

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
PLA/ARGILA E DE (PBAT/PLA)/ARGILA**

Aluna: Dayanne Diniz de Souza

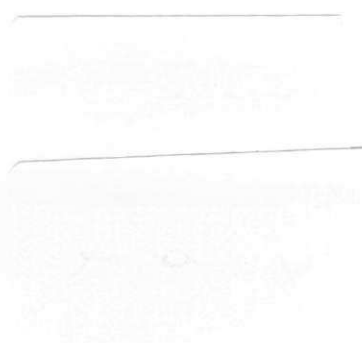
Orientadora: Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Campina Grande - PB

Fevereiro/2012

Dr. (A) (13)
17/02/2012



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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
PLA/ARGILA E DE (PBAT/PLA)/ARGILA**

Dayanne Diniz de Souza

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo.

Co-orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Agência Financiadora: ANP/FINEP/PD-PETRO



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S729d Souza , Dayanne Diniz de.
Desenvolvimento de membranas de bionanocompósitos de PLA/argila e de (PBAT/PLA)/argila / Dayanne Diniz de Souza. - Campina Grande, 2012.
98 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadora: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo e Co-orientador: Prof.
Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo.
Referências.

1. Bionanocompósitos. 2. Poli(ácido láctico). 3. Poli(butileno adipato co-tereftálico). 4. Argila Bentonítica. I. Título.

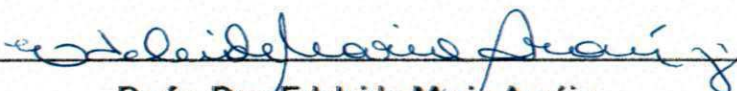
CDU 678.7 (043)

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE BIONANOCOMPÓSITOS DE
PLA/ARGILA E DE (PBAT/PLA)/ARGILA**

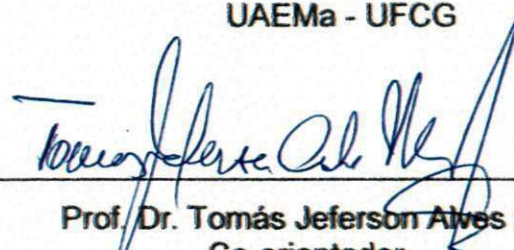
Dayanne Diniz de Souza

Dissertação aprovada em 16 de fevereiro de 2012, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

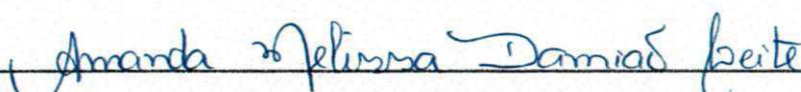
Banca Examinadora:




Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo
Orientadora
UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Co-orientador
UAEMa - UFCG



Dra. Amanda Melissa Damião Leite
Examinadora externa
Pesquisadora da UFCG



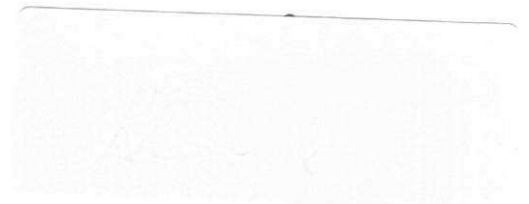
Profa. Dra. Renata Barbosa
Examinadora externa
CT - UFPI

DEDICATÓRIA

“Procurei entre versículos e palavras algo que pudesse expressar o meu amor e gratidão por ti ó Deus. Mas, ao final entendi que poderia te entregar apenas o meu coração, quebrantado e constrangido de tanto amor”.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2009).



AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus Cristo, por ter me dado à salvação e amor sem fim.

Aos meus pais e meu irmão que me fortalecem na minha caminhada como ser humano e edificam meu caráter.

Ao meu esposo Isac, por todo amor, dedicação e compreensão que me tem demonstrado.

Aos meus orientadores Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo e Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo pela oportunidade em realizar este trabalho, orientação, empenho, valiosas contribuições e, principalmente pela compreensão que sempre demonstraram.

À Prof. Dra. Renata Barbosa por toda a ajuda, participação e companheirismo no decorrer da minha vida acadêmica.

À Dra. Amanda Melissa pela colaboração neste trabalho e por ter aceitado o convite em participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira pelos conhecimentos transmitidos e por toda a contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Aluska, Sabrina, Wálbery e Sheila, Miss. Gerusa, Patrícia, Waleska, Keila, Carlos Thiago, Luana, Taciana, Gustavo Brito que me estimularam a vencer desafios e oraram por mim.

Aos meus colegas do grupo de nanocompósitos e membranas, pelas contribuições, momentos divertidos e apoio.

À Shirley, Daniella Cibele, Sara, Carla Ramalho, Eduardo, Rita de Cássia pela prestatividade na realização dos ensaios no laboratório.

À Coordenação do Programa de Ciência e Engenharia de Materiais pelas condições e suporte técnico para realização deste trabalho. Em especial, à Márcia que sempre nos ajuda quando necessitamos.

Ao PRH-25/ANP, FINEP, CTBRASIL, MCT/CNPq, CAPES/PROCAD-NF, PETROBRAS, UFCG e CTPETRO pelo apoio financeiro e pela parceria na realização deste trabalho.

A Basf, Bentonit União Nordeste e Akzo Nobel pelo fornecimento do material.

E a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE BIONANOCOMPÓSITOS DE PLA/ARGILA E DE (PBAT/PLA)/ARGILA

RESUMO

Bionanocompósitos de PLA/argila e (PBAT/PLA)/argila foram obtidos por intercalação por fusão e suas membranas foram produzidas por meio da técnica de evaporação de solvente. A argila foi organofilizada com uma mistura de três intercalantes orgânicos, a fim de torná-la compatível quimicamente com a matriz polimérica. Os resultados de TG e DSC dos intercalantes indicaram que os mesmos apresentam boa estabilidade térmica na temperatura de processamento das matrizes poliméricas. Por FRX, DRX e FTIR, foi verificada a eficiência da incorporação dos intercalantes na argila, tornando-a organofílica. Os difratogramas dos bionanocompósitos de PLA/AST e (PBAT/PLA)/argilas AST e ACT sugeriram a formação nanocompósitos parcialmente esfoliados. Já os bionanocompósitos de PLA/argila ACT indicaram a formação de estruturas intercaladas. Por DSC, foi visto que a adição da argila ACT conduziu ao aparecimento de picos duplos de fusão cristalina nos bionanocompósitos de PLA e que o aumento do teor da argila AST retardou o início da temperatura de cristalização a frio nos bionanocompósitos de PBAT/PLA. Por DRX, foi observado que ocorreram mudanças na cristalinidade das membranas. Verificou-se também através dos difratogramas das membranas obtidas dos bionanocompósitos de PLA/argila ACT, a possível formação de estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas. A morfologia das membranas foi observada por MEV e foi verificado que a argila favoreceu à porosidade das membranas obtidas dos bionanocompósitos de PLA e da blenda PBAT/PLA. Os ensaios de tração sugeriram que as membranas produzidas a partir da blenda PBAT/PLA são menos rígidas que as membranas de PLA.

Palavras-chave: membranas, bionanocompósitos, poli(ácido láctico), poli(butileno adipato co-tereftálico), argila bentonítica.

DEVELOPMENT OF PLA/CLAY AND (PBAT/PLA)/CLAY BIONANOCOMPOSITES MEMBRANES

ABSTRACT

PLA/clay and (PBAT/PLA)/clay bionanocomposites were obtained by melt intercalation and their membranes were produced by solvent evaporation technique. It was used clay without organophilization (UC) and organophilized (TC) with a mixture of three organic intercalants to make it chemically compatible with the polymeric matrix. The results from TG and DSC indicated that the intercalants showed good thermal stability at processing temperatures of the polymeric matrix. By XRF, XRD and FTIR it was verified the efficiency of incorporation of intercalating clay, making it organophilic. The XRD patterns of PLA/UC and (PBAT/PLA)/clays bionanocomposites suggested the formation of partially exfoliated structures. However, the PLA/TC clay bionanocomposites indicated the formation of intercalated structures. By DSC, it was observed that the addition of clay has led to the appearance of double melting peaks in the PLA bionanocomposites and an increased content of UC clay delayed the onset of cold crystallization temperature of the PBAT/PLA bionanocomposites. From the XRD results, it was observed changes occurred in crystallinity of the membranes. It was verified also from the XRD patterns of the membranes obtained PLA/UC clay and TC clay the possible formation of exfoliated/partially exfoliated structures. The morphology of the membrane was observed by SEM and it was verified that the clay favored the formation of porous membranes obtained from the PLA and PBAT/PLA blends bionanocomposites. The tensile tests have suggested that membranes obtained from the PBAT/PLA blends are less rigid than the PLA membranes.

Keywords: membranes, bionanocomposites, poly(lactic acid), poly(butylene adipate-co-terephthalate), bentonite clay.

PUBLICAÇÕES

MORAIS, D. D. S.; BARBOSA, R.; MEDEIROS, K. M.; ARAUJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis Aplicadas para Separação de Gases. In: 6 Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2011, Florianópolis. 2011.

MORAIS, D. D. S.; BARBOSA, R.; MEDEIROS, K. M.; ARAUJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Modification of Brazilian bentonite clay for use nano-biocomposites. In: Eighth International Latin-American Conference On Powder Technology PTECH, 2011, Florianópolis. 2011.

MORAIS, D. D. S.; BARBOSA, R.; MEDEIROS, K. M.; ARAUJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Obtaining organoclay for use in biodegradable polymeric nanocomposites. In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais-SBPMat, 2011, Gramado, 2011.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIações.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Argilas.....	4
3.1.1. Argilas Organofílicas.....	6
3.2. Polímeros Biodegradáveis.....	7
3.2.1. Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	8
3.3. Poli(ácido láctico) – PLA.....	10
3.4. Blenda PBAT/PLA.....	14
3.5. Nanocompósitos.....	15
3.5.1. Preparação de nanocompósitos polímero/silicato em camadas.....	16
3.6. Processos de separação por membranas (PSM).....	17
3.6.1. Síntese de membranas densas poliméricas.....	22
3.6.2. Separação de gases por membranas.....	23
3.6.3. Aplicações de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos.....	25
3.6.4. Membranas Poliméricas Biodegradáveis.....	29
4. EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Materiais.....	35
4.1.1. Argila.....	35
4.1.2. Intercalantes Orgânicos.....	35
4.1.3. Matrizes poliméricas.....	35
4.1.4. Solvente.....	36
4.2. Métodos.....	37
4.2.1. Preparação da Argila Organofílica.....	37

4.2.2.	Preparação dos bionanocompósitos.....	38
4.2.3.	Preparação das membranas.....	39
4.3.	Caracterização dos materiais.....	41
4.3.1.	Termogravimetria (TG)	41
4.3.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
4.3.3.	Fluorescência de raios-X (FRX).....	42
4.3.4.	Difração de Raios-X (DRX).....	42
4.3.5.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	43
4.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.3.7.	Permeabilidade a gás	43
4.3.8.	Ensaio de tração.....	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1.	Caracterizações dos Intercalantes Orgânicos.....	45
5.1.1.	Termogravimetria (TG)	45
5.1.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
5.2.	Caracterizações das Argilas	47
5.2.1.	Fluorescência de raios-X (FRX).....	47
5.2.2.	Difração de raios-X (DRX)	48
5.2.3.	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
5.2.4.	Termogravimetria (TG)	50
5.3.	Caracterizações dos bionanocompósitos.....	52
5.3.1.	Difração de raios-X (DRX)	52
5.3.2.	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	55
5.3.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	58
5.4.	Caracterização das membranas	62
5.4.1.	Difração de raios-X (DRX)	62
5.4.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	65
5.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
5.4.4.	Permeação a gases	80
5.4.5.	Ensaio de tração.....	81
6.	CONCLUSÕES	86
7.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	88
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural do argilomineral montmorilonítico.....	5
Figura 2. Classificação dos polímeros biodegradáveis.....	9
Figura 3. Estrutura química do PLA.....	10
Figura 4. Estereofomas do ácido láctico: (a) ácido láctico - L, (b) ácido láctico - D.	11
Figura 5. Rota petroquímica de ácido láctico.	11
Figura 6. Rota de fabricação do Poli(ácido láctico) de acordo com o processo Cargill Down.	12
Figura 7. Estrutura química do Ecoflex®.....	14
Figura 8. Fotomicrografia de MET da blenda PBAT/PLA (Ecovio®). PBAT: estrutura em preto e PLA: estrutura em cinza claro.....	15
Figura 9. Tipos de microestrutura de compósitos polímero/argila: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado	17
Figura 10. Representação esquemática dos PSM.....	19
Figura 11. Representação esquemática dos PSM.....	21
Figura 12. Representação do transporte através de membranas.....	24
Figura 13. Fotografias das matrizes poliméricas biodegradáveis (a) PLA e (b) Blenda PBAT/PLA	36
Figura 14. Estrutura química do Tetrahidrofurano (THF).....	36
Figura 15. Fluxograma de organofilização da argila	38
Figura 16. Fluxograma de preparação dos bionanocompósitos	39
Figura 17. Fluxograma de preparação das membranas poliméricas.	41
Figura 18. Curvas TG dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.....	45
Figura 19. Curvas DTG dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.	45
Figura 20. Curvas DSC dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.	46
Figura 21. Difractogramas das argilas AST e ACT.....	48
Figura 22. Espectros de FTIR das argilas AST e ACT.	49
Figura 23. Curvas TG e DTG da argila AST.....	50
Figura 24. Curvas TG e DTG da argila ACT.....	51
Figura 25. Difractogramas do PLA puro e seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.....	53
Figura 26. Difractogramas do PBAT/PLA puro e dos bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.	54

Figura 27. Espectros de FTIR do PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores 1 e 3% das argilas AST e ACT.	56
Figura 28. Espectros de FTIR do PBAT/PLA puro e dos bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores 1 e 3% das argilas AST e ACT.	57
Figura 29. Curvas DSC do PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores 1 e 3% das argilas: (a) AST e (b) ACT.....	58
Figura 30. Curvas DSC do PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores 1% e 3% das argilas: (a) AST e (b) ACT.	60
Figura 31. Difractogramas das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.....	63
Figura 32. Difractogramas das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.....	64
Figura 33. Curvas DSC das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.....	65
Figura 34. Curvas DSC das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.....	67
Figura 35. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA puro com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.	69
Figura 36. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 1% AST com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.	69
Figura 37. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 3% AST com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.	70
Figura 38. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 1% ACT com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.	70
Figura 39. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 3% ACT com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.	71
Figura 40. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA puro com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.....	72
Figura 41. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 1%AST com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.....	72
Figura 42. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 3%AST com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.....	73
Figura 43. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 1%ACT com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.....	73
Figura 44. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 3%ACT com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.....	74
Figura 45. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal das membranas de PLA puro com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	75
Figura 46. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 1% AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	76

Figura 47. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 3% AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 1800X.	76
Figura 48. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 1% ACT com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	77
Figura 49. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 3% ACT com magnitudes: (a) 500X, (b) 1000X.	77
Figura 50. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA puro com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	78
Figura 51. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 1%AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	78
Figura 52. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 3%AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	79
Figura 53. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 1%ACT com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	79
Figura 54. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 3% ACT com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.	80
Figura 55. Módulo de elasticidade para as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST.	83
Figura 56. Tensão máxima para as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST.	83
Figura 57. Alongamento até a ruptura para as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST.	84
Figura 58. Módulo de elasticidade para as membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.	84
Figura 59. Tensão máxima para as membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.	85
Figura 60. Alongamento até a ruptura para as membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos Processos de separação por membranas.....	20
Tabela 2. Composições testadas para preparo das membranas.....	40
Tabela 3. Composição química das argilas AST e ACT obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X.....	48
Tabela 4. Valores da perda de massa referentes aos eventos de decomposição para as argilas AST e ACT.	52
Tabela 5. Propriedades térmicas obtidas por DSC do PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.....	60
Tabela 6. Propriedades térmicas obtidas por DSC do PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argilas AST e ACT.....	61
Tabela 7. Propriedades térmicas obtidas por DSC das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.	66
Tabela 8. Propriedades térmicas obtidas por DSC das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.	68
Tabela 9. Propriedades mecânicas para as membranas de PLA, PBAT/PLA e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.	81

SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔH_m - entalpia de fusão

$\Delta H_{m\ 100\%}$ - entalpia de fusão do PLLA ou PDLLA 100% cristalino

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACT – Argila organofílica

AFM – Microscopia de força atômica

AST – argila sem organofilização

ASTM D883-2008 – Normas do Padrão de Terminologia Relativo a Plásticos

BUN – Bentonit União Nordeste

CTC - Capacidade de troca de cátions

DMSO - Dimetilsufóxido

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

Ecovio[®] – blenda PBAT/PLA comercializada pela empresa da Basf

FRX – Fluorescência de raios-X

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

HFIP - 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol

INT1 – Intercalante 1

INT2 – Intercalante 2

INT3 – Intercalante 3

IPT-ICB – Instituto de Pesquisas Tecnológicas/Instituto de Ciências Biomédicas da USP

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMT – montmorilonita

M_{PLA} – fração mássica do PLA

P(3HB) – Polihidroxibutirato

PBAT - Poli(butileno adipato co- tereftálico)

PCL - Poli-(ϵ -caprolactona)

PDLLA – Poli(DL-ácido láctico)

PEO - Poli (óxido de etileno)

PHA - Poli(hidroxialcanoato)

PLA – Poli(ácido láctico)

PLGA – Poli(ácido láctico co-glicólico)

PLLA – Poli(L-ácido láctico)

PSM – Processos de separação por membranas

PTAT - Poli(tetrametileno adipato co-tereftálico)

PVP – Poli (vinil pirrolidona)

T_{cc} – temperatura de cristalização a frio

T_g – temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

THF – tetrahidrofurano

T_m – temperatura de fusão

X_c - grau de cristalinidade

1. INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia em polímeros petroquímicos trouxe muitos benefícios para a humanidade. No entanto, a maioria dos polímeros sintéticos convencionais derivados do petróleo não é biodegradável. Estes polímeros são uma fonte significativa de poluição ao meio ambiente, prejudicando a natureza quando descartados indevidamente, devido ao seu longo tempo de degradação. Além disso, os plásticos desempenham um papel importante na gestão de resíduos e, as coletividades (municípios, organizações regionais ou nacionais) estão se conscientizando da economia significativa que a coleta de resíduos compostáveis proporciona. Por estas diferentes razões, atingir condições de substituições dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis é de grande interesse para os diferentes setores sócio-econômicos (AVÉROUS, 2004).

No entanto, apesar da busca por materiais que apresentem durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte, os polímeros biodegradáveis ainda apresentam desafios para competir com os polímeros tradicionais, no que se refere ao seu alto custo, limitação de desempenho e processamento. Mas, segundo Sinha Ray e Bousmina (2005), os polímeros nanoreforçados usados para preparação dos nanocompósitos já provaram ser uma maneira eficaz para solução de tais problemas. A preparação e o processamento de nanocompósitos a base de polímeros biodegradáveis, os chamados “nanocompósitos verdes” ou “bionanocompósitos” tem sido considerado como os materiais da próxima geração.

As aplicações iniciais dos polímeros biodegradáveis foram na área médica como fios de sutura, complemento de estruturas faltantes (implantes), sistemas de liberação controlada de drogas, enxerto vascular entre outros, devido a sua biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas adequadas a tais aplicações. Com o tempo, percebeu-se em decorrência de suas propriedades que esses materiais poderiam ser aplicados em outras áreas como, por exemplo: setor de embalagens, setor agrícola (containers de plantas, liberação controlada de substâncias químicas, etc) (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Outra importante

aplicação de destaque para esses materiais está nos processos de separação por membranas poliméricas (PSM), estudados recentemente por alguns pesquisadores (ASLAN et al., 2000; TANAKA et al., 2006; KOMATSUKA et al., 2008; KIM et al., 2009).

Segundo Auras e Almenar (2010) ainda se têm pouco estudo sobre as aplicações dos polímeros, como o poli(ácido láctico) em membranas industriais. Sendo necessário um esforço para o desenvolvimento do potencial das membranas de poli(ácido láctico). Assim como a combinação destas com várias tecnologias, tais como os bionanocompósitos.

As membranas obtidas a partir de nanocompósitos poliméricos ou de bionanocompósitos são estruturalmente modificadas de modo que as nanopartículas atuem criando caminhos preferenciais para a permeação seletiva e como barreira para a permeação indesejada, visando com isso melhorar a performance na separação. O fato destas membranas melhorarem o seu desempenho quando nanopartículas inorgânicas são adicionadas ao polímero indica que estas partículas modificam as propriedades de transporte sem comprometerem a seletividade (JADAV e SINGH, 2009). Além disso, os processos de separação por membranas (PSM) surgem como uma alternativa de substituição promissora as separações convencionais (HABERT et al., 2006; AMARAL, 2009).

Portanto, pretende-se com esse trabalho desenvolver membranas de bionanocompósitos poliméricos de PLA/argila e de (PBAT/PLA)/argila.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver membranas planas, densas e simétricas de PLA/argila e de (PBAT/PLA)/argila por meio da técnica de evaporação do solvente.

2.2. Objetivos Específicos

- ❖ Estudar a estabilidade térmica dos intercalantes orgânicos que foram utilizados na organofilização da argila;
- ❖ Modificar quimicamente a argila para torná-la organofílica, e conseqüentemente, torná-la compatível com a matriz polimérica biodegradável;
- ❖ Produzir bionanocompósitos de PLA/argila e de (PBAT/PLA)/argila com teores de 1 e 3% em massa de argila, por meio da técnica de intercalação por fusão;
- ❖ Estudar os bionanocompósitos por DRX, FTIR e DSC para avaliar o grau de dispersão das argilas nos polímeros, as possíveis reações e a estabilidade térmica dos sistemas, respectivamente;
- ❖ Preparar membranas planas, densas e simétricas por evaporação do solvente a partir dos bionanocompósitos obtidos;
- ❖ Avaliar a estrutura, propriedades térmicas, propriedades mecânicas e morfologia das membranas obtidas;
- ❖ Avaliar a permeabilidade das membranas aos gases CO₂, N₂ e O₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Argilas

Argilas são materiais terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetros geralmente inferior a 2 μm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

Os argilominerais podem ser definidos como minerais que pertencem à família dos filossilicatos cuja estrutura atômica é composta por duas unidades estruturais: uma unidade é formada por folhas de oxigênio ou hidroxilas em coordenação octaédrica, com átomo de alumínio, magnésio ou ferro no centro do octaedro, e outra unidade é formada por uma folha de tetraedros de sílica (SOUZA SANTOS, 1975). Dentre os argilominerais que mais se destacam em estudos de pesquisa estão os pertencentes ao grupo das esmectitas, como, por exemplo, as montmorilonitas (MMT), hectoritas e saponitas (MIKITAIEV et al., 2006). As esmectitas têm essencialmente a mesma estrutura, mas diferem principalmente na composição química dos átomos de impurezas substitucionais.

A argila bentonítica é a mais utilizada em nanocompósitos. De acordo com Grim e Nuvem (1978), bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade, com uma granulometria fina que contém um mínimo de 85,0 % do argilomineral montmorilonita (DARLEY e GRAY, 1988).

Portanto, podemos considerar como bentonitas as argilas esmectíticas que tenham como argilomineral predominante a montmorilonita com a fórmula

da célula unitária $0,67M^+ (Al_{3,33}Mg_{0,67}Si_8O_{20}(OH)_4)$ (MORGADO, 1998). Essa fórmula mostra que a célula unitária tem carga elétrica negativa devido a substituições isomórficas do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^+ que balanceia a carga negativa é chamado de cátion trocável, uma vez que pode ser trocado de forma reversível por outros cátions. O teor de cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100g de argila, é chamado de CTC - capacidade de troca de cátions (SOUZA SANTOS, 1989). Caso, os cátions trocáveis sejam Na^+ ou Li^+ ou Ca^{++} , teremos então, as “bentonitas sódicas” ou de lítio ou cálcicas (MORGADO, 1998).

A Figura 1 ilustra uma montmorilonita. O empilhamento das placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem os cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente.

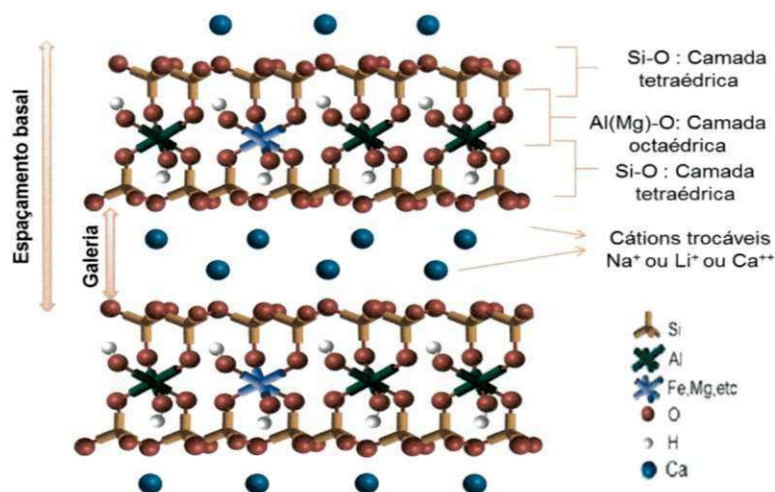


Figura 1. Representação estrutural do argilomineral montmorilonítico
Fonte: Adaptação de Paiva et al., 2008.

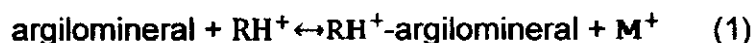
O espaçamento basal das bentonitas pode variar de 11,8 Å a um máximo de 18 Å em estado seco, onde as camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água podem penetrar entre elas, separando-as e deixando-as livres, quando o espaçamento basal atinge valores superiores a 40,0 Å, caracterizando um elevado grau de delaminação

(VALENZUELA-DÍAZ et al., 1992; AMORIM, 2003). Devido à habilidade de variar o espaçamento basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), a montmorilonita e os demais argilominerais do grupo das esmectitas são comumente chamados de “argilominerais com distância basal expansível reversivelmente” (SOUZA SANTOS, 1992).

3.1.1. Argilas Organofílicas

No caso dos nanocompósitos poliméricos obtidos com argila, se torna altamente desejado que o polímero e a argila possuam uma elevada afinidade em suas interações, pois interações físico-químicas fracas entre os componentes geram como resultado propriedades inferiores (COELHO, 2008). Logo, para que a argila se torne compatível quimicamente com a matriz polimérica, se faz necessária a sua modificação superficial. Tais argilas recebem o nome de argilas organofílicas.

As argilas organofílicas são frequentemente obtidas pela substituição dos cátions trocáveis presentes na galeria das argilas, geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio, ou mesmo outros tipos de sais, em soluções aquosas através de reações de troca iônica (VALENZUELA-DÍAZ, 2001; COELHO et al., 2007), como mostra a Equação (1).



