero, atribuídas às vibrações do grupo éster: a banda em 1750 cm^{-1} corresponde à deformação axial do C=O, as bancas na região entre 1210 e 1180 cm^{-1} atribuídas à deformação axial assimétrica do C-O e as bandas em 1130 e 1042 cm^{-1} referentes à deformação axial simétrica da ligação C-O(O-

CH). Outras bandas foram observadas, em 1382 cm^{-1} atribuída à deformação angular do CH_2 e em 1455 cm^{-1} atribuída à deformação angular do CH_3 . A ausência de uma banda intensa na região $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, deformação do grupamento O-H, é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLLA. Essas bandas estão de acordo com a literatura (JAHNO, 2005).

Para o PEG, as absorções características são uma banda larga e intensa devido aos grupos hidroxila terminais da cadeia do PEG associados por pontes de hidrogênio em 3417 cm^{-1} , e uma banda intensa em 1110 cm^{-1} devida ao estiramento assimétrico C-O-C, bandas relativas ao estiramento C-H a 2882 cm^{-1} . Também são observadas as bandas de deformação angular de CH_2 e CH_3 a 1466 e 1340 cm^{-1} (DRUMOND *et al.*, 2004).

O espectro do PCL-T apresenta as bandas relativas ao estiramento assimétrico do CH_2 em 2938 cm^{-1} , ao estiramento simétrico do CH_2 em 2865 cm^{-1} , ao estiramento do C=O em 1728 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico C-O-C em 1234 cm^{-1} e à deformação axial assimétrica C(=O)-O em 1158 cm^{-1} (DUARTE e DUEK, 2006). A banda larga, observada para a PCL-T apresenta um pico máximo em 3452 cm^{-1} relacionado a hidroxilas livres, e um pequeno ombro em 3247 cm^{-1} atribuído às hidroxilas formando ligações de hidrogênio intramoleculares (MEIER *et al.*, 2004).

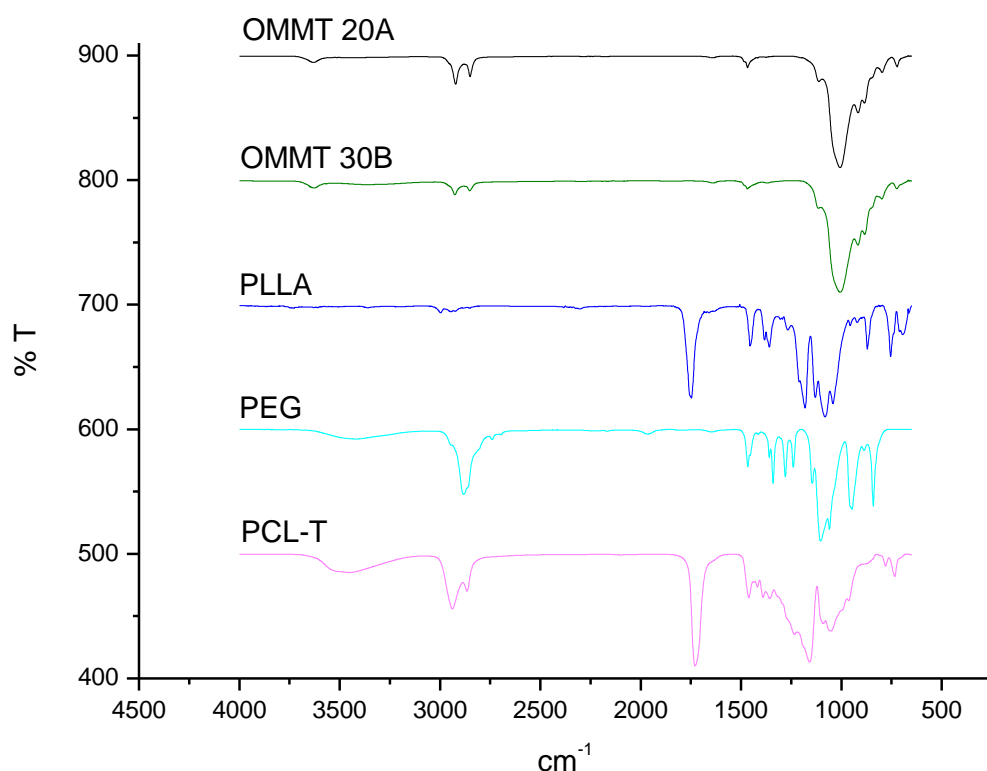


Figura 29. FTIR dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 30 apresenta as curvas de TGA dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e da nanoargila (OMMT) e as Tabelas 5 e 6 relacionam os dados determinados a partir destas curvas.

O TGA da OMMT 20A apresentou 3 estágios de perda de massa, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 255 °C e 27,5 % de perda de massa, valor equivalente ao modificador orgânico da argila, concordando com a literatura. Morelli e Ruvolo Filho (2010) relataram que a OMMT Closite 20A[®] tem na sua composição 30 % de modificador orgânico. Já a OMMT 30B apresentou 5 estágios de perda de massa, sendo que os 2 primeiros com T_{onset} (temperatura de início de degradação extrapolada) igual a 232,3 e 291 °C e 7,9 e 5,9 % de perda de massa, respectivamente podem ser atribuídos à presença do modificador orgânico da argila, totalizando 13,8 % de perda de massa. Urbanczyk *et al.* (2009) relataram que a OMMT Closite 30B[®] tem na sua composição aproximadamente 20 % de modificador orgânico.

O perfil de degradação térmica do PLLA mostra a ocorrência de 2 eventos térmicos, sendo o primeiro referente à existência de água e/ou solvente adsorvido ao material, e o segundo referente ao polímero, com T_{onset} em 382,6 °C, temperatura onde a degradação é máxima ($T_{\text{máx}}$) em 404,5 °C e 90,8 % de perda de massa. Estes valores estão superiores aos encontrados na literatura (329,8 °C do PLLA) (CHEN *et al.*, 2003). Este comportamento pode ser explicado pela diferença nas características do material, como por exemplo, a sua massa molar. A estabilidade térmica de materiais poliméricos pode variar em função da sua massa molar (LUCAS *et al.*, 2001).

O PEG apresentou uma resistência térmica muito próxima à do PLLA, apresentando T_{onset} igual a 380 °C, $T_{\text{máx}}$ igual a 400,9 °C e 93,9 % de perda de massa. Estes valores concordam com o descrito por Drumond *et al.* (2004) que encontraram valores de T_{onset} igual a 370 °C, $T_{\text{máx}}$ igual a 430 °C para o PEG 4000.

O PCL-T se mostrou menos resistente termicamente do que o PLLA, apresentando T_{onset} igual a 304 °C, $T_{\text{máx}}$ igual a 356,6°C e 100% de perda de massa. Estes resultados estão de acordo com a literatura (WESSLER, 2004).

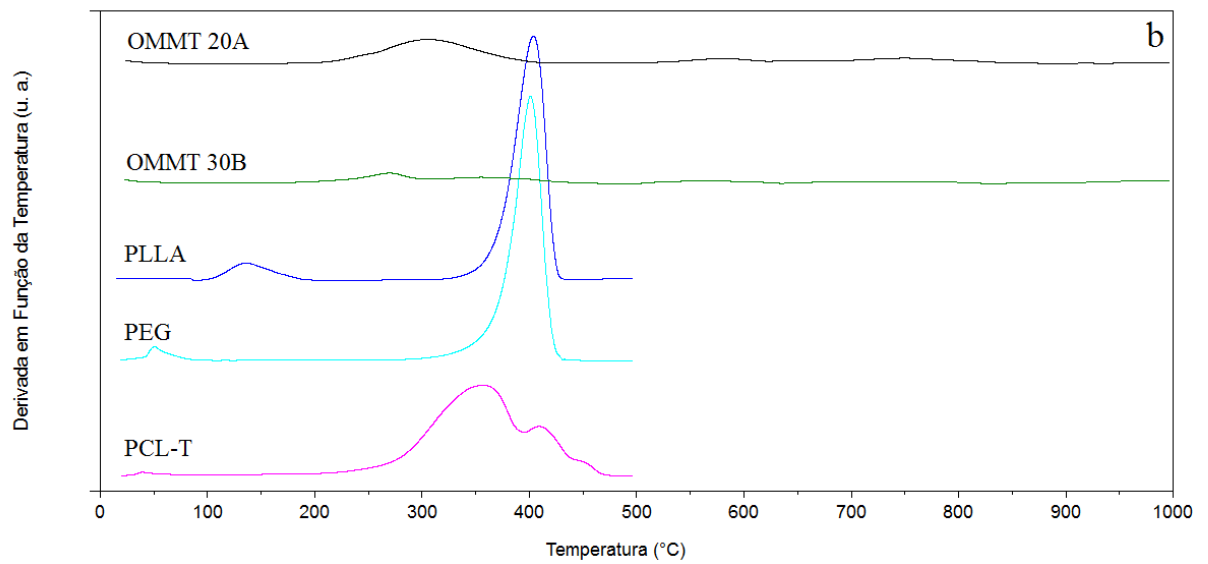
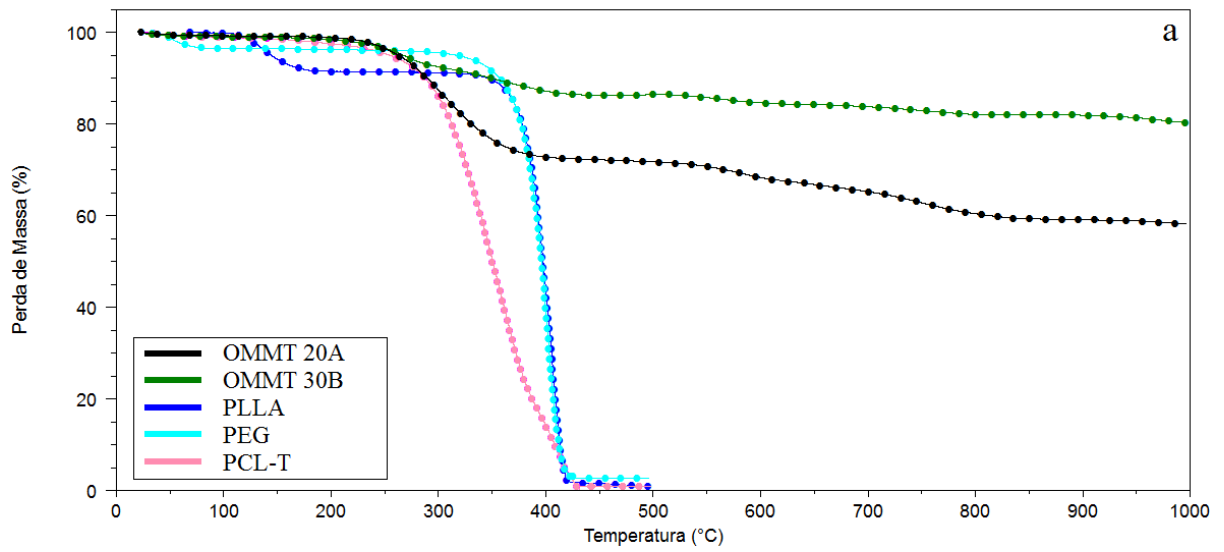


Figura 30. Curvas de TGA dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e das nanoargilas (OMMT 20A e 30B). a) termogravimetria (TG) e b) termogravimetria derivada (DTG).

Tabela 5. Dados da análise de TGA das nanoargilas (OMMT 20A e 30B).

OMMT 20A			OMMT 30B		
T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	% perda de massa	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	% perda de massa
255,0	304,4	27,5	232,3	269,3	7,9
541,7	579,6	4,94	291	357,8	5,9
713,0	747,7	8,50	522,7	565,7	2
-	-	-	691,7	775,3	2,3
-	-	-	918,1	956,7	21,8

Tabela 6. Dados da análise TGA dos polímeros puros: PLLA, PEG e PCL-T.

	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	% Perda de Massa
PLLA	382,6	404,5	90,8
PEG	380,0	400,9	93,9
PCL-T	304,0	356,6	100,0

4.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 31 apresenta as curvas de DSC dos polímeros puros (PLLA, PEG e PCL-T) e a Tabela 7 relaciona os dados determinados a partir destas curvas. Para o PLLA observou-se uma temperatura de transição vítrea (T_g) em 57,7 °C, temperatura de fusão (T_m) em 144,5 °C, uma temperatura de cristalização (T_c) em 104,7 °C, indicando que o polímero é um poliéster termoplástico semicristalino. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura que descreve que o PLLA possui T_g entre 50-80 °C, T_m entre 130-180 °C e T_c entre 85-150 °C (AURAS *et al.*, 2003 e ZHANG *et al.*, 2008). A entalpia de fusão (ΔH_m) encontrada foi de 13,6 J.g⁻¹, o que corresponde a 14,5 % de cristalinidade.

O PEG apresentou T_m igual a 49,1 °C, ΔH_m igual a 162,8 J.g⁻¹ e T_g em -53,2 °C. Estes resultados concordam com a literatura, uma vez que Lai *et al.* (2004) encontraram T_m igual a 50 °C para os filmes de PEG e Nagarajan *et al.* (1998) encontraram uma T_g em -64 °C.

A PCL-T apresentou 2 pontos de fusão, o principal é observado em 33,4 °C e o secundário em 24 °C, comportamento associado à presença de diferentes massas molares

comumente observadas para a PCL-T. A PCL-T também apresentou T_g igual a $-25,6\text{ }^\circ\text{C}$ e ΔH_m igual a $32,5\text{ J.g}^{-1}$. Valores muito similares foram registrados por Kanis *et al.* (2007).

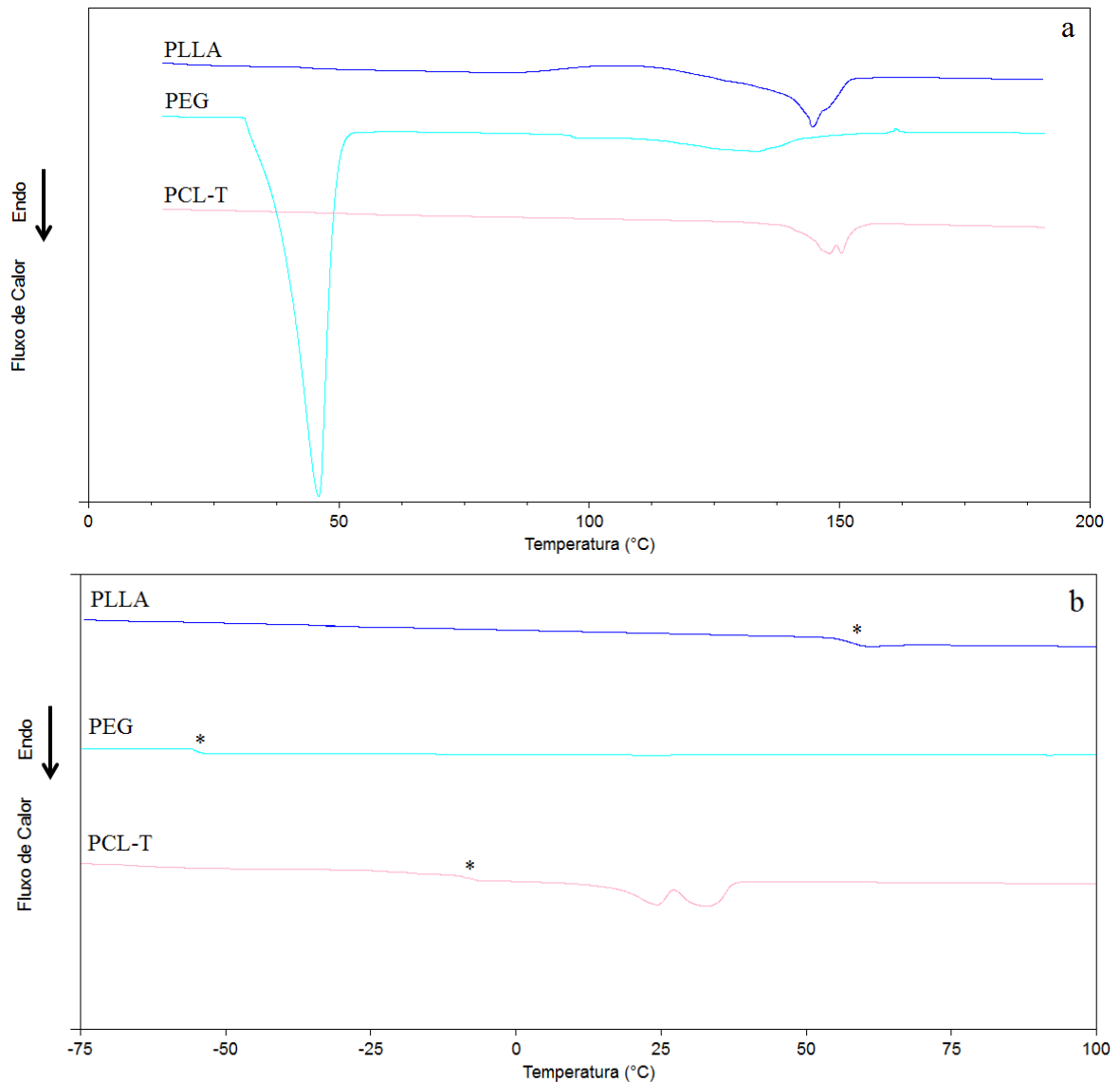


Figura 31. Curvas de DSC dos polímeros puros: PLLA, PEG e PCL-T.

a) Primeiro Aquecimento. b) Segundo Aquecimento. * T_g

Tabela 7. Dados da análise DSC dos polímeros puros: PLLA, PEG e PCL-T.

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$) ^{**}	T_m ($^\circ\text{C}$) [*]	T_c ($^\circ\text{C}$) [*]	ΔH_m (J/g) [*]	X_c (%)
PLLA	57,7	144,5	107,4	29,3	31,3
PEG	-53,2	49,1	-	162,8	ne
PCL-T	-25,6	33,4	-	32,5	ne

ne = ΔH_m^0 não encontrado na literatura.

* Dados retirados do primeiro aquecimento.

