

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

Shirley Nóbrega Cavalcanti

**INFLUÊNCIA DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E DE COPOLÍMEROS NAS
PROPRIEDADES DE BIOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)**

Campina Grande - PB

2016

Shirley Nóbrega Cavalcanti

**INFLUÊNCIA DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E DE COPOLÍMEROS NAS
PROPRIEDADES DE BIOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C376i Cavalcanti, Shirley Nóbrega.
Influência de argilas organofílicas e de copolímeros nas propriedades de biocompósitos de poli (ácido lático) / Shirley Nóbrega Cavalcanti. – Campina Grande, 2016.
117 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo; Coorientação: Prof.^ª Dr.^ª Edcleide Maria Araújo".

1. Biocompósitos. 2. PLA Vermiculita. 3. Bentonita. 4. Copolímeros. I. Mélo, Tomás Jeferson Alves de. II. Araújo, Edcleide Maria. III. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). IV. Título.

CDU 66.095(043)

VITAE DO CANDIDATO

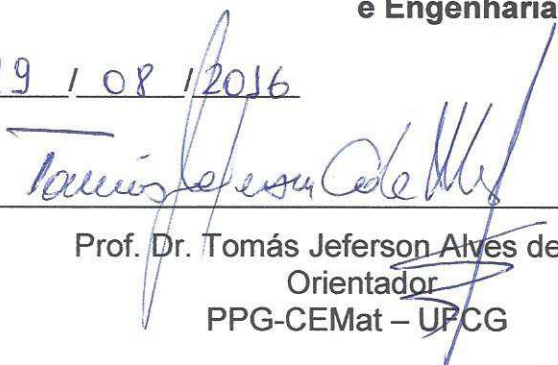
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009).
- Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo Americana (2011).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012).

Shirley Nóbrega Cavalcanti

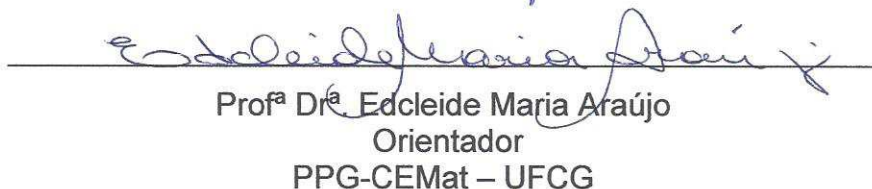
**INFLUÊNCIA DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E DE COPOLÍMEROS NAS
PROPRIEDADES DE BIOCMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

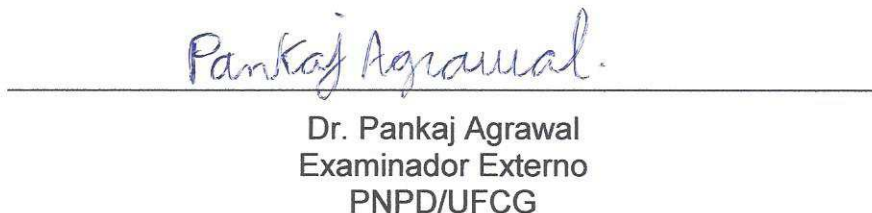
Aprovado em: 29 / 08 / 2016



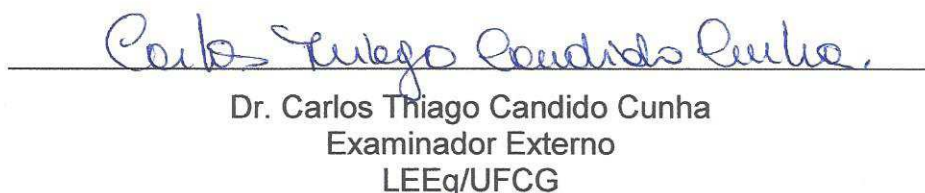
Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Orientador
PPG-CEMat – UFCG



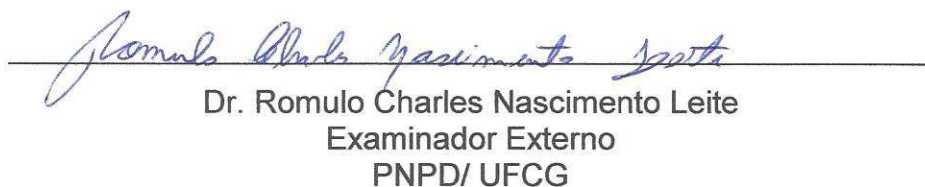
Profª Drª Edcleide Maria Araújo
Orientador
PPG-CEMat – UFCG



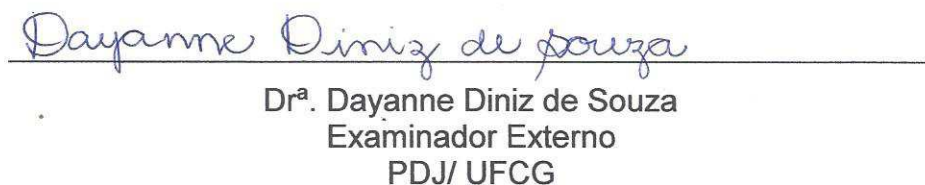
Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
PNPD/UFCG



Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
LEEq/UFCG



Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo
PNPD/ UFCG



Drª. Dayanne Diniz de Souza
Examinador Externo
PDJ/ UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado até onde cheguei.