Onde: RH^+ = cátion orgânico, M^+ = cátion trocável

O mecanismo de ligação entre o cátion orgânico e as lamelas carregadas do argilomineral é essencialmente eletrostático, mas outras forças não coulômbicas podem também contribuir para a interação. Em particular, atrações de Van der Waals entre as espécies orgânicas e a superfície do

argilomineral, assim como, entre as próprias espécies orgânicas adjacentes (RUIZ-HITZKY et al., 2004).

3.2. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis surgiram em 1923, quando o microbiologista Maurice Lemoigne obteve a primeira composição registrada de poli(hidroxialcanoato) – PHA, através de uma bactéria (*Bacillus megaterium*). Em meados de 1960, as propriedades termoplásticas foram descobertas e utilizadas pela empresa W.R. Grace Co, que produziu comercialmente o P(3HB) (ZANATTA et al., 2008). No Brasil, o desenvolvimento de uma tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis empregando como matéria-prima derivados da cana-de-açúcar se iniciou em meados da década de 90, a partir de um projeto cooperativo desenvolvido pelo IPT-ICB, Copersucar e Universidade de São Paulo, realizada na usina de açúcar e álcool - Usina da Pedra (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

A American Standard for Testing and Methods (ASTM D883 - 2008), define os polímeros biodegradáveis como: polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos de ocorrência natural tais como: bactérias, fungos e algas. Ainda, segundo a ASTM D883 – 2008 podem ser estabelecidas algumas definições como:

- ❖ **Plástico Compostável** – um plástico que por meio de processos biológicos durante a compostagem origina CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa em uma taxa consistente com outro material compostável conhecido (amido e celulose), não deixando nenhum resíduo visível ou tóxico.
- ❖ **Compostagem** – um processo de tratamento que controla a decomposição e transformação biológica do material biodegradável em substâncias semelhantes e substâncias húmicas chamadas de compostos.

- ❖ **Plástico Degradável** – um plástico que tem significativa mudança em sua estrutura química quando submetido a condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados (padrões) para plásticos, com a aplicação em um determinado período de tempo.
- ❖ **Plástico** – um material que contém como componente essencial uma ou mais substâncias poliméricas orgânicas de alto peso molecular, sendo sólido no seu estado final, de forma a ser transformado ou processado em um artigo final.

Os polímeros biodegradáveis precisam inicialmente ser quebrados em fragmentos de baixa massa molar através de reações químicas, para posteriormente serem absorvidos pelos microorganismos, pois em sua forma original são inertes ao ataque dos mesmos (FALCONE, 2004). Vários fatores podem afetar o fenômeno de biodegradação tornando-a muito complexa. A taxa de biodegradação dos materiais pode variar com o tempo e irá depender de fatores materiais e ambientais como: tipo de unidade repetitiva (natureza do grupo funcional e grau de complexidade), morfologia (grau de cristalinidade, tamanho dos esferulitos), hidrofiliabilidade, área superficial, presença de aditivos, ambiente (nível de umidade, temperatura, pH, etc.) (COX, 1992; HA e CHO, 2002).

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos. Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos, destacam-se o poli(hidroxibutirato) - PHB, a poli-(ϵ -caprolactona) – PCL, o poli(ácido láctico) – PLA e copoliésteres biodegradáveis comerciais (Ecoflex, da BASF, e Eastar Bio GP da Eastman Chemical Company) (PELICANO, 2008).

3.2.1. Classificação dos Polímeros Biodegradáveis

Dependendo da evolução e do processo de síntese, diferentes classificações de diferentes polímeros biodegradáveis podem ser propostas.

Avérous (2004) classifica os polímeros biodegradáveis em quatro diferentes categorias, nas quais somente três são obtidas de fontes renováveis (i-iii):

(i) Polímeros agrícolas extraídos da biomassa, como o amido, a celulose, as proteínas, quitina, etc.;

(ii) Polímeros obtidos da produção microbiana, como o polihidroxicanoatos (PHA);

(iii) Polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, ex.: Poli(ácido láctico) (PLA);

(iv) Polímeros usando monômeros obtidos de fontes fósseis, tais como: Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), Poli(esteramida) (PEA), Poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA), poli(butileno adipato co- tereftálico) (PBAT). A Figura 2 apresenta estas classificações:

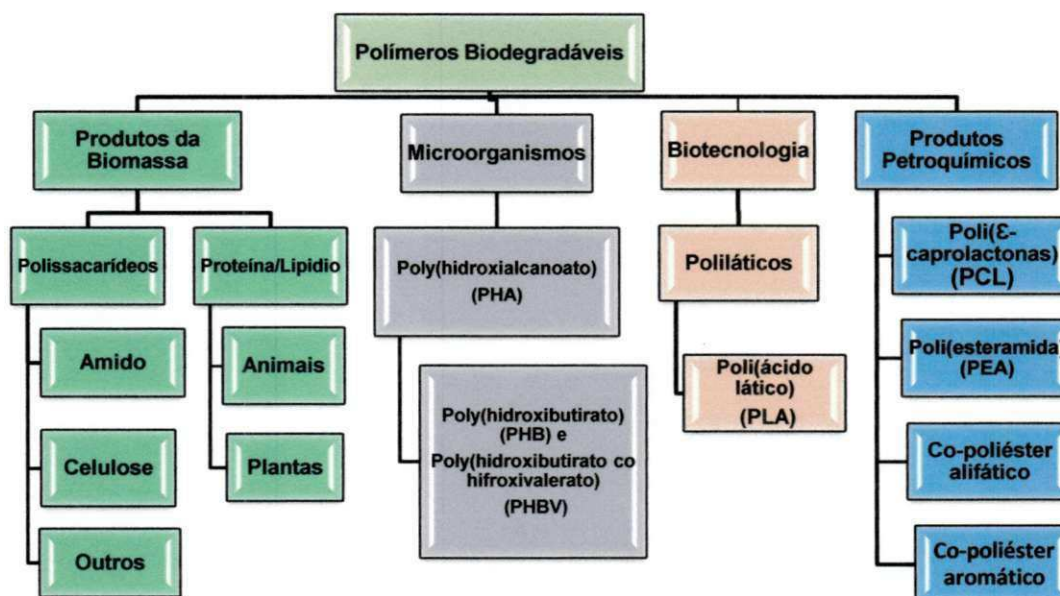


Figura 2. Classificação dos polímeros biodegradáveis.
Fonte: Adaptação de Avérous, 2004.

A maior parte dos polímeros biodegradáveis contém ligações hidrolisáveis de amida, por isto, os mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos e os aromáticos.

3.3. Poli(ácido láctico) – PLA

O PLA é um poliéster alifático biodegradável e biocompatível, de alto módulo, alta resistência e com propriedades comparáveis aos polímeros à base de petróleo. Sua produção pode ser a partir de fontes renováveis, tais como: milho, trigo, beterraba. É amplamente utilizado para fins médicos como suturas, implante oral, microesferas de liberação de drogas, assim como também no setor de embalagens, artigos moldados por injeção (AVÉROUS, 2004; RUDNICK, 2008). A Figura 3 apresenta a estrutura química do Poli(ácido láctico) – PLA.

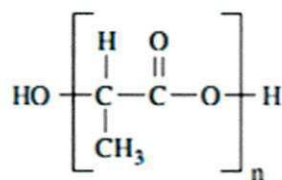


Figura 3. Estrutura química do PLA
Fonte: Rudnick, 2008.

O desenvolvimento do PLA iniciou-se com a produção do ácido láctico a partir de fórmulas publicadas por Bischoff e Walden em 1893. Em 1932, Carothers e colegas de trabalho produziram um produto de baixa massa molar por aquecimento do ácido láctico em vácuo. Atualmente este material é produzido por uma série de indústrias a partir do amido do milho (PACHEKOSKI, 2006; RASAL et al., 2010).

A química do PLA envolve o processamento e polimerização do monômero de ácido láctico. O ácido láctico é produzido comercialmente pela fermentação de microorganismos, ou por meio do ciclo petroquímico convencional. Quando produzido pelo ciclo petroquímico é a mistura racêmica opticamente inativa dos enantiômeros de L (levógiro) e D (dextrógiro), Figura 4, diferindo em seu efeito sobre a luz polarizada. O enantiômero L gira o plano da luz polarizada no sentido horário, o enantiômero D gira em sentido anti-horário (LUTIN citado por GUPTA et al., 2007).



Figura 4. Estereofomas do ácido láctico: (a) ácido láctico - L, (b) ácido láctico - D.
 Fonte: Rudnick, 2008

A atividade ótica da unidade básica causa sensíveis diferenças nas propriedades físicas e químicas dos polímeros de ácido láctico, sendo estas dependentes do tipo e distribuição dos estereoisômeros nas cadeias poliméricas. Assim, a obtenção do PLA opticamente puro é altamente desejável, devido a sua alta cristalinidade e excelente resistência mecânica, obtidas somente com a forma isotática (PACHEKOSKI, 2006).

O regime de produção petroquímico do monômero foi predominante até a década de 90, como visto na Figura 5, quando uma abordagem mais econômica de fermentação foi desenvolvida. Atualmente, a fermentação do amido de milho é a rota mais popular, no qual o amido é convertido em ácido láctico por fermentação bacteriana da Cepa do Lactobacilo (DORGAN et al., 2000).

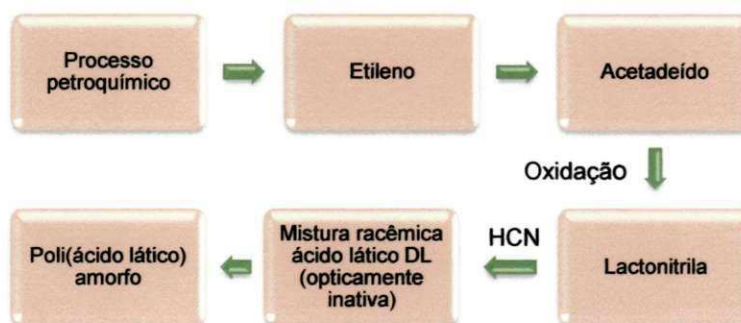


Figura 5. Rota petroquímica de ácido láctico.
 Fonte: Adaptação de Gupta et al., 2007.

Embora a síntese química produza uma mistura racêmica, um ácido láctico estéreo específico pode ser obtido pela fermentação de carboidratos, dependendo da Cepa que está sendo usada. Polímeros à base de ácido láctico são preparados por policondensação, polimerização por abertura do anel e de

outros métodos (extensão da cadeia, grafitização). O PLA de alto peso molecular é geralmente produzido pela polimerização por abertura de anel do monômero de ácido láctico. A conversão do ácido láctico para poli(ácido láctico) de alto peso molecular é obtido comercialmente por duas rotas:

- ❖ Condensação direta – que envolve uso de solventes sob alto vácuo;
- ❖ Formação do dímero cíclico intermediário - que é livre de solventes.

A síntese empregada pela empresa Cargill Dow utiliza o processo livre de solvente e um novo processo de destilação para produzir uma variedade de polímeros PLA. O processo consiste em três etapas separadas e distintas, que levam à produção de ácido láctico, lactídio e PLA de alto peso molecular (TSUJI e FUKUI, 2003; LUNT citado por GUPTA et al., 2007), Figura 6.

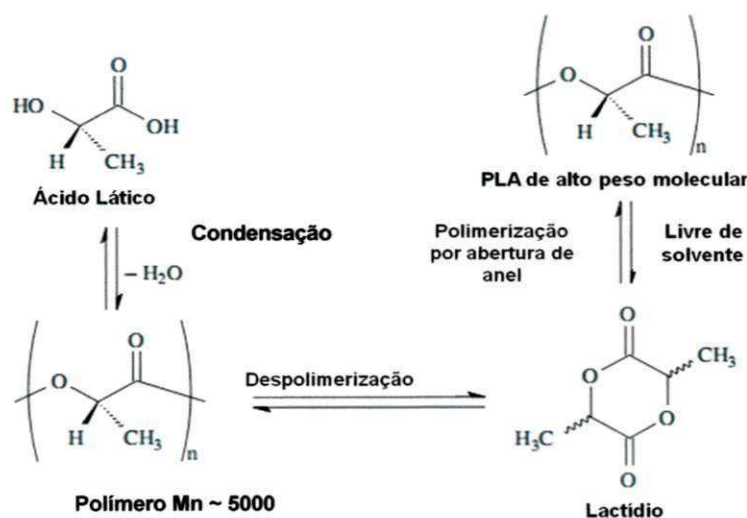


Figura 6. Rota de fabricação do Poli(ácido láctico) de acordo com o processo Cargill Down. Fonte: Rudnick, 2008.

De acordo com Rudnick (2008), cada uma das etapas do processo é livre de solventes orgânicos: a água é usada na fermentação, enquanto o lactídio fundido e o polímero servem como meio de reação no monômero e produção de polímeros. A novidade essencial do processo reside na

capacidade de passar de ácido láctico a poli(ácido láctico) de baixo peso molecular, seguida pela despolimerização controlada para produzir o dímero cíclico, comumente referido como lactídio. O lactídio é mantido na forma líquida e purificado por destilação. A polimerização catalítica por abertura do anel do lactídio intermediário resulta na produção de PLA com controle do peso molecular. O processo é contínuo, sem necessidade de separar o ácido láctico intermediário.

Os tipos de PLA comercialmente disponíveis são: [PLLA] e o [PDL-LA] os quais são produzidos a partir do L-lactídio e D, L-lactídio respectivamente (MARTIN e AVÉROUS, 2001).

Segundo Garlotta (2001) existe uma variedade de PLA's, desde polímeros vítreos amorfos com Tg de 60°C a polímeros semi ou altamente cristalinos com Tm variando de 130 a 180°C, devido à facilidade com que a estrutura estereoquímica pode ser modificada pela polimerização de uma mistura controlada dos isômeros L (levógiro) e D (dextrógiro). O PLA enantiomericamente puro, possui uma Tg de 55°C e uma Tm de aproximadamente 180°C. Ainda segundo o autor, o PLA amorfo é solúvel na maioria dos solventes orgânicos, tais como tetrahidrofurano (THF), solventes clorados, benzeno, acetona, e dioxano. Estudos realizados sobre a solubilidade do poli(ácido láctico) fornecido pela Cargill afirmam que o mesmo é solúvel em benzeno, clorofórmio, 1,4-dioxano, e THF. O mais adequado solvente encontrado até agora é o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP). Isto é devido à diferença de valores aceitáveis do índice de refração entre o PLA (1,44) e HFIP (1,275). Poli(ácido láctico), ao contrário do que é relatado na literatura é insolúvel em acetonitrila. O PLA cristalino é solúvel em solventes clorados e benzeno a altas temperaturas.

A fim de melhorar as propriedades do PLA e aumentar a suas aplicações potenciais, copolímeros de ácido láctico e outros monômeros tais como derivados de estireno, acrilato, e poli(óxido de etileno) (PEO) têm sido desenvolvidos. Assim como também a sua associação com cargas nanométricas. Compósitos de PLA são algumas abordagens que têm sido

usadas para melhorar as propriedades do PLA, tais como a rigidez, permeabilidade, cristalinidade e estabilidade térmica (JIANG et al., 2010).

3.4. Blenda PBAT/PLA

A blenda PBAT/PLA é produzida e comercializada pela empresa alemã Basf desde 2005 com o nome comercial de Ecovio®. A blenda PBAT/PLA é biodegradável, semicristalina e constituída do poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT, poli(ácido láctico) (PLA) e outros aditivos. Esta blenda é composta por 45% de recursos renováveis, os quais se devem ao conteúdo de PLA contido nesta. As propriedades benéficas desse material são proporcionadas pelo PBAT, que é a fase contínua na estrutura (BASF, 2011).

O poli(butileno adipato co-tereftálico) – PBAT é um copoliéster alifático-aromático produzido pela Basf e comercializado com o nome de Ecoflex®, o qual é altamente satisfatório se misturado com outros materiais degradáveis baseados em recursos renováveis, tais como o PLA, amido de milho e batata (BASF, 2011). O PBAT é um plástico flexível projetado para extrusão de filmes e revestimento de extrusão (GUet al., 2008). Segundo Yuan et al. (2009) o PBAT apresenta temperatura de fusão (T_m) moderada, na faixa de 110-125°C e baixa temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -35 a -25°C. Apresentando alta tenacidade e flexibilidade, o que fazem deste polímero um bom candidato para tenacificar o PLA, assim como manter a biodegradabilidade para aplicações de extrusão de filmes. A Figura 7 mostra a representação da estrutura química do Ecoflex® (PBAT), sendo M os componentes modulares que funcionam como extensores de cadeias.

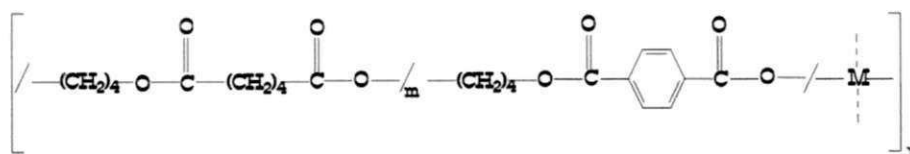


Figura 7. Estrutura química do Ecoflex®.

Assim como o PBAT, a blenda PBAT/PLA apresenta boa compatibilidade com outros polímeros biodegradáveis, tais como, poliésteres biodegradáveis (por exemplo: poli-(ϵ -caprolactona) - PCL, poli(butilenosuccinato) - PBS ou poli(hidroxibutirato) - PHB). Possui características translúcidas e boa processabilidade em linhas convencionais de filme soprado. Podendo ser usado em aplicações para embalagens flexíveis, moldagem por injeção de embalagens rígidas, filmes orientados e como modificador de impacto (BASF, 2011). A Figura 8 ilustra uma fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da blenda PBAT/PLA (Ecovio®):

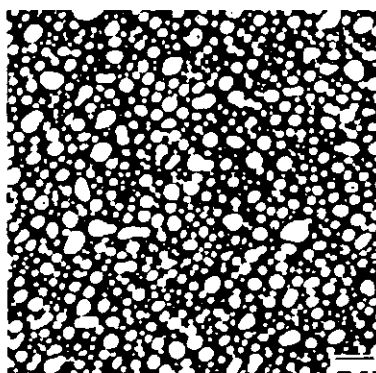


Figura 8. Fotomicrografia de MET da blenda PBAT/PLA (Ecovio®). PBAT: estrutura em preto e PLA: estrutura em cinza claro
Fonte: Basf, 2011.

A blenda PBAT/PLA exibe módulo de elasticidade de 750/520 MPa, resistência à tração de 35/27 MPa, alongamento final de 320/250%, uma alta taxa de transmissão de vapor de água, sendo de 98 g/(m² dia) e taxa de permeação de oxigênio de 860 cm³/(m² bar dia). A temperatura de processamento é de cerca de 165 - 190°C com boa estabilidade térmica até 230°C (ECOVIO, 2011).

3.5. Nanocompósitos

O termo “nanocompósito” refere-se a compostos de mais de uma fase sólida gibbsiana, onde ao menos uma dimensão está na faixa nanométrica, e

tipicamente todas as fases estão na faixa de 1 a 20 nm (ROY et al. citado por COELHO et al., 2007). Messensmith e Giannelis (1994) ampliaram a faixa de dimensões do componente nanométrico para a faixa de 1 a 100 nm.

Esses materiais surgiram como alternativas adequadas para superar as limitações dos compósitos e microcompósitos, proporcionando melhoras interessantes nas propriedades desses materiais. Embora ainda representem desafios relacionados com a preparação, o controle da composição química e estequiometria na fase nanoaglomerada (CAMARGO, 2009). Algumas dessas melhorias incluem alto módulo de elasticidade, aumento da resistência mecânica e ao calor, diminuição da inflamabilidade e da permeabilidade a gás e aumento da biodegradabilidade (SINHA RAY e BOUSMINA, 2005; PAUL e ROBESON, 2008).

Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com o material de sua matriz, em três diferentes categorias: nanocompósitos de matriz cerâmica, nanocompósitos de matriz metálica e nanocompósitos de matriz polimérica (PAUL e ROBESON, 2008).

Segundo Sinha Ray e Bousmina (2005), os nanocompósitos polímero/silicatos em camada se tornaram significativos devido à sua dispersão em nanoescala, o que se deve a utilização de baixo nível de incorporação de nanopartículas ($\leq 5\%$ em massa), o que resulta em alta razão de aspecto e elevada área superficial. A eficiência do reforço de nanocompósitos pode coincidir com compósitos convencionais, os quais utilizam geralmente 40 - 50% de cargas clássicas.

Vários nanoreforços estão sendo desenvolvidos: nanoargilas (silicatos em camadas), nanopartículas de celulose, titanato em camadas ultrafinas, nanotubos de carbono (SINHARAY e OKAMOTO, 2003a).

3.5.1. Preparação de nanocompósitos polímero/silicato em camadas

A preparação de nanocompósitos polímero/silicato em camadas pode ser realizada através da intercalação do polímero nas galerias do silicato. Geralmente, a intercalação das cadeias poliméricas nas galerias do silicato é

feita usando as seguintes técnicas: inserção de monômeros específicos nas galerias do silicato e subsequente polimerização; inserção direta das cadeias poliméricas nas galerias do silicato por solução, ou por fusão (KOJIMA et al., 1993; USUKI et al., 1993; VAIA et al., 1993).

Os tipos de nanocompósitos que podem ser formados de acordo com sua estrutura são basicamente dois: os nanocompósitos intercalados e os esfoliados. Quando as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar da argila aumentando um pouco a distância entre as lamelas, tem-se um nanocompósito intercalado. Se a interação entre o polímero e as lamelas for muito grande, a ponto de separá-las individualmente, de modo que fique uniformemente dispersas na matriz polimérica, o material obtido é classificado como esfoliado ou delaminado. Quando há pouca interação entre a argila e o polímero, como ocorre, por exemplo, na maioria dos casos em que não é feita a organofilização da argila, não há penetração alguma de polímero nas galerias do silicato. Neste caso, obtém-se um microcompósito convencional, em que os cristais microscópicos de argila, chamados de tactóides, se encontram dispersos no polímero (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003a; MIKITAIEV et al., 2006). A Figura 9 ilustra esses três tipos de microestrutura.

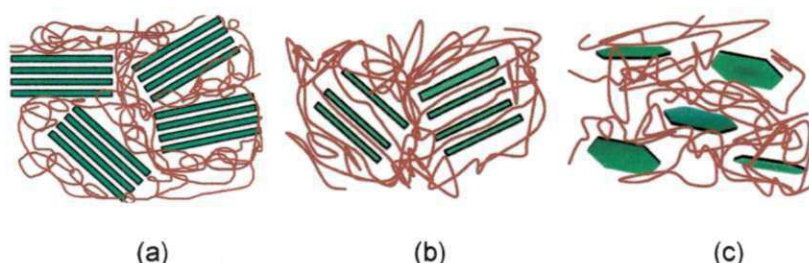


Figura 9. Tipos de microestrutura de compósitos polímero/argila: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado
Fonte: Adaptação de Sinha Ray e Bousmina, 2005.

3.6. Processos de separação por membranas (PSM)

No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de

processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT et al., 2006).

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores da atividade industrial, abrangendo desde a indústria química, alimentícia, farmacêutica, médica e biotecnológica. Esses processos atingiram o estado de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia (HABERT et al., 2006; AMARAL, 2009):

- ❖ **Economia de energia:** os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis.
- ❖ **Seletividade:** a seletividade é outra característica importante dos PSM, visto que a separação se dá por diferença entre as propriedades dos componentes, como tamanho, forma, carga elétrica, solubilidade e difusividade.
- ❖ **Condições de operação:** são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo, por isso, indicados na separação de misturas com componentes termolábeis.
- ❖ **Simplicidade de operação e escalonamento:** os processos de separação são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento “*scale up*”. Os sistemas são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão-de-obra.

Segundo Porter (1990), os processos de separação por membranas (PSM) utilizam diferentes modos de operação, empregam diversas forças motrizes para o transporte dos permeantes, com membranas apresentando morfologias variadas, entretanto, apresentam várias características em comum que os tornam atrativos. Ainda segundo o autor, as membranas podem ser

definidas como uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de várias espécies químicas de uma maneira bem específica. A fração da corrente de alimentação que permeia através da membrana é denominada de permeado e a fração retida, de concentrado, tal como ilustrado na Figura 10.

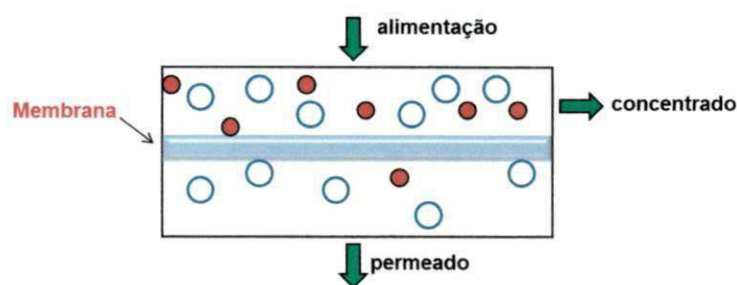


Figura 10. Representação esquemática dos PSM.
Fonte: Adaptação de Amaral, 2009.

Dois parâmetros que frequentemente descrevem o desempenho do processo: o fluxo e a capacidade seletiva. O fluxo é definido pelo volume que escoou pela membrana por unidade de área e por tempo. A seletividade da membrana em relação à mistura é expressa por dois parâmetros, o coeficiente de rejeição (R) ou o fator de separação (α).

Para soluções aquosas diluídas, quando a água é o componente mais permeável, é mais conveniente expressar a seletividade em termos da retenção de soluto, conforme apresentado na Equação 2, onde C_a e C_p são as concentrações do soluto na alimentação e no permeado, respectivamente.

$$R = \frac{C_a - C_p}{C_p} \quad (2)$$

No caso da seletividade de misturas gasosas ou líquidas é expressa através do fator de separação, descrito na Equação 3, em que as frações dos componentes A e B no permeado, referido como Y, e na alimentação, X, são relacionados (MULDER, 1996).

$$\alpha = \frac{Y_a/Y_b}{X_a/X_b} \quad (3)$$

Em geral, os PSM são classificados de acordo com a força-motriz, sendo que a maioria utiliza uma diferença de pressão como força-motriz, tais como os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa que são utilizados para separar, concentrar, purificar ou fracionar soluções líquidas diluídas (BRAGA JUNIOR, 2007). A Tabela 1 apresenta os PSM classificados de acordo com a força motriz utilizada e suas aplicações.

Tabela 1. Classificação dos Processos de separação por membranas.
Fonte: Habert et al., 2006.

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 a 2 bar)	Retenção de microrganismos, clarificação de vinhos e cervejas, tratamento de efluentes.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 bar)	Fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 bar)	Purificação de enzimas, bioreatores a membrana, recuperação de amino ácidos.
Osmose inversa (OI)	ΔP (15 – 80 bar)	Dessalinização de águas, tratamento de efluentes.
Diálise (D)	ΔC	Hemodiálise (rim artificial), recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Concentrações de soluções salinas, desmineralização e purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Recuperação de hidrogênio, separação CO ₂ /CH ₄ , fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	pressão de vapor	Desidratação de álcoois, quebra de ponto de azeótropos, recuperação de contaminantes orgânicos da água, recuperação de aromas.