** Dados retirados do segundo aquecimento.

4.2 Ensaio preliminares

4.2.1 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos são comparados ao da argila pura na Figura 32, demonstrando que nos ensaios preliminares só foi utilizado a OMMT 20A. Com base nos valores do ângulo extraídos no gráfico (valor do pico máximo) e aplicando a Lei de Bragg obtiveram-se as distâncias interplanares (d_{001}) das amostras, conforme mostrado na Tabela 8. O pico abaixo de $2\theta = 4^\circ$ corresponde ao plano de reflexão da argila, com distância interplanar de 2,65 nm. Para todos os nanocompósitos pode-se observar que ocorreu um deslocamento para esquerda dos picos de difração de Bragg e conseqüente aumento da distância interplanar, conforme mostrado na Tabela 8. O aumento no valor de d_{001} foi de 1,29 nm para os nanocompósitos PLLA/OMMT e PLLA/OMMT + Sonificação 1x, de 1,2 nm para os nanocompósitos PLLA/OMMT + Banho 1x e PLLA/OMMT + Sonificação 2x, e de 1,37 nm para o nanocompósito PLLA/OMMT + Banho 2x. Este aumento indica que houve intercalação do PLLA entre as lamelas da nanoargila em todos os métodos de obtenção. As amostras preparadas por todos os métodos apresentaram picos de difração em posições próximas, contudo apresentaram diferenças em suas intensidades.

Segundo Valadares (2005), as diferenças nas intensidades dos picos podem variar de acordo com a espessura da amostra, com a orientação das camadas de argila, entre outros fatores. Como neste estudo a espessura dos nanocompósitos manteve-se praticamente constante, a variação na intensidade dos picos de difração pode ser atribuída às diferenças de orientação das camadas de argila.

Dal Castel (2008) também observou uma variação na intensidade dos picos de difração quando estudou a utilização de compatibilizantes na preparação de nanocompósitos de polipropileno (PP) e MMT. O autor atribuiu a redução na intensidade dos picos de difração a uma menor regularidade entre os plateletes da argila.

Desta maneira, pode-se imputar a variação na intensidade dos picos de difração a diferentes graus de orientação lamelar, sendo que a amostra preparada apenas por agitação (PLLA/OMMT) e a amostra submetida a uma etapa de banho de ultra-som (PLLA/OMMT + Banho 1x) apresentaram uma orientação preferencial nos planos 00l. Por sua vez, as amostras submetidas a 2 etapas de banho de ultra-som (PLLA/OMMT + Banho 2x) e as amostras submetidas à sonificação com sonificador de haste (PLLA/OMMT + Sonificação 1x e 2x)

apresentaram picos 001 de menor intensidade devido à orientação randômica das lamelas (DAL CASTEL, 2008 e VALADARES, 2005). A orientação randômica das lamelas sugere a formação de nanocompósitos intercalados desordenados ou esfoliados (BRITO, 2009).

Com base nos resultados de DRX pode-se concluir que a amostra preparada apenas por agitação (PLLA/OMMT) e a amostra submetida a apenas uma etapa de banho de ultra-som (PLLA/OMMT + Banho 1x) levaram a formação de nanocompósitos com alto grau de intercalação. Já a amostra submetida a duas etapas de banho de ultra-som (PLLA/OMMT + Banho 2x) e as amostras submetidas à sonificação com sonificador de haste (PLLA/OMMT + Sonificação 1x e 2x) apresentaram uma maior desorganização das lamelas da nanoargila na matriz de PLLA, sugerindo a formação de nanocompósitos parcialmente esfoliados. Sendo que a amostra PLLA/OMMT + Banho 2x apresentou o pico com menor intensidade, seguido da amostra PLLA/OMMT + Sonificação 2x, que apresentou um pico de difração sem muita definição, indicando que estes dois materiais foram os que apresentaram maior grau de esfoliação.

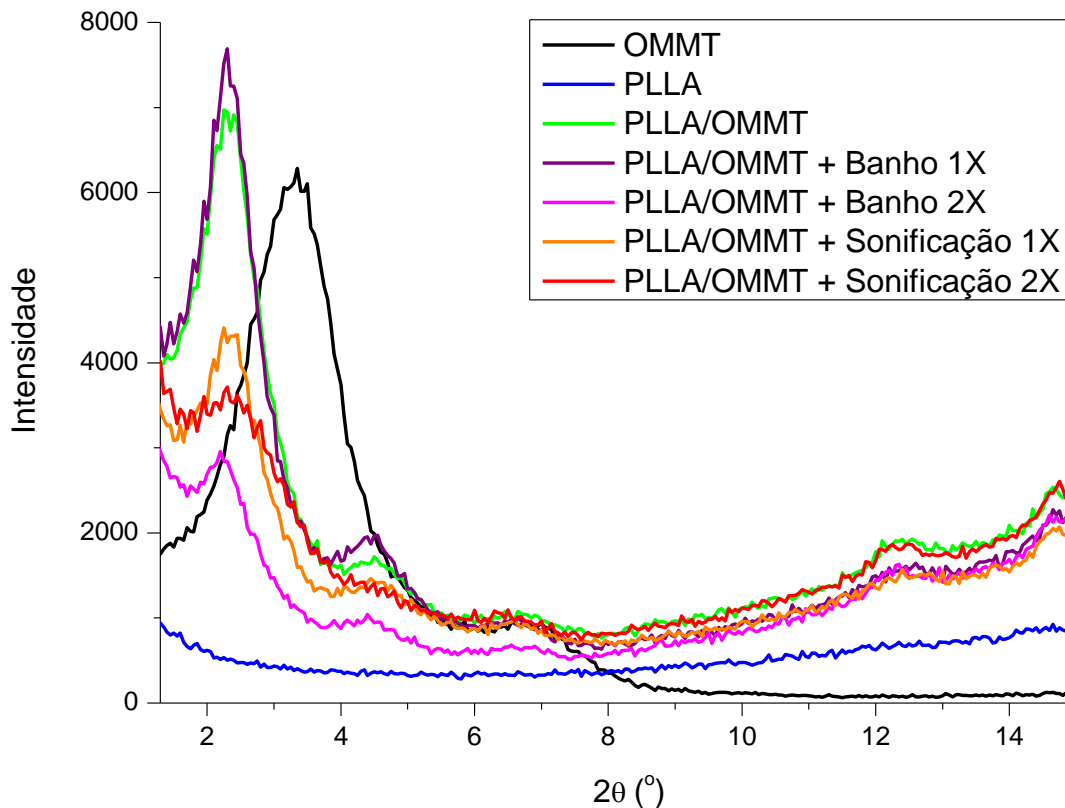


Figura 32. Difração de raios-X do PLLA e dos nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.

Tabela 8. Dados da distância interplanar (d_{001}) obtidos dos DRX do PLLA dos nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.

Amostra	Ângulo θ - 2θ ($^\circ$)	Distância Interplanar (d_{001})	
		(\AA)	(nm)
OMMT	3,35	26,37	2,64
PLLA	-	-	-
PLLA/OMMT	2,25	39,26	3,93
PLLA/OMMT + Banho 1x	2,30	38,41	3,84
PLLA/OMMT + Banho 2x	2,20	40,15	4,01
PLLA/OMMT + Sonificação 1x	2,25	39,26	3,93
PLLA/OMMT + Sonificação 2x	2,30	38,41	3,84

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As curvas de domínios obtidos pela técnica de RMN do PLLA e OMMT puros e seus nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação estão apresentados na Figura 33, enquanto seus respectivos valores de T_{1H} são apresentados na Tabela 9.

Analisando as curvas de domínio e os tempos de relaxação, observa-se uma diminuição ou um aumento no tempo de relaxação, caracterizando um aumento ou uma diminuição na mobilidade molecular, respectivamente, em face da dispersão das nanoargilas na matriz polimérica. Assim, observa-se uma diminuição no tempo de relaxação das amostras PLLA/OMMT + Banho 2x, PLLA/OMMT + Sonificação 1x e PLLA/OMMT + Sonificação 2x, quando comparados ao PLLA puro. Esta diminuição nos valores de T_{1H} caracteriza um aumento na mobilidade molecular, ou seja, há um aumento no espaço livre entre as cadeias, facilitando a movimentação, o que sugere a formação de um nanocompósito esfoliado ou com alto grau de esfoliação. Quanto menor o valor de T_{1H} maior o grau de esfoliação do nanocompósito, mostrando que o material que obteve o maior grau de esfoliação foi o nanocompósito submetido a dois intervalos de sonificação em sonificador de haste (PLLA/OMMT + Sonificação 2x). Já para as amostras PLLA/OMMT e PLLA/OMMT + Banho 1x, é possível observar um aumento nos tempos de relaxação quando comparados ao PLLA puro, demonstrando uma menor mobilidade molecular, ou seja, tempos de relaxação maiores, significa uma maior restrição da movimentação das cadeias, caracterizando a formação de um material mais rígido que é normalmente associado à formação de um nanocompósito intercalado (ALMEIDA, 2010 & SILVA, 2011 (b)).

Segundo Almeida (2010), outro parâmetro que pode ser observado é o estreitamento ou alargamento da curva de domínio. Um nanocompósito intercalado gera uma curva de domínio mais estreita, devido à manutenção da organização lamelar da argila. Em contrapartida, quando ocorre um aumento do espaçamento interlamelar a ponto de deixar as lamelas da argila mais “desorganizadas”, a curva de domínio deste material é mais larga, caracterizando assim um nanocompósito esfoliado. Este comportamento foi observado em todas as amostras, sendo que aquelas que apresentaram valores de T_1H menores apresentaram uma curva de domínio mais larga; e aquelas que apresentaram valores de T_1H maiores apresentaram uma curva de domínio mais estreita, sendo que o nanocompósito que apresentou uma curva de domínio mais larga foi o PLLA/OMMT + Banho 2x, conforme mostrado no *zoom* da Figura 33. Este fato demonstra que mesmo não tendo apresentado um decréscimo de T_1H tão significativo quanto os nanocompósitos que foram submetidos à sonificação em sonificador de haste, este processo também levou a obtenção de um material com elevado grau de esfoliação. Estes resultados corroboram com os resultados de DRX, indicando que os nanocompósitos que apresentaram maior grau de esfoliação foram o PLLA/OMMT + Banho 2x e o PLLA/OMMT + Sonificação 2x.

É importante relatar também a existência de domínios menores com tempos de relaxação também menores, tanto no PLLA puro quanto em todos os nanocompósitos obtidos. Para o PLLA puro este domínio pode ser atribuído a uma pequena porção mais flexível do material, já que se trata de um polímero semi-cristalino, com regiões amorfas que levarão a tempos de relaxação menores; e regiões cristalinas, que levarão a tempos de relaxação maiores. Já para os nanocompósitos pode-se observar o alargamento deste domínio ou o seu desmembramento, o que pode ser atribuído a presença de nanoargilas também nessa região mais flexíveis do PLLA.

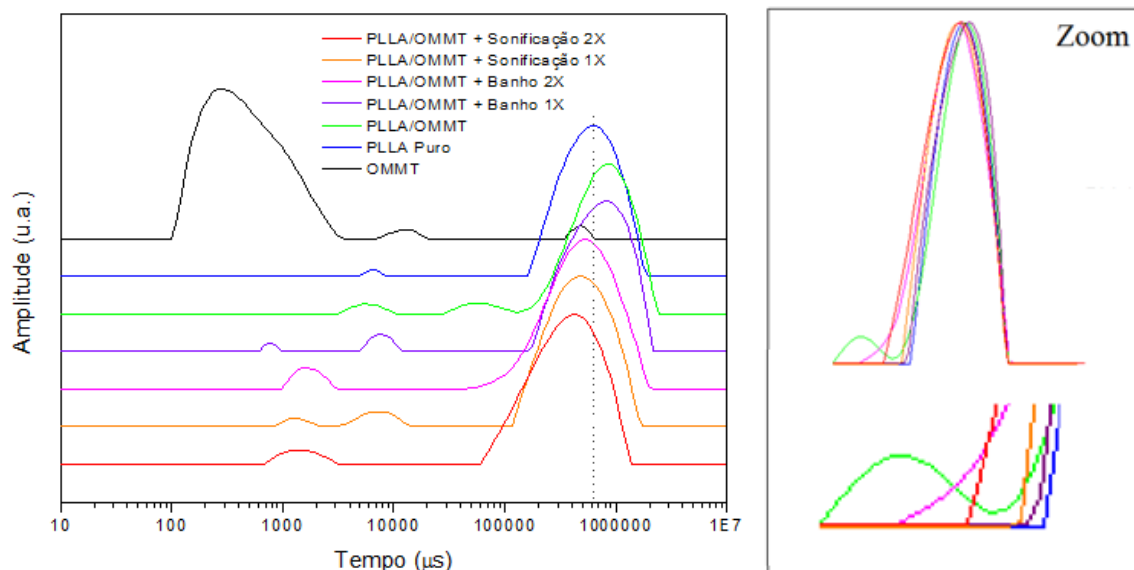


Figura 33. Curvas de distribuição de domínios de T_1H do PLLA e OMMT Puros e seus nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.

Tabela 9. Valores de T_1H do PLLA e OMMT puros e seus nanocompósitos PLLA/OMMT obtidos por diferentes métodos de preparação.

Amostras	T_1H (ms)
OMMT	0,471
PLLA	578
PLLA/OMMT	635
PLLA/OMMT + Banho 1x	597
PLLA/OMMT + Banho 2x	430
PLLA/OMMT + Sonificação 1x	409
PLLA/OMMT + Sonificação 2x	322

A partir dos resultados de DRX e RMN de baixo campo foi possível escolher o método de obtenção dos nanocompósitos que serão produzidos seguindo o planejamento experimental. Como ambos os nanocompósitos PLLA/OMMT + Banho 2x e o PLLA/OMMT + Sonificação 2x apresentaram alto grau de esfoliação, e devido a maior disponibilidade do equipamento banho de ultra som, o método escolhido foi o PLLA/OMMT + Banho 2x.

4.3 Nanocompósitos produzidos segundo o planejamento experimental

4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 34 apresenta as curvas de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A, e a Tabela 10 relaciona os dados determinados a partir destas curvas.

O perfil de degradação térmica do PLLA já foi discutido no item 4.1.3.

A termogravimetria mostrou que praticamente todos os materiais apresentaram um estágio de perda de massa na faixa de 110 a 120 °C referente a existência de água e/ou solvente incorporado ao material.

A mistura PLLA/PCL-T (E2) apresentou 2 estágios principais de perda de massa, cada um atribuído a decomposição de um dos seus componentes, sendo o primeiro em T_{onset} igual a 301,2 °C e 64,9 % de perda de massa, possivelmente correspondente a PCL-T e o segundo com T_{onset} igual a 381,5 e 28,8 % de perda de massa atribuído ao PLLA. Esta hipótese foi construída levando em consideração as temperaturas de início de degradação e não as perdas de massa, visto que a mistura PLLA/PCL-T (E2) tem em sua composição 70 % de PLLA e 30 % de PCL-T (Tabela 5), o que pode ter ocorrido para que as porcentagens de perda de massa constatadas pelo TGA não sejam equivalentes àquelas adicionadas na preparação da mistura, é que parte do PLLA degradou termicamente junto com a PCL-T, possivelmente devido a uma miscibilidade parcial entre os materiais.

Já o filme PLLA/PEG (E5) apresentou apenas 1 estágio principal de perda de massa em T_{onset} igual a 370,4 °C e 96,6 % de perda de massa. Isso se deve ao fato de a T_{onset} dos dois polímeros puros serem muito próximas. A mistura PLLA/PEG/PCL-T (E6) apresentou três estágios de perda de massa, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 269,9 °C e 28,2 % de perda de massa, possivelmente correspondente ao PCL-T, o segundo com T_{onset} igual a 302,5 °C e 29,2 % de perda de massa atribuído ao PEG e o último com T_{onset} igual a 381,9 °C e 39,9 % de perda de massa referente ao PLLA. A mistura PLLA/PEG/PCL-T (E6) possui em sua composição 60 % de PLLA, 10 % de PEG e 30 % de PCL-T (Tabela 4), desta maneira pode-se concluir que a miscibilidade parcial entre os três componentes da mistura levou a alterações na T_{onset} dos materiais puros e nas suas respectivas perdas de massa.

Observa-se que a adição tanto de PCL-T como de PEG e a adição de ambos resultou em uma diminuição da estabilidade térmica quando comparado ao PLLA puro ($T_{\text{onset}} =$

382,6 °C). Esta diminuição pode ser atribuída ao aumento do volume livre do sistema devido à adição do PCL-T, que agiu como plastificante. O afastamento das cadeias poliméricas reduz as forças de atração intermolecular secundárias, aumentando a mobilidade, reduzindo a energia necessária para a degradação e como consequência, diminuindo assim a temperatura de degradação (OLIVEIRA, *et al.* 2006).

O uso da PCL-T como plastificante em filmes de P(3HB) também resultou em uma diminuição na estabilidade térmica do material, conforme relatado por Wessler (2004) que, ao adicionar 15 % de PCL-T 900, observou um decréscimo de 10 °C se comparado com a T_{onset} do P(3HB) puro.

O termograma do nanocompósito PLLA/20A (E3) apresentou T_{onset} igual a 385,1 °C e 98,8 % de perda de massa, um aumento de 2,5 °C em relação ao PLLA puro.

Já o nanocompósito PLLA/PCLT/20A (E4) apresentou 2 estágios principais de perda de massa, sendo o primeiro T_{onset} igual a 352,6 °C e 47,5 % de perda de massa e o segundo T_{onset} igual a 398,8 °C e 47 % de perda de massa, um aumento de 51,4 °C em relação à mistura PLLA/PCL-T.

O nanocompósito PLLA/PEG/20A (E7) apresentou T_{onset} igual a 375,3 °C e 95,5 % de perda de massa um aumento de 4,9 °C em relação à mistura PLLA/PEG.

O nanocompósito PLLA/PEG/PCL-T/20A (E8) apresentou 2 estágios de perda de massa, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 357,5 °C e 58,2 % de perda de massa e o segundo com T_{onset} igual a 403 °C e 35,6 % de perda de massa, inibindo o surgimento do primeiro estágio de perda de massa apresentado na mistura PLLA/PEG/PCL-T, levando assim a um aumento de 87,6 °C em relação a este material.