Aos meus pais, José Cavalcanti Cunha e Maria do Céu, pela educação que me deram ao longo da vida e terem proporcionado as conquistas de toda uma formação.

Ao professor Tomás Jeferson, pela caminhada de seis anos, pela compreensão, pela orientação, por todos os ensinamentos, mas principalmente pelo exemplo de Mestre.

A professora Edcleide Maria, pela colaboração, palavras e ensinamentos. E aos demais professores do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que direta ou indiretamente contribuíram para que eu pudesse obter o título de Doutora, através dos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

Ao meu esposo Moacy, que soube compreender, que a distância em alguns momentos foi necessária. Ainda por todo incentivo, apoio, amor e companheirismo.

Aos meus filhos, Davi Luiz e Luiz Henrique, que me trouxeram alegria quando o desespero apertou. E a toda a minha família, instituição de Deus.

Aos colegas de pesquisa, Carlos Thiago, Pankaj, Gustavo, Amanda, Dayanne e Aylanna, pela ajuda mútua durante a caminhada.

E às amigas conquistadas: Aylanna e Amanda.

À Márcia e André, por toda ajuda com toda a parte burocrática e toda paciência e disponibilidade para com os alunos. E aos demais funcionários da UAEMa.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a bolsa de pesquisa.

RESUMO

Biocompósitos de biopolímero/argila e biopolímero/copolímero/argila, foram preparados por extrusão seguida de injeção, nas quais foram avaliados o teor de dois tipos de argila (bentonítica e vermiculita) organofilizadas e de dois copolímeros (etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila) EMA-GMA - (EG) e o (estireno-(etileno-butileno) - estireno grafitizado com anidrido maléico) – SEBS-g-MA nas propriedades dos biocompósitos. As composições foram preparadas com teores de argila de 1, 3 e 5 pcr para os biocompósitos PLA/argila e para PLA/copolímeros/argila, fixou-se um teor de argila de 3 pcr e adicionou-se 20% de copolímero nas misturas. As argilas foram organofilizadas usando-se um percentual de tensoativo baseado na capacidade de troca de cátions. Para avaliar o efeito da modificação no PLA os sistemas foram caracterizadas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Ensaio Mecânico de Tração e Impacto, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ensaio reológico Oscilatório e Permanente. Os resultados de DRX e FTIR sugeriram que o sal foi incorporado à estrutura das argilas bentonítica e vermiculita modificando-as, confirmando assim sua organofilização. Para os biocompósitos, os resultados indicaram que à adição das argilas (OMMT e OVT) ao PLA não favoreceu a formação de bionanocompósitos, e, portanto, não alterando significativamente as propriedades dos biocompósitos. Enquanto que a adição de 20% em peso dos copolímeros EG e SEBSgMA com teor de 3 pcr de argilas, levou a formação de estruturas intercaladas e / ou esfoliadas nos sistemas com PLA, e que a adição do copolímero EG combinado com argila OVT no PLA, apresentou propriedades superiores aos sistema com SEBSgMA.

Palavras-chave: Biocompósitos, PLA Vermiculita, Bentonita, Copolímeros.

ABSTRACT

Biocomposites biopolymer / clay and biopolymer / clay / copolymer were prepared by extrusion followed injection, which assessed the levels of two kinds of clay (bentonite and vermiculite) organophilized and two copolymers (ethylene - methyl acrylate - glycidyl methacrylate) EMA-GMA - (EG) and (styrene- (ethylene-butylene) styrene with maleic anhydride Graphite) - SEBS-g-MA on the properties of biocomposites. The compositions were prepared with percentages of clay 1, 3 and 5 phr to PLA biocomposites / clay for biocomposites PLA / copolymer / clay set up a clay content of 3 phr and added 20% copolymer in mixtures. The clays were organophilized using a surfactant based on the percentage of cation exchange capacity. To evaluate the effect of change in PLA systems were characterized by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Mechanical Testing of Tensile and Impact, Scanning Electron Microscopy (SEM) and oscillatory rheological tests and Permanent. The results of XRD and FTIR suggested that the salt was incorporated into the structure of vermiculite and bentonite clays organophilic thus confirming their organophilization. For biocomposites results indicated that the addition of clays (OMMT and OVT) to the PLA did not favor the formation of bionanocompósitos, and thus not significantly altering the properties of biocomposites. While the addition of 20% by weight of EG and SEBSgMA copolymers with a content of 3 phr of clay, led to the formation of interleaved and or exfoliated structures in systems with PLA and EG copolymer combined with clay OVT showed superior properties to the SEBSgMA.