As membranas podem ser preparadas e/ou combinadas com diversos materiais, tais como: polímeros, cerâmicas ou metais. Os polímeros são os materiais mais utilizados devido à facilidade de formação de filmes, baixo custo e variedade de materiais e propriedades (KHULBE et al., 2008).

Habert et al. (2006) classifica a morfologia das membranas em duas categorias: densas e porosas. As membranas densas são aquelas em que o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana e as porosas são aquelas em que o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Além desta classificação pode-se classificá-las de acordo com seu material constituinte e simetria ao longo da membrana:

- ❖ Homogêneas ou integrais: constituídas por um único material;
- ❖ Compostas ou heterogêneas: constituídas por mais de um material;
- ❖ Simétricas ou isotrópicas: apresenta as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;
- ❖ Assimétricas ou anisotrópicas: apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular a sua superfície.

A Figura 11 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais das membranas:

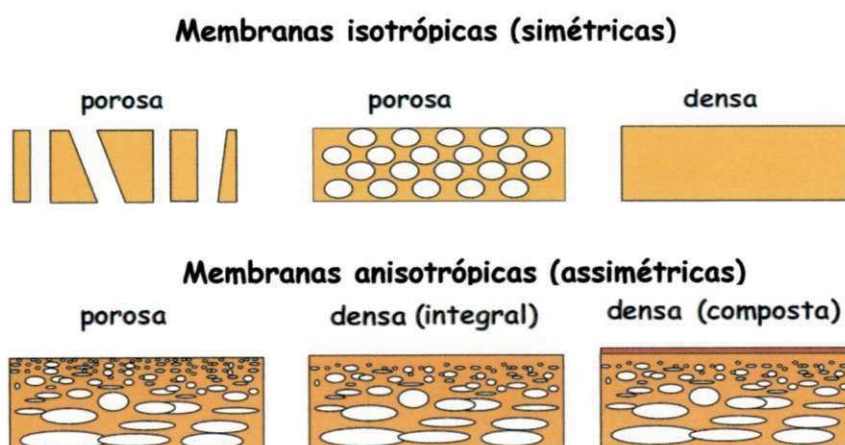


Figura 11. Representação esquemática dos PSM
 Fonte: Habert et al., 2006.

As membranas assimétricas porosas são sintetizadas pelo processo de inversão de fase e são aplicadas em diálise, ultrafiltração, e microfiltração, enquanto membranas assimétricas integrais, com camada de pele densa são

aplicadas na osmose inversa e para separação de gases (KHULBE et al., 2008).

Os PSM empregam membranas em diferentes tipos de módulos baseados em duas configurações: planas e tubulares. Os módulos de placa-e-quadro e espiral envolvem membranas planas. Enquanto que os módulos tubulares, capilares e de fibras ocas são baseados na configuração de membranas tubulares. As membranas cerâmicas são usadas geralmente na forma tubular.

Os parâmetros de natureza morfológica e os relativos às propriedades de transporte das membranas são normalmente empregados para caracterizá-las. Para membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura, são parâmetros importantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas e a espessura do filme polimérico são os parâmetros mais importantes (PEISINO, 2009).

A eficiência no desenvolvimento das membranas dependerá do conhecimento da morfologia da camada seletiva. O controle da morfologia polimérica na camada seletiva é crucial na geometria das membranas poliméricas sintetizadas (HABERT et al., 2006; KHULBE et al., 2008).

3.6.1. Síntese de membranas densas poliméricas

As membranas densas poliméricas assimétricas podem ser preparadas através das seguintes técnicas: deposição de um filme denso sobre um suporte microporoso, *casting*, polimerização in situ, polimerização por plasma, espalhamento simultâneo de duas soluções poliméricas e inversão de fases. No caso das membranas densas simétricas, as técnicas de preparo dessas são as usadas industrialmente para a produção de filmes poliméricos. Dependendo das características do polímero em questão pode ser utilizado o processo de sopro, extrusão ou laminação. Em laboratório, quando não se dispõe do polímero na forma de filme, a técnica mais utilizada é a da evaporação do solvente, que constitui na dissolução do polímero em solvente adequado,

espalhamento da solução em uma superfície plana e posterior evaporação do solvente, mantendo-se o sistema em uma atmosfera inerte com relação à solução. Neste caso, o sistema polímero/solvente deve ser miscível em toda faixa de composição para que não ocorra separação de fase durante a evaporação do solvente, o que poderia dar origem a uma membrana porosa (HABERT et al., 2006).

3.6.2. Separação de gases por membranas

A separação de gases por membranas tem emergido como uma importante operação unitária, oferecendo vantagens específicas sobre os métodos de separação convencional, como destilação criogênica e adsorção (SRIDHAR et al., 2007).

A separação de misturas gasosas é realizada com o objetivo de obter um ou mais dos componentes de uma forma pura (SCOOT, 1995). Na separação de gases, a fase de alimentação composta por uma mistura gasosa sob alta pressão é alimentada de um lado da membrana, que é mais permeável a uma espécie que a outra. O permeado, em contrapartida, é mantido a baixas pressões. A separação é efetuada devido a diferenças das taxas de transporte entre os componentes da fase de alimentação. Os componentes que se difundem mais rapidamente são enriquecidos no permeado, enquanto que os mais lentos ficam retidos no rejeito (ANADÃO, 2010).

O estudo das propriedades de transporte dos permeantes nos polímeros permite selecionar o material mais adequado para a separação de misturas gasosas, que levem à melhor relação seletividade e permeabilidade (PEREIRA, 1999). A viabilidade econômica para certa aplicação depende, basicamente, de algumas propriedades. A primeira é a seletividade aos gases a serem separados, que tem impacto direto sobre a capacidade de recuperação de um certo componente e indireto sobre a área de membrana requerida e a vazão de alimentação necessária, quanto maior este valor, maior a eficiência do processo e menor a força motriz requerida, tornando os custos operacionais envolvidos menores. A segunda é a permeabilidade, que determina a

quantidade de membrana necessária. Quanto maior a permeabilidade do material da membrana, maior o fluxo de gás e menor a área de membrana requerida, implicando um menor custo capital e, por último está o custo de manutenção (HABERT, et al., 2006).

As membranas densas são as mais utilizadas no processo de separação de gases. O transporte é realizado pelo mecanismo de sorção-difusão, proposto por Grahm em 1866; ele é feito com a sorção da molécula de gás e sua difusão através dela. Entretanto, para que ocorra esse mecanismo a membrana deve ser isenta de defeitos (HABERT et al., 2006; ANADÃO, 2010).

A Figura 12 apresenta o transporte através de membranas para esse mecanismo.

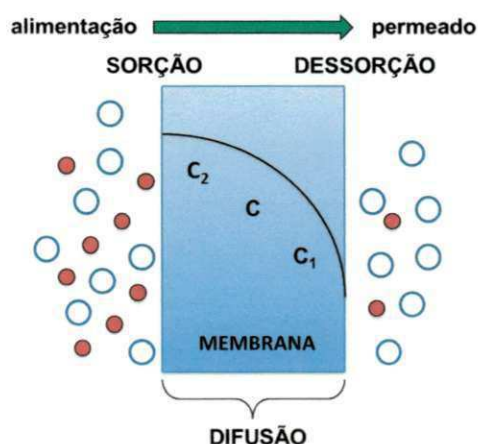


Figura 12. Representação do transporte através de membranas
Fonte: Adaptação de Habert et al., 2006.

As variáveis envolvidas nestas etapas são a temperatura, pressão, concentração, massa molar, tamanho e a forma da molécula penetrante, compatibilidade do par polímero/penetrante, graus de reticulação e a cristalinidade do material polimérico. A sorção está associada aos aspectos termodinâmicos (incorporação da molécula no polímero), enquanto a difusão está associada a fatores cinéticos (mobilidade da molécula no polímero) (HABERT et al., 2006).

Caso ocorra a presença de defeitos superficiais na pele densa das membranas utilizadas para separação de gases, o transporte dos permeantes

passa a ser uma combinação dos mecanismos de sorção-difusão e difusão de Knudsen ou escoamento viscoso. Na difusão de Knudsen, uma vez que o livre percurso médio é maior que o diâmetro do poro, as moléculas se chocam mais com as paredes do poro do que entre si. Desta forma, as moléculas menores difundem-se mais rapidamente e a seletividade, neste caso, é proporcional à razão das massas molares dos componentes. Independente da morfologia da membrana, a força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial químico, de uma forma mais simples, a diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (PEREIRA, 1999; HABERT et al., 2006).

A razão pela qual as membranas densas são comumente utilizadas em processos de separação de gases se deve ao fato de que o fluxo através de uma membrana é inversamente proporcional à sua espessura. Logo, técnicas para o desenvolvimento de membranas com uma camada densa o mais fina possível são de grande interesse (HABERT et al., 2006). No entanto, as membranas assimétricas ou compostas se apresentam como comercialmente viáveis, pois oferecem a possibilidade de fazer uma camada fina efetiva de separação, o que permite um alto fluxo, enquanto mantém uma força mecânica desejável (SRIDHAR et al., 2007).

3.6.3. Aplicações de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos

As membranas de nanocompósitos polimérico-inorgânicos têm sido bastante aplicadas em processos de separação de gases, uma vez que estas membranas podem ter seu desempenho melhorado para separação de gases através da modificação química, ou seja, a introdução de grupos funcionais orgânicos na superfície da carga inorgânica que por vezes, contribui não só para uma melhor dispersão do material inorgânico na membrana polimérica, como também para uma melhor absorção e transporte dos penetrantes, resultando em uma permeabilidade e seletividade favorável (PATEL et al., 2004). Assim como a estrutura da membrana pode ser controlada pelo grau de reticulação da matriz polimérica, ou pelos tipos de ligações existentes entre o

polímero e a fase inorgânica no nanocompósito (SHEKHAWAT citado por CONG et al., 2007).

Portanto, a adição de nanopartículas inorgânicas pode afetar a separação de gases de duas formas:

i) A interação entre os segmentos das cadeias do polímero e nanopartículas podem perturbar o empacotamento das cadeias poliméricas e assim aumentar os espaços vazios (volume livre) entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, melhorar a difusão de gás (MERKEL et al., 2003).

ii) Os grupos hidroxila e outros grupos funcionais da superfície da carga (fase) inorgânica podem interagir com gases polares, como o CO₂ e SO₂, melhorando a solubilidade dos penetrantes na membrana de nanocompósito (KIM et al., 2001).

Entre as membranas de nanocompósitos poliméricos, alguns estudos de permeação de gases têm recebido atenção:

García et al. (2007) modificaram as propriedades de transporte de uma poliamida amorfa com a adição de montmorilonita. A (MMT) foi modificada com octadecilamina. As membranas foram obtidas por extrusão dos nanocompósitos de poliamida/argila modificada. A permeabilidade a CO₂, vapor de água e O₂ foram investigados em diferentes dispositivos de permeabilidade. Os filmes obtidos da poliamida pura apresentaram espessura entre 45-60 µm e dos nanocompósitos de poliamida/MMT uma espessura entre 90-110 µm. Os resultados de DRX e MET revelaram que houve uma boa dispersão da argila. Os nanocompósitos exibiram diferentes comportamentos dependendo do tipo de penetrante. Foi verificado também que as propriedades de transporte estão relacionadas com os aspectos estruturais. Para o CO₂ e O₂ puro, houve uma leve melhoria, no entanto, a propriedade de barreira piorou para o vapor de água e oxigênio. Assim, a dispersão da argila não foi suficiente para criar um caminho tortuoso para a difusão do penetrante. Embora a

formação de um caminho tortuoso seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatores podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante e a argila, gerando uma via preferencial para a difusão. O comportamento da poliamida pura e de seus nanocompósitos em relação à permeabilidade ao oxigênio com elevada umidade relativa foi interessante para a produção de embalagens.

Picard et al. (2007) prepararam membranas de poliamida 6 e montmorilonita por extrusão a sopro e, estudaram uma ampla faixa de teores de argila (de 0 a 18%). As propriedades de barreira desses sistemas foram determinadas por variação de difusividade molecular, por diâmetro cinético e capacidade de interação, que são modelos propostos pela literatura. A propriedade de barreira foi testada para os gases de hélio, hidrogênio e vapor de água. De acordo com os dados obtidos, foi verificado que houve uma boa dispersão da argila para todos os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos, ou seja, todos os filmes apresentaram orientação ideal para que houvesse aumento na propriedade de barreira. Os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos exibiram propriedades superiores de barreira para hélio, hidrogênio e água em comparação ao filme de poliamida pura. Assim, de forma geral, os resultados sugeriram que modelos convencionais baseados em argila monodispersa apresentam boa esfoliação nos nanocompósitos. Já o modelo baseado em cargas polidispersas tornou-se mais adequado para relatar a diminuição da permeabilidade.

Tsai et al. (2008) avaliaram as propriedades de permeabilidade de filmes obtidas a partir de nanocompósitos de nylon 6 com diferentes argilominerais. Os nanocompósitos de nylon 6 foram obtidos através de polimerização *in situ* apresentaram uma estrutura intercalada e esfoliada para os diferentes tipos de argilominerais utilizados. Os filmes preparados com espessuras entre 80-100 μm foram avaliados quanto a permeabilidade ao gás CO_2 , tanto para os filmes de nylon 6 puro como para os filmes dos nanocompósitos. Foi observado que as propriedades de barreira a gás não foram melhoradas em comparação ao nylon 6 puro, onde esta propriedade é significativamente melhor. Foi verificado

que após 1 hora de permeação, o volume do permeado é muito reduzido para três dos nanocompósitos estudados. Eles atribuíram ao fato de que a morfologia esfoliada nos nanocompósitos forma uma camada protetora de argila, ou seja, uma barreira, dificultando o percurso da difusão do CO₂. Para os nanocompósitos com morfologia intercalada, onde as camadas da argila formam agregadas, ocorre uma maior difusão do CO₂ através do filme. Eles concluíram que quanto maior a dispersão da argila, maior é a barreira de gás.

Alonso et al. (2009) prepararam membranas de nanocompósitos de poliuretano e argila montmorilonita em solução, utilizando uma montmorilonita organofilizada com diversos surfactantes alquilamônio e intercalada na matriz de poliuretano. A organofilização da argila conduziu a uma propriedade de barreira significativamente melhor, sugerindo que a dispersão das partículas de argila é um fator crítico. A permeabilidade experimental comparando com os modelos fenomenológicos, que preveem a permeabilidade eficaz dos sistemas polímero/argila em função da concentração de argila, levaram a resultados de baixos valores de proporções calculadas das camadas de argila. Os resultados de DRX sugeriram que o polímero alcançou uma melhor penetração nas camadas da argila, para os nanocompósitos preparados com argilas do tipo Cloisite: C10A, C20A e C30B. A permeabilidade a gás foi medida a volume constante e sistema de pressão variável. As membranas de poliuretano tinham permeação significativamente inferior às membranas que continham partículas de argila. Essa melhora nas propriedades de barreira foi atribuída a uma melhor dispersão das argilas na matriz polimérica.

Hashemifard et al. (2011) estudaram o efeito de cinco nanoargilas montmoriloníticas (Cloisite 15A, MMT hidrofílica, MMT organofilizada com octadecilamina, Nanomer 1.30P, Nanomer 1.30TC) em membranas de nanocompósitos de polieterimida (PEI) na remoção do CO₂. As membranas foram obtidas através da técnica de inversão de fases. Os resultados de FTIR indicaram a presença das moléculas orgânicas nas MMT's modificadas. A argila Cloisite 15A apresentou melhor permeabilidade e seletividade a separação CO₂/CH₄, principalmente quando se aumentou o conteúdo dessa argila para 1% em massa. Observou-se uma diminuição na seletividade com o

concluíram que é possível a obtenção de membranas a partir de blendas por diferentes métodos, a fim de modular o grau de porosidade e a dimensão dos poros.

Lehermeier et al. (2001) investigaram a permeação a nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e metano em membranas obtidas a partir de PLA's com diferentes cristalinidades através da técnica de evaporação do solvente. As membranas foram obtidas pela dissolução de 5% em peso dos polímeros em cloreto de metileno. Observou-se que a cristalinidade impactou profundamente a permeação, tornando de suma importância o controle da pureza estereoquímica e a orientação transmitida durante o processamento do PLA. Os estudos realizados com os gases puros mostraram que mudanças nas cadeias poliméricas ramificadas e a relação estereoquímica L: D, não têm nenhum efeito sobre as propriedades de permeação a gases menores. Para as membranas orientadas biaxialmente observou-se que a permeação a CH₄ é 4,5 vezes menor do que nas outras membranas, o que se deve ao elevado grau de cristalinidade. Verificou-se que as propriedades de permeação do PLA a todos os gases foram semelhantes ao poliestireno. O fator de separação da mistura CO₂/CH₄ foram calculados em uma variedade de temperaturas e não se afastaram significativamente do ideal. A 0°C, o fator de separação foi de 16, o que sugere a continuidade aos estudos do PLA como um meio de separação.

Liu et al. (2005) prepararam membranas biodegradáveis obtidas a partir de uma blenda binária de Poli(L-ácido láctico) - (PLLA) e poli(tetrametileno adipato co-tereftálico) – (PTAT) através da técnica de *casting* via evaporação de ar. A blenda com 5% em peso foi dissolvida em clorofórmio e deixada para evaporar por 6 horas. Os autores concluíram que a blenda PLLA/PTAT foi parcialmente miscível em todas as faixas de composições. Uma maior rugosidade e porosidade das membranas foram observadas por microscopia de força atômica (AFM) para a mistura contendo 50% de PTAT, sugerindo que ocorreu uma maior separação de fase. A análise de DSC mostrou que a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade (X_c) da fase rica em PLLA diminuíram com o conteúdo crescente de PTAT. O processo de solidificação sugeriu fortemente que a taxa de cristalização foi acelerada para a mistura

contendo 25% de PTAT, o qual serviu como agente nucleante. Além disso, o coeficiente de taxa de cristalização depende da miscibilidade da mistura e da taxa de resfriamento no processo de cristalização não-isotérmica. O PTAT pode ter conduzido a um aumento tanto da estabilidade térmica como do alongamento até a ruptura das membranas, sendo até mesmo superior às propriedades de poli(ácido láctico co-glicólico) (PLGA).

Tanaka et al. (2006) desenvolveram membranas de blendas PCL/PLLA para microfiltração, via processo de separação de fases termicamente induzido. As membranas foram testadas em água e em suspensões de células de levedura. As membranas de PCL, PLLA e da blenda PCL/PLLA foram obtidas pela dissolução em uma mistura de 1,4-dioxano e água na proporção 87:13 em peso, respectivamente. A proporção de polímero PCL: PLA nas membranas foi variada nas razões (1:0, 19:1, 9:1, 4:1 e 0:1). Os resultados obtidos por MEV das membranas de PCL e PLLA apresentaram estruturas porosas, com tamanhos de células maiores para as membranas de PCL, o que se deve segundo os autores, à baixa T_g do PCL (-60°C) que provoca uma lenta solidificação da estrutura porosa após a separação da solução polimérica em banho a 0°C. A estrutura das membranas obtidas das blendas foi microporosa, com quebra da fase microporosa em três fases para a membrana 1:1 de PCL:PLA. As membranas obtidas da blenda de 4:1 (PCL:PLLA) apresentaram capacidade de retenção das células de levedura. Assim como a resistência a permeação dessas membranas foi tão elevada quanto às das membranas de PCL e, sendo também três vezes menor que as membranas de PLLA. Os autores concluíram que essas membranas biodegradáveis serão úteis futuramente como filtros compostáveis para indústria química e de alimentos.

Koh et al. (2008) estudaram as propriedades térmicas e mecânicas, e permeação a gases (O₂, CO₂, N₂) de membranas de nanocompósitos PLA/silicato em camadas obtidas por meio da evaporação de solvente, visando aplicações em desumidificação e separação de gases. O PLA (razão isomérica L-/D de 98:2) foi usado como matriz polimérica e as argilas Cloisite[®]15A, Cloisite[®]20A e Cloisite[®]30B foram usadas como manocaras. As membranas foram obtidas pela dissolução de diferentes quantidades das argilas (0.1, 0.2,

0.4 e 0.8% em peso) em clorofórmio, com posterior adição do PLA. Por termogravimetria (TG), observou-se que as membranas de nanocompósitos com maior teor de argila apresentaram menor perda de massa durante a decomposição térmica, presumindo que a argila age como barreira térmica. O módulo de elasticidade também aumentou com o aumento do teor de argila, justificado pela resistência e orientação proporcionadas pela argila. Verificou-se a diminuição da permeabilidade a gases com o aumento do teor de argila e dispersão da argila no polímero, devido ao aumento da tortuosidade dos canais permeáveis. Constatou-se também que a permeabilidade aos gases diminuiu de acordo com a ordem do diâmetro cinético de permeação das moléculas de gás [N_2 (3,64 Å) > O_2 (3,46 Å) > CO_2 (3,3 Å)]. A maior permeabilidade foi para o CO_2 devido ao menor diâmetro cinético e maior peso molecular.

Komatsuka et al. (2008) estudaram as propriedades de transporte de gás em membranas biodegradáveis comerciais, obtidas a partir de blendas com diferentes cristalinidades de PLA. O coeficiente de permeabilidade aos gases puros H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 foi determinado usando o método volume constante/pressão variável (de 39-75 cmHg) a 35°C. As blendas de PLA apresentaram transição vítrea do 60°C, temperatura de cristalização de 116°C e, temperatura de fusão de 149°C. A ordem de permeabilidade a gás em todas as membranas obtidas foi: hidrogênio > dióxido de carbono > nitrogênio > oxigênio. Observou-se que o aumento da cristalinidade das membranas poliméricas diminui a permeabilidade aos gases. Assim como foi observado que o coeficiente de permeabilidade a alguns gases foi maior nas membranas poliméricas com maior cristalinidade. De acordo com os autores, este resultado sugere que o tamanho e a distribuição do volume livre nas membranas obtidas das blendas cristalinas de PLA são diferentes daquelas obtidas por outras membranas poliméricas cristalinas.

Moriya et al. (2009) investigaram os efeitos das condições de preparo, tipos de solventes, composição do fluido, e do aditivo polietilenoglicol (PEG) no desempenho de membranas de fibra oca de PLA, obtidas através de métodos de separação de fases. Os autores utilizaram o PEG como aditivo na solução e o dimetilsufóxido (DMSO) como solvente a 90°C, devido a este último

apresentar uma menor viscosidade para a alta concentração de PLA utilizada na solução (20%). As membranas obtidas apresentaram alta permeabilidade à água e desempenho de separação como membranas para ultrafiltração. As condições de preparo das membranas influenciam no mecanismo de separação de fases. Foi observado que com o aumento no conteúdo de PEG na solução polimérica, o mecanismo foi alterado entre separação de fase líquido-líquido e separação de fases sólido-líquido, resultando em uma variedade de estruturas de membranas de fibra oca microporosas. A permeabilidade a água aumentou com o aumento do teor de DMSO utilizado como fluido interno e com o conteúdo PEG na solução polimérica. Principalmente para a membrana preparada com a adição 10% em massa de PEG que mostrou uma permeabilidade de 882 L/(m² h atm) e 80% na rejeição da albumina (BSA). Com base nessas investigações, os autores concluíram as membranas de fibra oca de PLA são boas candidatas na substituição das membranas de fibra oca obtidas com polímeros petroquímicos.

Rhim et al. (2009) relataram uma redução na permeabilidade ao vapor de água em filmes de nanocompósitos de PLA/argila Cloisite 20A e Cloisite 30B. Os autores observaram que a permeabilidade diminuiu significativamente com o aumento no conteúdo da argila de $1,8 \times 10^{-14}$ Kg m/m²s Pa para aproximadamente $0,5 \times 10^{-14}$ Kg m/m²s Pa. No entanto, os valores de permeabilidade foram significativamente maiores para os filmes com argila sem organofilização (Cloisite Na⁺). Esses resultados foram atribuídos a hidrofobicidade da argila modificada. A permeabilidade a água nos polímeros foi reduzida de 6-33%. A argila Cloisite 20A se mostrou mais efetiva conduzindo a propriedades de barreira, sendo mais hidrofóbica que a Cloisite 30B. Esses resultados sugerem que a preparação de bionanocompósitos é um método promissor para reduzir a permeabilidade a vapor de água dos polímeros biodegradáveis.

Zereshki et al. (2010) usaram poli(vinil pirrolidona) (PVP) como aditivo para modificar a estrutura e as propriedades físico-químicas de membranas de PLA em um processo de separação por pervaporação de uma mistura azeotrópica de etanol/ciclohexano. As membranas foram obtidas por

evaporação de solvente a partir da dissolução de 7,5% em peso de polímero (mistura PLA/PVP) em clorofórmio. A porcentagem em peso do PVP foi variada a solução (0,1 a 1,6%). As membranas foram caracterizadas em relação ao ângulo de contato, propriedades mecânicas antes e após imersão nas misturas de solventes, propriedades de inchaço, MEV e FTIR. Por MEV observou-se que as membranas com PVP apresentaram uma estrutura celular fechada comparada a membrana de PLA puro as quais foram densas, ou seja, o PVP agiu como formador de poros e, o aumento da concentração de PVP promoveu o aumento do tamanho médio das cavidades das membranas. Todas as membranas foram seletivas a separação de etanol, mesmo a baixos teores de PVP. Os fluxos foram continuamente aumentados com o aumento no teor de PVP, devido à maior afinidade com o etanol, assim como pela obtenção de estruturas mais porosas. Entretanto, isso causou uma tendência do fator de separação em se estabilizar em torno de 120, o que de acordo com os autores já era esperado, uma vez que a adição de PVP torna as membranas mais hidrofílicas, diminuindo o ângulo de contato de 74° das membranas de PLA puro para 54°. Os valores do módulo de Young diminuíram nas membranas imersas em concentrações mais elevadas de etanol, ao contrário do módulo de elasticidade.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

4.1.1. Argila

A argila bentonítica Brasgel PA com CTC = 90 meq/100g obtida através do método de adsorção de azul de metileno (FERREIRA et al., 1972), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB-Brasil, sob a forma de pó de granulometria inferior a $d = 0,074$ mm, foi empregada como nanocarga. A argila Brasgel sem organofilização foi denominada de AST e a argila Brasgel organofilizada foi denominada de ACT neste trabalho.

4.1.2. Intercalantes Orgânicos

Para obtenção da argila organofílica, foi utilizada uma mistura com três intercalantes orgânicos: o Intercalante 1 (INT1), iônico, fornecido no estado líquido e fabricado pela Akzo Nobel; o Intercalante 2 (INT2), não iônico, fornecido no estado sólido em pó e fabricado pela Sigma-Aldrich; e o Intercalante 3 (INT3), não iônico, fornecido no estado sólido em micropérolas, fabricado pela Vetec. Todos os intercalantes possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa.