Já o nanocompósito PLLA/PEG/PCL-T/20A (E9), que contém a metade de PCL-T, PEG e nanoargila em relação ao PLLA/PEG/PCL-T/20A (E8), apresentou 2 estágios principais de perda de massa, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 357,1 °C e 37,5 % de perda de massa e o segundo T_{onset} igual a 395,7 °C e 54 % de perda de massa, inibindo o surgimento do primeiro estágio de perda de massa apresentado na mistura PLLA/PEG/PCL-T, levando assim a um aumento de 87,2 °C.

De todas as amostras analisadas deste conjunto, a que apresentou a maior temperatura de início de degradação foi a amostra PLLA/20A (E3) com T_{onset} igual a 385,1 °C.

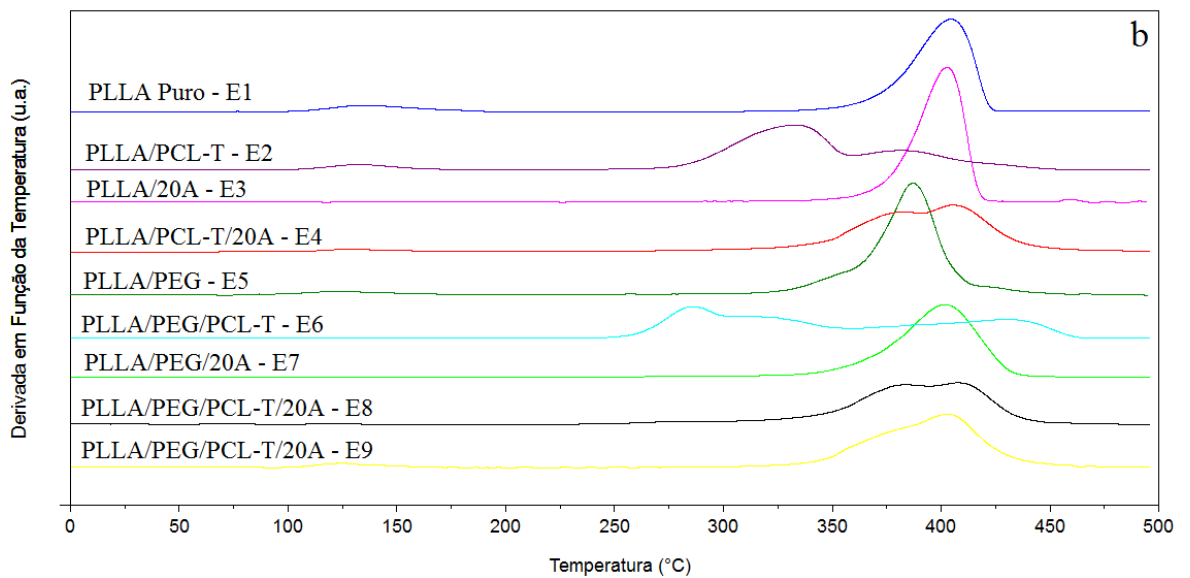
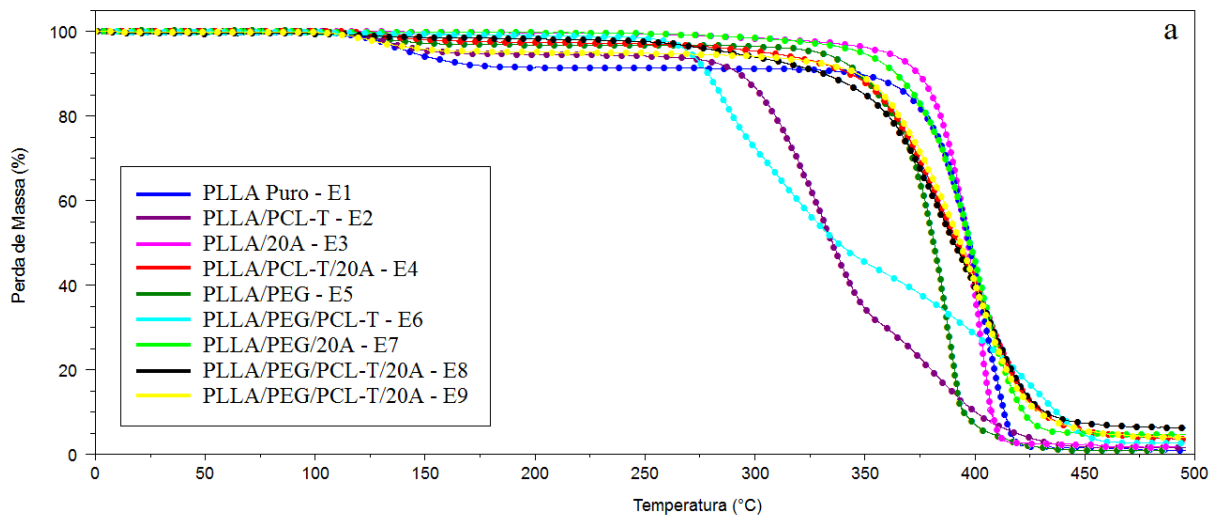


Figura 34. Curvas de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.

a) termogravimetria (TG) e b) termogravimetria derivada (DTG).

Tabela 10. Dados da análise de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.

Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	% perda de massa
PLLA Puro	1	119,4	135,4	8,4
PLLA/PCL-T	2	117,8	132,4	5,1
PLLA/20A	3	-	-	-
PLLA/PCL-T/20A	4	116,3	127,4	2,0
PLLA/PEG	5	111,7	121,8	3,1
PLLA/PEG/PCL-T	6	269,9	285,8	28,2
PLLA/PEG/20A	7	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T/20A	8	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 1	9	112,5	123,4	4,6
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 2	10	114,1	122,4	4,8
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 3	11	114,4	129,2	5,8

Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	% perda de massa
PLLA Puro	1	382,6	404,5	90,8
PLLA/PCL-T	2	301,2	332,9	64,9
PLLA/20A	3	385,1	402,8	98,8
PLLA/PCL-T/20A	4	352,6	380,5	47,5
PLLA/PEG	5	370,4	388,9	96,6
PLLA/PEG/PCL-T	6	302,5	323,5	29,2
PLLA/PEG/20A	7	375,3	401,7	95,5
PLLA/PEG/PCL-T/20A	8	357,5	383,7	58,2
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 1	9	357,1	357,5	37,5
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 2	10	358,0	381,6	47,6
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 3	11	359,0	384,5	41,9

Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	% perda de massa
PLLA Puro	1	-	-	-
PLLA/PCL-T	2	381,5	384,7	28,8
PLLA/20A	3	-	-	-
PLLA/PCL-T/20A	4	398,8	404,5	47,0
PLLA/PEG	5	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T	6	381,9	433,0	39,9
PLLA/PEG/20A	7	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T/20A	8	403,0	410,5	35,6
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 1	9	394,7	405,5	54,0
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 2	10	397,5	403,8	43,4
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 3	11	398,4	405,6	49,3

A Figura 35 apresenta as curvas de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B, enquanto a Tabela 11 relaciona os dados determinados a partir destas curvas.

O termograma do nanocompósito PLLA/30B (E3) apresentou T_{onset} igual a 384,9 °C e 87,2 % de perda de massa, um aumento de 2,3 °C em relação ao PLLA puro.

Já o nanocompósito PLLA/PCLT/30B (E4) apresentou 2 estágios principais de perda de massa, sendo o primeiro T_{onset} igual a 345,3 °C e 45,4 % de perda de massa e o segundo T_{onset} igual a 395,8 °C e 42,4 % de perda de massa, um aumento de 44,1 °C em relação à mistura PLLA/PCL-T.

O nanocompósito PLLA/PEG/30B (E7) apresentou T_{onset} igual a 372 °C e 93,8 % de perda de massa, um aumento de 1,6 °C em relação à mistura PLLA/PEG.

O nanocompósito PLLA/PEG/PCL-T/30B (E8) apresentou 3 estágios de perda de massa, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 342,3 °C e 50,8 % de perda de massa e o segundo T_{onset} igual a 357,5 °C e 52,7 % de perda de massa e o terceiro com T_{onset} igual a 392,5 °C e 42,9 % de perda de massa, apresentando um aumento de 72,4 °C em relação à mistura PLLA/PEG/PCL-T.

Já o nanocompósito PLLA/PEG/PCL-T/30B (E9), que contém a metade de PCL-T, PEG e nanoargila em relação ao PLLA/PEG/PCL-T/30B (E8), apresentou 2 estágios principais de perda de massa, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 352,5 °C e 33,6 % de perda de massa e o segundo T_{onset} igual a 392,8 °C e 56,6 % de perda de massa, inibindo o surgimento do primeiro estágio de perda de massa apresentado na mistura PLLA/PEG/PCL-T, levando assim a um aumento de 82,6 °C.

Estes resultados mostram que a adição de ambas as nanoargilas Closite 20A e 30B levam ao aumento da resistência térmica, quando comparado aos materiais sem nanoargila, sendo que em todos os casos a nanoargila Closite 20A levou a um incremento maior quando comparada à Closite 30B.

McLauchlin & Thomas *et al.* (2009) relataram que a introdução de 4 % de nanoargila Closite 30B aumentou em 34 °C a temperatura de início de degradação do PLLA. Segundo Alexandre & Dubois (2000), o aumento da temperatura de início de degradação pode ser atribuído à diminuição da permeabilidade dos nanocompósitos, devido ao efeito chamado de "caminho tortuoso", que é gerado pelos plateletes da nanoargila, atrasando assim a permeação de oxigênio e a fuga dos produtos voláteis de degradação.

De todas as amostras analisadas deste conjunto, a que apresentou a maior temperatura de início de degradação foi a amostra PLLA/30B (E3) com T_{onset} igual a 384,9 °C.

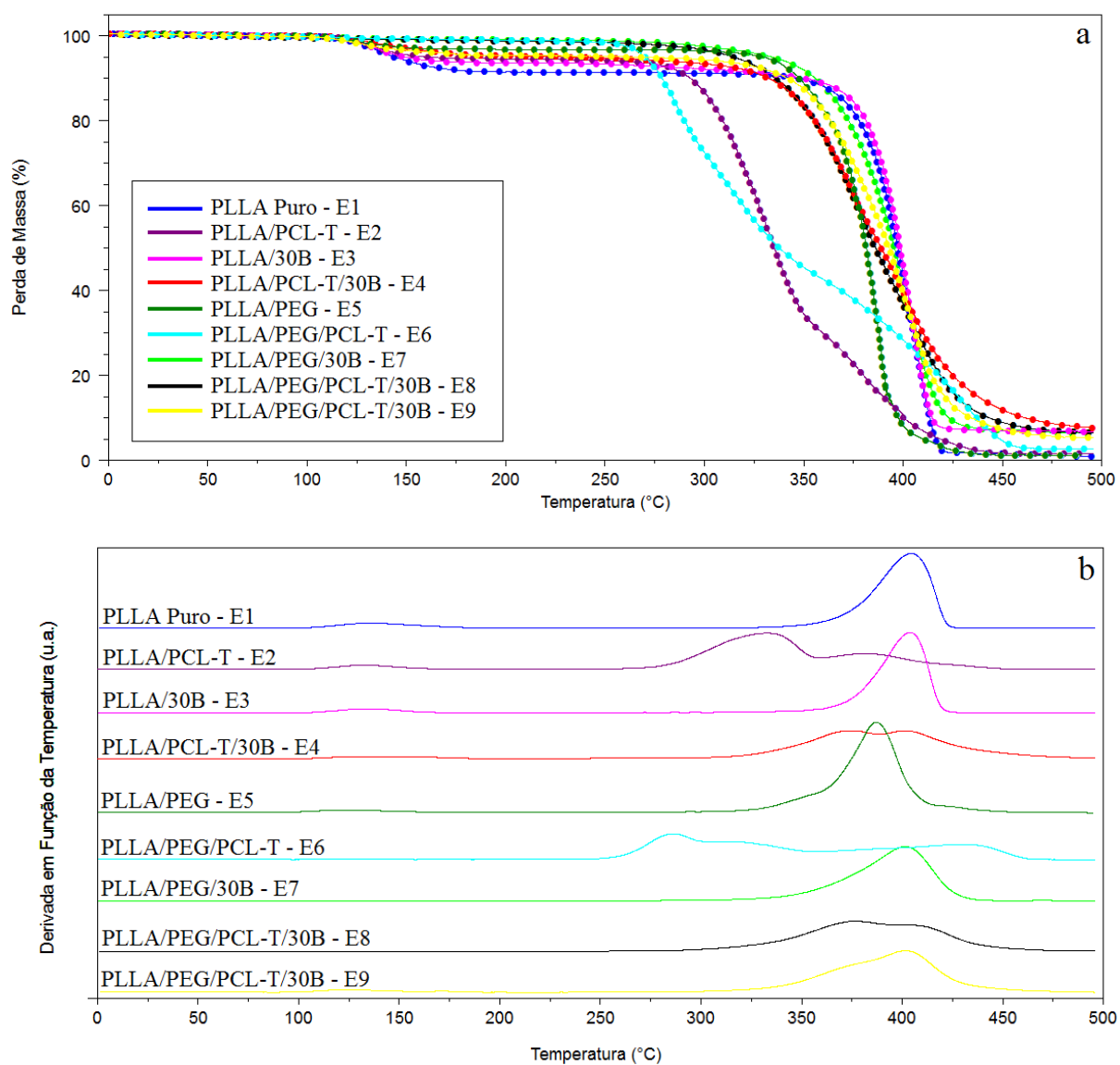


Figura 35. Curvas de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.

a) termogravimetria (TG) e b) termogravimetria derivada (DTG).

Tabela 11. Dados da análise de TGA do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.

Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	% perda de massa
PLLA Puro	1	119,4	135,4	8,4
PLLA/PCL-T	2	117,8	132,4	5,1
PLLA/30B	3	118,0	113,9	6,1
PLLA/PCL-T/30B	4	115,5	134,9	4,6
PLLA/PEG	5	111,7	121,8	3,1
PLLA/PEG/PCL-T	6	269,9	285,8	28,2
PLLA/PEG/30B	7	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T/30B	8	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 1	9	110,7	122,2	4,5
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 2	10	114,6	126,7	5,3
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 3	11	118,6	128,1	4,1
Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	% perda de massa
PLLA Puro	1	382,6	404,5	90,8
PLLA/PCL-T	2	301,2	332,9	64,9
PLLA/30B	3	384,9	404,0	87,2
PLLA/PCL-T/30B	4	345,3	375,8	45,4
PLLA/PEG	5	370,4	388,9	96,6
PLLA/PEG/PCL-T	6	302,5	323,5	29,2
PLLA/PEG/30B	7	372,0	401,4	93,8
PLLA/PEG/PCL-T/30B	8	342,3	375,3	50,8
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 1	9	352,5	376,6	33,6
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 2	10	353,9	381,4	39,3
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 3	11	345,8	374,5	49,4
Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)	% perda de massa
PLLA Puro	1	-	-	-
PLLA/PCL-T	2	381,5	384,7	28,8
PLLA/30B	3	-	-	-
PLLA/PCL-T/30B	4	395,8	402,6	42,4
PLLA/PEG	5	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T	6	381,9	433,0	39,9
PLLA/PEG/30B	7	-	-	-
PLLA/PEG/PCL-T/30B	8	392,5	402,9	42,9
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 1	9	392,8	401,8	56,6
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 2	10	394,5	401,3	50,1
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 3	11	385,4	399,8	42,6

Segundo Garcia (2006) a maneira mais confiável de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo é através da análise de variância (ANOVA). Sendo assim, a fim de se determinar qual

a melhor concentração de PLLA/PEG/PCL-T/OMMT sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos, foi realizada uma análise estatística, a partir da qual se fez a análise de variância (ANOVA) para verificar quais seriam as variáveis significativas para o processo e obteve-se a Tabela de coeficientes de regressão e o gráfico de superfície de resposta. Os resultados foram interpretados observando-se como as variáveis do processo afetaram a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.

A Tabela 12 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Closite 20A. São apresentados a soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos (p-valor) para cada variável e suas interações. Valores de p menores que 0,05 indicam que as variáveis testadas são significativas. Nesse caso, os valores em vermelho refletem os fatores que exercem influência significativa sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T na T_{onset} dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calc}	p-valor
Nanoargila (20A)	2679,85	1	2679,85	48,1029	0,006147
PEG	292,09	1	292,09	5,2430	0,105979
PCL-T	6745,41	1	6745,41	121,08	0,001607
20A x PEG	186,24	1	186,24	3,3431	0,164932
20A x PCL-T	2166,14	1	2166,14	38,8818	0,008318
PEG x PCL-T	2,38	1	2,38	0,0427	0,849604
20A x PEG x PCL-T	142,30	1	142,30	2,5542	0,208291
Erro	167,13	3	55,711	-	-
Total SS	12381,55	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se que das variáveis testadas, quando analisadas individualmente, apenas a adição de PEG não exerce influência significativa na T_{onset} . Já tanto a adição de nanoargila quanto de PCL-T obtiveram um p-valor inferior ao nível de significância estabelecido para este teste, constatando que a concentração de ambos e a interação destes dois fatores exerce influência significativa na T_{onset} dos materiais obtidos.

Os resultados dos coeficientes de regressão do modelo estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Coeficientes de regressão para resposta temperatura de início de degradação dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T.