Keywords: Biocomposites, PLA, vermiculite, bentonite, Copolymers.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em anais de congressos:

ALVES, A. M.; AGRAWAL, Pankaj; CAVALCANTI, Shirley N.; BRITO, Gustavo F.; MELO, T.J. A.. Influência de argila organofílica e de modificadores poliméricos nas propriedades do poli (ácido láctico) - PLA. 1º Encontro Nordeste De Ciência E Tecnologia De Polímeros. 1º Encontro Nordeste De Ciência e Tecnologia De Polímeros: 2012. v. 1. p. 1-1. NATAL.

CAVALCANTI, S. N.; NASCIMENTO, A. A.; AGRAWAL P.; ARAUJO, A. P. M.; SILVA, M. P.; ARAUJO, E.; MELO, T. J. A. Efeito do teor de argilas organofílicas e modificador de impacto nas propriedades mecânicas de biocompósito de poli (ácido láctico) -PLA. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros - 13º CBPol, 2015.

ALVES, A. M.; CAVALCANTI, Shirley N. ; ARAUJO, Aylanna P. M. ; HANKEN, R. B. L. ; AGRAWAL, Pankaj ; MELO, T. J. A. . Estudo Reológico De Biocompósitos De PLA/Argilas. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros - 13º CBPol, 2015.

Artigo completo publicado em periódico internacional

CAVALCANTI, S. N.; ALVES, A. M.; ARAUJO, A. P. M.; SILVA, M. P.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A.; ARAUJO, E. M.. Effect of the Content of Organophilic Clays and Impact Modifier on the Mechanical Properties of Poly (lactic acid) PLA Bionanocomposites. Macromolecular Symposia, 2016, v 367, p 76-81.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de vida ideal dos Biopolímeros.....	18
Figura 2 - Classificação dos polímeros biodegradáveis.....	19
Figura 3 - Estrutura do Poli (ácido lático) – PLA e as formas quirais do ácido lático	21
Figura 4 - Arranjos de filossilicatos.....	24
Figura 5 - Hidratação das esmectitas.....	26
Figura 6 - a) Estrutura cristalina da vermiculita, b) Estrutura da vermiculita com cátions de Mg^{2+} hidratado nas regiões entre as camadas de H_2O	27
Figura 7 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila	30
Figura 8 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita (a) estrutura da vermiculita policatiônica (b) estrutura da vermiculita pré-ativada (c) estrutura da organovermiculita com os tensoativos catiônicos.	31
Figura 9 - Fórmula estrutural do tensoativo catiônico, R = radical orgânico, X- = halogênio.	31
Figura 10 – Processo de obtenção de nanocompsitos por polimerização “ <i>in situ</i> ”	32
Figura 11 – Processo de obtenção de nanocompósitos por solução.....	33
Figura 12 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão ...	33
Figura 13 - Esquema dos diferentes níveis de dispersão do silicato através da matriz polimérica	34
Figura 14 - Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB [®]	43
Figura 15 – Estrutura química do Poli (ácido lático) – PLA.....	44
Figura 16 – Processo utilizado para obtenção dos biocompósitos.	48
Figura 17 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho.	49
Figura 18 - Composição granulométrica das argilas bentonítica (MMT) e vermiculita (VT).....	54
Figura 19 - Difractogramas de raios X das argilas: (a) bentonítica e (b) vermiculita. ..	57
Figura 20 - Espectro região do infravermelho das argilas: (a) Bentonítica e (b) vermiculita.....	58
Figura 21 - Difractogramas de difração de raios X dos biocompósitos de (a) PLA/OMMT e (b) PLA/OVT.	59
Figura 22 - Difractogramas de difração de raios X dos biocompósitos PLA/EG/OMMT e PLA/EG/OVT, PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT contendo 3 pcr de argila organofílica.....	60
Figura 23 – a) Módulo de elasticidade e b) Resistência à tração do PLA e dos biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT com teores de argila de 1, 3 e 5 pcr.	62