4.1.3. Matrizes poliméricas

As matrizes empregadas neste estudo foram:

- ❖ Poli(ácido láctico) – PLA2002D(NatureWorks®), adquirido da Cargill. Densidade relativa de 1,24, IF= 5-7 g/10min (210°C/2,16Kg). Tg= 58°C e Tm= 153°C. Semicristalino, com quantidade de isômeros D de 4,45% e uma quantidade de monômero residual de 0,3%.
- ❖ A blenda PBAT/PLA de nome comercial Ecovio® LBX 8145 fornecida pela Basf, a qual possui 45% em massa de PLA, responsável pelo

conteúdo renovável da blenda. $T_m = 110-120^\circ\text{C}$ e $140-155^\circ\text{C}$ e, $IF = 1.0-1.7 \text{ g}/10\text{min}$ (a $190^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$).

A Figura 13 ilustra as fotografias das matrizes poliméricas biodegradáveis do PLA e PBAT/PLA, respectivamente.

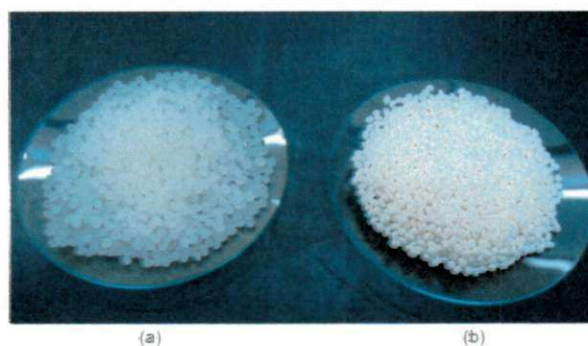


Figura 13. Fotografias das matrizes poliméricas biodegradáveis (a) PLA e (b) Blenda PBAT/PLA
Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.4. Solvente

Para a preparação das membranas foi utilizado o Tetrahydrofurano PA ACS - (THF) fornecido pela Vetec, fórmula molecular ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), como solvente para as duas matrizes e para os bionanocompósitos. A Figura 14 ilustra a estrutura química do THF.



Figura 14. Estrutura química do Tetrahydrofurano (THF)
Fonte: Tetrahydrofuran, 2011.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação da Argila Organofílica

Foi preparada uma dispersão de 768mL de água destilada e 32 g de argila, na qual a argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica constante por 20 min. Em seguida, foi adicionada uma mistura com os três intercalantes orgânicos em solução de água destilada, continuando a agitação por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 h. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado, com lavagem de 2.000mL de água destilada, empregando Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa de circulação de ar a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 h. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados até a obtenção de materiais pulverulentos e, passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 74 \mu\text{m}$).

A argila foi organofilizada a 100% da CTC. O método de síntese da argila organofílica e os cálculos dos percentuais dos três intercalantes orgânicos na solução são em função da capacidade de troca de cátions da argila e do peso molecular das espécies intercalantes, os quais foram baseados em estudos já desenvolvidos (VALENZUELA-DÍAZ, 1994; BARBOSA, 2009).

A Figura 15 ilustra o fluxograma de organofilização da argila bentonítica com os intercalantes orgânicos.

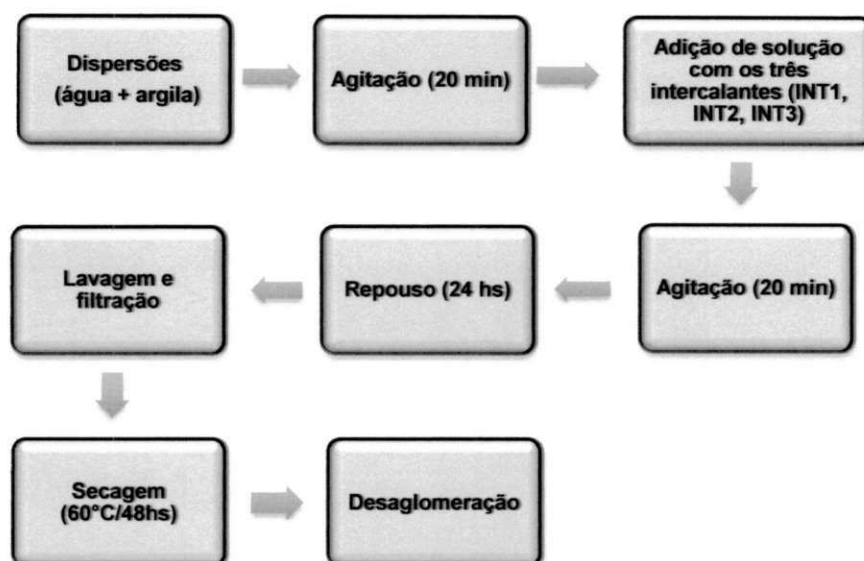


Figura 15. Fluxograma de organofilização da argila.

4.2.2. Preparação dos bionanocompósitos

Os bionanocompósitos contendo 1 e 3% em peso de argila sem organofilização e organofílica foram preparados pelo método de intercalação por fusão, usando um homogeneizador modelo MH-50H da marca MH equipamentos. A Figura 16 ilustra o fluxograma de preparação dos bionanocompósitos.

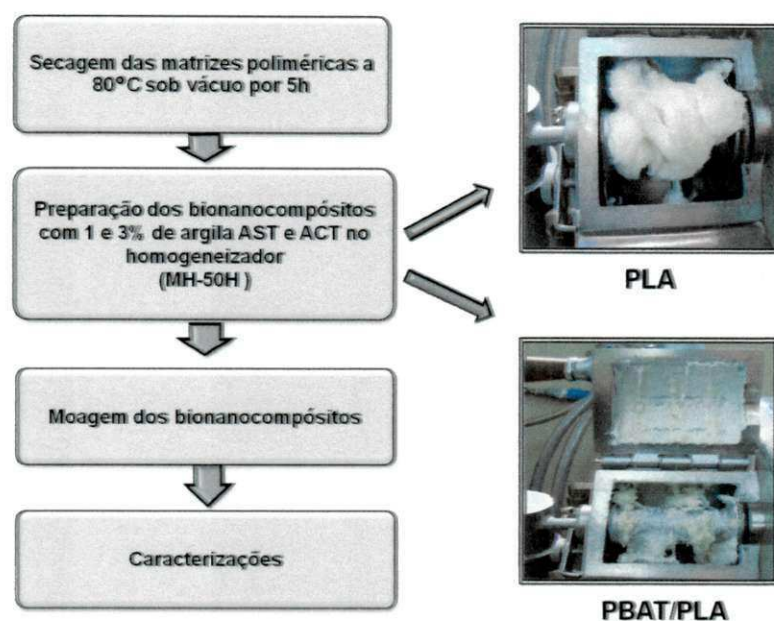


Figura 16. Fluxograma de preparação dos bionanocompósitos

A blenda PBAT/PLA puro e seus bionanocompósitos foram processados por 5 segundos dentro da câmara do homogeneizador, sem refrigeração de água no equipamento. Já o PLA puro e seus bionanocompósitos foram processados por 10 segundos dentro da câmara do homogeneizador, com rápido acionamento da refrigeração de água após os primeiros 5 segundos. A temperatura determinada na massa polimérica quando esta ainda estava na câmara, por meio de um pirômetro, foi em torno de 130°C.

Tempos de processamento inferiores e superiores foram testados. Entretanto, foi visualmente constatada a não fusão dos polímeros e a degradação dos mesmos, respectivamente. A degradação foi verificada pela mudança da coloração natural dos mesmos.

4.2.3. Preparação das membranas

A obtenção das membranas foi realizada pela técnica de evaporação do solvente.

Para a determinação das concentrações solvente/polímero utilizado foram testadas as seguintes concentrações (80:20; 85:15 e 90:10) em massa.

As características associadas a cada composição estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Composições testadas para preparo das membranas.

Concentração (solvente/polímero)	Referências	Características obtidas
80:20	Moriya et al. (2009)	Não ocorreu dissolução
85:15	Aslan et al. (2000)	Composição usada no trabalho
90:10	Liu et al. (2005)	Membranas muito finas e sem resistência mecânica

Dentre as características observadas, escolheu-se a concentração mais adequada, ou seja, a concentração de 85:15 solvente/polímero em massa. Portanto, foi preparada uma solução polimérica obtida a partir da dissolução dos polímeros e seus bionanocompósitos em 15% em peso em solução de tetrahidrofurano-THF, sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente.

Após o preparo da solução, a mesma foi vertida e espalhada com um bastão de vidro em uma placa de vidro de 400 cm² previamente lavada, seca e livre de material aderido. Após o espalhamento, a placa contendo o filme polimérico foi deixada para evaporar o solvente por 6 horas em um recipiente fechado com saturação de solvente em seu interior, visando à lenta evaporação deste. A escolha do método de evaporação do solvente foi realizada baseada em estudos similares, vistos por alguns pesquisadores (LEHERMEIER et al., 2001; ZERESHKI et al., 2010).

Terminado o tempo de evaporação seguiu-se a imersão em banho com água destilada. Portanto, as membranas utilizadas neste trabalho foram preparadas como segue o fluxograma:



Figura 17. Fluxograma de preparação das membranas poliméricas.

4.3. Caracterização dos materiais

4.3.1. Termogravimetria (TG)

As análises dos intercalantes e das argilas foram conduzidas em aparelho TGA 51H pertencente ao Laboratório do Centro de Tecnologia do CTGás, Natal-RN, empregando-se cerca de 5 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min da temperatura ambiente até 1000°C, cadinho aberto, utilizando-se atmosfera de Ar sintético. As análises das matrizes poliméricas, bionanocompósitos e das membranas foram realizadas em um aparelho DTG-60H pertencente à UFCG, sob as mesmas condições anteriores.

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por DSC foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂) a uma vazão de 50 mL/min, da temperatura ambiente até 350°C. O porta amostra utilizado foi de alumínio, cadinho fechado e peso de amostra de aproximadamente 5 mg. As análises dos intercalantes orgânicos foi realizada em equipamento DSC-50 SHIMADZU, pertencente ao CTGás-RN. Já as análises das matrizes poliméricas e dos bionanocompósitos,

assim como das membranas foram realizadas em equipamento DSC-Q20, pertencente à UFCG, sob as mesmas condições já mencionadas.

O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado pela comparação entre medida da área sob o pico endotérmico (fusão) e o calor de fusão do polímero 100% cristalino, conforme a seguinte equação 4 (XIAO et al., 2008):

$$\frac{\Delta H_m}{M_{PLA} \times \Delta H_{m100\%}} \times 100$$

Onde: ΔH_m – entalpia de fusão; $\Delta H_{m100\%}$ – entalpia de fusão para o PLLA ou PDLA 100% cristalino; M_{PLA} – fração mássica do PLA; X_c - Grau de cristalinidade.

Nos cálculos do grau de cristalinidade, a massa relativa à quantidade de argila AST e ACT foi subtraída da massa total da amostra utilizada. As determinações do grau de cristalinidade para a blenda PBAT/PLA e seus bionanocompósitos foram normalizadas em relação ao PLA.

4.3.3. Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises químicas das argilas sem organofilização e organofilizada com os intercalantes orgânicos foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX-720 da Shimadzu pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais – UFCG.

4.3.4. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2° a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, realizadas na UFCG. As argilas foram caracterizadas na forma de pó ($D = 74 \mu\text{m}$) e, as matrizes poliméricas e os bionanocompósitos na forma de filmes,

obtidos por moldagem por compressão. As membranas foram analisadas sob a sua forma original de obtenção.

4.3.5. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia por infravermelho foi realizada em um espectrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , pertencente à UFCG. A análise das argilas e os bionanocompósitos foram caracterizadas em forma de pó.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As membranas foram analisadas por MEV em equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, pertencente à UFCG. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar a deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro (*sputtering* – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos) com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa.

4.3.7. Permeabilidade a gás

As membranas foram submetidas a análises de permeabilidade aos gases (CO_2 , N_2 e O_2), em um Permeâmetro a gás Brugger à temperatura de aproximadamente 25°C, pertencente à UFCG.

4.3.8. Ensaio de tração

As membranas foram submetidas a ensaios de tração de acordo com as normas da ASTM D 882. Os testes de tração foram conduzidos à temperatura

ambiente, em um equipamento universal EMIC modelo DL10000 usando uma célula de carga de 20 kg a velocidade de 5 mm/min. Em média, foram utilizados 10 corpos de prova para cada composição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterizações dos Intercalantes Orgânicos

O conhecimento da estabilidade térmica dos intercalantes orgânicos é de suma importância, pois o argilomineral montmorilonítico é termicamente estável a elevadas temperaturas, enquanto que os intercalantes orgânicos podem começar a sofrer reações de degradação em temperaturas inferiores à temperatura de processamento dos polímeros de interesse, o que poderá degradar as propriedades dos bionanocompósitos (BEALL et al., 2004; CUI et al., 2008).

5.1.1. Termogravimetria (TG)

A degradação dos intercalantes orgânicos isolados foi monitorada por termogravimetria. As Figuras 18 e 19 apresentam as curvas TG e DTG para os intercalantes INT1, INT2 e INT3, respectivamente.

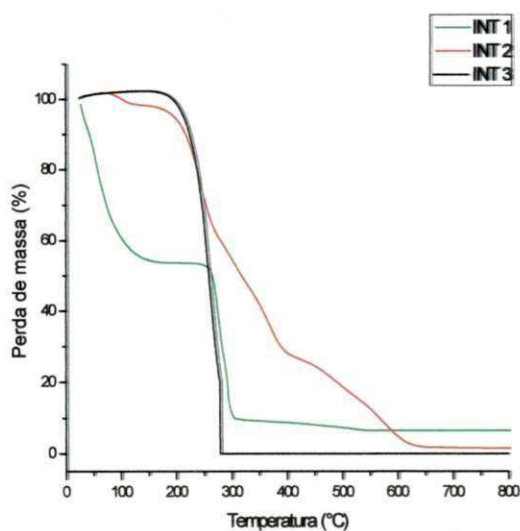


Figura 18. Curvas TG dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.

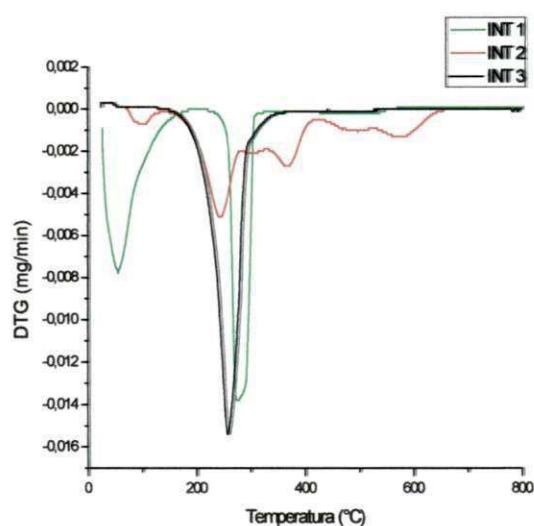


Figura 19. Curvas DTG dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.

Observa-se que o intercalante INT1 apresenta dois eventos de decomposição. O primeiro evento ocorre entre 40° e 150°C, com temperatura máxima em 51°C, correspondente à volatilização de solventes e o outro correspondente à decomposição da estrutura do intercalante entre 220° e 300°C, com temperatura máxima em 271°C.

Para o intercalante INT2, observam-se quatro eventos de decomposição: entre 60° e 130°C, com temperatura de pico em aproximadamente 52°C, correspondente ao ponto de fusão; entre 140° e 280°C, com temperatura máxima em 239°C, relativa à sua decomposição inicial; e, por último entre 320° e 420°C e, entre 525° e 645°C, correspondentes a decomposições das cadeias carbônicas de maior comprimento do intercalante.

Para o intercalante INT3 foi observado apenas um evento de decomposição entre 140° e 360°C, com temperatura máxima de 257°C correspondente a decomposição de sua estrutura.

5.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 20 apresenta as curvas DSC dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.

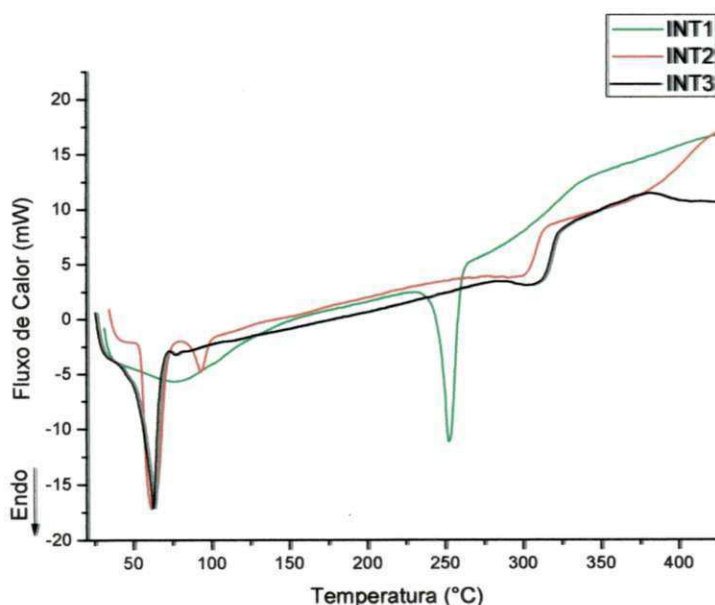


Figura 20. Curvas DSC dos intercalantes orgânicos: INT1, INT2 e INT3.

Para o intercalante 1 (INT1) observa-se a presença de volatilização a 75°C, o que se deve provavelmente a este intercalante ser fornecido no estado líquido. A decomposição de sua estrutura ocorre à temperatura de pico de 251°C.

O intercalante 2 (INT2) é fornecido no estado sólido e observa-se que a sua temperatura de fusão ocorre na faixa de 100°C. O pico correspondente a decomposição da estrutura do intercalante ocorre em 298°C.

Para o intercalante 3 (INT3) também fornecido no estado sólido, observa-se o pico referente à sua temperatura de fusão em 62,5°C e, decomposição da estrutura em 302°C.

A partir dos resultados de DSC, pode-se observar que a temperatura em que se inicia a decomposição da estrutura dos intercalantes está acima de 220°C, o que provavelmente garantirá que não haverá degradação dos intercalantes na temperatura de processamento dos bionanocompósitos a 180°C. Além disso, os resultados de DSC corroboram com os resultados obtidos por termogravimetria (TG).

5.2. Caracterizações das Argilas

5.2.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química da argila sem organofilização e organofilizada, foi determinada por fluorescência de raios-X, Tabela 3.

O elevado teor de ferro para a argila AST é devido às características das argilas do município de Boa Vista – PB, o que contribui para o abaixamento da temperatura de desidroxilação e diminuição da estabilidade térmica do material (LEITE et al., 2000). É importante observar para a argila AST a presença do sódio (Na₂O) e após organofilização (ACT) a sua inexistência, o que indica que pode ter ocorrido a troca catiônica na organofilização da argila com os intercalantes orgânicos. Os resultados de difração de raios-X para a argila organofílica serão apresentados em breve e irão confirmar a expansão do espaçamento interlamelar da argila.

Tabela 3. Composição química das argilas AST e ACT obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X.

Determinações (%)	AST	ACT
SiO ₂	60,75	62.84
Al ₂ O ₃	17,77	19.47
Fe ₂ O ₃	12,79	11.68
MgO	2,10	2.79
CaO	2,60	1.27
Na ₂ O	1,14	---
TiO ₂	1,31	1.10
K ₂ O	0,84	0.56
SO ₃	0,12	0.16
MnO	0,07	0.06
V ₂ O ₅	0,06	0.04
Cr ₂ O ₃	0,07	---
SrO	0,04	0.01
ZnO	0,04	0.01
Outros	0,03	0,01

5.2.2. Difração de raios-X (DRX)

Os resultados de DRX das argilas AST e após a organofilização da argila com os intercalantes orgânicos (ACT) estão apresentados na Figura 21.

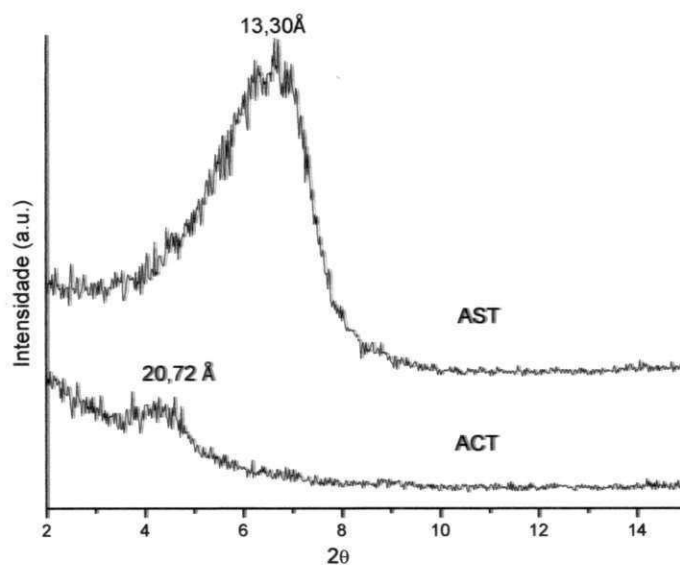


Figura 21. Difratogramas das argilas AST e ACT.

Observa-se para a argila AST o espaçamento basal na reflexão d_{001} de 13,30 Å, característico do grupo da esmectítica presente na bentonita, calculado segundo a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$).

A argila ACT apresenta espaçamento basal na reflexão d_{001} de 20,72 Å, evidenciando a organofilização através da intercalação das espécies orgânicas dentro das camadas de silicato, com o deslocamento do ângulo de 2θ para ângulos menores, promovendo consequentemente a expansão do espaçamento basal d_{001} da argila AST. Conforme Yui et al. (2002) o aumento no espaçamento de argilas organofílicas pode ter sido devido ao comprimento das cadeias alquílicas e da densidade de empacotamento, além do arranjo conformacional da molécula dos intercalantes entre a camada da argila.

5.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 22 ilustra os espectros de FTIR das argilas AST e ACT.

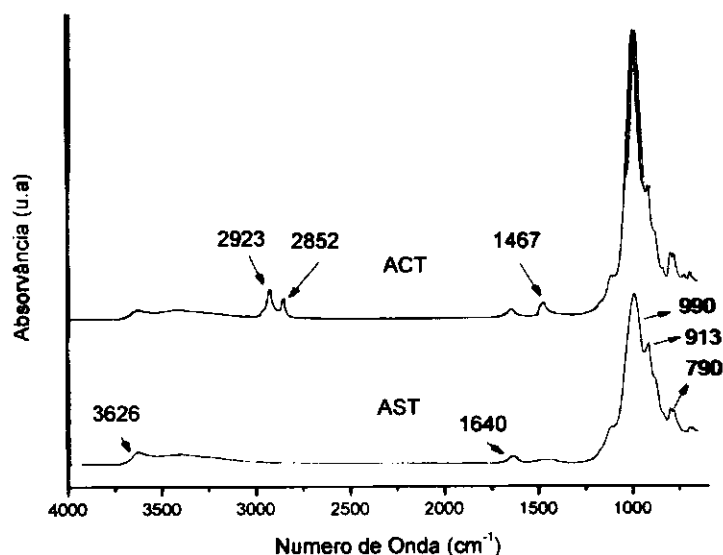


Figura 22. Espectros de FTIR das argilas AST e ACT.

Percebe-se para a argila AST absorções a 3626 cm^{-1} característica da presença de hidroxila. Em 1640 cm^{-1} , banda característica da presença de

água adsorvida; a 990 cm^{-1} e 913 cm^{-1} bandas características das ligações Si-O-Si e, em 790 cm^{-1} banda característica das camadas octaédricas. Esses resultados estão de acordo com estudos reportados anteriormente (AMORIM, 2003).

Para a argila ACT observa-se o surgimento de bandas: em 2923 cm^{-1} , relativo a vibração do estiramento assimétrico no grupo (-CH₂-); a 2852 cm^{-1} , referente à vibração do estiramento simétrico no grupo (-CH₂-); a 1467 cm^{-1} , relativo a deformação angular do (-CH₃), respectivamente, os quais fazem parte da estrutura dos intercalantes orgânicos. Logo, estes resultados evidenciam a presença da estrutura dos intercalantes na argila.

5.2.4. Termogravimetria (TG)

As Figuras 23 e 24 ilustram as curvas TG e suas derivadas DTG das argilas AST e ACT, respectivamente.

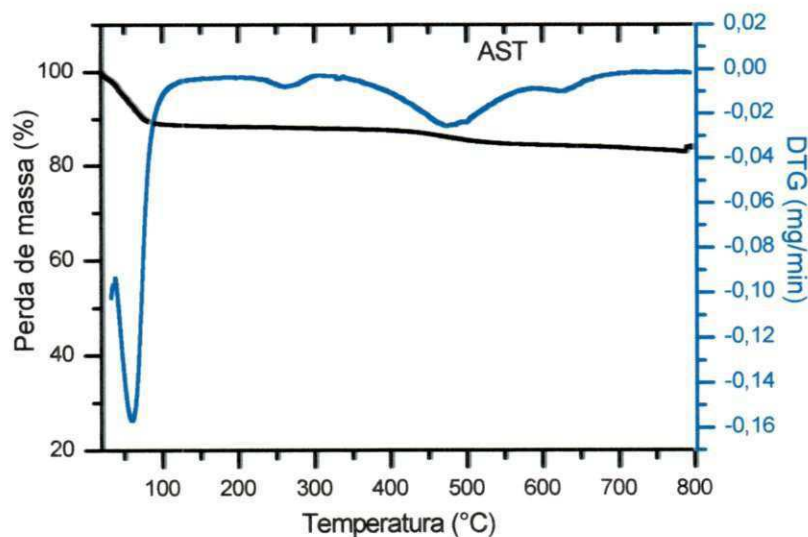


Figura 23. Curvas TG e DTG da argila AST.

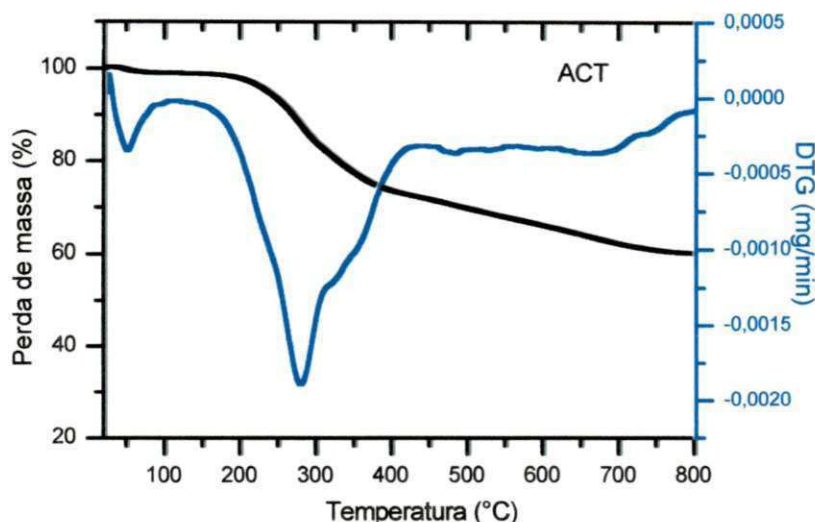


Figura 24. Curvas TG e DTG da argila ACT.