Fatores	Coefficientes de Regressão	Erro padrão
Média	384,9932	7,335640
Nanoargila (20A)	0,4960	2,111130
PEG	-1,2210	1,055565
PCL-T	-2,7153	0,351855
20A/PEG	0,0486	0,298559
20A/PCL-T	0,3263	0,099520
PEG/PCL-T	-0,0635	0,049760
20A/PEG/PCL-T	0,0225	0,014074

Por meio da análise de regressão foi possível estabelecer o modelo apresentado na Equação 3. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de correlação R^2 que foi de 0,9865, indicando que 98,65 % da variabilidade na resposta podem ser explicados por este modelo.

$$T_{\text{onset}} = 384,9932 + 0,4960*[20A] - 1,2210*[PEG] - 2,7153*[PCL-T] + 0,0486*[20A]*[PEG] + 0,3263*[20A]*[PCL-T] - 0,0635*[PEG]*[PCL-T] + 0,0225*[20A]*[PEG]*[PCL-T]$$

Equação 3

Onde:

T_{onset} = Temperatura de início de degradação

[20A] = concentração de nanoargila Closite 20A

[PEG] = concentração de PEG

[PCL-T] = concentração de PCL-T

Considerando-se somente os fatores significativos pode-se reescrever a equação como apresentado na Equação 4.

$$T_{\text{onset}} = 384,9932 + 0,4960*[20A] - 2,7153*[PCL-T] + 0,3263*[20A]*[PCL-T]$$

Equação 4

As superfícies de resposta 3D são geralmente as representações gráficas da equação de regressão a partir da qual as variáveis independentes e as suas interações podem ser previstas. A Figura 36 apresenta a superfície de resposta que exhibe a interação entre as concentrações de nanoargila Closite 20A e PCL-T na T_{onset} dos materiais obtidos.

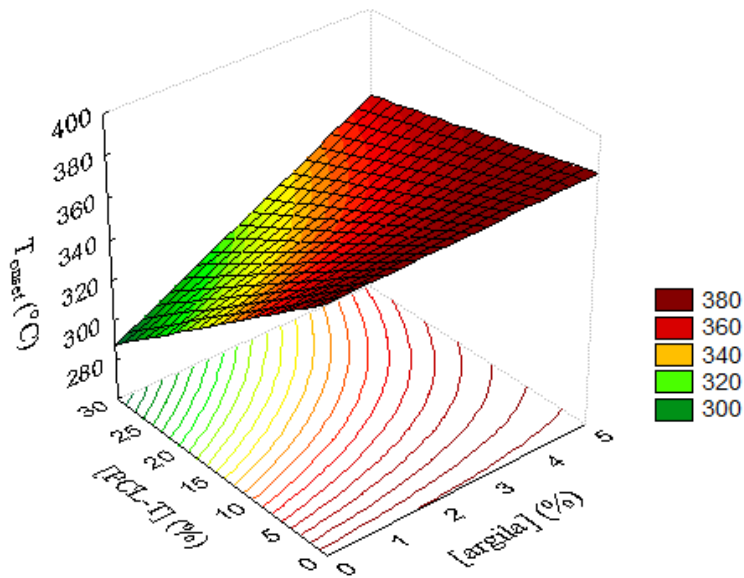


Figura 36. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Closite 20A e a concentração da PCL-T sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.

De acordo com o modelo apresentado na Figura 36, é possível observar que a utilização de altas concentrações de PLC-T conduzem a valores baixos de T_{onset} , sendo que para manter a T_{onset} próxima à do PLLA puro apenas concentrações de até 5 % (m/v) de PCL-T poderão ser utilizadas. Já no que diz respeito à concentração de nanoargila Closite 20A, é possível observar que o maior valor de T_{onset} pode ser encontrado na faixa de 0 a 5 %, sendo que com 5 % de OMMT 20A houve um aumento de 2,5 °C em relação a T_{onset} do PLLA puro, indicando que o experimento PLLA/20A (E3) é a melhor condição para se obter o maior valor de T_{onset} .

A Tabela 14 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Closite 30B. São apresentados a soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos ($p < 0,05$) para cada variável e suas interações.

Tabela 14. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T na T_{onset} dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F_{calc}	p-valor
Nanoargila (30B)	1812,31	1	1812,31	64,0715	0,004070
PEG	440,60	1	440,60	15,5767	0,029007
PCL-T	7892,08	1	7892,08	279,0110	0,000467
30B x PEG	95,01	1	95,01	3,3590	0,164217
30B x PCL-T	1586,82	1	1586,82	56,0992	0,004930
PEG x PCL-T	10,47	1	10,47	0,3700	0,585973
30B x PEG x PCL-T	104,76	1	104,76	3,7037	0,149973
Erro	84,86	3	28,286	-	-
Total SS	12026,91	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se que todas as variáveis testadas, quando analisadas individualmente, obtiveram um p-valor inferior ao nível de significância estabelecido para este teste, constatando que a concentração de todas as três variáveis exerce influência significativa na T_{onset} dos materiais obtidos. A interação da nanoargila OMMT 30B com a PCL-T também exerce influência significativa na T_{onset} dos materiais obtidos.

Os resultados dos coeficientes de regressão do modelo estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Coeficientes de regressão para resposta temperatura de início de degradação dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T.

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro padrão
Média	383,8908	5,227007
Nanoargila (30B)	0,4560	1,504284
PEG	-1,2210	0,752142
PCL-T	-2,7153	0,250714
30B/PEG	-0,0138	0,212738
30B/PCL-T	0,2791	0,070913
PEG/PCL-T	-0,0635	0,035456
30B/PEG/PCL-T	0,0193	0,010029

Por meio da análise de regressão foi possível estabelecer o modelo apresentado na Equação 5. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de correlação R^2 que foi de 0,9929, indicando que 99,29 % da variabilidade na resposta podem ser explicados por este modelo.

$$T_{\text{onset}} = 383,8908 + 0,4560*[30B] - 1,2210*[PEG] - 2,7153*[PCL-T] - 0,0138*[30B]*[PEG] + 0,2791*[30B]*[PCL-T] - 0,0635*[PEG]*[PCL-T] + 0,0193*[30B]*[PEG]*[PCL-T]$$

Equação 5

Onde:

T_{onset} = Temperatura de início de degradação

[30B] = concentração de nanoargila Cloisite 30B

[PEG] = concentração de PEG

[PCL-T] = concentração de PCL-T

Considerando-se somente os fatores significativos pode-se reescrever a equação como apresentado na Equação 6.

$$T_{\text{onset}} = 383,8908 + 0,4560*[30B] - 1,2210*[PEG] - 2,7153*[PCL-T] + 0,2791*[30B]*[PCL-T]$$

Equação 6

A Figura 37 apresenta a superfície de resposta que exibe a interação entre as concentrações de nanoargila Cloisite 30B e o PEG na T_{onset} dos materiais obtidos.

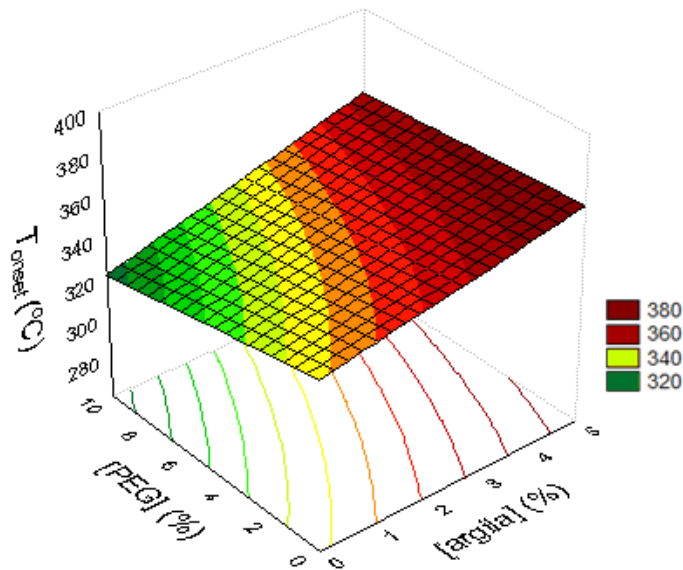


Figura 37. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Cloisite 30B e a concentração de PEG sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.

De acordo com o modelo apresentado na Figura 37, é possível observar que a utilização de PEG conduz a valores baixos de T_{onset} , sendo que para manter a T_{onset} próxima a 360 °C, cerca de 20 °C a menos do que a T_{onset} do PLLA puro, o PEG só poderá ser utilizado na presença de concentrações acima de 3,5 % (m/v) de nanoargila Cloisite 30B.

A Figura 38 apresenta a superfície de resposta que exibe a interação entre as concentrações de nanoargila Cloisite 30B e o PCL-T na T_{onset} dos materiais obtidos.

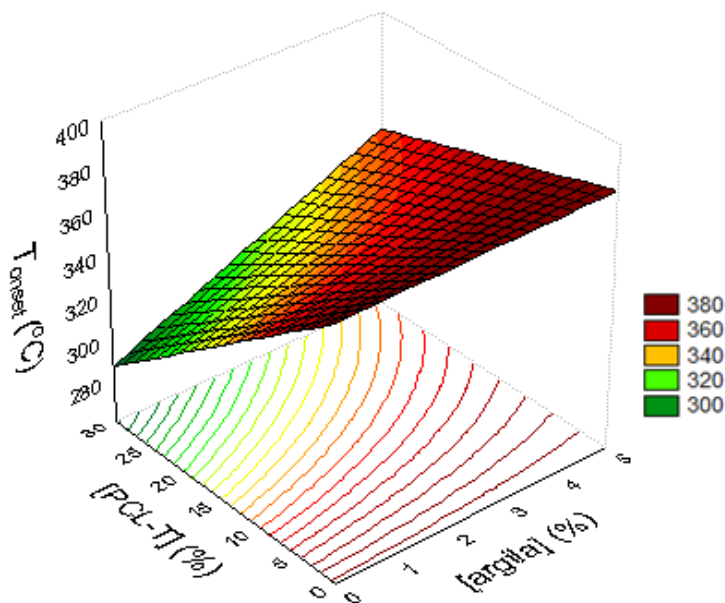


Figura 38. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Cloisite 30B e a concentração de PCL-T sobre a temperatura de início de degradação dos materiais obtidos.

De acordo com o modelo apresentado na Figura 38, é possível observar que a utilização de altas concentrações de PCL-T conduzem a valores baixos de T_{onset} , sendo que para manter a T_{onset} próxima a do PLLA puro, apenas concentrações de até 5 % (m/v) de PCL-T poderão ser utilizadas.

Ambos os modelos apresentados nas Figuras 37 e 38 apresentam as melhores condições para se obter um nanocompósito com T_{onset} próxima a 380 °C, sendo que o nanocompósito PLLA/30B (E3) apresentou T_{onset} igual a 384,9 °C um aumento de 2,3 °C em relação ao PLLA puro, e superior ao predito pelo modelo, indicando que o experimento PLLA/30B (E3) é a melhor condição para se obter o maior valor de T_{onset} .

4.3.2 Análises Mecânicas

A Figura 39 apresenta os resultados do ensaio mecânico sob tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos. A Figura marcada com a letra *a* é referente aos nanocompósitos preparados usando a OMMT 20A e a marcada com a letra *b* é referente aos nanocompósitos preparados usando a OMMT 30B.

A resistência à tração obtida para o PLLA puro foi de $60,5 \pm 10,0$ MPa, dentro do esperado para este polímero. Os valores de resistência à tração para o PLLA puro encontrados

na literatura foram de 53 MPa (NIEDDU *et al.*, 2009), 62,9 MPa (HUDA *et al.*, 2006), 63 MPa (CHENG *et al.* 2009), 65 MPa (YU *et al.*, 2007).

A adição de PCL-T na matriz de PLLA levou a uma diminuição de 51,7 % na resistência à tração, enquanto a adição de PEG levou a um aumento de 51,3 % na resistência à tração do PLLA puro. Em relação à resistência à tração dos nanocompósitos houve um acréscimo de cerca de 11 % com adição de 5 % de nanoargila Closite 20A (PLLA/20A - E3) e um acréscimo de aproximadamente 29 % quando adicionado 5 % de nanoargila Closite 30B (PLLA/30B - E3). Pode-se observar também que em todos os experimentos em que foi adicionado 30 % de PCL-T (E2, E4, E6 e E8) houve um decréscimo na resistência à tração, já quando adicionou-se apenas 15 % de PCL-T, juntamente com 5 % de PEG e 2,5 % de nanoargila (E9) houve um acréscimo na resistência à tração, este aumentou foi de 13,15 % quando adicionado Closite 20A e de 11 % quando adicionado Closite 30 B.

Segundo Yu *et al.* (2007), as propriedades de tensão de materiais poliméricos são melhoradas com a adição de silicatos em camadas, em sua pesquisa os autores relataram que baixos teores de OMMT (1% em massa) aumentaram a resistência à tração de misturas de PLLA/PCL ao passo que elevados teores de OMMT deixaram o material mais quebradiço. Este comportamento foi claramente observado nas misturas PLLA/PEG/PCL-T (E6) e seus nanocompósitos contendo OMMT Closite 20A. Os nanocompósitos PLLA/PEG/PCL-T/20A (E8) apresentaram um decréscimo de 48,9 % em relação à mistura e os nanocompósitos PLLA/PEG/PCL-T/20A (E9) mostraram um aumento de 294,3 %, sendo que este materiais continham respectivamente 5 e 2,5 % de nanoargila.

Duas amostras dos nanocompósitos de OMMT 20A apresentaram valores de resistência à tração muito próximos: PLLA/20A com resistência à tração de $67,3 \pm 10,0$ MPa e PLLA/PEG/PCL-T/20A (E9) com resistência à tração de $68,4 \pm 6,6$ MPa. Já o maior valores de resistência à tração encontrado para os nanocompósitos de OMMT 30B foi na amostra PLLA/30B, que apresentou uma resistência à tração de $77,6 \pm 5,4$ MPa.

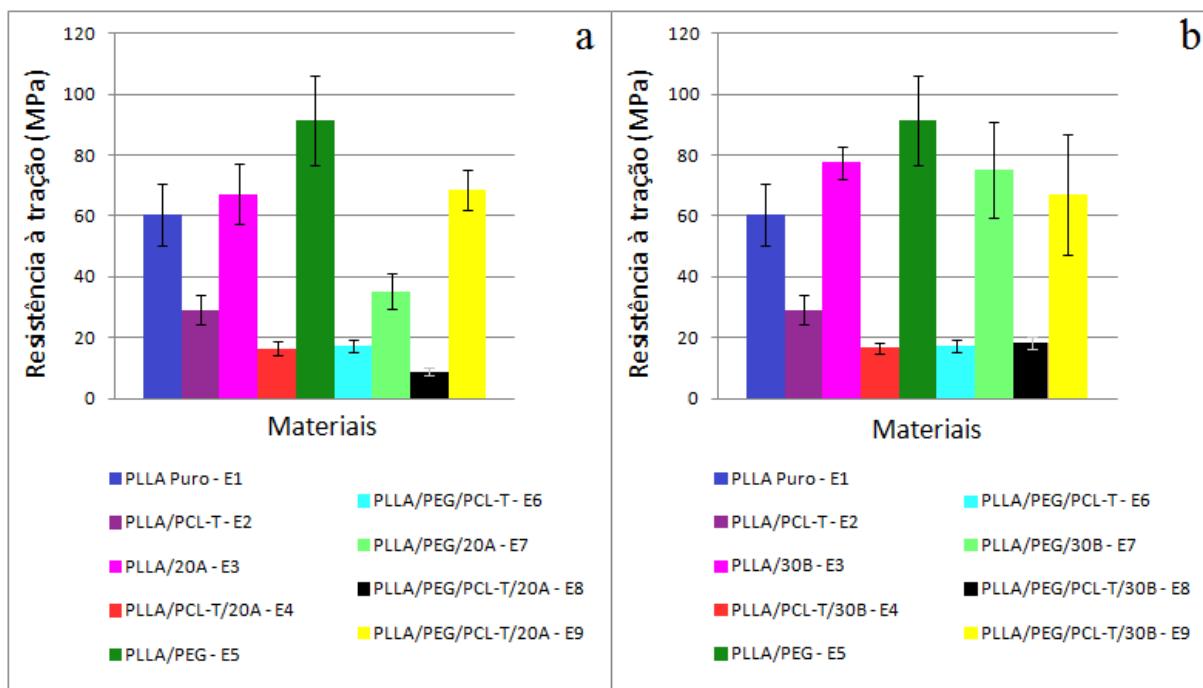


Figura 39. Resultados de resistência a tração obtidos por ensaio de tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos; a) Closite 20A e b) Closite 30B.

A Tabela 16 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Closite 20A. São apresentados a soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos ($p < 0,05$) para cada variável e suas interações.

Tabela 16. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T na resistência à tração dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calc}	p-valor
Nanoargila (20A)	620,753	1	620,735	1,129690	0,365814
PEG	51,867	1	51,867	0,094391	0,778759
PCL-T	4173,782	1	4173,782	7,595745	0,070385
20A x PEG	430,858	1	430,858	0,784106	0,441106
20A x PCL-T	98,070	1	98,070	0,178475	0,701138
PEG x PCL-T	42,182	1	42,182	0,076766	0,799723
20A x PEG x PCL-T	565,320	1	565,320	1,028810	0,385130
Erro	1648,468	3	549,489	-	-
Total SS	7631,300	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se nenhuma das variáveis testadas, exerce influência significativa na resistência à tração dos materiais obtidos. Desta maneira não se faz necessário a elaboração do modelo.

A Tabela 17 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Closite 30B. São apresentados soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos ($p < 0,05$) para cada variável e suas interações.

Tabela 17. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T na resistência à tração dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calc}	p-valor
Nanoargila (30B)	14,392	1	14,392	0,05194	0,834376
PEG	42,272	1	42,272	0,15256	0,722185
PCL-T	6207,765	1	6207,765	22,40287	0,017877
30B x PEG	49,750	1	49,750	0,17954	0,389360
30B x PCL-T	18,332	1	18,332	0,06616	0,813651
PEG x PCL-T	183,849	1	183,849	0,66345	0,700313
30B x PEG x PCL-T	279,3-7	1	279,3-7	1,00797	0,389360
Erro	831,291	3	277,097	-	-
Total SS	1726,950	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se que das variáveis testadas, quando analisadas individualmente, apenas a adição de PCL-T exerce influência significativa na resistência à tração dos materiais obtidos. Em contrapartida, tanto a adição de nanoargila quanto de PEG obtiveram um p-valor inferior ao nível de significância estabelecido para este teste, constatando que a concentração de ambos e a interação desses fatores não exercem influência significativa na resistência à tração dos materiais obtidos.

Os resultados dos coeficientes de regressão do modelo estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Coeficientes de regressão para resposta resistência à tração dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T.