Figura 24 – a) Módulo de elasticidade e b) Resistência à tração do PLA e dos biocompósitos PLA/EG/OMMT e PLA/EG/OVT, PLA/SEBSgMA/ OMMT e, PLA/SEBSgMA/OVT com 3 pcr de argila, respectivamente.	62
Figura 25 e 26 - Resistência ao Impacto do PLA e dos biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT com teores de argila de 1, 3 e 5 pcr, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos PLA/EG/Argilas e PLA/SEBSgMA/Argilas, respectivamente.....	64
Figura 27 - Fotomicrografia de MEV do PLA Puro	65
Figura 28 - Fotomicrografias de MEV para os sistemas PLA/OMMT com 1, 3 e 5 pcr de argila.	66
Figura 29 - Fotomicrografias de MEV para os sistemas PLA/OVT com 1, 3 e 5 pcr de argila.	67
Figura 30 - Fotomicrografia de MEV para o PLA/EG e os sistemas PLA/EG/OMMT-3pcr e PLA/EG/OVT-3pcr respectivamente.....	68
Figura 31 - Fotomicrografia de MEV para PLA/SEBSgMA	69
Figura 32 - Fotomicrografias de MEV para PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEgMA/OVT com 3 pcr.	69
Figura 33 - Viscosidade Complexa em função da frequência angular para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e os biocompósitos.	72
Figura 34 - (a) e (b) Módulo (G') e (G'') em função da frequência para o PLA e os biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, contendo 1, 3 e 5 pcr, (c) e (d) Módulo (G') e (G'') em função da frequência, para o PLA, os biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, contendo contendo EG e SEBSgMA.	73
Figura 35 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para (a) PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos.	74
Figura 36 - Curvas de fluxo do PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e dos biocompósitos obtidas em baixas taxas de cisalhamento ($0,01$ a 10 s^{-1}).	75
Figura 37 - Curvas de fluxo do PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e biocompósitos, obtidas em médias e altas taxas de cisalhamento (100 a 10000 s^{-1}).....	76
Figura 38 - Gráfico do valor de n em função da concentração de argila para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos.	77
Figura 39 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e dos biocompósitos.	78
Figura 40 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura química dos Copolímeros.....	45
Tabela 2 – CTC das argilas MMT e VT	46
Tabela 3 – Composições dos biocompósitos.	48
Tabela 4 - Parâmetros da composição granulométrica por difração a laser das argilas MMT e VT.....	54
Tabela 5 - Composição química das argilas sem modificação e após organofilização obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X	56
Tabela 6 – Módulo de elasticidade e resistência à tração do PLA, biocompósitos contendo OMMT e OVT e PLA/copolímeros.	63
Tabela 7 - Resistência ao Impacto para PLA, PLA/argilas e PLA/copolímeros/argilas.	65
Tabela 8 - Parâmetros da Lei das Potências para o PLA, biocompósitos, PLA/EG e PLA/SEBSgMA.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AE	Área específica
ATR	Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada
AG	Análise granulométrica por difração de laser
Al³⁺	Cátion alumínio trivalente
Ca²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CTC	Capacidade de troca de cátions
C O₂	Dióxido de carbono
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
d	Distância interplanar basal
d₀₀₁	Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
D_m	Diâmetro médio das partículas de argila
D₅₀	Diâmetro de partículas a 50%
D₉₀	Diâmetro de partículas a 90%
DRX	Difração de raios X
EMA-GMA	Etileno - acrilato de metila - metacrilato de glicidila
Fe₂O₃	Óxido de ferro III
FRX	Análise química por fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
Fe³⁺	Ferro trivalente
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
K₂O	Óxido de titânio
K²⁺	Cátion potássio bivalente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg²⁺	Cátion magnésio bivalente
MMT	Argila bentonítica

MgO	Óxido de magnésio
Na⁺	Cátion sódio monovalente
Na₂O	Óxido de sódio
N₂	Nitrogênio gasoso
NPCC	nanopartículas precipitadas de carbono e cálcio
 η* 	Viscosidade complexa
OVT	Vermiculita Organofílica
OMMT	Bentonita Organifílica
PLA	Poli Ácido Láctico
pcr	Partes por cem de resina
Pa	Pascal
rad/s	Radianos por segundo
rpm	Rotações por minuto
SEBS-g- MA	Estireno-(etileno-butileno)-estireno grafitizado com anidrido maléico
SiO₂	Sílica
tanδ	Coeficiente de amortecimento
VT	Argila vermiculita
UBM	União Brasileira de Mineração
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Biopolímeros.....	17
2.2	Polímeros Biodegradáveis.....	19
2.3	Poli (Ácido Lático) – PLA.....	20
2.4	Silicatos.....	22
2.4.1	Argilas.....	23
2.4.2	Argilas Bentoníticas.....	24
2.4.3	Classificação das Bentoníticas.....	25
2.4.4	Argila Vermiculita.....	26
2.4.5	Argilas Organofílicas.....	28
2.4.6	Argilas Bentoníticas Organofílicas.....	29
2.4.7	Argilas Vermiculitas Organofílicas.....	30
2.5	Tensoativos Iônicos.....	31
2.6	Nanocompósitos Poliméricos.....	32
2.7	Estudos de Bionanocompósitos e /ou Biocompósitos.....	35
3	MATERIAIS E METODOS.....	43
3.1	Materiais.....	43
3.1.1	Argilas.....	43
3.1.2	Tensoativo Iônico.....	43
3.1.3	Matriz Polimérica.....	43
3.1.4	Copolímeros.....	44
3.2	Métodos.....	45
3.2.1	Beneficiamento das Argilas Bentonítica e Vermiculita.....	45
3.2.2	Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	45
3.2.3	Processo de Organofilização para a Argila Bentonítica.....	46
3.2.4	Processo de Organofilização para a Argila Vermiculita.....	47
3.2.5	Preparação dos Biocompósitos.....	47
3.2.6	Caracterização dos Materiais.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1	Caracterizações das Argilas.....	53
4.1.1	Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG).....	53
4.1.2	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	55