Observa-se para a argila AST a ocorrência de dois eventos de decomposição: um referente à perda de água adsorvida entre 20° e 105°C e outro entre 360° e 580°C, com temperatura máxima em 480°C, correspondente a desidroxilação do argilomineral.

A argila ACT apresentou três eventos de decomposição: entre 40° e 100°C, referente a algum resíduo de água adsorvida; o segundo entre 125° e 435°C, com temperatura máxima de 277,5°C, referente a decomposição da estrutura dos intercalantes orgânicos (INT1, INT2 e INT3) e, o terceiro evento em 580° e 760°C, com temperatura máxima de 671,5°C, relativo a desidroxilação do argilomineral.

A Tabela 4 ilustra os valores da perda de massa referentes a cada evento de decomposição ocorrido para as argilas AST e ACT.

Tabela 4. Valores da perda de massa referentes aos eventos de decomposição para as argilas AST e ACT.

	1° evento de decomposição	2° evento de decomposição	3° evento de decomposição	
Amostras	Δm (%)	Δm (%)	Δm (%)	Resíduo (%)
Argila AST	12	3	-	85
Argila ACT	2	25	13	60

* Δm (%) refere-se taxa da perda massa no intervalo requerido

Com base nos resultados obtidos foi possível observar que o caráter hidrofílico da argila foi sensivelmente reduzido na argila organofílica (ACT). Além disso, observa-se que o evento de decomposição referente à decomposição dos intercalantes orgânicos, indicando com isso, a troca dos cátions sódio presentes nas galerias da argila bentonítica pelos intercalantes orgânicos, como já confirmado por difração de raios-X.

Verifica-se ainda que o efeito da organofilização da argila conduziu a uma maior perda de massa total, observada pela diminuição na quantidade de resíduos da argila ACT.

5.3. Caracterizações dos bionanocompósitos

5.3.1. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 25 apresenta os difratogramas do PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

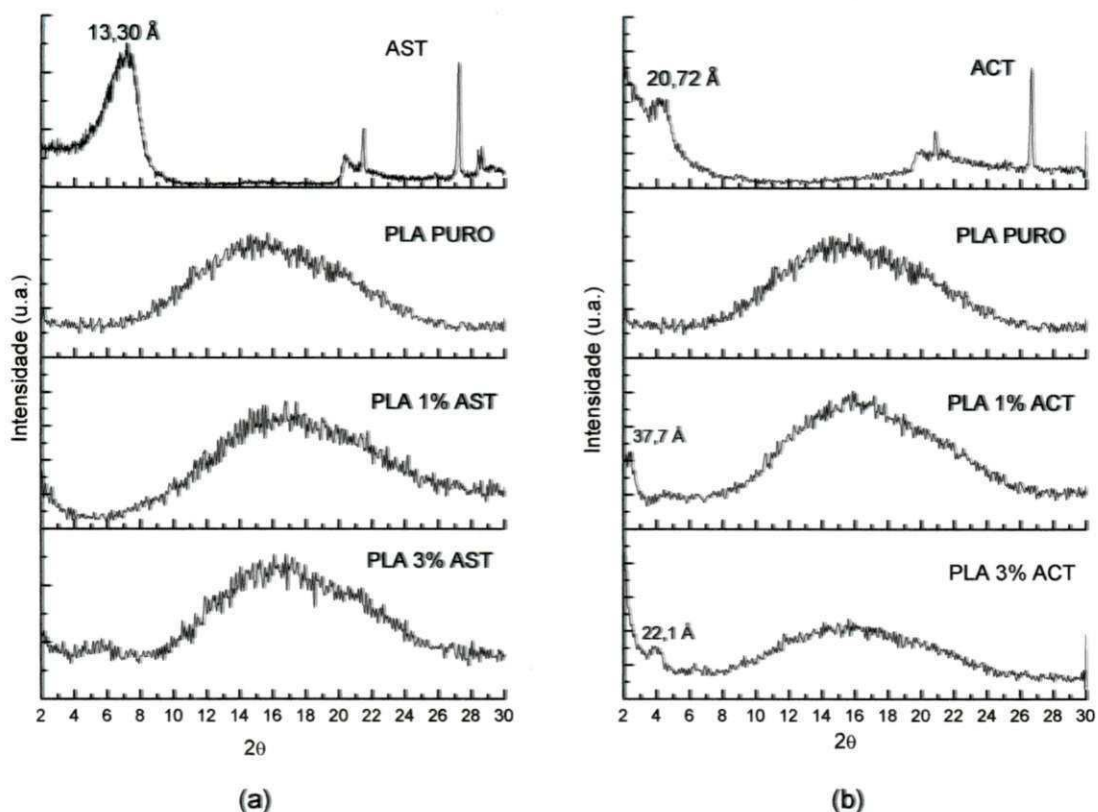


Figura 25. Difractogramas do PLA puro e seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.

Verifica-se para o PLA puro a presença de um ombro entre 8° e 26° , indicando a baixa cristalinidade do PLA usado neste trabalho.

Observa-se que os bionanocompósitos de PLA com argila AST sugerem estruturas de nanocompósitos parcialmente esfoliados, devido ao desaparecimento do pico característico de 13,30 Å da argila AST. Conforme Krikorian e Pochan (2003) o fator primordial para a esfoliação é o grau de miscibilidade do modificador orgânico no PLLA, isso ocorre principalmente quando os modificadores da argila apresentam grupos dióis, o que favorece as interações das ligações C=O da estrutura do PLLA. No entanto, observa-se para os bionanocompósitos de PLA com argila ACT, o deslocamento do pico característico da argila, correspondente ao espaçamento interlamelar na reflexão d_{001} de 20,72 Å para 37,7 Å e 22,1 Å, para os sistemas PLA/1% ACT e PLA/3% ACT, respectivamente. O deslocamento dos picos para ângulos

menores indica aumento do espaçamento basal da argila com possível intercalação das cadeias poliméricas em seu interior e, a formação de uma estrutura intercalada. Ainda observa-se que esses picos iniciam-se em ângulos menores que $2\theta=2^\circ$. Esses resultados estão de acordo com alguns estudos que relatam a formação de estruturas intercaladas em matrizes de PLA, conforme reportado por Chang et al. (2003). Eles examinaram a influência da razão de aspecto de silicatos em camadas (montmorilonita e mica sintética fluorada), na organofilização com hexadecilamina- C_{16} e, o teor de dispersão da nanopartícula de argila em uma matriz de PLA. Os resultados de DRX e MET indicaram a obtenção de estruturas intercaladas, conduzindo a algumas melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira com apenas uma pequena quantidade de carga.

A Figura 26 apresenta os difratogramas dos bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

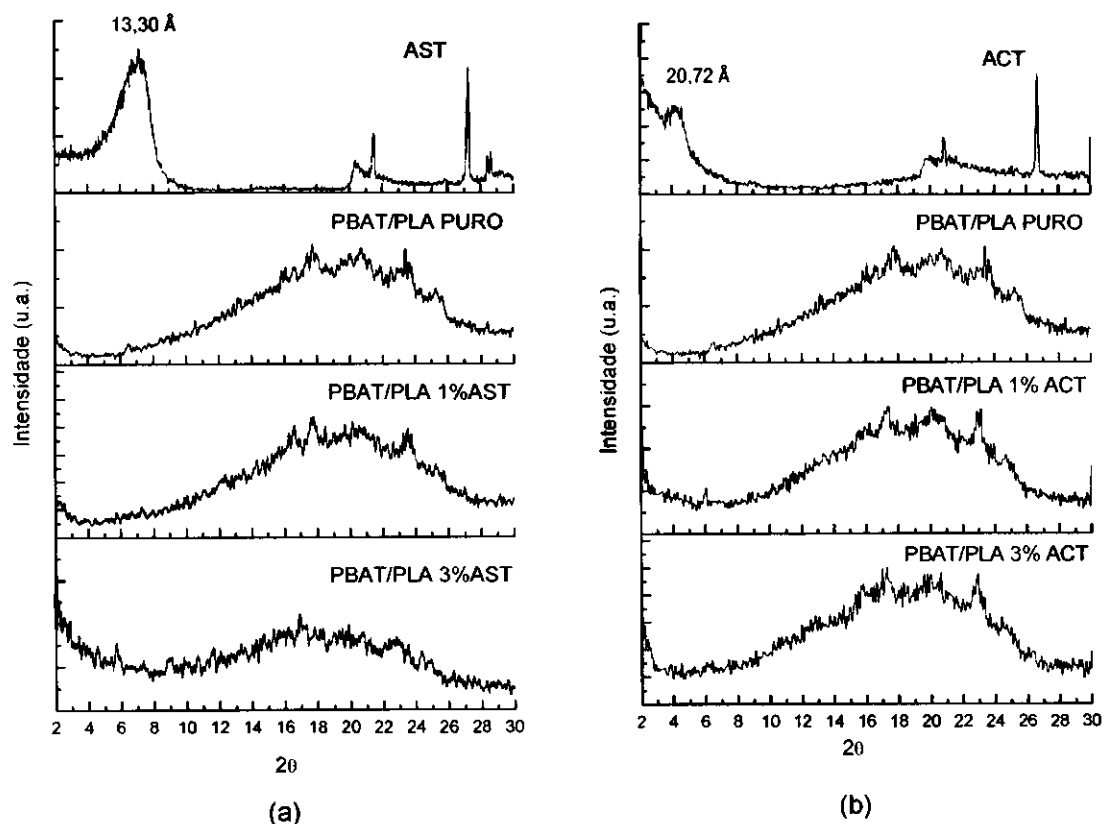


Figura 26. Difratogramas do PBAT/PLA puro e dos bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.

Verificam-se para o PBAT/PLA puro quatro picos em 17.7°, 20.6°, 23.5° e 25,3°. De acordo com Chivrac et al. (2006) esses picos são característicos da fase cristalina do PBAT na blenda PBAT/PLA.

Observa-se para os bionanocompósitos de PBAT/PLA o desaparecimento do pico característico das argilas AST em $2\theta=6,7^\circ$ e, ACT em $2\theta=4,26^\circ$, na faixa de varredura da análise. Indicando a possível formação de estruturas de nanocompósitos parcialmente esfoliadas.

Portanto, o favorecimento das interações entre as argilas e a matrizes de PLA e da blenda PBAT/PLA sugerindo a formação de bionanocompósitos com estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas se deve provavelmente a interações dos grupos hidroxila (OH) das lamelas das argilas AST e ACT com os grupos carbonila (C=O) das matrizes de PLA e da blenda PBAT/PLA e, com interações com os intercalantes orgânicos presentes na argila tratada (ACT). Assim como também pode ter sido devido ao tipo de amina usada na organofilização (SINHA RAY e BOUSMINA et al., 2005; SOMEYA et al., 2005). Os resultados observados por Pluta et al. (2006) também concordam que o tipo de argila organofílica desempenha um papel dominante na dispersão da morfologia final em bionanocompósitos de PBAT.

5.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 27 apresenta os espectros de FTIR para o PLA puro de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

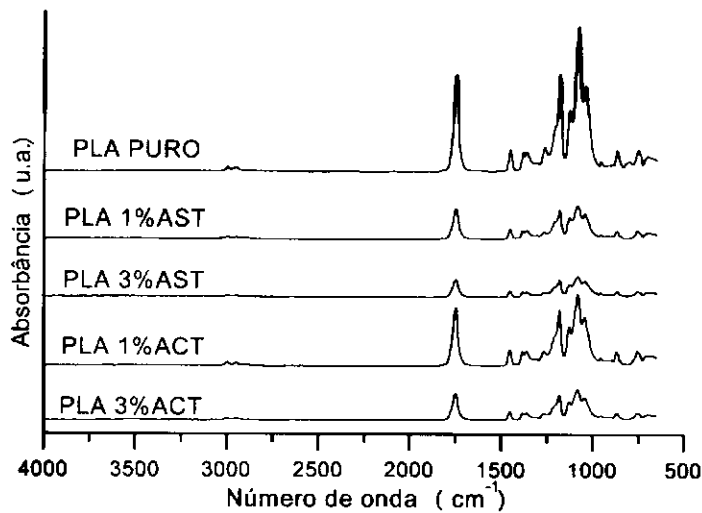


Figura 27. Espectros de FTIR do PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Verifica-se para o PLA puro bandas de absorção situadas nas faixas: entre 3050 a 2860 cm^{-1} referentes à região de estiramento do grupo (-CH) (modos assimétrico e simétrico), respectivamente; a 1748 cm^{-1} banda referente à região de estiramento do grupo (-C=O); uma banda em 1455 cm^{-1} que se deve ao grupo (-CH₃); em 1383 e 1363 cm^{-1} referentes à deformação assimétrica do grupo (-CH); as bandas em 1262, 1180, 1125, 1080 e 1040 cm^{-1} são referentes ao grupo (-C-O) e duas bandas em 868 e 755 cm^{-1} que são atribuídas as fases amorfas e cristalinas, respectivamente, do PLA. Estes resultados também foram observados por outros pesquisadores (GARLOTTA, 2001; GONÇALVES et al., 2010).

Para os bionanocompósitos de PLA os espectros apresentam bandas nas mesmas regiões que as matrizes poliméricas puras explicadas anteriormente. No entanto, para os bionanocompósitos contendo argila organofílica (ACT), observam-se que as bandas referentes à identificação das moléculas dos intercalantes orgânicos, ou seja, os grupos orgânicos (-CH_n) também estão presentes na constituição estrutural das moléculas das matrizes poliméricas e, se situam na mesma faixa de absorção que os polímeros puros, ou seja, na faixa de 3050 a 2860 cm^{-1} e em 1455 cm^{-1} .

A Figura 28 apresenta os espectros de FTIR para a blenda PBAT/PLA pura e seus bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

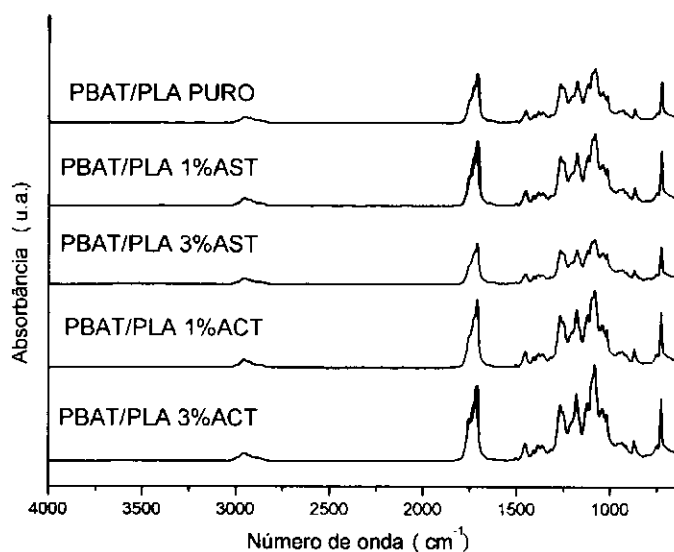


Figura 28. Espectros de FTIR do PBAT/PLA puro e dos bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores 1 e 3% das argilas AST e ACT.

É possível observar para a blenda PBAT/PLA pura bandas referentes à fase do PLA na blenda, corroborando com as faixas anteriormente citadas. A banda referente ao grupo carbonila (C=O), presentes na estrutura do PLA e do PBAT (Figuras 3 e 7) se deslocou para 1712 cm^{-1} . De acordo com Ibrahim et al. (2010), o deslocamento dessa banda se deve às interações de hidrogênio com os grupos carbonila dos componentes da blenda, o qual favorece a miscibilidade da blenda na fase amorfa. A 1497 e 1016 cm^{-1} observa-se a banda referente ao estiramento do grupo fenileno pertencente à estrutura do PBAT. A identificação destas bandas também corrobora com estudos realizados na literatura por ZHAO et al. (2010).

Verificam-se para os bionanocompósitos de PBAT/PLA que os espectros apresentaram bandas de absorção nas mesmas regiões que a matriz polimérica pura. Assim como foi observado para os bionanocompósitos de PLA/ACT que as bandas referentes à identificação das moléculas dos

intercalantes orgânicos se situam na mesma faixa de absorção que os polímeros puros, conforme discutido anteriormente.

5.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 29 ilustra as curvas DSC para o PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT, sob aquecimento.

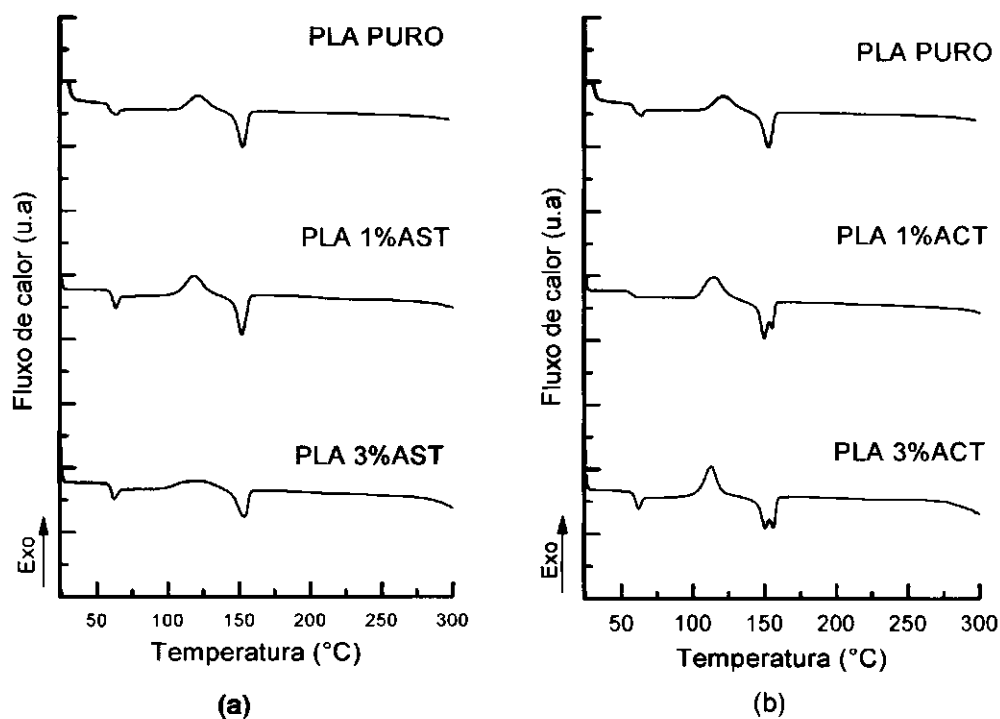


Figura 29. Curvas DSC do PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores 1 e 3% das argilas: (a) AST e (b) ACT.

Para o PLA puro são observadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e a temperatura de fusão cristalina (T_m). Podemos observar que a T_g se situa em torno de 61°C , e a T_m em torno de 152°C , estes resultados estão de acordo com as faixas citada por Gupta et al. (2007), na qual a T_g do PLA se situa entre $60\text{-}70^\circ\text{C}$ e a T_m entre $150\text{-}170^\circ\text{C}$.

Conforme Fambri e Migliaresi (2010), a cristalização, o grau de cristalinidade e as propriedades térmicas do PLA dependem do peso molecular, das condições de processamento, do histórico térmico, das condições de polimerização e da pureza ótica, ou seja, do percentual de enantiômeros (Lévogiro - L ou Dextrógiro - D) na molécula de PLA. Com relação à pureza ótica, Bigg citado por Garlotta (2001), verificou para diferentes razões enantioméricas de poli(ácido láctico) que a sua Tg se situa entre 56-63°C e a Tm entre 140-178°C.

Constatou-se que a adição da argila AST no PLA não promoveu nenhuma alteração nos valores de Tg e Tm do polímero. No entanto, para os bionanocompósitos PLA/argila ACT, Figura 29 (b), observou-se que a adição de argila ACT promoveu o aparecimento de picos duplos de fusão cristalina. Uma explicação sugerida para tal fato é, a fusão de fases cristalinas formadas durante a análise de DSC, o que pode ter sido provocada pelo efeito nucleante da argila organofílica. Isso pode ser explicado pelo fato que o PLA usado neste trabalho, ou seja, o PLLA pode cristalizar-se em três formas (α , β e γ), fenômeno geralmente referido como polimorfismo, podendo desenvolver-se devido a diferentes condições de processamento ou tratamento. Em particular, a fusão ou cristalização a frio, processos de fiação (*spinning*) a baixas temperaturas e/ou baixas taxas de fiação aquecida induzem a formação da fase α (FAMBRI e MIGLIARESI, 2010; DI LORENZO, 2005).

Segundo reportado por Fisher et al. citado por Fambri e Migliaresi (2010), o valor da entalpia de fusão (ΔH_m) para o PLA 100% cristalino é de 93,7 J/g. Partindo-se da equação 4 (ver item 4.3.2), pode-se estimar que a cristalinidade do PLA puro utilizado neste trabalho e observada a partir da entalpia de fusão referente à Tm de 152°C é de 26,5%, o que indica a sua semicristalinidade. A baixa cristalinidade apresentada para o PLA puro e seus bionanocompósitos também foi observada através dos resultados de DRX, apresentados anteriormente.

A Tabela 5 apresenta as propriedades térmicas obtidas por DSC do PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Tabela 5. Propriedades térmicas obtidas por DSC do PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Amostras	T _g (°C)	T _{0cc} (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA puro	61,8	103,0	121,5	152,4	-	24,7	26,4
PLA 1% AST	62,6	90,5	119,0	151,8	-	22,6	24,4*
PLA 3% AST	61,6	90,0	119,0	153,7	-	18,4	20,2*
PLA 1% ACT	58,4	99,0	114,0	149,5	155,0	25,3	27,3*
PLA 3% ACT	60,7	80,5	112,5	150,3	156,0	22,8	25,1*

*As determinações do grau de cristalinidade, X_c, foram normalizadas em relação ao PLA.

A Figura 30 ilustra as curvas DSC para o PBAT/PLA puro e seus bionanocompósitos com teores de 1e 3% de argilas AST e ACT.

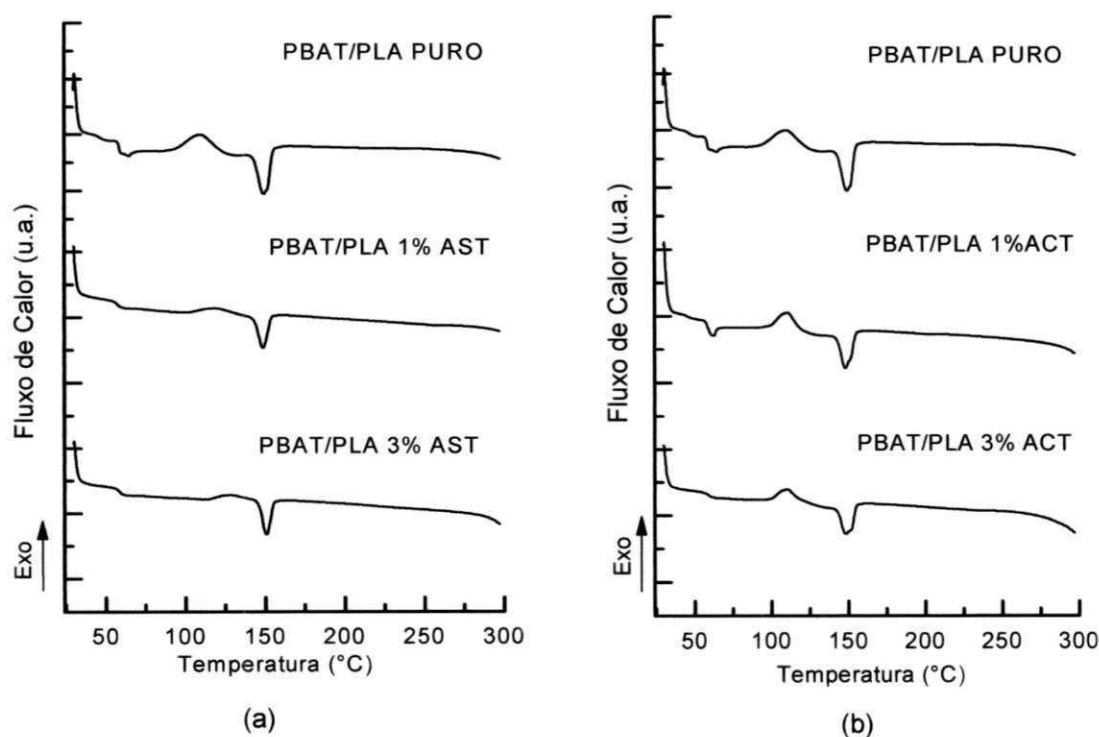


Figura 30. Curvas DSC do PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores 1% e 3% das argilas: (a) AST e (b) ACT.

É possível observar para o PBAT/PLA puro que a T_g e a T_m do PLA foram mantidas na blenda. De acordo com Zhao et al. (2010) quando o PLA está na presença de PBAT é possível observar um pico de cristalização mais

largo e em temperatura inferior a do PLA puro, ou seja, em torno de 110°C, o que sugere a forte influência do PBAT na cristalinidade do PLA. Estes resultados também estão de acordo com os observados para a blenda PBAT/PLA neste trabalho.

Observam-se para os bionanocompósitos de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT, as temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m), e de cristalização a frio (T_{cc}). Os valores de T_g situam em torno de 59°C, já para a T_m observam-se valores entre 148° e 150°C. A adição de argila na blenda não promoveu nenhuma alteração relevante sobre a T_g e T_m , concordando com outros estudos da literatura (CHIVRAC et al., 2006; BALAKRISHNAN et al., 2010).

A Tabela 6 apresenta as propriedades térmicas obtidas por DSC do PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Tabela 6. Propriedades térmicas obtidas por DSC do PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argilas AST e ACT.

Amostras	T_g (°C)	T_{0cc} (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PBAT/PLA puro	61,8	90,0	109,5	149,4	-	7,3	17,3*
PBAT/PLA 1% AST	58,2	100,3	118,0	148,7	-	7,9	18,9*
PBAT/PLA 3% AST	58,8	112,4	128,0	150,6	-	7,3	17,8*
PBAT/PLA 1% ACT	59,0	92,5	110,5	148,2	-	9,7	23,2*
PBAT/PLA 3% ACT	59,9	91,0	110	148,5	-	8,7	21,3*

*As determinações do grau de cristalinidade, X_c , foram normalizadas em relação ao PLA.

Em geral, percebe-se que para menores teores de argila nos bionanocompósitos, o grau de cristalinidade foi ligeiramente maior que o polímero puro. Alexandre et al. (2009) observaram esse efeito no grau de cristalinidade para nanocompósitos de PA12 para teores de argila abaixo de 2,5%. Os autores observaram que em estruturas parcialmente esfoliadas, o aumento foi mais pronunciado, sendo atribuído a uma melhor dispersão da

nanoargila, uma vez que se tem um maior teor de cristais pequenos. Acima de 2,5%, o grau de cristalinidade tendeu a diminuir com o aumento da quantidade de argila, afetando a permeabilidade do nanocompósito.