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro padrão
Média	65,77148	16,63003
Nanoargila (30B)	3,43000	4,70826
PEG	3,09900	2,35413
PCL-T	-1,04267	0,78471
30B/PEG	-0,67220	0,66585
30B/PCL-T	-0,19793	0,22195
PEG/PCL-T	-0,14270	0,11097
30B/PEG/PCL-T	0,03151	0,03139

Por meio da análise de regressão foi possível estabelecer o modelo apresentado na Equação 7. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de correlação R^2 que foi de 0,89101, indicando que 89,10 % da variabilidade na resposta podem ser explicados por este modelo.

$$RT = 65,77148 + 3,43000*[30B] + 3,09900*[PEG] - 1,04267*[PCL-T] - 0,67220*[30B]*[PEG] - 0,19793*[30B]*[PCL-T] - 0,14270*[PEG]*[PCL-T] + 0,03151*[30B]*[PEG]*[PCL-T] \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

RT = Resistência à tração

[30B] = concentração de nanoargila Closite 30B

[PEG] = concentração de PEG

[PCL-T] = concentração de PCL-T

Considerando-se somente os fatores significativos pode-se reescrever a equação como apresentado na Equação 8.

$$RT = 65,77148 - 1,04267*[PCL-T] \quad \text{Equação 8}$$

A Figura 40 apresenta a superfície de resposta que exhibe a interação entre as concentrações de nanoargila Cloisite 30B e o PCL-T na resistência à tração dos materiais obtidos.

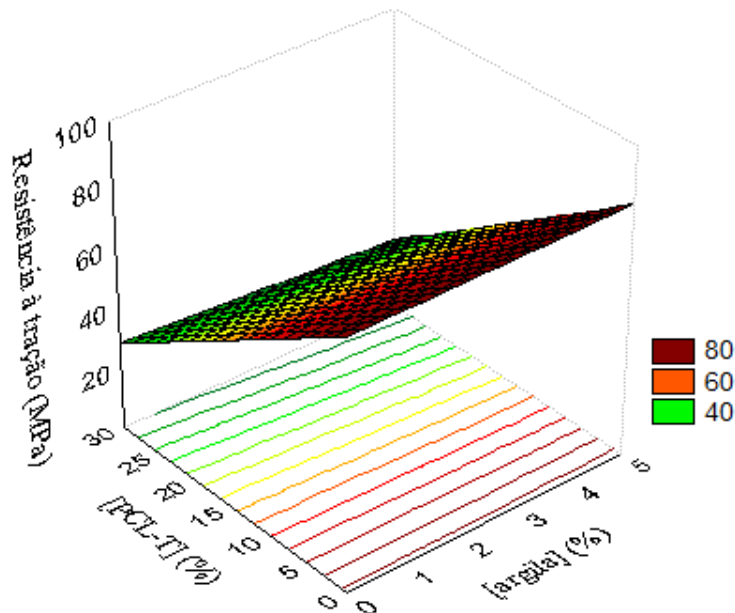


Figura 40. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Cloisite 30B e a concentração de PCL-T sobre a resistência à tração dos materiais obtidos.

De acordo com o modelo apresentado na Figura 40, é possível observar que a utilização de altas concentrações de PCL-T conduz a valores baixos de resistência à tração. Em relação à adição de argila Cloisite 30B é possível observar a resistência à tração independente da concentração de argila, desde que a PCL-T não seja utilizada.

Na Figura 41 estão apresentados os resultados obtidos para o módulo de Young do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos. A Figura marcada com a letra *a* é referente aos nanocompósitos preparados usando a OMMT 20A e a Figura marcada com a letra *b* é referente aos nanocompósitos preparados usando a OMMT 30B.

O módulo de Young encontrado para o PLLA puro foi de $2,82 \pm 0,58$ GPa, este valor corrobora com os encontrado na literatura, sendo que o módulo de Young para o PLLA puro encontrado por Nieddu *et al.*, (2009) foi de 1,36 GPa, o encontrado por Huda *et al.*, (2005) foi de $2,7 \pm 0,4$ GPa e o encontrado por Bitencourt (2011) foi de $3,45 \pm 0,44$ GPa.

A adição de PCL-T na matriz de PLLA levou a uma diminuição de 25 % no módulo de Young, o que era esperado, uma vez que a PCL-T aumenta a flexibilidade do material. Por

outro lado, a adição de PEG levou a um aumento de 55,3 % no módulo de Young, deixando a mistura mais rígida em relação ao PLLA puro. Já a adição de ambas as nanoargilas na mistura PLLA/PCL-T (E2) levaram a um decréscimo do módulo de 28,9 % para os nanocompósitos PLLA/PCL-T/20A (E4) e de 31,6 % para os nanocompósitos PLLA/PCL-T/30B (E4). Esta diminuição na rigidez também foi observada para as misturas PLLA/PEG (E5), sendo que o módulo diminuiu aproximadamente 55 % para os nanocompósitos PLLA/PEG/20A (E7) e 17 % para os nanocompósitos PLLA/PEG/30B (E7), mostrando que para estas condições a adição de 5 % de nanoargilas OMMT Closite 20A e 30B leva a uma diminuição da rigidez de ambas as misturas PLLA/PCL-T e PLLA/PEG.

Para os nanocompósitos PLLA/20A (E3) foi observado um acréscimo de 42 % no módulo do PLLA e para os nanocompósitos PLLA/30B (E3) foi observado um acréscimo de 62,3 %, mostrando que para estas condições a adição de 5 % de nanoargilas OMMT Closite 20A e 30B levam ao aumento da rigidez do PLLA. Nieddu *et al.* (2009) observaram um aumento no módulo de 30 % com a adição de 5 % de Closite 30B na matriz de PLLA.

Já os nanocompósitos contendo PLLA/PEG/PCL-T/20A (E8) e PLLA/PEG/PCL-T/20A (E9) contendo 5 e 2,5 % de nanoargila, respectivamente, apresentaram um decréscimo de 21,5 e um acréscimo de 119,6 % em relação à mistura PLLA/PEG/PCL-T (E6), respectivamente. O mesmo perfil foi observado para os nanocompósitos PLLA/PEG/PCL-T/30B, sendo que a diminuição foi de 6,13 % e o aumento de 31,8 % para os experimentos 8 e 9, respectivamente.

Em geral, a adição de cargas e nanocargas provocam um aumento no módulo em relação aos polímeros puros, sendo que o incremento do módulo dos nanocompósitos ocorre mesmo com a adição de baixas concentrações de argila, em comparação com as cargas tradicionais, isso é devido à elevada razão de aspecto das argilas (YU, *et al.* 2007).

O maior valor no Módulo de Young para a OMMT 20A foi de $4 \pm 0,8$ GPa encontrado na amostra PLLA/20A (E3) e o maior valor no Módulo de Young para a OMMT 30B foi de $4,6 \pm 0,2$ GPa encontrado para a amostra PLLA/30B (E3).

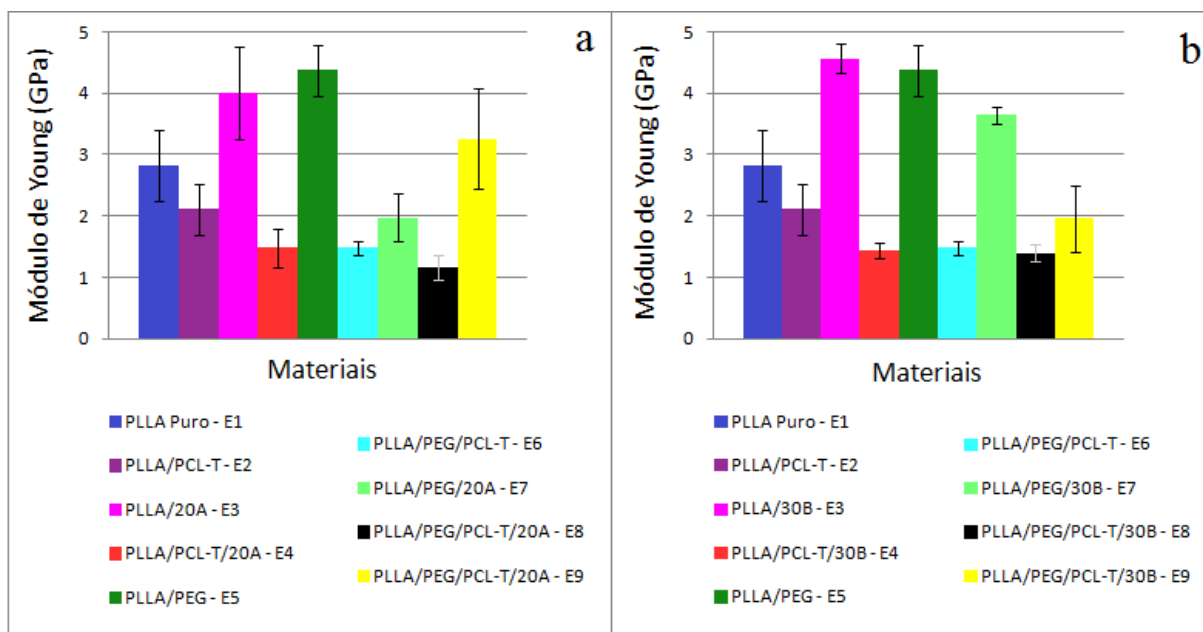


Figura 41. Resultados do Módulo de Young obtidos por ensaio de tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos.

a) Closite 20A e b) Closite 30B.

A Tabela 19 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Closite 20A. São apresentados a soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos ($p < 0,05$) para cada variável e suas interações.

Tabela 19. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T no módulo de Young dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calc}	p-valor
Nanoargila (20A)	0,58403	1	0,58403	0,779138	0,442406
PEG	0,24570	1	0,24570	0,327783	0,607060
PCL-T	6,00273	1	6,00273	8,008124	0,066197
20A x PEG	1,33757	1	1,33757	1,784423	0,273904
20A x PCL-T	0,00932	1	0,00932	0,012433	0,918260
PEG x PCL-T	0,02767	1	0,02767	0,036908	0,859921
20A x PEG x PCL-T	1,89464	1	1,89464	2,527605	0,210091
Erro	2,24874	3	0,749580	-	-
Total SS	12,35039	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se que nenhuma das variáveis testadas exerce influência significativa no módulo dos materiais obtidos. Desta maneira não se faz necessário a elaboração do modelo.

A Tabela 20 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Closite 30B. São apresentados a soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos ($p < 0,05$) para cada variável e suas interações.

Tabela 20. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T no módulo de Young dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F _{calc}	p-valor
Nanoargila (30B)	0,00890	1	0,00890	0,02743	0,878982
PEG	0,00018	1	0,00018	0,00057	0,982505
PCL-T	10,09000	1	10,09000	31,11210	0,011376
30B x PEG	0,45482	1	0,45482	1,40243	0,321595
30B x PCL-T	0,39677	1	0,39677	1,22341	0,349422
PEG x PCL-T	0,21193	1	0,21193	0,65342	0,321595
30B x PEG x PCL-T	1,17166	1	1,17166	3,61275	0,153522
Erro	0,97293	3	0,32431	-	-
Total SS	13,30719	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se que das variáveis testadas, quando analisadas individualmente, apenas a adição de PCL-T exerce influência significativa no módulo de Young dos materiais obtidos. Já tanto a adição de nanoargila quanto de PEG obtiveram um p-valor superior ao nível de significância estabelecido para este teste, constatando que a concentração de ambos e a interação desses fatores não exercem influência significativa na resistência à tração dos materiais obtidos.

Os resultados dos coeficientes de regressão do modelo estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Coeficientes de regressão para resposta módulo de Young dos materiais obtidos variando os seguintes parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T.

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro padrão
Média	2,640602	0,559692
Nanoargila (30B)	0,350874	0,161074
PEG	0,155821	0,080537
PCL-T	-0,023660	0,026846
30B/PEG	-0,049691	0,022779
30B/PCL-T	-0,016144	0,007593
PEG/PCL-T	-0,007273	0,003797
30B/PEG/PCL-T	0,002041	0,001074

Por meio da análise de regressão foi possível estabelecer o modelo apresentado na Equação 9. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de correlação R^2 que foi de 0,92689, indicando que 92,689 % da variabilidade na resposta podem ser explicados por este modelo.

$$MY = 2,640602 + 0,350874*[30B] + 0,155821*[PEG] - 0,023660*[PCL-T] - 0,049691*[30B]*[PEG] - 0,016144*[30B]*[PCL-T] - 0,007273*[PEG]*[PCL-T] + 0,002041*[30B]*[PEG]*[PCL-T] \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

MY = Módulo de Young

[30B] = concentração de nanoargila Closite 30B

[PEG] = concentração de PEG

[PCL-T] = concentração de PCL-T

Considerando-se somente os fatores significativos pode-se reescrever a equação como apresentado na Equação 10.

$$RT = 2,640602 - 0,023660*[PCL-T] \quad \text{Equação 10}$$

A Figura 42 apresenta a superfície de resposta que exhibe a interação entre as concentrações de nanoargila Cloisite 30B e a PCL-T no Módulo de Young dos materiais obtidos.

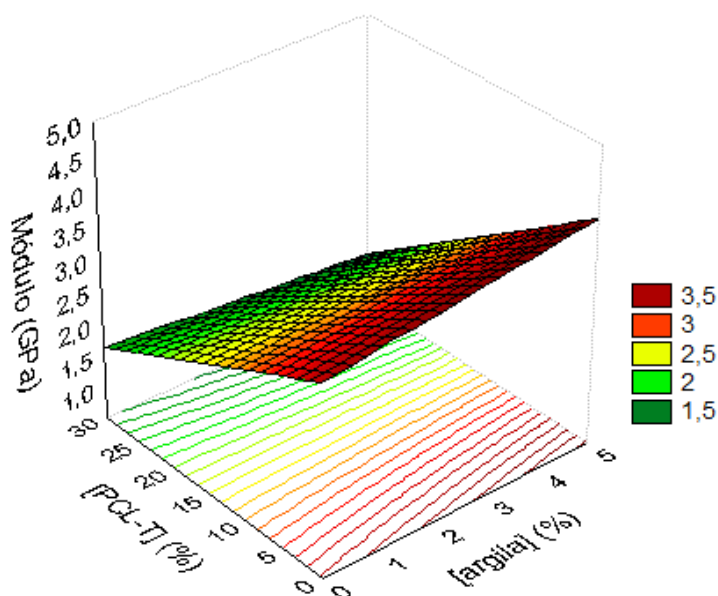


Figura 42. Gráfico de superfície de resposta demonstrando a interação entre concentração de nanoargila Cloisite 30B e a concentração de PCL-T sobre o Módulo de Young dos materiais obtidos.

De acordo com o modelo apresentado na Figura 42, é possível observar a utilização de altas concentrações de PCL-T conduzem a valores baixos de Módulo de Young, sendo que para manter o Módulo de Young em 3,5 GPa, apenas concentrações de até 5 % (m/v) de PCL-T poderão ser utilizadas, juntamente com concentrações acima de 3,5 % (m/v) de nanoargila 30B. Porém, o maior valor no Módulo de Young encontrado nos experimento foi de $4,6 \pm 0,2$ GPa a amostra PLLA/30B (E3).

Na Figura 43 estão apresentados os resultados obtidos para o Alongamento na Ruptura do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos. A Figura marcada com a letra *a* é referente aos nanocompósitos preparados usando a OMMT 20A e a marcada com a letra *b* é referente aos nanocompósitos preparados usando a OMMT 30B.

O alongamento na ruptura encontrado para o PLLA puro foi de 105 ± 17 %, valor esse muito superior ao comumente encontrado na literatura, já que o PLLA é conhecido por ser um polímero quebradiço. Nieddu *et al.*, (2009) prepararam corpos de prova de PLLA puro via fusão e encontraram um alongamento na ruptura de 4,9 %. Porém, Rhim *et al.* (2006)

prepararam corpos de prova de PLLA puro via solução e encontraram um alongamento na ruptura para o PLLA puro de $203,4 \pm 20,8$ %, os autores atribuíram esse valor tão alto de alongamento na ruptura à ação do solvente como plastificante no filmes PLLA. Desta maneira, pode-se justificar o elevado alongamento na ruptura ao método aqui empregado para a preparação dos filmes de PLLA.

A adição de PCL-T na matriz de PLLA levou a um decréscimo de 46,6 % no alongamento na ruptura e a adição de PEG levou a um decréscimo de 8,7 % no alongamento na ruptura, comportamento este não esperado, já que a adição de plastificante é responsável por aumentar o alongamento na ruptura. Este fato pode ser explicado pela ação do solvente como plastificante do PLLA, inibindo a ação do PEG e PCL-T, sendo necessário investigar a elaboração destes materiais via metodologia de fusão.

A adição de ambas as nanoargilas na mistura PLLA/PCL-T (E2) também levaram a um decréscimo no alongamento na ruptura tanto dos nanocompósitos PLLA/PCL-T/20A (E4) quanto dos nanocompósitos PLLA/PCL-T/30B (E4), sendo que em ambos os nanocompósitos houve um decréscimo de aproximadamente 11 % em relação à mistura PLLA/PCL-T (E2).

Este comportamento também foi observado para as misturas PLLA/PEG (E5), sendo que o alongamento na ruptura diminuiu aproximadamente 47 % para os nanocompósitos PLLA/PEG/20A (E7) e 25 % para os nanocompósitos PLLA/PEG/30B (E7), indicando que nestas condições a adição de 5 % de nanoargilas OMMT Closite 20A e 30B leva a uma diminuição do alongamento na ruptura de ambas as misturas PLLA/PCL-T e PLLA/PEG.

Para os nanocompósitos PLLA/20A (E3) foi observado um acréscimo de 16 % em relação ao alongamento na ruptura PLLA puro e para os nanocompósitos PLLA/30B (E3) foi observado um acréscimo de 8 %, mostrando que para esta condição a adição de 5 % de nanoargilas OMMT Closite 20A e 30B levam ao aumento da flexibilidade do PLLA. Rhim *et al.*, (2009) observaram que a adição de 5 % de OMMT 30B na matriz de PLLA leva a um leve aumento no alongamento na ruptura, enquanto que a adição de 5 % de MMT Na⁺ e OMMT 20A levaram a um decréscimo no alongamento na ruptura do PLLA puro.