4.1.3	Difração de Raios X (DRX).....	56
4.1.4	Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	57
4.2	Caracterização do PLA e de seus Biocompósitos	59
4.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	59
4.2.2	Ensaio Mecânico sob Tração e Impacto Izod.....	61
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
4.2.6	Ensaio Reológico.....	70
5	CONCLUSÕES.....	80
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
	ANEXOS.....	90
	APÊNDICES	109

1 INTRODUÇÃO

O consumismo é uma característica da sociedade contemporânea que produz impactos preocupantes sobre o ambiente natural e construído. A sociedade capitalista industrial criou o mito do consumo como sinônimo de bem estar e meta prioritária do processo civilizatório. São, portanto, evidentes as consequências do consumismo sobre o meio ambiente e sobre a qualidade da vida social. Tal tendência conduz, por um lado, ao desperdício no uso de recursos naturais e energéticos e, por outro, agrava os problemas de geração e processamento de lixo.

Nos últimos anos os problemas causados pelo consumo de materiais poliméricos sintéticos convencionais tornaram-se mais sérios e agravaram-se pelo massivo descarte inadequado destes materiais, como por exemplo, sacolas plásticas, isopor, copos descartáveis, embalagens plásticas e etc (Martins, 2007).

Diversas alternativas têm sido adotadas no sentido de minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Além da reciclagem, uma importante alternativa é a substituição dos polímeros convencionais por biodegradáveis, os quais podem ser degradados pela ação de micro-organismos, tais como bactérias, fungos ou algas (Rosa *et al.*, 2001). Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxicarbônicos. Apesar destes ainda apresentarem custo elevado, esses materiais biodegradáveis vêm despertando grande interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis.

Dentre os poliésteres destaca-se o biopolímero poli (ácido láctico) (PLA), polímero biodegradável obtido a partir do milho. O PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível, que apresenta boa processabilidade, elevada resistência e excelente transparência. Dentre essas propriedades, o PLA possui alguns pontos negativos tais como: elevada rigidez, fragilidade, baixa resistência ao impacto e baixa resistência no estado fundido, os quais podem ser superados por meio da adição de aditivos, outros polímeros e cargas, a fim de permitir sua utilização em um maior número de aplicações (Brito *et al.*, 2011).

O interesse pela síntese de novos polímeros, geralmente, tem como principal objetivo desenvolver um material com propriedades diferenciadas para satisfazer as condições específicas de sua aplicação. Entretanto, este é um

processo demorado e de alto custo o que, muitas vezes, o torna economicamente inviável. Neste contexto, a mistura de polímeros sintéticos comerciais com outros polímeros e cargas, tais como as blendas poliméricas e os biocompósitos têm se mostrado uma alternativa bastante atraente, para o desenvolvimento de materiais com características diferenciadas, uma vez que suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas pela composição (Grande, 2010).

O desenvolvimento de biocompósitos a partir de biopolímeros, cargas e nanocargas é uma alternativa promissora para melhorar várias propriedades do biopolímeros, tais como: mecânicas, de barreira, térmicas e processamento de modo a ampliar o seu uso. Neste caso, o melhoramento de algumas propriedades pode ser atribuído à dispersão e às interações interfaciais biopolímero - partícula. Em outros casos, polímeros rígidos como o PLA utilizado neste trabalho, além da adição de cargas faz-se necessário à incorporação de um segundo polímero por exemplo, um copolímero com função adicional de modificador de impacto, de modo a se obter uma relação entre as propriedades, principalmente as mecânicas, rigidez e tenacidade.

Portanto, dentro deste contexto, este trabalho se propôs a desenvolver biocompósitos de poli (ácido láctico) – PLA modificado com argilas organofilizadas e copolímeros poliméricos, com o objetivo de melhorar o desempenho das propriedades das misturas comparadas às do PLA puro. Logo, o trabalho tem especificamente como objetivos:

- ✓ Organofilizar argilas bentonítica e vermiculita com tensoativo iônico Praepagem WB[®] visando aumentar a afinidade com o biopolímero (PLA).
- ✓ Avaliar a influência da concentração das argilas organofílicas e dos copolímeros poliméricos, etileno - acrilato metila-metacrilato de glicidila (EG) e estireno-(etileno-butileno) - estireno grafitizado com anidrido maléico (SEBSgMA) nas propriedades dos biocompósitos com matriz de PLA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biopolímeros

Os biopolímeros sintetizados são polímeros ou copolímeros produzidos principalmente a partir de matérias-primas renováveis da biomassa, tais como o amido da batata e o amido de milho, diferentemente dos plásticos tradicionais que são derivados do petróleo. São usados como uma substituição direta dos plásticos tradicionais ou em mistura com os plásticos tradicionais principalmente na manufatura de vários produtos, principalmente em embalagens plásticas. Os biopolímeros podem ser classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas, entre outros (Brito *et al.*, 2011). Estes materiais se degradam gerando dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (Calabria, 2010).