Verifica-se ainda que a temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), a temperatura de início da cristalização a frio (T_{0cc}) foram afetadas em todos os bionanocompósitos de PLA e PBAT/PLA com a incorporação das argilas. De acordo com Sinha Ray e Okamoto (2003b) que observaram o efeito da dispersão de uma argila organofílica na cristalinidade em bionanocompósitos de PLA, a dispersão das partículas de argila no polímero pode atuar como agente nucleante na cristalização do PLA. Observa-se ainda que nos bionanocompósitos de PBAT/PLA o aumento do teor da argila AST retarda o início da temperatura de cristalização a frio (T_{0cc}), o que se deve provavelmente ao efeito da argila no polímero, dificultando com isso a cristalização a frio dos bionanocompósitos. De acordo com Chivrac et al. (2006), dependendo da dispersão da argila no polímero, a adição de uma pequena quantidade de argila aumenta o mecanismo de nucleação do PBAT, mas também impede o crescimento dos cristalitos.

5.4. Caracterização das membranas

5.4.1. Difração de raios-X (DRX)

A Figura 31 ilustra as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

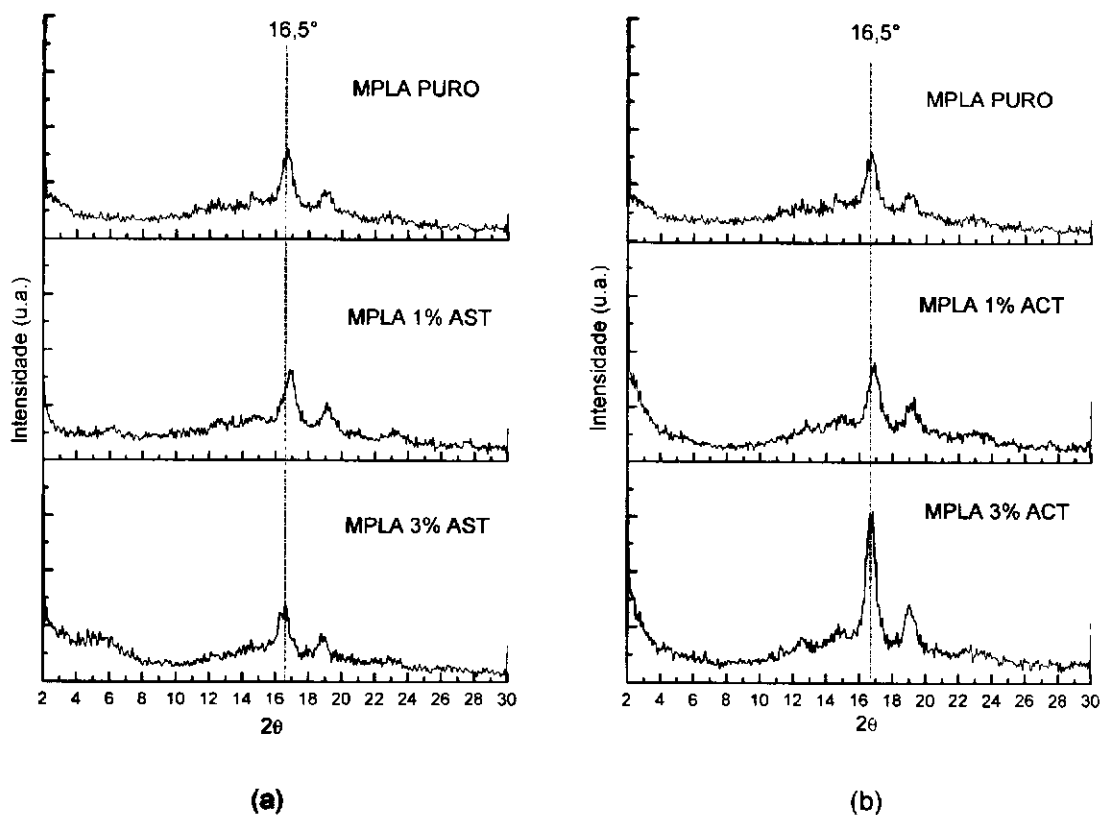


Figura 31. Difratogramas das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.

Observa-se para todas as membranas de PLA o surgimento de um pico intenso em aproximadamente $2\theta = 16,5^\circ$, referente a um aumento na cristalinidade do PLA que pode ter sido provocada pelo processo de preparo das membranas. Outro pico menos intenso também aparece entre $2\theta = 18^\circ$ e 20° . Carrasco et al. (2010) também observaram a presença destes picos após submeter o PLA a processos de injeção e extrusão, aquecimento das amostras e reprocessamento das mesmas. Brito (2011) em seu estudo de tenacificação do PLA com adição de modificadores de impacto e de argila, observou que as amostras submetidas a um tratamento térmico a 90°C por aproximadamente duas horas, sofreram alterações na cristalinidade do PLA devido ao aparecimento de um pico cristalino em $2\theta = 16^\circ$. Portanto, percebe-se que mudanças na cristalinidade do PLA podem ocorrer possivelmente devido ao tipo de processamento aplicado a este polímero.

Com relação à estrutura das membranas obtidas a partir dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% de argila AST, Figura 31 (a), sugerem ainda a formação de nanocompósitos parcialmente esfoliados. Já para as membranas obtidas a partir dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% de argila ACT, percebe-se mudanças na estrutura dos bionanocompósitos (comparar com o item 5.3.1), sugerindo que o processo de preparação das membranas favoreceu a formação de estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas.

A Figura 32 ilustra as membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

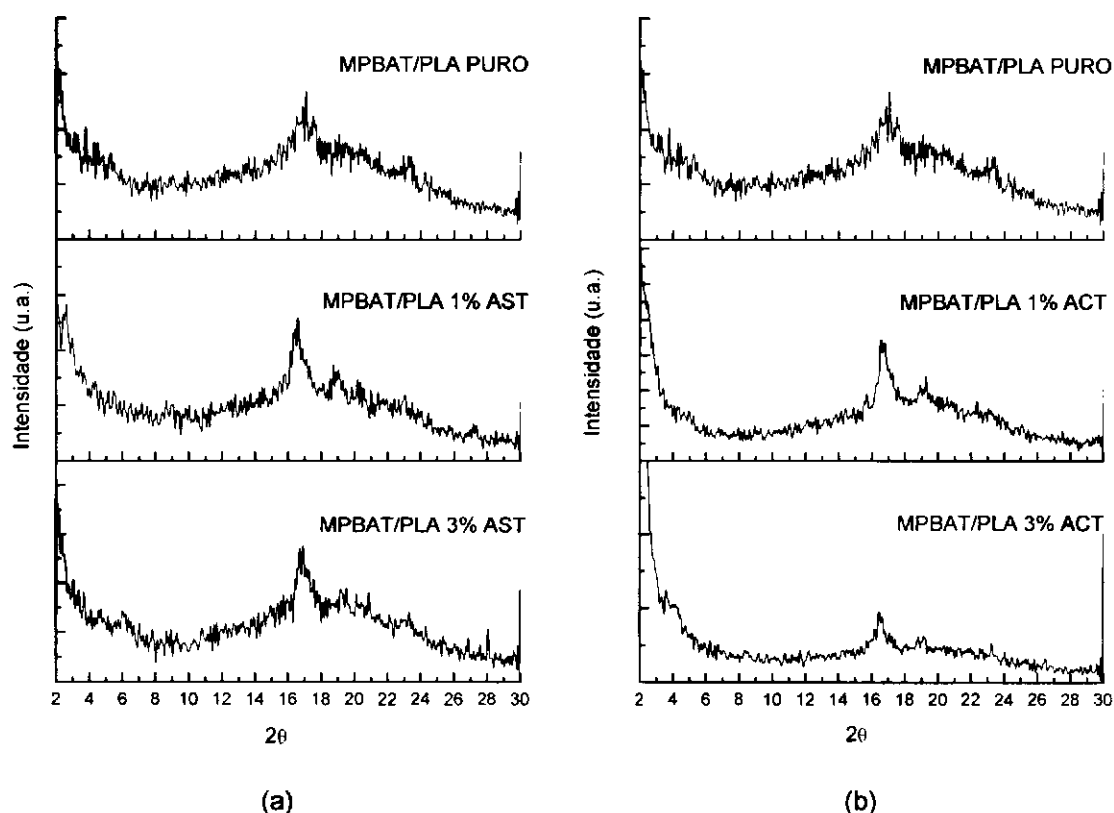


Figura 32. Difrátogramas das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.

No caso das membranas obtidas a partir dos bionanocompósitos de (PBAT/PLA) com teores de 1 e 3% argila AST e argila ACT, verifica-se que não

houveram mudanças na estrutura dos bionanocompósitos devido ao processo de preparação das membranas, sugerindo ainda a formação de nanocompósitos parcialmente esfoliados. No entanto, observa-se também o aparecimento de um pico entre 16° e 18° que pode está associado ao surgimento da fase cristalina do PLA e/ou PBAT nas membranas de PBAT/PLA, como discutido anteriormente, ou seja, possivelmente o preparo das membranas a partir da blenda PBAT/PLA também influenciou em um aumento na cristalinidade das mesmas.

5.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 33 ilustra as curvas DSC das membranas obtidas a partir do PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

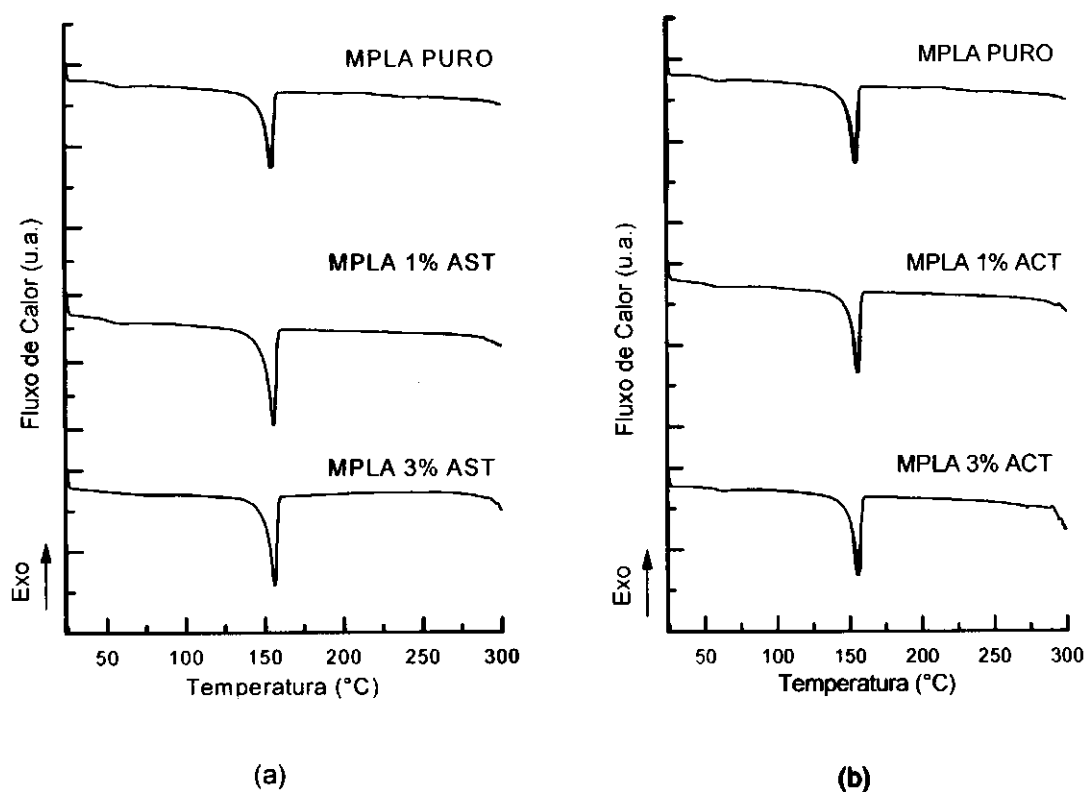


Figura 33. Curvas DSC das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.

Observa-se que as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m) das membranas de PLA puro e dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% da argila AST, não sofreram variações significativas devido ao processo de preparação das membranas, como pode ser mais bem visualizado na Tabela 7. Entretanto, verifica-se que a obtenção das membranas de PLA/argila ACT, favoreceu o desaparecimento dos picos duplos de fusão cristalina, anteriormente observados para o PLA puro e os bionanocompósitos de PLA/argila ACT.

Tabela 7. Propriedades térmicas obtidas por DSC das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Amostras	T_g (°C)	T_m(°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
MPLA puro	50,9	154,8	38,4	41,0
MPLA 1%AST	47,3	155,8	55,9	60,3*
MPLA 3% AST	52,2	156,0	42,0	46,2*
MPLA 1%ACT	48,9	156,0	38,5	41,5*
MPLA 3% ACT	50,3	155,5	40,8	44,9*

*As determinações do grau de cristalinidade, Xc, foram normalizadas em relação ao PLA.

As curvas DSC das membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA pura e dos bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT podem ser visualizadas na Figura 34.

Percebe-se que nas membranas obtidas do PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos, não ocorreram mudanças significativas nas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m) das mesmas, devido ao processo de preparo das membranas.

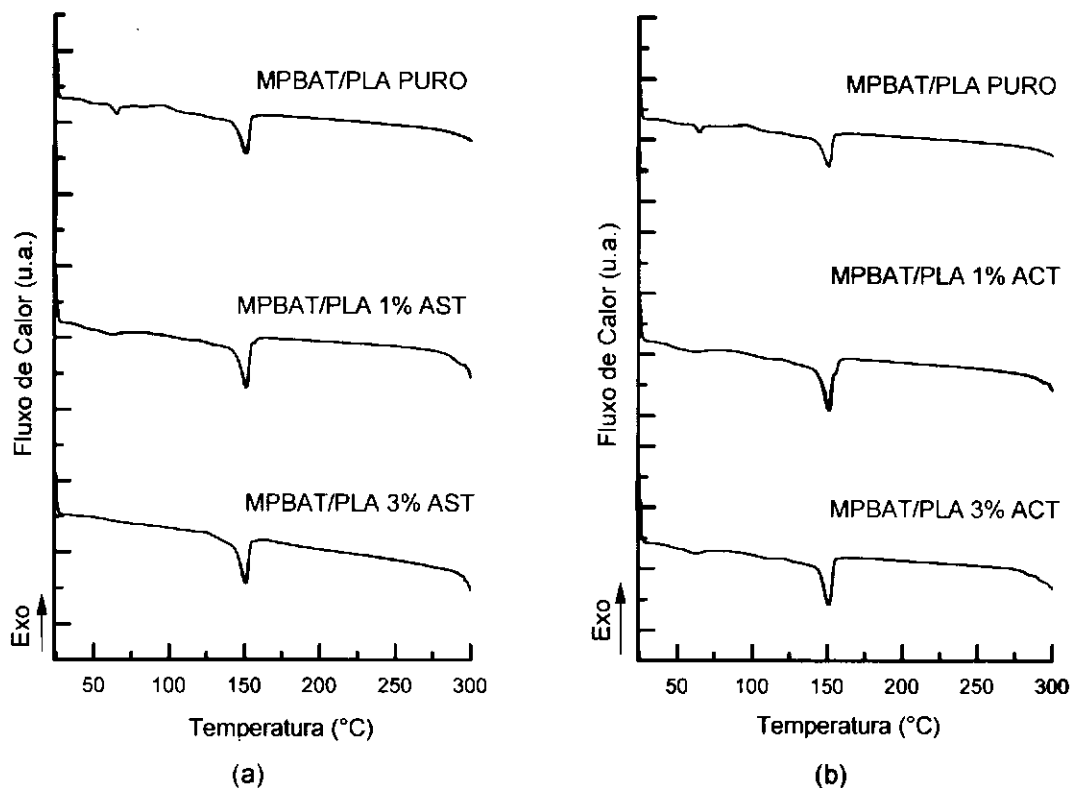


Figura 34. Curvas DSC das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila: (a) AST e (b) ACT.

Em relação ao grau de cristalinidade das membranas, o mesmo foi calculado com base na equação 4, apresentada no item 4.3.2. Verifica-se que ocorreram aumentos significativos na cristalinidade das membranas de PLA, como pode visto na Tabela 7, comparados ao grau de cristalinidade do PLA puro e seus bionanocompósitos. Esse aumento pode ter sido provocado pelo processo de preparação das membranas, ou seja, a lenta evaporação do solvente (THF) após a dissolução dos polímeros e de seus bionanocompósitos, pode ter fornecido tempo suficiente para que as cadeias poliméricas se organizem favorecendo a formação de cristais. Comparando os resultados do grau de cristalinidade, percebe-se que este apresentou valores menores das membranas da blenda PBAT/PLA e seus bionanocompósitos, Tabela 8, em relação às membranas de PLA e seus bionanocompósitos.

Tabela 8. Propriedades térmicas obtidas por DSC das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Amostras	Tg (°C)	Tm(°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
MPBAT/PLA puro	54,1	150,9	9,1	21,6
MPBAT/PLA 1% AST	49,3	151,2	9,6	23,0*
MPBAT/PLA 3% AST	55,3	150,8	9,8	24,0*
MPBAT/PLA 1% ACT	50,2	151,1	12,9	30,9*
MPBAT/PLA 3% ACT	52,3	151,1	11,2	27,4*

*As determinações do grau de cristalinidade, Xc, foram normalizadas em relação ao PLA.

Nota-se ainda que o aumento do grau de cristalinidade das membranas de PLA puro, PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos corrobora com os resultados obtidos por DRX das membranas, onde se observam picos referentes a aumentos da fase cristalina nos polímeros.

5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo e da secção transversal das membranas foram realizadas para avaliar a morfologia destas.

Superfície de topo

As fotomicrografias da superfície de topo das membranas obtidas a partir do PLA puro e das membranas dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% de argila AST e ACT estão apresentadas nas Figuras 35 a 39.

Analisando as imagens percebe-se que a membrana de PLA puro apresenta uma superfície densa com uma rugosidade aparente, sendo perceptível a presença de algumas partículas brancas que se deve possivelmente à dissolução incompleta do polímero durante o preparo da membrana.

Observando as Figuras de 36 a 39, verifica-se que a adição da argila AST ou ACT nas membranas de bionanocompósitos de PLA, alterou

significativamente a morfologia da superfície de topo das membranas, conduzindo a formação de uma superfície bastante porosa, com poros uniformemente distribuídos, exceto para a membrana de PLA 1% AST que apresentou pouca extensão de poros, sendo estes localizados aleatoriamente. Verifica-se a tendência ao aumento no tamanho de poros com o aumento do teor de argila ACT nas membranas.

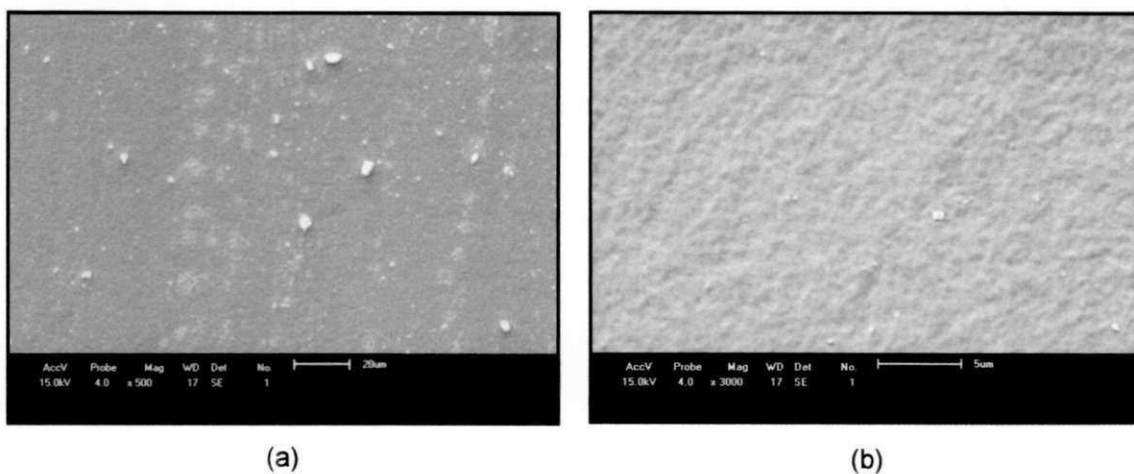


Figura 35. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA puro com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.

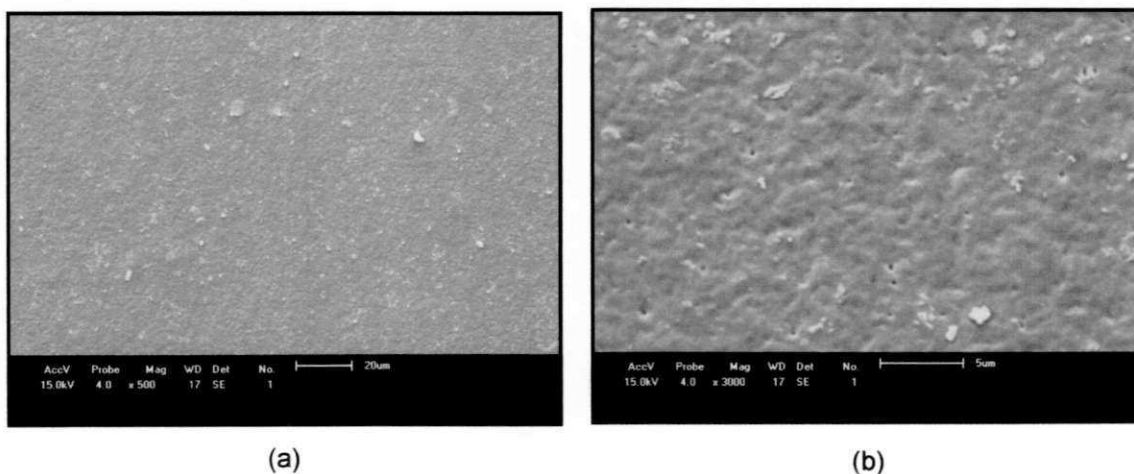
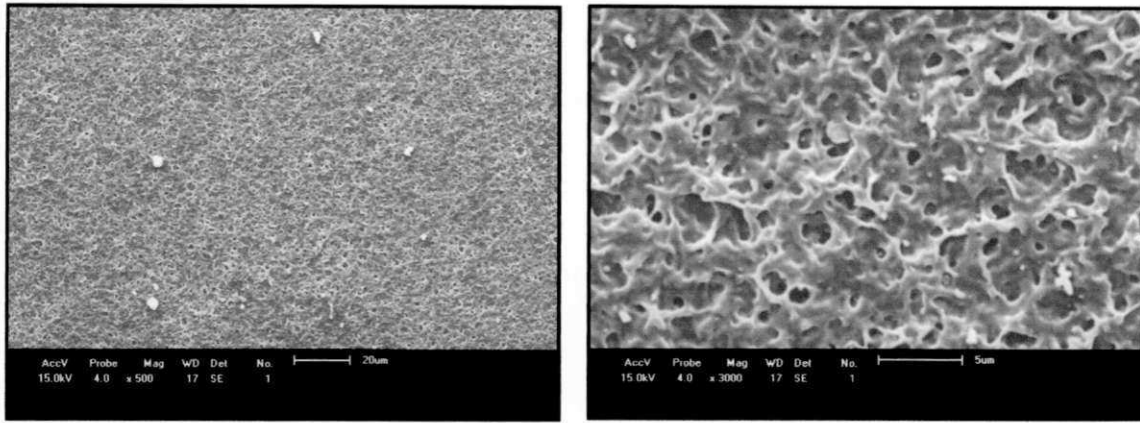


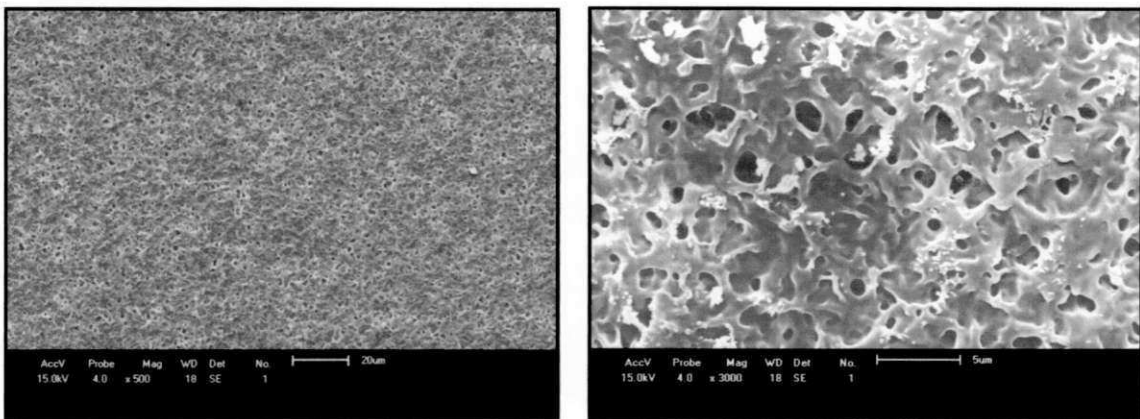
Figura 36. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 1% AST com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.



(a)

(b)

Figura 37. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 3% AST com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.



(a)

(b)

Figura 38. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 1% ACT com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.

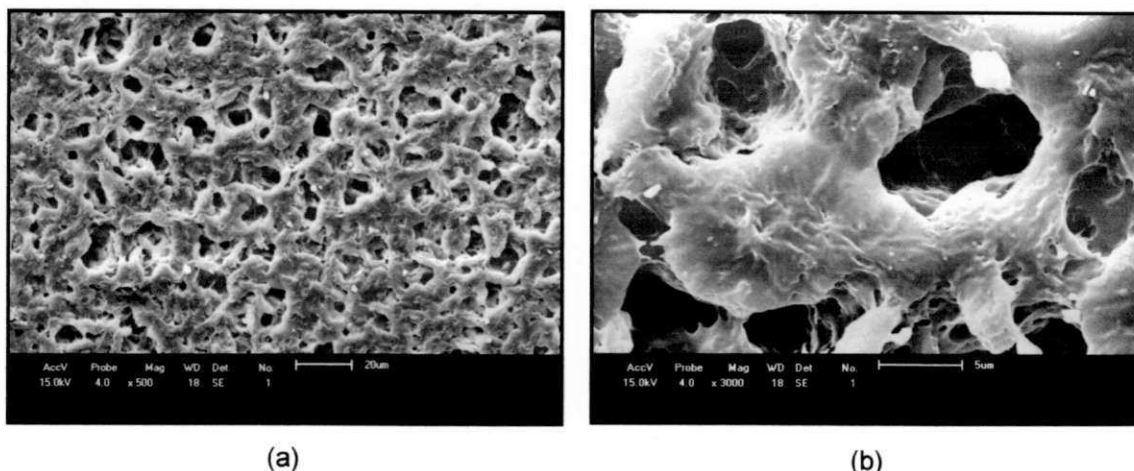


Figura 39. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA 3% ACT com magnitudes: (a) 500X, (b) 3000X.

Nas Figuras 40 a 44 estão apresentadas as fotomicrografias das membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST e ACT.