Já os nanocompósitos contendo PLLA/PEG/PCL-T/20A (E8) e PLLA/PEG/PCL-T/20A (E9) contendo 5 e 2,5 % de nanoargila, respectivamente, apresentaram um decréscimo de 70,7 e um acréscimo de 87,6 % no alongamento na ruptura em relação à mistura PLLA/PEG/PCL-T (E6), respectivamente. Já a adição de OMMT 30B na mistura PLLA/PEG/PCL-T (E6) levou a um aumento de 27 % para os nanocompósitos PLLA/PEG/PCL-T/30B (E8) e um aumento de 118 % para os experimentos nanocompósitos PLLA/PEG/PCL-T/30B (E9). Yu *et al.*, (2007) adicionaram 1 % de OMMT na mistura

PLLA/PCL e conseguiram um aumento de aproximadamente 30 % no alongamento na ruptura quando comparado com a mistura sem nanoargila.

O maior valor de alongamento na ruptura para a OMMT 20A foi de 122 ± 20 % encontrado na amostra PLLA/20A (E3), já o maior valor de alongamento na ruptura para a OMMT 30B foi de 133 ± 25 % encontrado para a amostra PLLA/PEG/PCL-T/30B (E9).

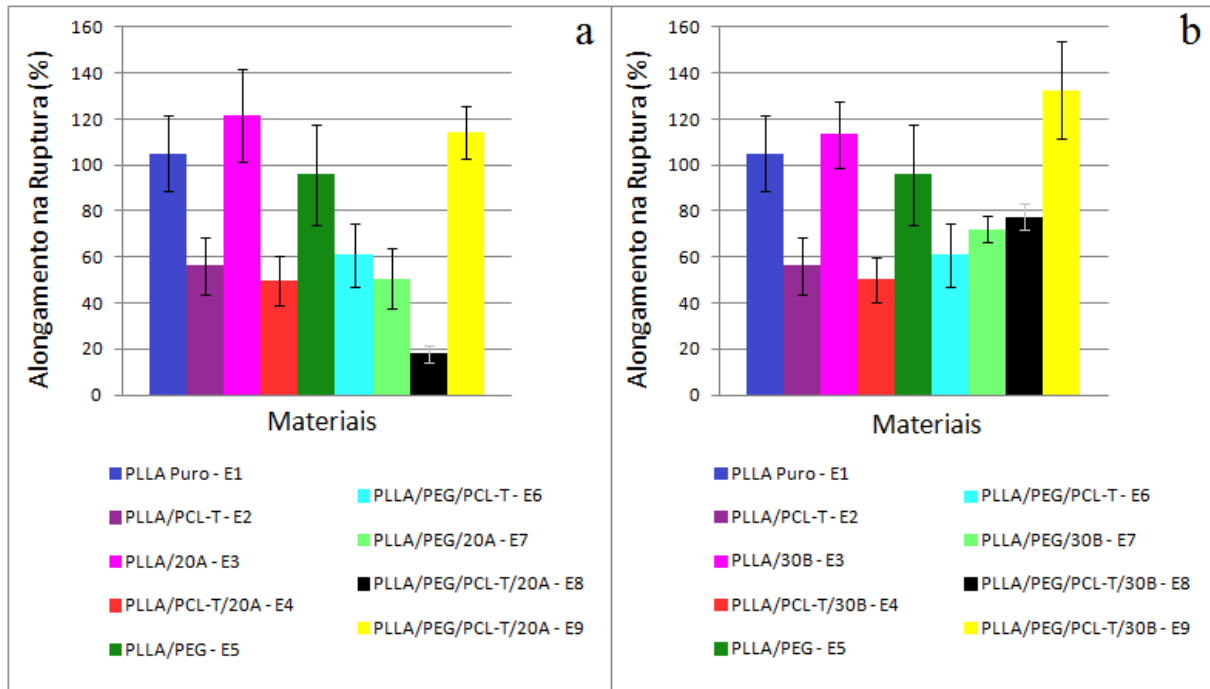


Figura 43. Resultados do Alongamento na Ruptura obtidos por ensaio de tração do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos.

a) Cloisite 20A e b) Cloisite 30B.

A Tabela 22 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Cloisite 20A e a Tabela 23 apresenta a ANOVA do planejamento proposto utilizando a nanoargila Cloisite 30B. São apresentados a soma quadrática, o grau de liberdade, a média quadrática, o F calculado e a probabilidade dos valores serem significativos ($p < 0,05$) para cada variável e suas interações.

Tabela 22. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (20A), PEG e PCL-T no Alongamento na Ruptura dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F_{calc}	p-valor
Nanoargila (20A)	761,12	1	761,12	3,029005	0,523404
PEG	1445,29	1	1445,29	0,985146	0,394096
PCL-T	4443,81	1	4443,81	3,029005	0,180162
20A x PEG	1216,44	1	1216,44	0,829152	0,429654
20A x PCL-T	51,55	1	51,55	0,035140	0,863264
PEG x PCL-T	346,74	1	346,74	0,236349	0,660155
20A x PEG x PCL-T	78,55	1	78,55	0,053543	0,831893
Erro	4401,26	3	1467,085	-	-
Total SS	12744,76	10	-	-	-

Tabela 23. Análise de variância (ANOVA) demonstrando a variação significativa sobre os parâmetros: nanoargila (30B), PEG e PCL-T no Alongamento na Ruptura dos materiais obtidos.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F_{calc}	p-valor
Nanoargila (30B)	2,86	1	2,86	0,001354	0,972957
PEG	42,18	1	42,18	0,019954	0,896640
PCL-T	2520,90	1	2520,90	1,192138	0,354738
30B x PEG	11,25	1	11,25	0,005322	0,946434
30B x PCL-T	85,99	1	85,99	0,040666	0,853083
PEG x PCL-T	847,20	1	847,20	0,400643	0,571713
30B x PEG x PCL-T	347,37	1	347,37	0,177040	0,702253
Erro	6343,81	3	2114,604	-	-
Total SS	10228,57	10	-	-	-

Através da estimativa do p-valor fornecido pela ANOVA, verificou-se que nenhuma das variáveis testadas exerce influência significativa no alongamento na ruptura dos materiais obtidos no nível de significância escolhido, tanto para argila 20A quanto para a argila 30B. Desta maneira, não se faz necessário a elaboração do modelo.

É importante ressaltar que os resultados obtidos para as amostras PLLA/OMMT (E3) demonstraram valores de resistência à tração comparáveis aos de polímeros amplamente utilizados no setor de embalagens, tais como: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), e poliestireno (PS), dos quais os valores de resistência à tração estão na faixa de 13-19, 22-31, 31-38, e 45-83 MPa, respectivamente (HERNÁNDEZ, SELKE, E CULTER, 2000). Além destas propriedades, é esperada uma melhora nas propriedades de barreira, viabilizando a aplicação deste material na área de embalagens.

4.4 Validação do planejamento experimental

De acordo com os resultados do planejamento experimental a adição de PEG e PCL-T diminui as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais testados, já a adição de ambas as nanoargilas leva ao aumento destas propriedades. Desta maneira, os nanocompósitos PLLA/OMMT (E3), foram os selecionados para validar o planejamento experimental e dar continuidade aos experimentos futuros, tais como: propriedade de barreira, biodegradação em solo, compostagem e degradação em condições de envelhecimento acelerado.

4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Analisando os resultados do planejamento experimental para a adição de nanoargila Closite 20A sob a variável de resposta T_{onset} construiu-se o modelo expresso na Equação 3. Com o intuito de validar o modelo proposto, é necessário calcular o T_{onset} teórico usando esta Equação, como o nanocompósito selecionado contém apenas PLLA e OMMT 20A, a equação pode ser reescrita, conforme apresentado na Equação 11.

$$T_{onset} = 384,9932 + 0,4960*[20A] \quad \text{Equação 11}$$

A concentração de argila que gerou o maior incremento nas propriedades térmicas e mecânicas foi à concentração de 5 % (m/v), ou seja, no nível +, utilizando a Equação 11 temos o valor teórico de T_{onset} previsto pelo modelo:

$$T_{\text{onset}} = 384,9932 + 0,4960 * +1$$

$$T_{\text{onset}} = 385,49 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A fim de validar o modelo, este nanocompósito foi produzido em triplicata e analisado, gerando os resultados apresentados na Figura 44 e Tabela 24.

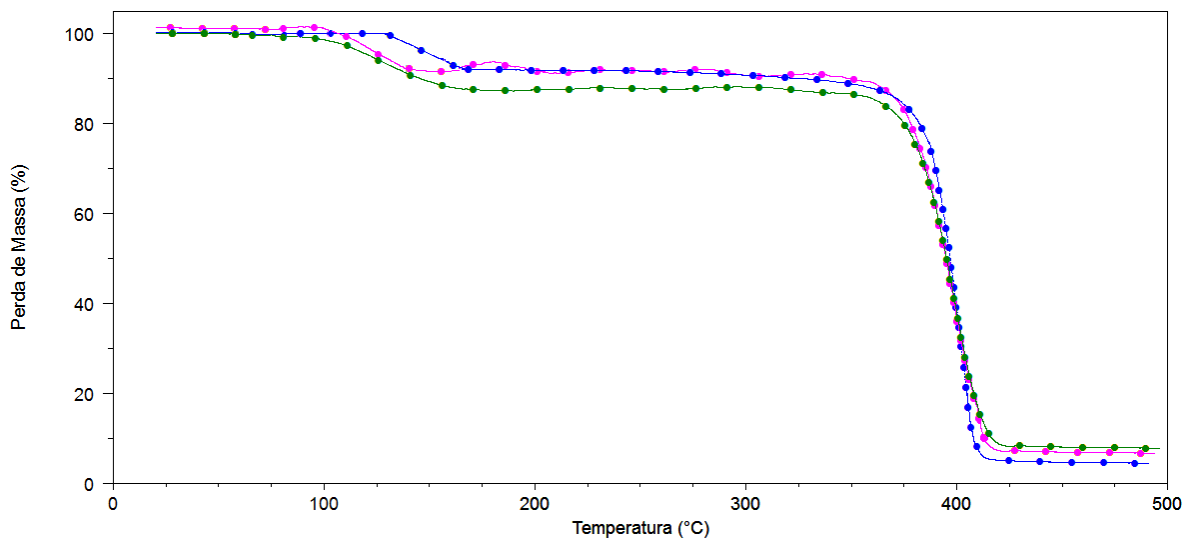


Figura 44. Curva TG do nanocompósito PLLA/20A em triplicata.

Tabela 24. Dados da análise de TGA dos nanocompósitos PLLA/20A em triplicata.

Amostra	Experimento	T_{onset} ($^\circ\text{C}$)
PLLA/20A – 1	3	382,23
PLLA/20A – 2	3	385,24
PLLA/20A – 3	3	381,49

Foi determinado um valor médio de T_{onset} prático de $383 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$, mostrando que este modelo é válido.

Analisando os resultados do planejamento experimental para a adição de nanoargila Closite 30B sob a variável de resposta T_{onset} construiu-se o modelo expresso na Equação 5. Com o intuito de validar o modelo proposto, é necessário calcular o T_{onset} teórico usando esta Equação, como o nanocompósito selecionado contém apenas PLLA e OMMT 30B, a equação pode ser reescrita, conforme apresentado na Equação 12.

$$T_{\text{onset}} = 383,8908 + 0,4560 * [30B]$$

Equação 12
96

A concentração de argila que gerou o maior incremento nas propriedades térmicas e mecânicas foi à concentração de 5 % (m/v), ou seja, no nível +, utilizando a Equação 12 temos o valor teórico de T_{onset} previsto pelo modelo:

$$T_{onset} = 383,8908 + 0,4560 * +1$$

$$T_{onset} = 384,35 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A fim de validar o modelo este nanocompósito foi produzido e analisado em triplicata, gerando os resultados apresentados na Figura 45 e Tabela 25.

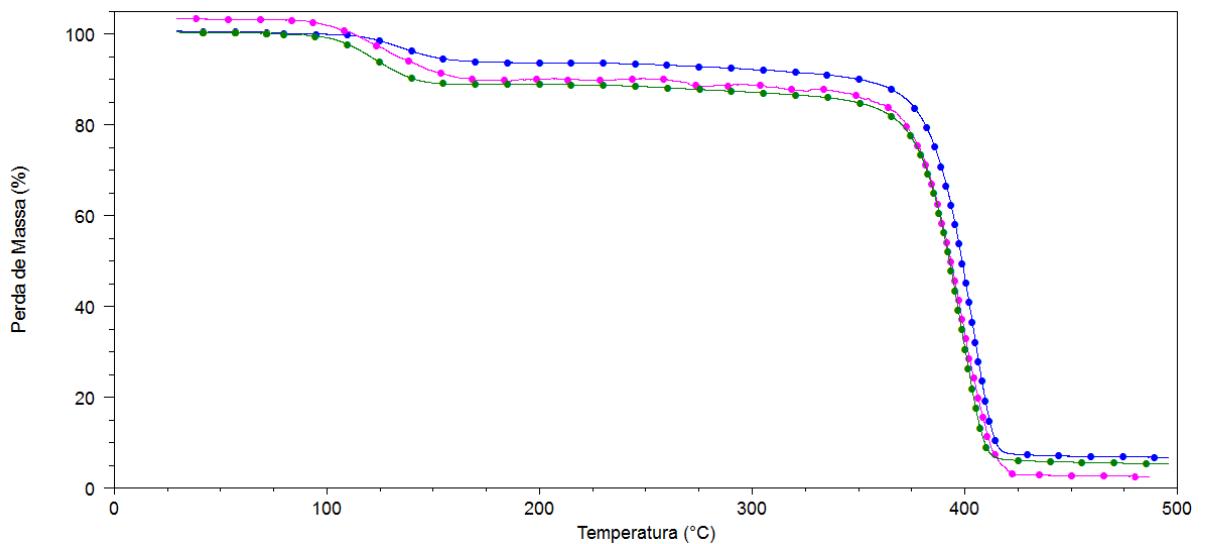


Figura 45. Curva TG do nanocompósito PLLA/20A em triplicata.

Tabela 25. Dados da análise de TGA dos nanocompósitos PLLA/30B.

Amostra	Experimento	T_{onset} (°C)
PLLA/20A – 1	3	384,93
PLLA/20A – 2	3	383,58
PLLA/20A – 3	3	379,86

Foi determinado um valor médio de T_{onset} prático de $382,8 \pm 2,6 \text{ } ^\circ\text{C}$, mostrando que este modelo é válido.

4.4.2 Análises Mecânicas

Analisando os resultados do planejamento experimental para a adição de nanoargila Closite 30B sob a variável de resposta resistência à tração construiu-se o modelo expresso na Equação 7. Com o intuito de validar o modelo proposto, é necessário calcular a resistência à tração teórica usando esta Equação, como o nanocompósito selecionado contém apenas PLLA e OMMT 30B, a equação pode ser reescrita, conforme apresentado na Equação 13.

$$RT = 65,77148 + 3,43000*[30B] \quad \text{Equação 13}$$

A concentração de argila que gerou o maior incremento nas propriedades térmicas e mecânicas foi a concentração de 5 % (m/v), ou seja, no nível +, utilizando a Equação 13 temos o valor teórico de resistência à tração previsto pelo modelo:

$$RT = 65,77148 + 3,43000*+1$$

$$RT = 69,2 \text{ MPa}$$

A fim de validar o modelo, este nanocompósito foi produzido e analisado, gerando um valor médio de resistência à tração prático de $63,36 \pm 16,59$ MPa, mostrando que este modelo é válido.

Analisando os resultados do planejamento experimental para a adição de nanoargila Closite 30B sob a variável de resposta Módulo de Young construiu-se o modelo expresso na Equação 9. Com o intuito de validar o modelo proposto, é necessário calcular o Módulo de Young usando esta Equação, como o nanocompósito selecionado contém apenas PLLA e OMMT 30B, a equação pode ser reescrita, conforme apresentado na Equação 14.

$$MY = 2,640602 + 0,350874*[30B] \quad \text{Equação 14}$$

A concentração de argila que gerou o maior incremento nas propriedades térmicas e mecânicas foi a concentração de 5 % (m/v), ou seja, no nível +, utilizando a Equação 14 temos o valor teórico do Módulo de Young previsto pelo modelo:

$$MY = 2,640602 + 0,350874*+1$$

$$MY = 2,99 \text{ MPa}$$

A fim de validar o modelo este nanocompósito foi produzido e analisado, gerando um valor médio de módulo de Young prático de $2,78 \pm 0,3$ GPa, mostrando que este modelo é válido.

4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 46 apresenta as curvas de DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A e a Tabela 26 relaciona os dados determinados a partir destas curvas. A Figura 47 apresenta as curvas de DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B e a Tabela 27 relaciona os dados determinados a partir destas curvas.

A transição vítrea (T_g) é caracterizada como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamada de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica (WENDHAUSEN, 2002, web). As T_g 's dos materiais podem ser observadas nas Figuras 46b e 47b.

Os dados de DSC do PLLA já foram discutidos no item 4.1.4.

Para a mistura PLLA/PCL-T (E2) observou-se uma T_g de $43,9$ °C, T_m de $140,6$ °C e T_c de $102,9$ °C. A ΔH_m encontrada foi de $23,2$ J.g⁻¹, o que corresponde a $17,3$ % de cristalinidade. Já a mistura PLLA/PEG (E5) apresentou uma T_g de $39,1$ °C, T_m de $149,2$ °C e T_c de $92,0$ °C. A ΔH_m encontrada foi de $23,6$ J.g⁻¹, o que corresponde a $22,6$ % de cristalinidade. Para os filmes de PLLA/PEG/PCL-T (E6) observou-se uma T_g de $37,7$ °C, T_m de $141,1$ °C e T_c de $113,2$ °C. A ΔH_m encontrada foi de $17,4$ J.g⁻¹, o que corresponde a $11,1$ % de cristalinidade.

Observou-se uma diminuição na T_g tanto para as misturas que continham PCL-T, quanto para as misturas com PEG, em comparação com o PLLA puro ($T_g = 57,7$ °C), mostrando que ambos os polímeros atuam como plastificantes do PLLA, sendo que dentre as misturas, a menor T_g foi encontrada na combinação PLLA/PEG/PCL-T (E6).