Os benefícios da aplicação de polímeros de ocorrência natural como novos materiais, incluem a biodegradabilidade, o uso de recursos renováveis, além da possibilidade do controle genético da produção visando a manipulação e modificação da estrutura e funcionalidade dos mesmos (Borschiver *et al.*, 2008). Esses materiais são tão versáteis quanto os derivados de petróleo, podendo se transformar tanto em plásticos rígidos como em versões flexíveis que parecem borracha. A grande vantagem dos biopolímeros é que eles se decompõem muito mais rápido, não acumulando resíduos no meio ambiente por dezenas de anos (Bioplastic news, 2013).

Os biopolímeros podem dividir-se em três categorias diferentes de acordo com a sua origem e síntese (Almeida, 2010).

Categoria 1: Polímeros diretamente extraídos da biomassa. Exemplo: polissacarídeos (amido, celulose, pectina, K-carrageno, etc) e proteínas (caseína, glúten, etc.);

Categoria 2: Polímeros sintetizados a partir de biomônmeros renováveis. Exemplo: Poli (ácido láctico) – PLA;

Categoria 3: Polímeros produzidos através de microorganismos ou de bactérias modificadas geneticamente. Exemplo: poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) de bactérias *Acetobacter xylinum* e *A. Pasteurianus*.

Dentre os biopolímeros disponíveis apresentam-se como os de maior importância comercial os seguintes: PLA, PHA, polímeros de amido (PA) e xantana (Xan) (Almeida, 2010).

Os biopolímeros são baseados no princípio do ciclo natural da matéria e permitem o uso inteligente, conectando recursos naturais sem perdas (desperdício zero) e sem emissões de gás que contribuem para o efeito estufa (emissão zero). No mundo inteiro, aproximadamente 100 bilhões de toneladas de material orgânico são gerados a cada ano e estão em grande parte divididos pela degradação microbiana nos produtos iniciais do CO₂ e da água. Este modelo natural é seguido pelos biopolímeros com matérias-primas renováveis. A ideia de um ciclo de vida de produto natural é baseada em um mundo finito em que os processos de produção usuais não terão nenhum futuro se não são controlados em um ciclo natural. Na reciclagem, os materiais usados devem voltar ao processo de produção, iniciando o ciclo de vida outra vez, mantendo as condições de renovação ambientais, como ilustrado na Figura 1 (Bioplastic News, 2013).

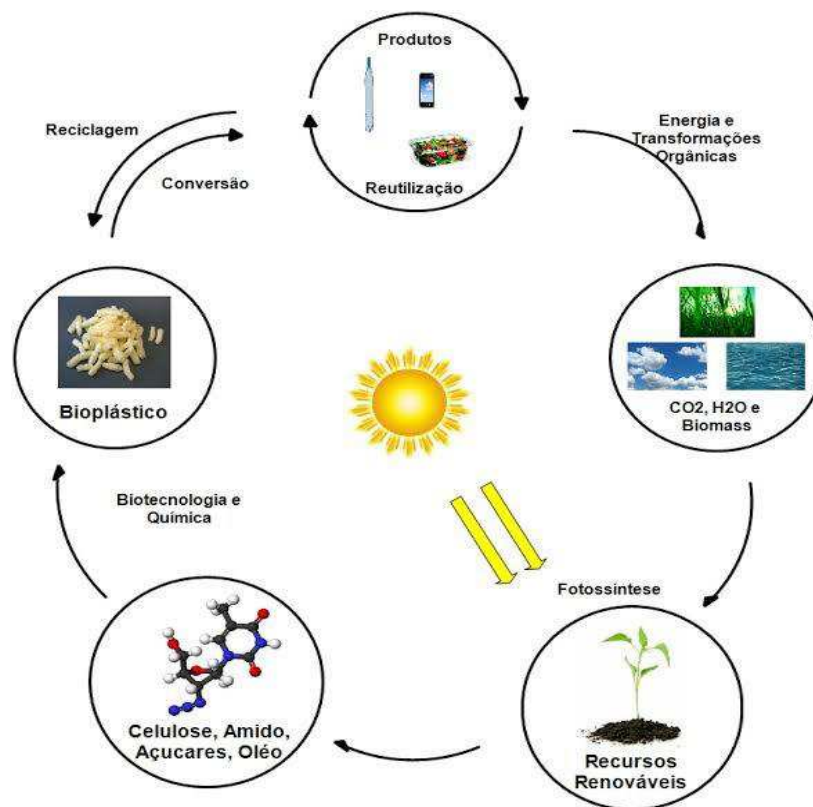


Figura 1 - Ciclo de vida ideal dos Biopolímeros (Adaptado de European Bioplastics, 2012).