Analisando as imagens, verifica-se que a morfologia de todas as membranas de PBAT/PLA apresentam domínios esféricos bem distribuídos por toda a superfície, referentes provavelmente à fase dispersa do PLA dentro da matriz de PBAT, exceto para a membrana PBAT/PLA 1% ACT. Observa-se também que estas membranas apresentam uma superfície densa com a presença de alguns poros localizados aleatoriamente na matriz. Todavia, verifica-se que a morfologia da superfície de topo da membrana de (PBAT/PLA)/ 1% ACT foi semelhante às membranas de PLA/argila AST e ACT, apresentando um aumento na quantidade e no tamanho de poros, sendo estes uniformemente distribuídos por toda a superfície da membrana.

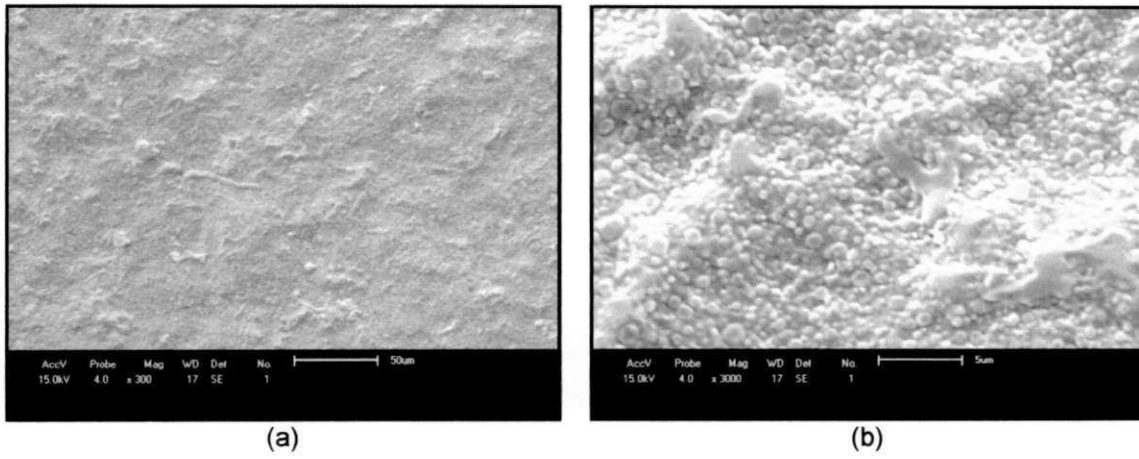


Figura 40. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA puro com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.

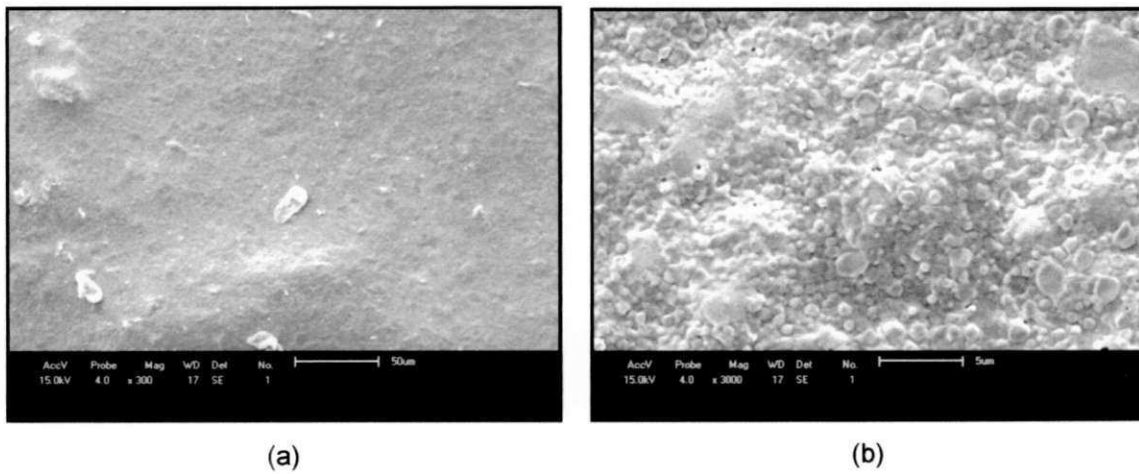
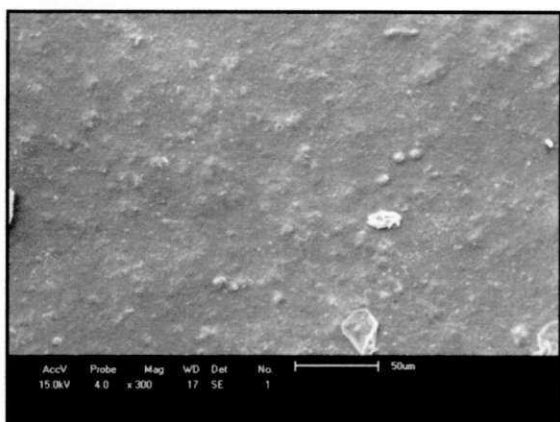
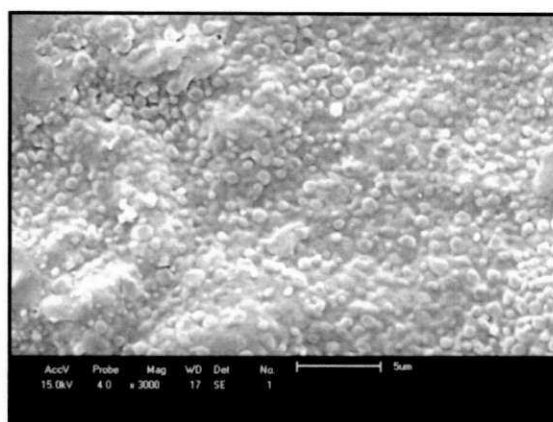


Figura 41. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 1%AST com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.

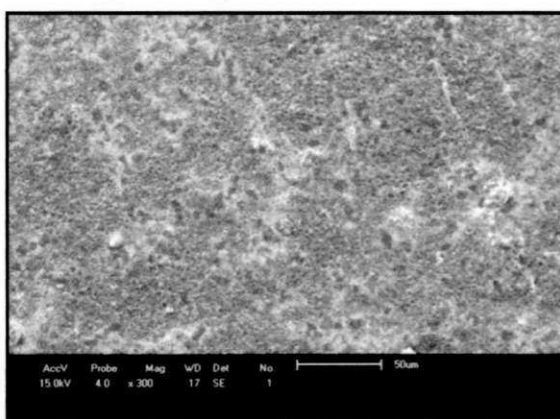


(a)

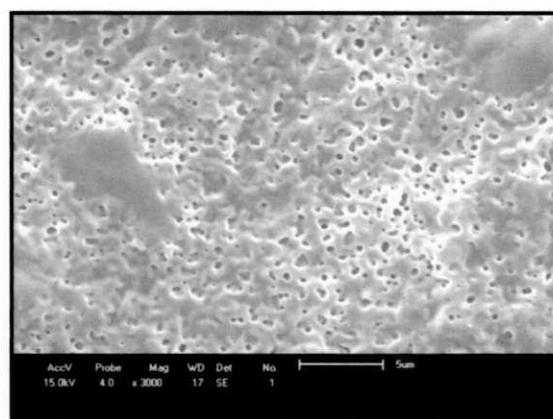


(b)

Figura 42. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 3%AST com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.



(a)



(b)

Figura 43. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 1%ACT com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.

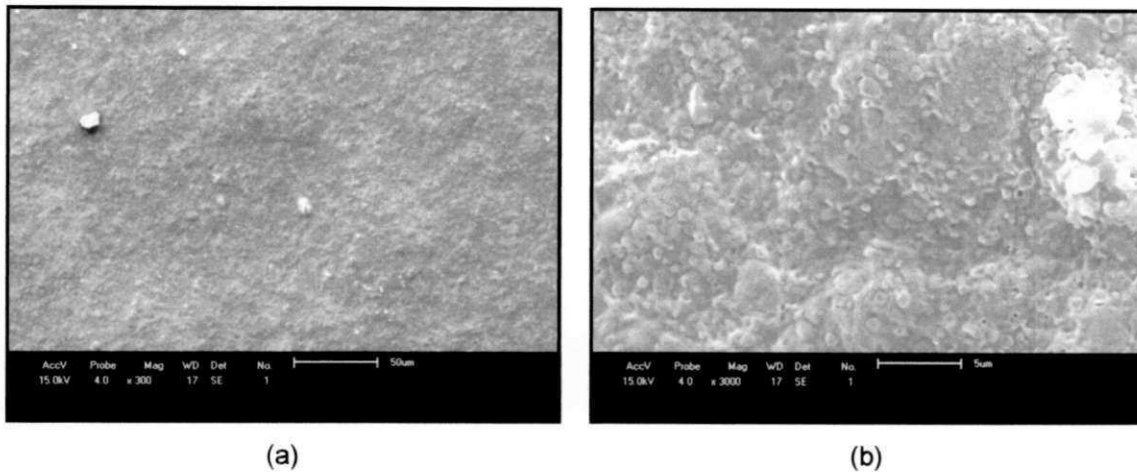


Figura 44. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PBAT/PLA 3%ACT com magnitudes: (a) 300X, (b) 3000X.

Em geral, as membranas obtidas da blenda PBAT/PLA e de seus bionanocompósitos apresentaram menor tamanho e extensão de poros na superfície de topo comparadas as membranas obtidas do PLA e de seus bionanocompósitos, o que indica uma vantagem de utilização da blenda PBAT/PLA na preparação de membranas.

Secção transversal

Nas Figuras 45 a 49 estão apresentadas as fotomicrografias da secção transversal das membranas obtidas a partir do PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

É possível observar para as membranas de PLA puro e PLA/1% AST uma morfologia aparentemente densa e simétrica ao longo de toda a secção transversal das membranas, com a presença de alguns poros aleatoriamente distribuídos.

Em geral, nota-se que o aumento no teor de argila AST e ACT nas membranas de PLA favorece a porosidade destas, tornando possível observar poros e macroporos não definidos por toda a secção transversal das membranas. No entanto, a adição de 3% da argila ACT, Figura 49, promoveu

um aumento no tamanho dos poros dos macrovazios nesta membrana que quase conduziu a delaminação do filme.

As espessuras das membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos variaram entre aproximadamente 19 e 30 μm , com exceção para a membrana de PLA 3% ACT que apresentou espessura de 69,1 μm , como já esperado, devido a sua elevada porosidade.

Segundo Habert et al. (2006), a obtenção de diferentes morfologias em membranas é causada devido à competição de fenômenos como a gelificação ou a formação de regiões cristalinas, promovidos por interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas. E quando se utilizam polímeros semicristalinos para a síntese de membranas, existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de transição no sistema que seria a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas de polímero necessitam de certo tempo para se ordenar, devido ao fenômeno de relaxação das cadeias poliméricas. Sendo possível com isso se obter membranas com diferentes morfologias.

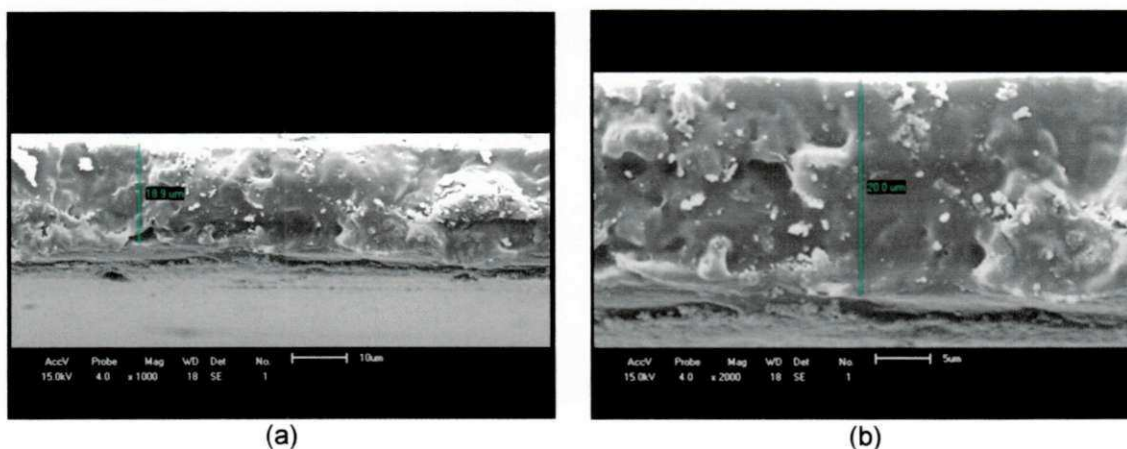
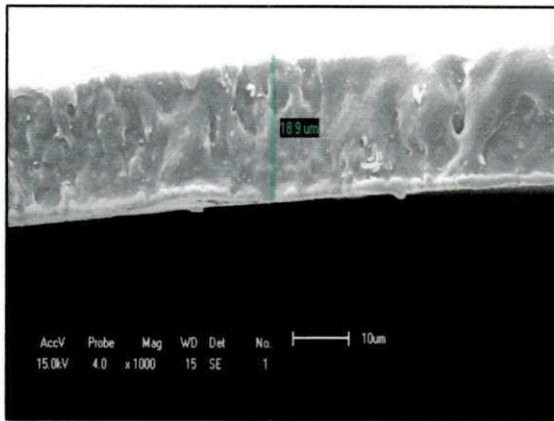
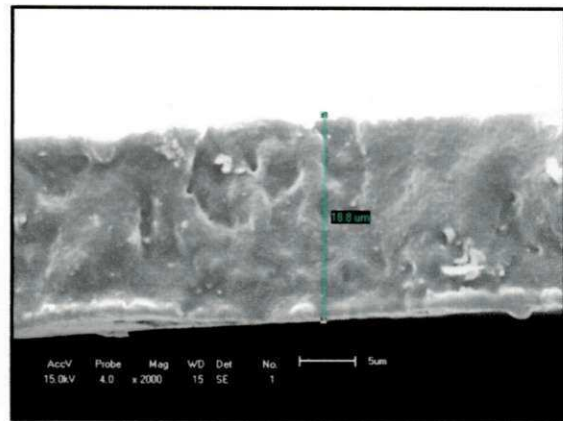


Figura 45. Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal das membranas de PLA puro com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.

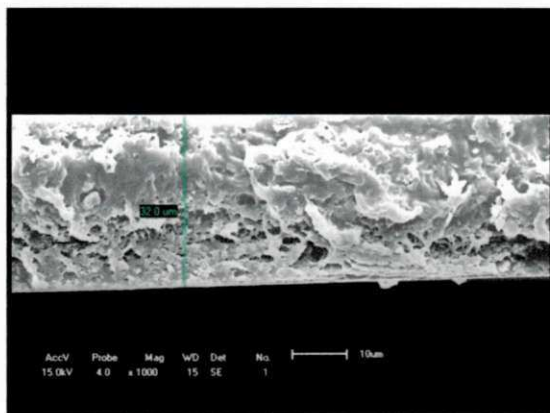


(a)

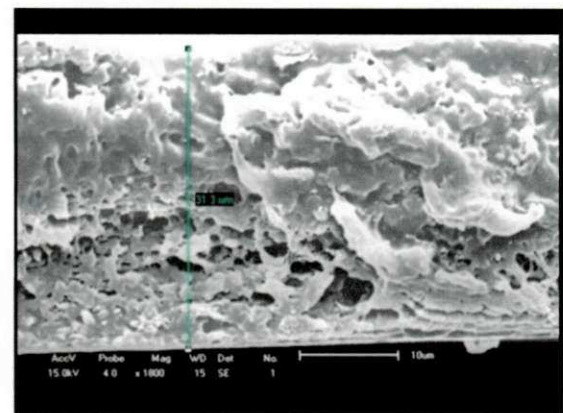


(b)

Figura 46. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 1% AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.



(a)



(b)

Figura 47. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 3% AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 1800X.

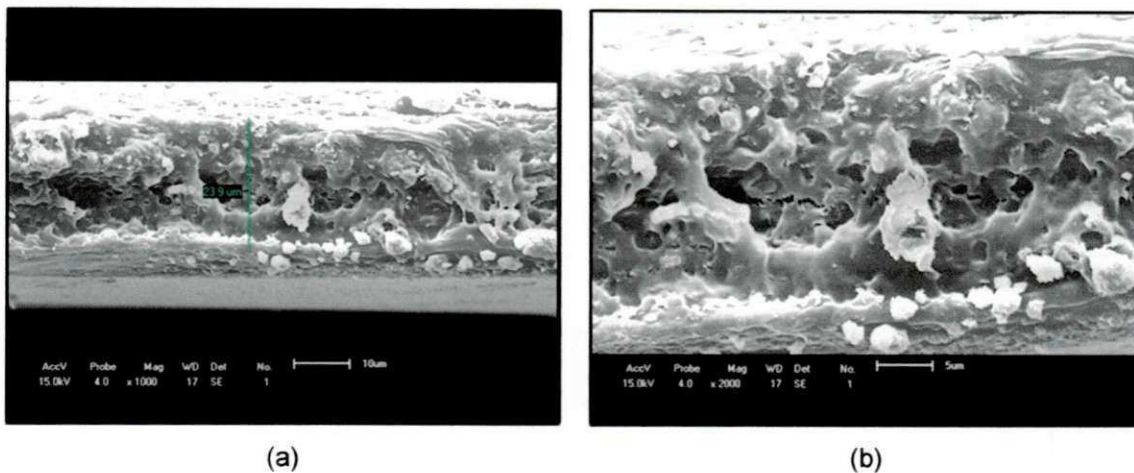


Figura 48. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 1% ACT com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.

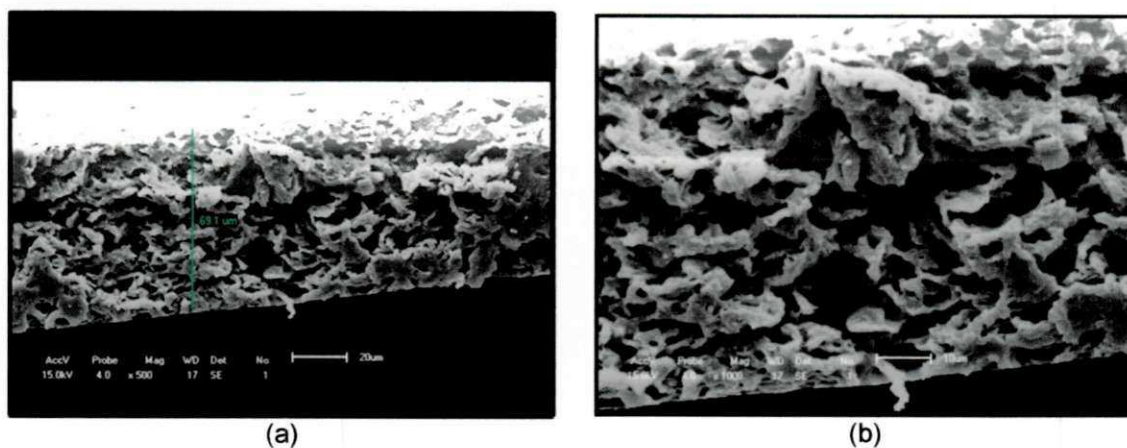


Figura 49. Fotomicrografia obtida por MEV da secção transversal da membrana de PLA 3% ACT com magnitudes: (a) 500X, (b) 1000X.

As fotomicrografias da secção transversal das membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% de argila AST e ACT estão apresentadas nas Figuras 50 a 54.

Observa-se uma superfície transversal densa e com alguns poros isolados para a membrana de PBAT/PLA puro. Entretanto, observam-se morfologias diferenciadas para as membranas de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% de argila AST e ACT. Verifica-se que as membranas nas quais se adicionou a argila AST apresentaram poros e macroporos localizados preferencialmente próximos à superfície de topo, com macroporos muitas

vezes interconectados. Já para as membranas de PBAT/PLA com teores de 1 e 3% de argila ACT, observa-se a presença de poros e macroporos por toda a extensão da secção transversal das membranas.

As membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos apresentaram espessura entre 20 e 30 μm .

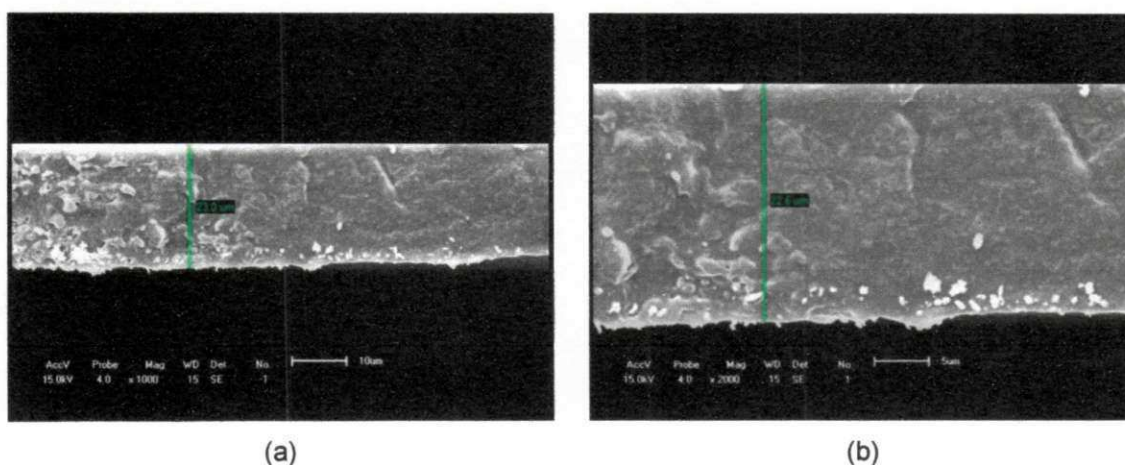


Figura 50. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA puro com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.

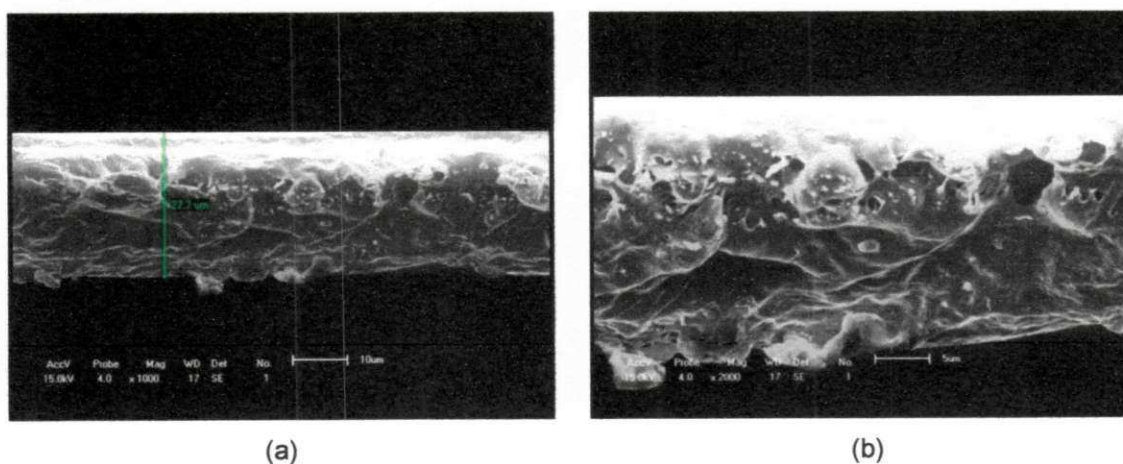
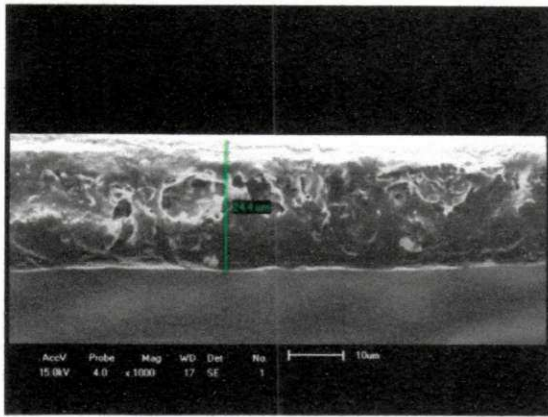
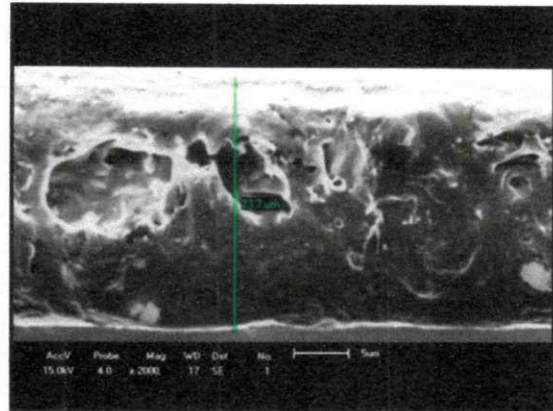


Figura 51. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 1%AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.

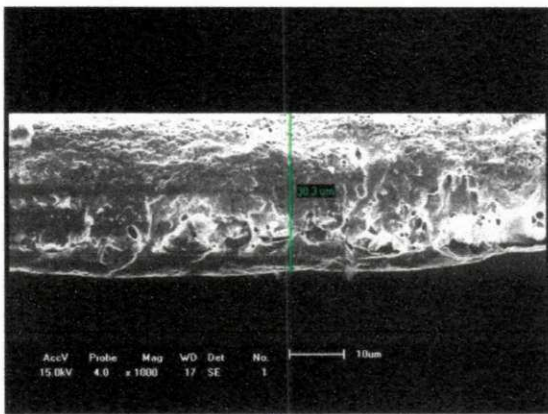


(a)

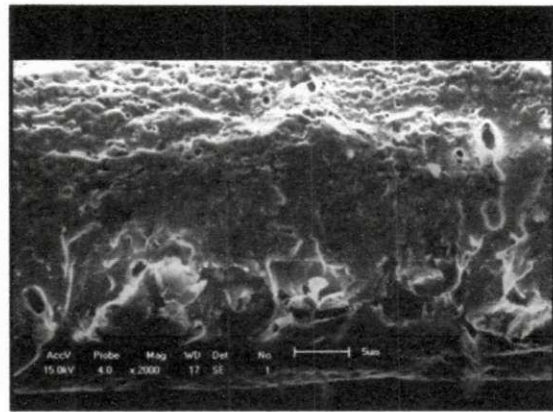


(b)

Figura 52. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 3%AST com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.



(a)



(b)

Figura 53. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 1%ACT com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.