Os nanocompósitos PLLA/OMMT apresentaram um leve aumento da T_g quando comparado com o PLLA puro, sendo que o nanocompósito PLLA/20A apresentou uma T_g de $58,6$ °C, e o PLLA/30B uma T_g de $59,1$ °C.

Já os nanocompósitos contendo tanto PEG como PCL-T e aqueles contendo ambos os polímeros apresentaram uma diminuição da T_g do PLLA, sendo que dentre os nanocompósitos, a menor T_g foi encontrada na combinação PLLA/PEG/PCL-T/20A (E8) com T_g de 37,3 °C e PLLA/PEG/PCL-T/30B com T_g de (E8) 38,6 °C.

De acordo com a literatura, plastificantes influenciam fortemente as propriedades de um polímero, pois são responsáveis por mudanças na organização das cadeias poliméricas, sendo que o efeito visível é a diminuição da T_g da matriz polimérica, uma medida clássica da eficiência do plastificante (SEARS & DARBY, 1982).

Estudos realizados por Pillin *et al.* (2006) usando o PEG como plastificante em filmes de PLLA mostraram uma diminuição da T_g do PLLA quando adicionado PEG em concentrações de até 20 %, já concentrações de plastificante acima desse valor induziram a separação de fase, estabilizando a T_g .

Duarte (2009) estudou a adição da PCL-T no PLDLA e observou uma diminuição acentuada na T_g em função da concentração de plastificante, até a composição 70/30, mostrando a atuação da PCL-T como plastificante, sendo que a T_g estabilizou para a composição 50/50, indicando que a adição de 50 % de PCL-T mostra uma menor interação entre as fases, podendo indicar que a concentração do plastificante encontra-se acima do limite de solubilidade.

Outro fenômeno importante que pode ser observado nos resultados de DSC é o pico de fusão. Pode-se observar uma larga faixa de cristalinidade, em alguns casos apresentando dois picos de fusão, isso ocorre devido à heterogeneidade no tamanho dos cristais, sendo que os cristais menores fundem a temperaturas menores e os cristais maiores fundem a temperaturas maiores.

Observa-se que a adição da PCL-T na matriz de PLLA leva a uma diminuição da T_m e que a adição de PEG na matriz de PLLA leva a um aumento da T_m , sendo que, quando ambos os materiais, juntamente com a nanoargila Closite 20A são adicionados ao PLLA em concentrações elevadas (PLLA/PEG/PCL-T/20A – E8) observa-se uma diminuição mais acentuada da T_m . Já quando estes materiais são adicionados em concentrações menores (PLLA/PEG/PCL-T/20A – E9) há um aumento da T_m . Já para a nanoargila Closite 30B o efeito é contrário: quando ambos os materiais, juntamente com a nanoargila Closite 30B são adicionados ao PLLA em concentrações elevadas (PLLA/PEG/PCL-T/30B – E8) observa-se um aumento da T_m e quando estes materiais são adicionados em concentrações menores (PLLA/PEG/PCL-T/30B – E9) há uma diminuição da T_m .

Também se pode observar uma diminuição na entalpia de fusão e conseqüentemente, no grau de cristalinidade, para todas as misturas e também para todos os nanocompósitos. Este efeito é mais pronunciado quando adicionado PCL-T às misturas e aos nanocompósitos. O menor valor no grau de cristalinidade observado ocorreu quando foi adicionada PCL-T, PEG juntamente com as nanoargilas Closite 20A e 30B em concentrações elevadas (E8): X_c igual a 9,2 % quando adicionado a nanoargila Closite 20A e X_c igual a 10,2 % quando adicionado a nanoargila Closite 30B. Esta diminuição no grau de cristalinidade poderá acarretar uma diminuição do tempo de degradação desses materiais em relação ao PLLA puro, que demora em média 24 meses para se degradar quando adicionado em condições adequadas de compostagem (CALMON *et al.*, 1999).

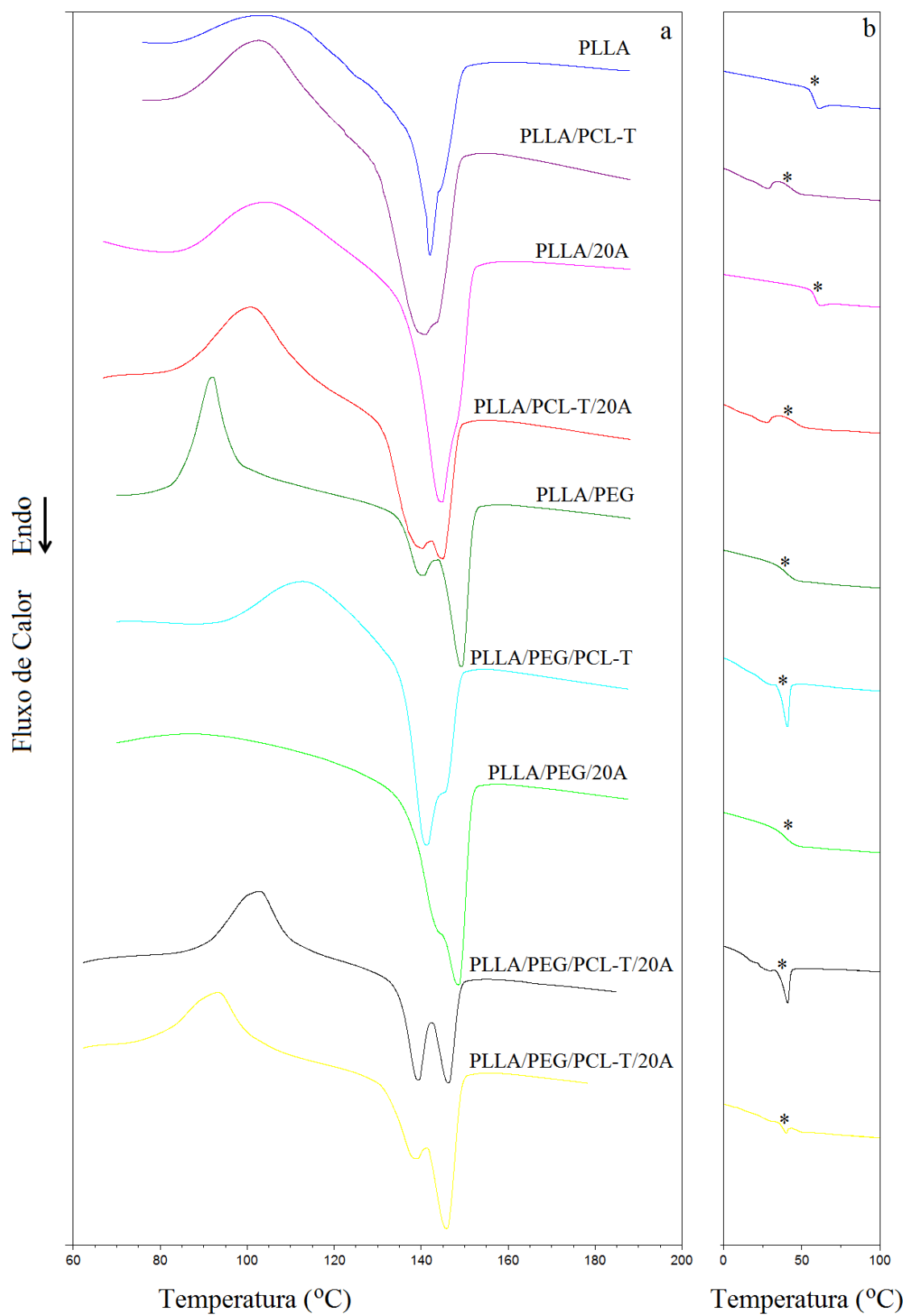


Figura 46. Curvas de DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.

a) Primeiro Aquecimento. b) Segundo Aquecimento. * T_g

Tabela 26. Dados da análise DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 20A.

Amostra	Experimento	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLLA Puro	1	57,7	144,5	107,4	29,3	31,3
PLLA/PCL-T	2	43,9	140,6	102,9	23,2	17,3
PLLA/20A	3	58,6	144,6	104,3	22,7	23,0
PLLA/PCL-T/20A	4	46,3	144,9	101,4	16,2	11,2
PLLA/PEG	5	39,1	149,2	92,0	23,6	22,6
PLLA/PEG/PCL-T	6	37,7	141,1	113,2	17,4	11,1
PLLA/PEG/20A	7	38,6	148,5	-	28,7	26,1
PLLA/PEG/PCL-T/20A	8	37,3	139,3	102,9	15,7	9,2
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 1	9	38,1	145,8	93,3	21,5	17,8
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 2	10	38,4	145,0	93,4	18,7	15,5
PLLA/PEG/PCL-T/20A - 3	11	38,3	146,1	90,8	20,4	16,9

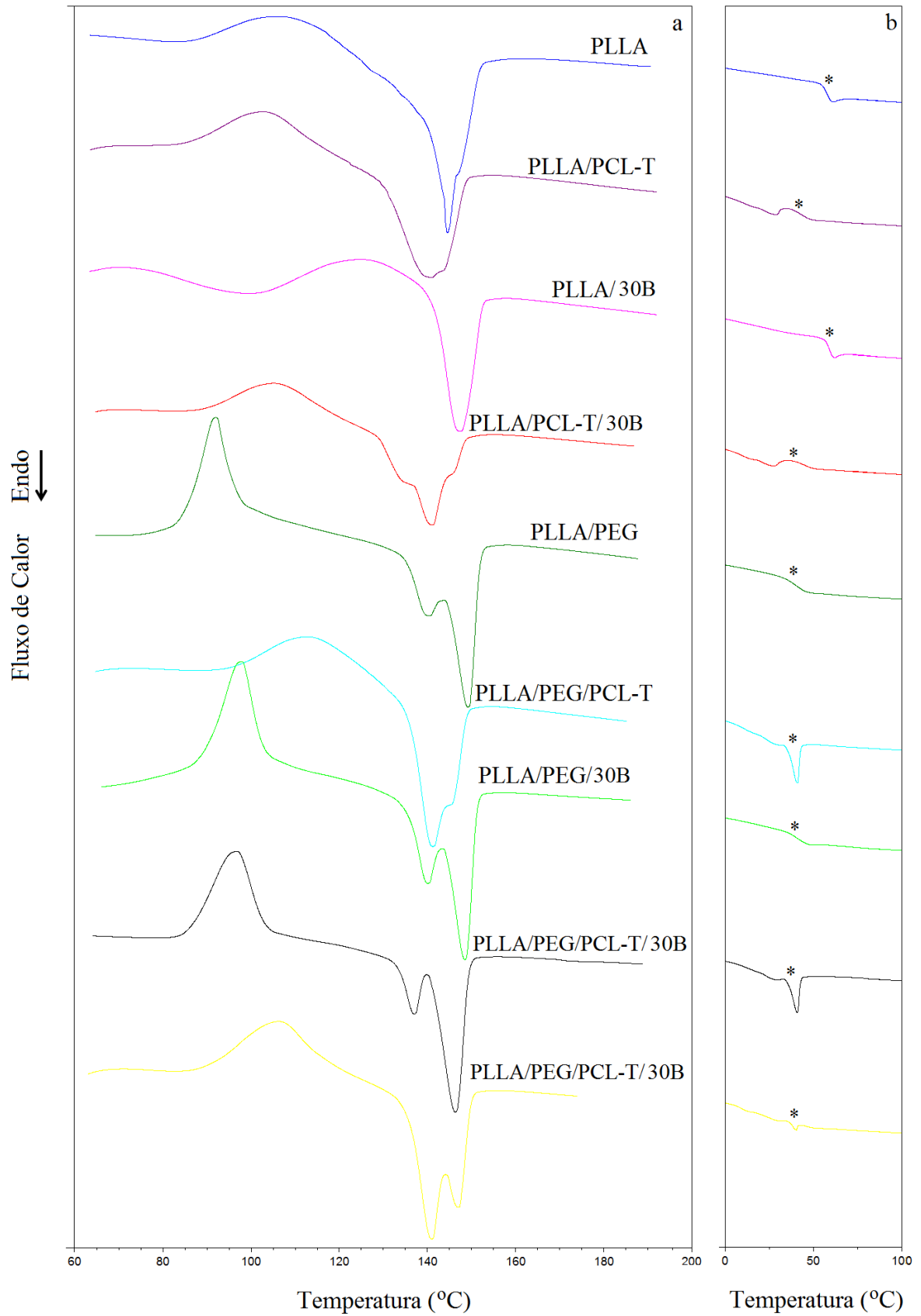


Figura 47. Curvas de DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.

a) Primeiro Aquecimento. b) Segundo Aquecimento. * T_g

Tabela 27. Dados da análise DSC do PLLA puro, das misturas (PLLA/PCL-T, PLLA/PEG e PLLA/PEG/PCL-T) e dos nanocompósitos usando a OMMT 30B.

Amostra	Experimento	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLLA Puro	1	57,7	144,5	107,4	29,3	31,3
PLLA/PCL-T	2	43,9	140,6	102,9	23,2	17,3
PLLA/30B	3	59,1	147,4	124,5	14,6	14,8
PLLA/PCL-T/30B	4	45,4	141,0	105,2	18,4	12,7
PLLA/PEG	5	39,1	149,2	92,0	23,6	22,6
PLLA/PEG/PCL-T	6	37,7	141,1	113,2	17,4	11,1
PLLA/PEG/30B	7	40,3	148,5	97,8	26,0	23,6
PLLA/PEG/PCL-T/30B	8	38,6	146,3	96,9	17,4	10,2
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 1	9	38,8	141,0	106,4	23,0	19,0
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 2	10	38,9	141,8	99,9	23,0	19,0
PLLA/PEG/PCL-T/30B - 3	11	38,7	141,0	102,0	20,9	17,3

CONCLUSÃO

Os resultados preliminares mostram que foi possível a obtenção de nanocompósitos. O método de obtenção usando apenas agitação e o método usando sonificação em banho de ultra-som 1x levaram a geração de nanocompósitos com alto grau de intercalação. Já tanto o método de obtenção usando sonificação em banho de ultra-som 2x quanto os métodos de sonificação usando um sonificador de haste 1x e 2x levaram a geração de nanocompósitos com alto grau de esfoliação.

As análises de TGA avaliadas juntamente com os resultados do planejamento experimental mostraram que a adição tanto de PCL-T como de PEG e a adição de ambos resulta em uma diminuição da estabilidade térmica quando comparado ao PLLA puro. Sendo, que a adição de ambas as nanoargilas Closite 20A e 30B levam ao aumento da resistência térmica, quanto comparado aos materiais sem nanoargila, sendo que a nanoargila Closite 20A levou a um incremento maior quando comparada à Closite 30B.

As análises mecânicas sob tensão avaliadas juntamente com os resultados do planejamento experimental revelaram que a adição de PCL-T na matriz de PLLA leva a uma diminuição, enquanto a adição de PEG leva a um aumento na resistência à tração do PLLA puro e que a adição de ambas as nanoargilas Closite 20A e 30B elevam a resistência à tração do PLLA, sendo que a nanoargila Closite 30B levou a um incremento maior quando comparada à Closite 20A.

Os resultados do Módulo de Young evidenciaram que a adição de PCL-T na matriz de PLLA levou a uma diminuição no Módulo de Young, tornando o filme mais flexível. Por outro lado, a adição de PEG levou a um aumento no módulo de Young, deixando a mistura mais rígida em relação ao PLLA puro. E que a adição de ambas as nanoargilas Closite 20A e 30B elevam o Módulo de Young do PLLA, sendo que a nanoargila Closite 30B levou a um acréscimo maior quando comparada à Closite 20A.

Os resultados de alongamento na ruptura indicaram que a adição de PCL-T na matriz de PLLA levou a um decréscimo no alongamento na ruptura e a adição de PEG levou a um decréscimo no alongamento na ruptura. E que a adição de ambas as nanoargilas Closite 20A e 30B elevam o Módulo de Young do PLLA, sendo que a nanoargila Closite 20A levou a um acréscimo maior quando comparada à Closite 30B.

Os modelos propostos pelo planejamento experimental se mostraram válidos tanto para utilização da nanoargila Closite 20A quanto para utilização da nanoargila Closite 30B.

A análise de DSC mostrou que tanto a PCL-T quando o PEG atuam como

plastificantes do PLLA, sendo que a adição de ambos gera o material mais plastificado.

Tendo em vista a proposta de aplicação destes nanocompósitos para o setor de embalagens e os critérios definidos para a sua seleção, indica-se os materiais PLLA/OMMT (E3) para dr continuidade nos experimentos futuros.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a biodegradação em solo dos nanocompósitos obtidos.

Investigar a compostabilidade dos nanocompósitos obtidos.

Estudar a degradação em câmara de envelhecimento acelerado dos nanocompósitos obtidos.

Acompanhar a degradação em condições de intemperismo natural dos nanocompósitos obtidos.

Avaliar as propriedades de barreira a gases.

Preparar um *masterbatch* seguindo a metodologia usada neste trabalho, em seguida processar este concentrado via metodologia de fusão e comparar com os já obtidos via solução.

Preparar nanocompósitos via metodologia de fusão e comparar com os já obtidos via solução e com os preparados usando o *masterbatch*.