2.2 Polímeros Biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta primariamente da ação de microorganismo como bactérias, fungos e algas podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (Mohanty *et al*, 2005; Brito *et al.*, 2011). Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butílico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxitirato – PHB e ao polihidroxitirato-covalerato – PHV, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (Avérous, 2008). Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis como o petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (Viana, 2010). A Figura 2 ilustra a classificação dos polímeros biodegradáveis.

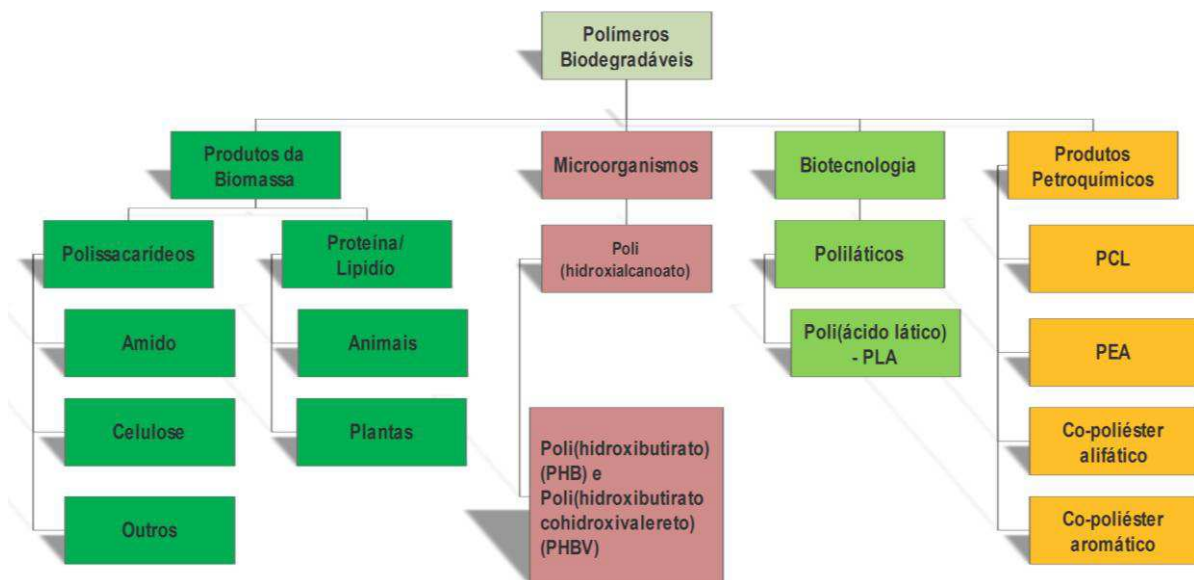


Figura 2 - Classificação dos polímeros biodegradáveis (Adaptado de Avérous, 2008).

Devido as suas características os polímeros biodegradáveis se enquadram bem no conceito de sustentabilidade, que segundo a comissão mundial do meio-ambiente e desenvolvimento (*World Commission on Environment and Development* -

WCED), diz que um desenvolvimento sustentável é aquele que procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade das futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades. Cabe aqui também introduzir outro conceito, o de polímeros sustentáveis, são aqueles os quais possuem as mesmas características que os polímeros sintéticos, entretanto, como a sua síntese é feita a partir de matéria prima renovável, como milho, cana-de-açúcar, celulose, eles foram classificados como Polímeros Sustentáveis ou Polímeros Verdes. Isto pode envolver o uso de fontes sustentáveis ou renováveis como matéria prima ou pode envolver polímeros que são processados a partir de um processo que reduz o impacto ambiental do processo e do produto (Cavalcanti, 2012).

2.3 Poli (Ácido Lático) – PLA

Materiais poliméricos de apelo ambientalmente correto estão se tornando promissores em razão da preocupação com o aquecimento global, além do preço crescente do petróleo. Portanto o poli (ácido lático) - PLA é um dos biopolímeros mais inovadores em comparação com outros da mesma especialidade a ser estudado por uma ampla variedade de aplicações industriais.