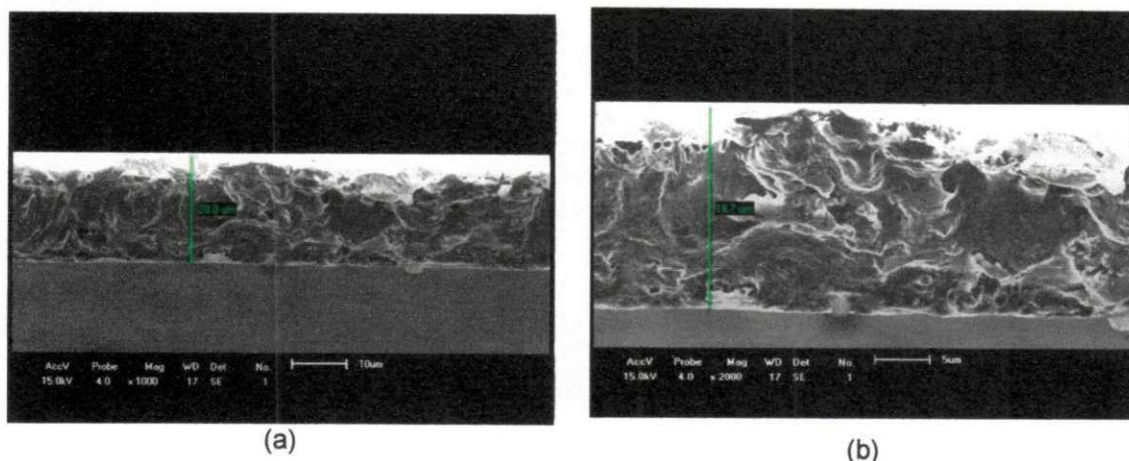


Figura 54. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PBAT/PLA 3% ACT com magnitudes: (a) 1000X, (b) 2000X.

Os macroporos segundo Smolders et al. citado por Carvalho (2005) são geralmente formados quando ocorre o mecanismo de precipitação instantânea. De acordo com os autores, a precipitação instantânea da superfície do filme polimérico dificulta à saída de solvente e/ou a entrada do não-solvente no filme, conduzindo a precipitação com atraso nas subcamadas e favorecendo o crescimento dos núcleos da fase em menor quantidade de polímero. A expansão dos núcleos ocorre pela difusão de solvente, contido na fase rica em polímero para dentro do núcleo formado. A expansão dos núcleos continua enquanto a solução logo abaixo dos macroporos permanece estável, caso contrário, novos núcleos serão formados, impedindo o crescimento dos núcleos anteriores. Portanto, observa-se que a adição de argila em geral, provavelmente atua como formador de poros nas membranas, acelerando possivelmente o mecanismo de precipitação das membranas.

5.4.4. Permeação a gases

Foram realizados ensaios de permeabilidade aos gases O_2 , N_2 e CO_2 . Entretanto, não foi possível obter resultados, devido às membranas apresentarem alta porosidade, como constatado no MEV das mesmas. Este

tipo de morfologia ocasionou um alto fluxo de gás na câmara, impedindo, desta forma, a realização do ensaio.

5.4.5. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado visando estudar a influência da porosidade nas propriedades mecânicas das membranas obtidas. A Tabela 9 e as Figuras 55 a 60 apresentam as propriedades mecânicas sob tração para as membranas de PLA, PBAT/PLA e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Tabela 9. Propriedades mecânicas para as membranas de PLA, PBAT/PLA e de seus bionanocompósitos com 1 e 3% das argilas AST e ACT.

Membranas	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento até a Ruptura (%)
MPLA puro	1469,5 ± 58,5	29,9 ± 1,8	2,8 ± 0,1
MPLA 1% AST	1546,9 ± 83,7	23,2 ± 1,5	1,6 ± 0,1
MPLA 3%AST	1733,6 ± 191,0	26 ± 3,6	1,7 ± 0,0
MPBAT/PLA puro	465,6 ± 25,1	10,5 ± 0,6	3,8 ± 0,1
MPBAT/PLA 1% AST	476,3 ± 34,0	10,4 ± 0,9	4,5 ± 0,6
MPBAT/PLA 3% AST	358,2 ± 19,8	7,1 ± 0,3	2,9 ± 0,1
MPBAT/PLA 1% ACT	367,7 ± 45,8	5,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2
MPBAT/PLA 3% ACT	449,7 ± 72,7	6,3 ± 0,6	1,9 ± 0,4

Observa-se que o aumento do teor de argila AST no PLA aumentou o módulo de elasticidade das membranas. Consequentemente, o aumento do módulo de elasticidade com o aumento do teor de argila aumentou a rigidez nas membranas. Segundo Koh et al. (2010), isso é comum em bionanocompósitos, nos quais o módulo aumenta linearmente ao longo do volume de empacotamento em sistemas poliméricos, apesar destes polímeros terem pequeno volume de empacotamento. Os autores também sugeriram que

isso poderia ser atribuído a uma maior interação proporcionada por membranas obtidas de bionanocompósitos com estruturas intercaladas, uma vez que o polímero é fisicamente adsorvido na superfície dos silicatos, fazendo com que a afinidade e a adsorção na superfície de empacotamento dos materiais sejam mais fortes.

Observa-se que a tensão máxima e o alongamento até a ruptura, em geral, diminuíram com a adição de argilas nas membranas obtidas dos bionanocompósitos de PLA e PBAT/PLA comparadas às membranas obtidas dos polímeros puros. Resultado também de uma maior porosidade, o que possivelmente conduziu a um aumento na fragilidade das membranas.

Não foi possível realizar o ensaio para as membranas de PLA/1% ACT e PLA/3% ACT, uma vez que as mesmas estavam quebradiças na confecção dos corpos de prova. Esse fato pode ter sido causado provavelmente devido a sua alta porosidade, como visto por MEV.

Comparando as membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA com as de PLA e as de seus bionanocompósitos, observa-se que as membranas obtidas a partir das blendas apresentaram menor módulo de elasticidade e tensão máxima e maior alongamento na ruptura. Esses resultados sugerem que as membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA são menos rígidas que as membranas de PLA. Esses resultados corroboram com os ensaios mecânicos observados nas membranas PLLA/PTAT obtidas por Liu et al. (2005). Estes autores verificaram que os valores de resistência à tração das blendas diminuíram com o aumento do conteúdo PTAT, ou seja, quando se teve blenda PLLA/PTAT (50:50) a resistência à tração diminuiu em 75% (7 MPa).

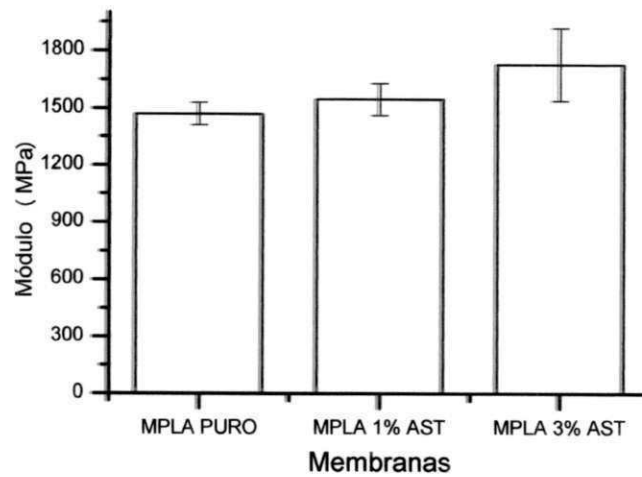


Figura 55. Módulo de elasticidade para as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST.

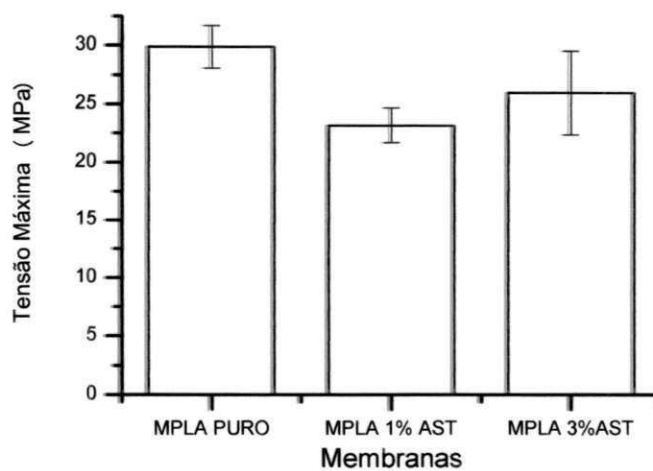


Figura 56. Tensão máxima para as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST.

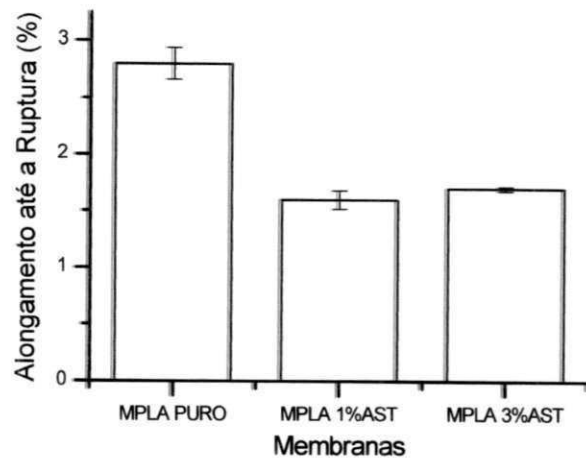


Figura 57. Alongamento até a ruptura para as membranas de PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de argila AST.

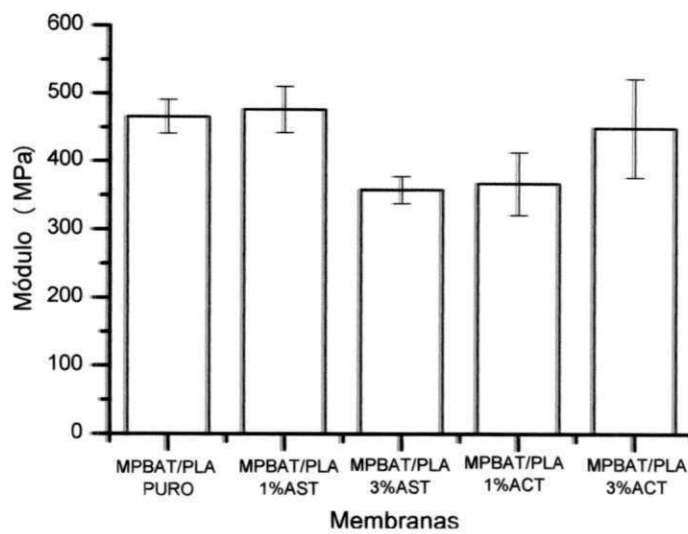


Figura 58. Módulo de elasticidade para as membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

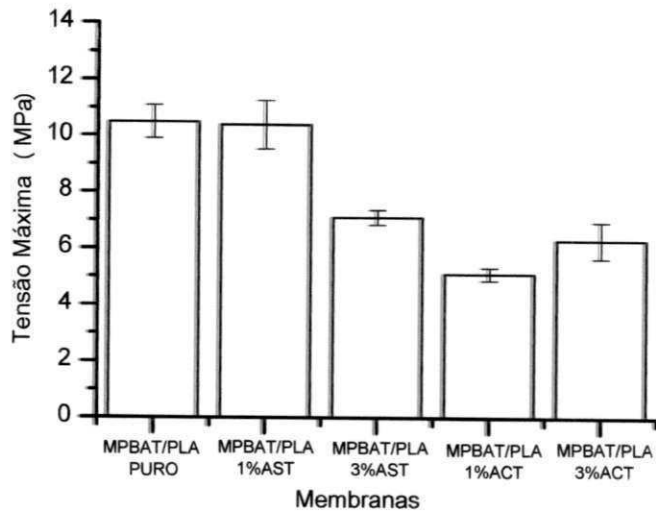


Figura 59. Tensão máxima para as membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

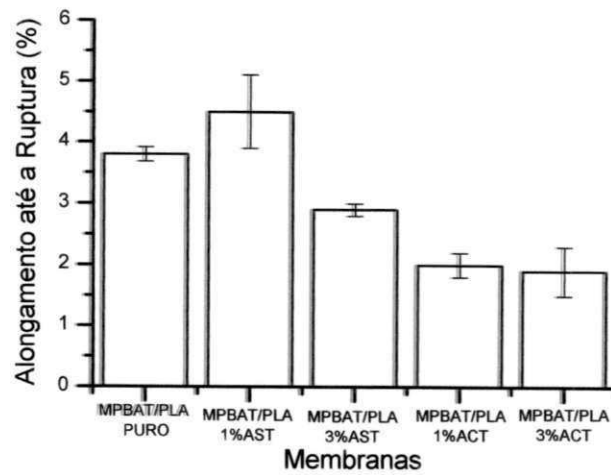


Figura 60. Alongamento até a ruptura para as membranas de PBAT/PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% das argilas AST e ACT.

6. CONCLUSÕES

- ❖ Os resultados de TG e DSC dos intercalantes orgânicos indicaram que os mesmos apresentaram decomposição da estrutura para temperaturas superiores a 220°C.
- ❖ A partir dos resultados de FRX, DRX, FTIR e TG das argilas foram possíveis verificar a troca catiônica dos íons sódio pelos intercalantes orgânicos, a organofilização da argila, a presença das moléculas estruturais e as etapas de decomposição dos intercalantes orgânicos, respectivamente;
- ❖ Os difratogramas dos bionanocompósitos de PLA/AST e (PBAT/PLA)/argila sugeriram a formação de nanocompósitos parcialmente esfoliados. Já os bionanocompósitos de PLA/ACT indicaram estruturas intercaladas.
- ❖ Os espectros de FTIR dos bionanocompósitos de PLA/ACT e (PBAT/PLA)/ACT evidenciaram que as bandas de absorção das moléculas dos intercalantes da argila ACT estão situadas na mesma faixa de absorção dos polímeros puros.
- ❖ Os resultados de DSC evidenciaram que a adição de argila ACT no PLA promoveu o aparecimento de picos duplos de fusão cristalina e o aumento do teor da argila AST retardou o início da temperatura de cristalização a frio nos bionanocompósitos de PBAT/PLA.
- ❖ Os resultados de DRX das membranas de PLA, PBAT/PLA e de seus bionanocompósitos apresentaram mudanças na cristalinidade. Os bionanocompósitos de PLA/argila ACT sugeriram a formação de estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas.
- ❖ As análises de DSC das membranas de PLA indicaram aumentos significativos na cristalinidade em relação ao polímero puro e seus bionanocompósitos.

- ❖ As fotomicrografias de MEV para as membranas de PLA puro apresentaram superfície de topo densa. Já para as membranas dos bionanocompósitos de PLA, a superfície apresentou-se bastante porosa. Entretanto, este fato não foi verificado nas membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA. Em geral, a adição de argila no PLA e na blenda PBAT/PLA favoreceu a porosidade na secção transversal nas membranas.

- ❖ Os ensaios de tração realizados nas membranas revelaram que o aumento do teor de argila AST no PLA aumentou o módulo de elasticidade. Os resultados de tração sugerem ainda que as membranas obtidas a partir da blenda PBAT/PLA são menos rígidas que as membranas de PLA.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ❖ Caracterizar os bionanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão (MET), visando confirmar a estrutura dos mesmos;
- ❖ Estudar outros tipos de solventes, suas concentrações e possíveis interações destes na preparação das membranas.
- ❖ Estudar a influência do tempo e atmosfera de evaporação dos solventes na morfologia das membranas;
- ❖ Obter membranas poliméricas através de outras técnicas de síntese.
- ❖ Submeter as membranas em processos de separação a gases.
- ❖ Estudar a biodegradabilidade das membranas, seguindo a norma ASTM G 160 – 03.
- ❖ Realizar um tratamento estatístico com o intuito de facilitar a interpretação e remover os resultados incoerentes obtidos pelas membranas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, B.; LANGEVIN D.; MÉDÉRIC, P.; AUBRY, T.; COUDERC, H.; NGUYEN, Q. T.; SAITER, A.; MARAIS, S. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. **Journal of Membrane Science**, v.328, p.186–204, 2009.

ALONSO, J. M. H.; MARAND, E.; LITTLE, J. C.; COX, S. S. Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions. **Journal of Membrane Science**, v.337, p.208-214, 2009.

AMARAL, R. A. **Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas**. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Rio de Janeiro.

AMORIM, L. V. **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**. 2003. 290f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. 1. ed. São Paulo: ArtLiber. 2010.

ASLAN, S.; CALANDRELLI, L.; LAURIENZO, P.; MALINCONICO, M.; MIGLIARESI, C. Poly (D, L-lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blend membranes: preparation and morphological characterization. **Journal of Materials Science**, v.35, p.1615 – 1622, 2000.

AURAS, R.; ALMENAR, E. Permeation, sorption, and diffusion. In: AURAS, R.; LIM, L. -T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. (Ed.). **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 155-179.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science. Part C - Polymer Reviews**, v.C44, n.3, p.231–274, 2004.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M.U.; YUSSUF, A. A.; RAZAK, S.B.A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. **Materials and Design**, v.31, p.3289–3298, 2010.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno**. 2009. 157f. Tese (doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

BASF. Disponível em <www.basf.com.br>. Acesso em 02 de maio de 2011.

BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, v.27, p.179-186, 2004.

BRAGA JUNIOR, W. B. **Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis de correntes gasosas por Permeação de Vapor**. 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro.

BRITO, G. F. **Tenacificação do biopolímero poli(ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila**. 2011. 78f. Dissertação (Mestrado e Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure. **Materials Research**, v.12, n.1, p.1-39, 2009.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.116-125, 2010.

CARVALHO, R. B. **Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente**. 2005. 272f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, n.7, p.1273-1335, 1998.

CHANG, J.; AN, Y. U.; CHO, D.; GIANNELIS, E. P. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). **Polymer**, v.44, p.3715–3720, 2003.

CHIVRAC, F.; KADLECOVA, Z.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Aromatic copolyester- based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. **Journal Polymer Environment**, v.14, p.393–401, 2006.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1282-1294, 2007.

COELHO, C. P. D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas**. 2008, 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo.

CONG, H.; RADOSZ, M.; TOWLER, B. F.; SHEN, Y. Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation. A review. **Separation and Purification Technology**, v.55, p.281–291, 2007.

COX, M. K. The effect of material parameters on the properties and biodegradation of “BIOPOL”. In: international scientific workshop on biodegradable polymers and plastics, 2, 1991, Montpellier. Proceedings Montpellier: Royal Society of Chemistry, 1992. p.95-100.

CUI, L.; KHRAMOV, D. M.; BIELAWSKI, C. W.; HUNTER, D. L.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Polymer**, v.49, p.3751–3761, 2008.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. 1. ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1988.
DI LORENZO, M. L. Crystallization behavior of Poly(L-acid latic). **European Polymer Journal**, v.41, p.569–575, 2005.

DORGAN, J. R.; LEHERMERIER, H.; MANG, M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s. **Journal Polymer Environment**, v.8, p.1–9, 2000.

ECOVIO. Disponível em <www.plasticsportal.net>. Acesso em 02 de maio de 2011.

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. 172f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallization and thermal properties. In: AURAS, R.; LIM, L.-T.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H. (Ed.). **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 113-124.

FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R.; SOUZA SANTOS, P. Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos- Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). **Cerâmica**, v.18, n.71 p.333, 1972.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v.29, n.4, p.811-816, 2006.

GARCÍA, A.; ECEOLAZA, S.; IRIARTE, M.; URIARTE, C.; ETXEBERRIA, A. Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of nanoclay. **Journal of Membrane Science**, v.301, p.190-199, 2007.

GARLOTTA, D. A. Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v.9, n.2, p. 63-84, 2001.

GONÇALVES, C. M. B.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M. Optical properties. In: AURAS, R.; LIM, L.-T.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H. (Ed.). **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 97-112.

GRIM, R. E.; NUVEN, N., **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

GU, S.-Y.; ZHANG, K.; REN, J.; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v.74, n.1, p.79–85, 2008.

GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. **Progress in Polymer Science**, v.32, p.455–482, 2007.

HA, C. -S.; CHO, W. J. Miscibility, properties and biodegradability of microbial polyester containing blends. **Progress in Polymer Science**, v.27, n.4, p. 759-809, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos e Separação por Membranas**, Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 180p.

HASHEMIFARD, S. A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal. **Chemical Engineering Journal**, v.170, p.316–325, 2011.

IBRAHIM, N. A.; RAHIM, N. M.; YUNUS, W. Z. W.; SHARIF, J. A study of poly vinyl chloride/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Polymer Research**, 2010.

JADAV, G. L.; SINGH, P. S. Synthesis of novel silica-polyamide nanocomposite membrane with enhanced properties. **Journal of Membrane Science**, v.328 p.257–267, 2009.

JIANG, X.; LUO, Y.; TIAN, X.; HUANG, D.; REDDY, N.; YANG, Y. Chemical structure of poly(lactic acid). In: AURAS, R.; LIM, L. -T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. (Ed.). **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 69-82.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. 1. ed. Heidelberg: Springer Verlag NY, 2008.

KIM, H. S.; KIM J. T.; JUNG, Y. J.; HWANG, D. Y.; SON, H. J. Preparation and characterization of nanofibrous membranes of poly (D,L-lactic acid)/chitin blend for guided tissue regenerative barrier. **Macromolecular Research**, v.7, n.9, p.682-687, 2009.

KIM, J. H.; LEE, Y. M. Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes. **Journal of Membranes Science**, v.193, p.209–225, 2001.

KOH, H. C.; PARK, J. S.; JEONG, M. A.; HWANGA, H. Y.; HONG, Y. T.; HA, S. Y.; NAM, S. Y. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. **Desalination**, v.233, p.201–209, 2008.

KOJIMA Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KARAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal Material Research**, v.8, p.1185–1189, 1993.

KOMATSUKA, T.; KUSAKABE, A.; NAGAI, K. Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blend membranes. **Desalination**, v.234, p.212–220, 2008.

KRIKORIAN, V.; POCHAN, D. J. Poly (L-Lactic Acid)/Layered Silicate Nanocomposite: Fabrication, Characterization, and Properties. **Chemical Materials**, v.15, p.4317-4324, 2003.

LEHERMEIER, H. J.; DORGAN, J. R.; WAY, D. Gas permeation properties of poly(lactic acid). **Journal of Membrane Science**, v.190, p.243–251, 2001.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Química Nova**, v. 23, n.3, p.297, 2000.

LIU, T.-Y.; LIN, W.-C.; YANG, M.-C.; CHEN, S.-Y. Miscibility, thermal characterization and crystallization of poly(L-lactide) and Poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate) blend membranes. **Polymer**, v.46, p.12586–12594, 2005.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactid acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v.42, n.14, p.6209-6219, 2001.

MATSUURA, T. **Synthetic Membranes and Membranes Separation Processes**. 1. ed. 1993.

MERKEL, T. C.; HE, Z.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. D.; MEAKIN, P.; HILL, A. J. Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). **Macromolecules**, v.36, p.6844–6855, 2003.

MESSERSMITH, P. B; GIANNELIS, E. P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.6, n.10, p.1719-1725, 1994.

MIKITAIEV, A. K.; LIGIDOV, M. Kh.; ZAIKOV; G. E. (Ed.) **Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays**. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2006. 221p.

MORGADO, A. F. **Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina**, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo.

MORIYA, A.; MARUYAMA T.; OHMUKAI, Y.; SOTANI, T.; MATSUYAMA H. Preparation of poly(lactic acid) hollow fiber membranes via phase separation methods. **Journal of Membrane Science**, v.342, p.307–312, 2009.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.

PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Biodegradáveis Constituídas de Poli(hidroxibutirato) – PHB e Poli(acido láctico) – PLA para a fabricação de filmes.** 2006. 156f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, n.30, p.213-226, 2008.

PATEL, N. P.; ZIELINSKI, J. M.; SAMSETH, J.; SPONTAK, R. J. Effects of pressure and nanoparticle functionality on CO₂-selective nanocomposites derived from crosslinked poly(ethylene glycol). **Macromolecules. Chemical. Physical**, v.205, p.2409–2419, 2004.

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

PEISINO, A. L. **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural.** 2009. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Rio de Janeiro.

PELICANO, M. **Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex[®].** 2008. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

PEREIRA, C. C. **Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases.** 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro.

PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Barrier Properties of Nylon 6-Montmorillonite Nanocomposites Membranes Prepared by Melt Blending: Influence of the Clay Content and Dispersion State. Consequences on Modeling. **Journal of Membrane Science**, v.292, p.133-144, 2007.

PLUTA, M.; PAUL, M.-A.; ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Plasticized polylactide/clay nanocomposites. II. The effect of aging on structure and properties in relation to the filler content and the nature of its organo-modification. **Journal Polymer Science. Polymer Physical**, v.44, p.312–25, 2006.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. 1.ed. Noyes Publications, 1990.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v.35, p.338–356, 2010.

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

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 208p.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; SERRATOSA, J. M. Clay–organic interactions: organoclay complexes and polymer–clay nanocomposites. In: AUERBACH, S. M.; CARRARO, K. A.; DUTTA, P. K. (Ed.). **Handbook layered materials**. New York: Marcel Dekker, 2004. p.91-154.

SCOOT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 1. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995. 912p.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v.50, n.8, p.962-1079, 2005.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539-1641, 2003a.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Structure Property Relationship in Biodegradable Poly(butylenes succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, v.36, n.7, p.2355-2367, 2003b.

SOMEYA, Y.; SUGAHARA, Y.; SHIBATA, M. Nanocomposites Based on Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Montmorillonite. **Journal of Applied Polymer Science**, v.95, p.386-392, 2005.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1992. v.2.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1989. v.1.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas– Fundamentos**. São Paulo: Edgar Blucher, 1975. v.1.

SRIDHAR, S.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T. M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes – A Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 36, p.113-174, 2007.

TANAKA, T.; TSUCHIYA, T.; TAKAHASHI, H.; TANIGUCHI, M.; LLOYD, D. R. Microfiltration membrane of polymer blend of poly(L-lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone). **Desalination**, v.193, p.367–374, 2006.

TETRAHYDROFURAN. Disponível em <www.plasticsportal.net>. Acesso em 02 de maio de 2011.

TSAI, T. Y.; LIN, W. H.; LIN, Y. Y.; HSU, Y. C.; RAY, U.; LIN, Y. T.; JOU-OU, M. Permeability property of nylon 6 nanocomposites membranes with various clay minerals. **Desalination**, v.233, p.183-190, 2008.

TSUJI, H.; FUKUI, I. Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiometric polymer blending. **Polymer**, v.44, n.10, p.2891-2896, 2003.

USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amine acid by ϵ -caprolactam. **Journal Materials Research**, v.8, p.1174–84, 1993.

VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.5, n.12, p.1694-1696, 1993.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, v.189-191, p.203-207, 2001.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; SANTOS, H. S. A importância das Argilas Industriais Brasileiras. **Química Industrial**, v.42, p.33-37, 1992.

YUAN, H.; LIU, Z.; REN, J. Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blend. **Polymer Engineering and Science**, v.49, p.1004-1012, 2009.

YUI, T.; YOSHIDA, H.; TACHIBANA, H.; TRYK, D. A.; INOUE, H. Intercalation of Polyfluorinated Surfactants into Clay Minerals and the Characterization of the Hybrid Compounds. **Langmuir**, v.18, p.891–896, 2002.

ZANATTA, D.; MELLER, G. T.; GALVAN, J. M. **Polímeros Biodegradáveis**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ZERESHKI, S.; FIGOLI, A.; MADAENI, S. S.; SIMONE S.; JANSEN, J. C.; ESMAILINEZHAD, M.; DRIOLI, E. Poly(lactic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) blend membranes: Effect of membrane composition on pervaporation separation of ethanol/cyclohexane mixture. **Journal of Membrane Science**, v. 362, p.105-112, 2010.

ZHAO, P.; LIU, W.; WU, Q.; REN, J. Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p.1-8, 2010.