REFERÊNCIAS

- ABRAMILHO - Associação Brasileira dos Produtores de Milho. Plástico a partir de milho e alga cresce no País. Disponível em: <<http://www.abramilho.org.br/noticias.php?cod=1229>>. Acesso em: 03 de fev. de 2012.
- ABRELPE. Disponível em: <www.abrelpe.org.br/downloads/Panorama2010.pdf>. Acesso em: 12 de jun. de 2011.
- ALARIQI S.A.S.; KUMAR A.P.; RAO, B.S.M.; SINGH, R.P. Biodegradation of g-sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments. *Polym Degrad Stab.*, v. 91, p.1105, 2006.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering.*, v. 28, p. 1-63, 2000.
- ALMEIDA, A.S. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila Sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica. 2010. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia de Polímeros) - UFRJ, Rio de Janeiro.
- ASTM Standard D 6400-99, Standard Specification for Compostable Plastics, 1999.
- ASTM D-618, Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing, 2008.
- ASTM D882-09, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2009.
- AURAS, R.A. ; HARTE, B. ; SELKE, S. ; HERNANDEZ, R. Mechanical, physical, and barrier properties PF poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, v. 19, p. 123-135, 2003.
- AVEROUS L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications, 2008. Disponível em: <<http://www.biodeg.net/fichiers/Polylactic%20Acid%20Synthesis%20Properties%20and%20Applications.pdf>> Acesso em: 05 de jun. de 2011.
- AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A.; ENGELSBERG, M. Uso de RMN no estado estacionário para aumento de sensibilidade de análises químicas. *Comunicado Técnico, CT/37, CNPDIA*, 2000.
- AZEVEDO, V.V.C.; CHAVES, S.A.; BEZERRA, D.C.; FOOK, L.M.V.; COSTA, A.C.F.M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.23, p. 27-34, 2007.
- BARBANTI, S.H.; ZAVAGLIA, C.A.C.; DUEK, E.A.R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15 (1), p. 13-21, 2005.
- BILLMEYER Jr., F.W. *Textbook of polymer science*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons,

1984.

BITENCOURT, S.S. Desenvolvimento de biocompósitos de poli(L-ácido láctico) com serragem de madeira. 2011. Dissertação de Mestrado (Universidade da Região de Joinville) – UNIVILLE, Joinville.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Polymer Science*, v. 34, p. 125–155, 2009.

BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J. O.C.; SANTOS, T.N.; SILVA, F.C.; BRUM, P.R.C. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. *Polímeros*, v.15, p. 245-248, 2005.

BOURBIGOT, S.; FONTAINE, G.; BELLAYER, S.; DELOBEL, R. Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite. *Polymer Testing*, v. 27, p. 2–10, 2008.

BOVEY, F.A.; MIARU, P.A. *NMR of Polymers*. Academic Press, New York, 1996.

BRAGANÇA, F.C. Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão. 2008. Tese de doutorado (Instituto de Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRITO, K.J.S. Nanocompósito de borracha SBR com nanoargila organicamente modificada. 2009. Dissertação de Mestrado (Escola de Engenharia) - UFRGS, Porto Alegre.

CALLISTER, Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5º Ed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CALLISTER Jr, W.D.; *Materials Science and Engineering* Wiley: New York, 2007.

CALMON, A.; GUILLAUME, S.; BELLON-MAUREL, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE F. Evaluation of material biodegradability in real conditions development of a burial test and an analysis methodology based on numerical vision. *J Environ Polym Degrad*, v. 7, p. 157–166, 1999.

CAMPBELL, D.; WHITE, J.R. *Polymer Characterization*. London: Chapman & Hall, 1989.

CANEVAROLO, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber. São Paulo, 2003.

CATONI, S. E. M. Biossíntese e obtenção de PHB e PHBV plastificados com PEG visando aplicação em liberação controlada de fármacos. 2011. Dissertação de Mestrado (Universidade da Região de Joinville) – UNIVILLE, Joinville.

CESARIN, A.S. Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

CHEN, C. C.; CHUEHA, J-U.; TSENG, H.; HUANG, H-M.; LEE, S-Y. Preparation and

characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials*, v. 24, p. 1167-1173, 2003.

CHENG, S.; LAU, K.; LIU, T.; ZHAO, Y.; LAM, P.; YIN, Y. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites: Part B*, v.40, p.650–654, 2009.

CHIOU, B.S.; YEE, E.; GLENN, G.M.; ORTS, W. Rheology of starch-clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymer*, v. 59, p. 467-474, 2005.

CHRISTENSEN B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separarates. *Advances in Soil Science*, v.20, p. 2-76, 1992.

DAL CASTEL, C. Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de Polipropileno-Montmorilonita. 2008. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química) - UFRGS, Porto Alegre.

DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

DIXON'S Q-TEST: DETECTION OF A SINGLE OUTLIER. Departamento de Química da Universidade de Atenas. Disponível em: <http://www.chem.uoa.gr/applets/AppletQtest/Text_Qtest2.htm> Acesso em: 10 de fev. de 2012.

DOI, Y.; STEINBÜCHEL, A. Biopolymers. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, p. 398, 2002.

DOLAVALE, L. C. Caracterização Mecânica e Tribológica de um Compósito Odontológico de uso Indireto. Dissertação de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 2007.

DORNELAS, C. B. Estudo do processo de intercalação via solução PVP – bentonita e de sua viabilidade como promotor de dissolução em formulações farmacêuticas. 2009. Tese de Doutorado (Ciência e Tecnologia de Polímeros) - UFRJ, Rio de Janeiro.

DRUMOND, W.S.; WANG, S. H.; MOTH, C. G. Síntese e caracterização do copolímero poli(ácido lático-b-glicol etilênico). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 74-79, 2004.

DUARTE, M. A. T. Influências das concentrações de PCL-T em membranas de PLDLA. Estudo *in vitro* e *in vivo*. 2009. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - UNICAMP, Campinas.

DUARTE, M. A. T.; DUEK, E. A. R. ESTUDO DAS BLENDA DE PLDLA/PCL TRIOL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

DURÁN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

EMBALAGENS DE RÁPIDA DESCARTABILIDADE. Disponível em:
<<http://www.biodegradablestore.com/utensils.html>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

EMBALAGEM DE IOGURTE. Disponível em:
<<http://www.inc.com/magazine/20110501/switching-to-eco-packaging.html>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

EMBALAGEM DE IOGURTE. Disponível em:
<<http://www.packworld.com/sustainability/bioplastics/danone-first-switch-pla-yogurt-cup-germany>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

EMBALAGEM DE IOGURTE. Disponível em:
<<http://www.sunpack.com/blog/2010/10/stonyfield-yogurt-packaged-pla/>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

EMBALAGEM DE MARGARINA. Disponível em:
<<http://embalagensustentavel.com.br/2009/06/17/margarina-cyclus-biodegradavel-e-de-fonte-renovavel/>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

EDWARDS A.P.; BREMNER J.M. Dispersion of soil particles by sonic vibration. *Journal of Soil Science*, v.18, 47-63, 1967.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T.; Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova.*, v. 27, p. 798, 2004.

FALCONE, D. M. B. Influência da incorporação de poli(ácido láctico) - PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do poli(hidroxibutirato) - PHB. 2004. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais) - UFSCar, São Carlos.

FORTUNATO, E. As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações. Centro de Investigação de Materiais. Departamento de Ciência dos Materiais. Universidade Nova de Lisboa, 2005. Disponível em: <http://dei-s1.dei.uminho.pt/nanotec/download/6._Nanotecnologias.pdf>. Acesso em: 25 de out. de 2011.

FRAUDAS DESCARTÁVEIS FEITAS COM 10% DE PLA. Disponível em:
<<http://guiadobebe.uol.com.br/huggies-naturali/>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

GARCIA, M. C. F. Proposta de um processo de extração de poli(3-hidroxibutirato) produzindo por *Cupriavidus necator* e seu efeito sobre as características do polímero. Dissertação de mestrado. 158p. Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2006.

GARLOTTA D. A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ.*, v. 9, p. 63–84, 2001.

GENRICH, D.A.; BREMNER, J.M. A re-evaluation of the ultrasonic vibration method of dispersing soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, v.36, 944-947, 1972.

GRAFOV, A. Nanobiocompósitos: fundamentos e aplicações. UFRJ-IMA, 2011.

GARRAFA DE ÁGUA WURLD. Disponível em: <<http://www.wurld.org.nz/about/our-bottle/>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

GUIMARÃES, T.R.; MORALES, A.R.; PAIVA, L.B.; Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita: caracterização estrutural, morfológica e de opacidade; in: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 2006.

GUPTA, A.P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - polylactide: a critique. *European Polym Journal*, v. 43, p. 4053-4074, 2007.

HERNANDEZ, R. J., SELKE, S. E. M., & CULTER, J. D. Major plastics in packaging. *Plastics packaging*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, Inc. v, 89, p. 134, 2000.

HOLLINGER, J. O. "Biomedical applications of synthetic biodegradable polymers" United States of America: CRC Press, p. 247, 1995.

HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. *Composites Science and Technology*, v.66, p.1813-1824, 2006.

ISO 472, *Plastics – Vocabulary*, 1999.

JAHNO, V.D. Síntese e Caracterização do Poli(L-ácido Láctico) para uso como biomaterial. 2005. Dissertação de Mestrado (Escola de Engenharia) - UFRGS, Porto Alegre.

KANIS, L.A.; GENEROSO, M.; SOLDI, V. Filmes de Poli(etileno-co-metil acrilato)/poli(caprolactona triol): Caracterização e Propriedades Mecânicas. *Lat. Am. J. Pharm.*, v. 26, p. 700-5, 2007.

KORNMAN, X.; LINDERBERG, H.; BERGUND, L.A. Synthesis of Epoxy-Clay Nanocomposites: Influence of the Nature of the Clay on Structure. *Polymer*, v. 42, p. 4493-4499, 2001.

LAI, W.-C; LIAU W.-B; LIN T.-T. The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer*, v. 45, p. 3073–3080, 2004.

LECHERMEIER, HJ, DORGAN, JR, WAY, J.D. , Gas permeation properties of poly(lactic acid) *J of Membrane Sci.*, v. 2, p. 251, 2001.

LEROUX, F. Organo-Modified Anionic Clays into Polymer Compared to Smectite-Type Nanofiller: Potential Applications of the Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, v. 6, p. 303-315, 2006.

LI, J. Synthesis of polyethyleneglycols (PEGs): derivatives and applications in biomaterials. *BME*, v. 430, 2001.

LIM, S. T.; HYUN, Y. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocompósitos. *Chem. Master.*, 14, 1839-1844, 2002

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros. E-papers. Rio de Janeiro. 2001.

LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactid acid polymers, *Polyme Degradation and Stability*, Essex, v. 59, p. 145-152, 1998.

MAI, Y. W.; YU, Z. Z.; *Polymer Nanocomposites*; Woodhead: Cambridge, 2006.

MCLAUHLIN, A. R.; THOMAS N. L. Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocompósitos prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 868–872, 2009.

MEIER, M.A.; KANIS, L.A.; LIMA, J.C.; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. Poly(caprolactona triol) as plasticizer agent for cellulose acetate films: Influence of the preparation procedure and plasticizer content on the physico-chemical properties. *Polym. Adv. Technol.*, v. 15, p. 593-600, 2004.

MELO, C.P.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. PARCERIAS ESTRATÉGICAS - NÚMERO 18 – AGOSTO de 2004. Disponível em: <http://seer.cgee.org.br/index.php/parcerias_estrategicas/article/viewFile/130/124>. Acesso em: 25 de out. de 2011.

MELO, F.C. Síntese do PET-co-PLLA e avaliação da biodegradação em solo preparado. 2009. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Tecnologia de Materiais) - PUC/RS, Porto Alegre.

MENDIOROZ, S.; PAJARES, J.A.; BENITO, J.; PESQUERA, C.; GONZÁLES, F.; BLANCO, C. Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment. Change from H₃ to H₂ Type of Hysteresis. *Langmuir.*, v. 3, p. 676, 1987.

MIGNONI, M.L. Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila. 2008. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais) - UFRGS, Porto Alegre.

MOGHIMI S.M.; HUNTER A.C. Capture of stealth nanoparticles by body's defenses. *Critical Reviews in Therapeutic Carrier Systems.*, v.18, p. 527-550. 2001.

MORALES A.R.; Cruz C. V. M., Peres L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 39-45, 2010.

MORELLI C.M., RUVOLLO F.A. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água *Polímeros.*, v.2, p. 125, 2010.

MOTTA, A.C. Síntese e Caracterização do poli(L-ácido láctico)-PLLA e Poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico) – PLGA e degradação “in vitro”. 2002. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - UNICAMP, Campinas.

NAIR, L.S.; LAURENCIN, C.T.; *Biodegradable polymers as biomaterials*. *Prog. Polym. Sci.*,

v. 32, p. 762–798, 2007.

NAGARAJAN, S.; SUDHAKAR, S.; SRINIVASA, K.S.V. Poly(ethylene glycol) block copolymers by redox process: kinetics, synthesis and characterization. *Pure & App. Chern.*, v. 70, p. 1245-1248, 1998.

NIEDDU, E.; MAZZUCCO, L.; GENTILE, P.; BENKO, T.; BALBO, V.; MANDRILE, R.; CIARDELLI, G. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. *Reactive & Functional Polymers*, v. 69, p. 371–379, 2009.

NIELSEN, L.E. Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. v. 1, p. 929, 1967.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog Polym Sci.*, v. 27, p. :87–133, 2002.

OLIVEIRA, A.F.; ASSMANN, V.; SOLDI V. Influência de plastificantes nas propriedades de blendas poliméricas desenvolvidas através da mistura de biopolímeros derivados de celulose. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

PARRA D.F.; RODRIGUES J.A.F.R.; LUGÃO A.B. Biodegradable Polymeric Films of PHB from *Burkholderia saccharia* in presence of Polyetenoglycol. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, v.8, 2005.

PAUL, M.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; HENRIST, C.; RULMONT, A.; DUBOIS, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer*, v. 44, p. 443–450, 2003.

PERVAIZ, M.; CORREA, C.A. Biorefinaria: desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. *Polímeros [online]*, v.19, p. E9-E11. ISSN 0104-1428, 2009.

PEZZIN, A.P.T. Obtenção e caracterização de blendas de poli(pdioxanona)/poli(L-ácido láctico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco bioreabsorvível. 2001. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica) - Unicamp, Campinas.

PILLIN, I.; MONTRELAY, N.; GROHENS, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, v.47, p. 4676-4682, 2006.

PLUTA, M.; JESZKA, J.K.; BOITEUX, G. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 2819–2835, 2007.

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Disponível em: <www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2010. São Paulo, 2006.

QUEIROZ, D.P. Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila). 2000. Tese de Doutorado (Instituto de

Química) - Unicamp, Campinas.

RECIPIENTE PLÁSTICO DE PAREDE DUPLA DE PLA. Disponível em: <<http://www.geeky-gadgets.com/disposable-eco-can-puts-biodegradable-spin-on-canned-drinks-8-03-2011/>> Acesso em: 03 de fev. de 2012.

RHIM, J.W.; MOHANTY, K.A.; SINGH, S. P.; NG, P. K.W. Effect of the processing method on the performance of polylactide films: thermocompression versus solvent casting. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, p. 3736–3742, 2006.

RHIM, J.W.; HONG, S.; HA, C. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology*, v. 42, p. 612–617, 2009.

RIBEIRO, M.Z. Extração de glicose-6-fosfato desidrogenase em sistemas de duas fases aquosas, 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) Universidade de São Paulo.

RODOLFO Junior, A; NUNES, L R e ORMANJI W. *Tecnologia do PVC*, 2ª edição, editora Proeditores, São Paulo, 2006.

ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; PANTANO, R.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da biodegradação de poli(β -hidroxibutirato), poli(β -hidroxibutirato-co-valerato) e poli(ϵ -caprolactona) em solo compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, 2002.

SEARS, J.K.; DARBY, J.R. *The technology of plasticizers*. Wiley, New York, 1982.

SILVA, E.O. Caracterização de nanocompósitos poliméricos por relaxometria de RMN. 4ª SEMANA DE NANOTECNOLOGIA, 2011 - UFRJ-IMA (a).

SILVA, M.B.R. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos à Base de Poli(3-hidroxibutirato). 2011. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia de Polímeros) - UFRJ, Rio de Janeiro (b).

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V. Barrier properties of polymer/Clay nanocomposites. *Polymer Nanocomposites*. Cambridge, Woodhead Publ., 295, 2006.

SPIER, V.C. Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copolímeros biodegradáveis. 2005. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais) - UDESC, Joinville.

SUBRAMANI, S.; LEE, J.Y.; CHOI, S.W.; KIM, J.H. Waterborne trifunctionalsilane-terminated polyurethane nanocomposite with silane-modified clay. *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics*, v. 45, p. 2747, 2007.

TAVARES, M.I.B.T.; NOGUEIRA, R.F.; GIL, R.A.S.S.; PRETO, M.; SILVA, E.O.; SILVA, M.B.R.; MIGUEZ, E. Polypropylene–clay nanocomposite structure probed by H NMR relaxometry. *Polymer Testing*, v. 26, p. 1100-1102, 2007.

TIPPKOTTER, R. The effect of ultrasound on the stability of mesoaggregates (60-200 μm). *Zeitschrift Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, Weinheim, v. 157, p. 99-104, 1994.

TRINDADE, M.C. Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surtantes. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

URBANCZYK, L.; NGROUNDJO, F.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔME, C.; DETREMBLEUR, C.; CALBERG C. Synthesis of polylactide/clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization in supercritical carbon dioxide. *European Polymer Journal*, v. 45, p. 643–648, 2009.

VALADARES, L.F. Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex. 2005. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química) – UNICAMP, São Paulo.

VOSSSEN, C.A. Nanocompósito de ABS/PA e argila organofílicas. 2009. Dissertação de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politecnica da USP, São Paulo.

WEE Y-J, KIM J-N, RYU H-W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technol Biotech*, v. 44, p. 163–72, 2006.

WENDHAUSEN, P.A.P. Análises Térmicas. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> Acesso em: 05 de fev. 2012.

WESSLER, K. Sistemas de P(3HB) E P(3HB-co-3HV) com PCL-T: comportamento de fase, reologia, propriedades mecânicas e processabilidade. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2004.

YU, Z.; YIN, J.; YAN, S.; XIE, Y.; MA, J.; CHEN, K. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(3-caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer*, v. 48, p. 6439-6447, 2007.

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

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MULLHAUPT, R. Synthesis and Thermal Behaviour of Layered Silicate EVA Nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 4501, 2001.

ZHANG, J.; TASHIRO, K.; TSUJI, H.; DOMB A. J. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, v. 41, p. 1352-1357, 2008.

ZHENYANG, Y.; JINGBO, Y.; SHIFENG, Y.; YONGTAO, X.; JIA, M.; XUESI, C. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(3-caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer*, v.48, p. 6439 -6447, 2007.