O PLA é considerado um “polímero verde” porque pode ser obtido a partir de recursos renováveis da agricultura pela combinação de fermentação e polimerização, assim, sua produção requer menos recursos fósseis quando comparado aos plásticos à base de petróleo. É um poliéster alifático semicristalino, com temperatura de transição vítrea (T_g) próxima à 55°C e fusão (T_m) a 160°C, sua biodegradabilidade bem como sua biocompatibilidade, o torna altamente versátil e atraente para vários produtos e aplicações. A sua síntese pode se dá pela polimerização do ácido lático pela fermentação de açúcares (Grande, 2010). Este material apresenta propriedades físicas adequadas para o emprego em artigos moldados, fibras e filmes. O desempenho do PLA pode ser comparado com os poliésteres derivados de petróleo, especialmente devido ao seu alto módulo de elasticidade, comportamento termoplástico, transparência quando amorfo e por ser processável usando técnicas convencionais como, extrusão, injeção sopro e termoformagem (Viana, 2010).

Outras propriedades do PLA, bioabsorção e biocompatibilidade, despertam grande interesse em pesquisas para aplicações médicas como suturas, liberação

controlada de drogas e fixação de fraturas. Contudo, atualmente este polímero vem sendo empregado intensivamente na fabricação de embalagens e fios têxteis. Esforços têm sido realizados para melhorar as propriedades mecânicas deste material, como o emprego de plastificantes ou misturado com outros polímeros ou copolímeros de fontes renováveis ou não (Rasal *et al.*, 2010).

O PLA é um termoplástico onde a estrutura estereoquímica pode ser facilmente modificada pela polimerização de uma mistura controlada dos isômeros D(dextrógiro) ou L(levógiro), podendo produzir polímeros de elevado peso molecular no estado amorfo ou semicristalino (Silva, 2012). A descoberta deste material foi iniciada em estudos desenvolvidos pelo pesquisador Carothers em 1930, ele foi o primeiro a trabalhar com poliésteres alifáticos de ácido láctico. Naquela época, este material apresentava massa molar baixa e propriedades mecânicas insuficientes. Mais tarde, em 1954, outro cientista, chamado Jairton Dupont, patenteou um material obtido dos poliésteres alifáticos de ácido láctico, de alta massa molar. Porém, a suscetibilidade deste biopolímero à degradação hidrolítica provocou a descontinuidade dos trabalhos com este material (Almeida, 2010). Na Figura 3 está representada a estrutura do PLA e as formas quirais do ácido láctico. Atualmente, existe uma grande variedade de PLA de baixa e alta massa molar com diferentes composições químicas disponíveis comercialmente.

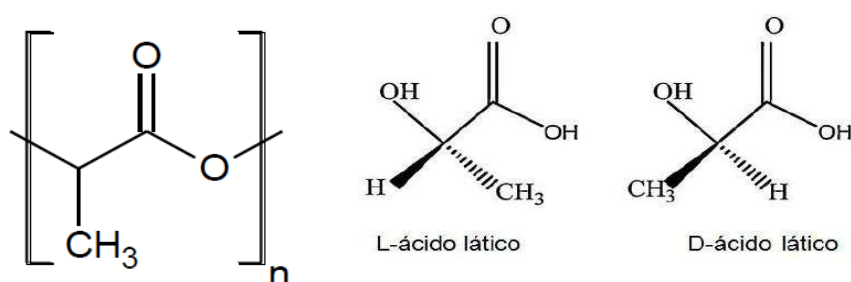


Figura 3 - Estrutura do Poli (ácido láctico) – PLA e as formas quirais do ácido láctico (Brito *et al.*, 2011).

As técnicas utilizadas na síntese do PLA incluem a condensação azeotrópica, condensação direta e a polimerização por abertura de anel do lactide. Embora a obtenção de poli (ácido láctico) com alta massa molar seja difícil de se conseguir utilizando uma das duas primeiras técnicas citadas anteriormente, a companhia Mitsui Chemical patenteou um processo de obtenção do PLA por condensação azeotrópica o qual produz o LACEA[®]. Entretanto, o PLA de alta massa

molar comercializado é, geralmente, produzido via polimerização por abertura de anel do lactide, que é o processo utilizado pela NatureWorks na produção do Ingeo®. A polimerização por abertura de anel leva a formação dos dois enantiômeros L- e D- ácido láctico. Este tipo de polimerização tem a vantagem de permitir o controle das propriedades finais do PLA pelo ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido láctico (Brito, 2014).

2.4 Silicatos

A classe mineral dos silicatos, é um dos grupos de minerais dominantes da crosta terrestre, aproximadamente 25% dos minerais conhecidos e em torno de 40% dos minerais comuns são silicatos. Os silicatos se distinguem por apresentarem uma composição química complexa e favorecer substituições do tipo isovalente ou heterovalente as quais podem ocorrer em componentes iônicos, grupos iônicos ou mesmo moléculas (Fonseca e Airoldi, 2003; Milosvky e Kononov, 1985).

Do ponto de vista de estrutura cristalográfica, os silicatos constituem grupos básicos de silício e oxigênio em coordenação tetraédrica. A diversidade de arranjos do grupo fundamental caracteriza os silicatos em subclasses, segundo Dana (1984) denominadas de nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, filossilicatos e tectossilicatos, onde a unidade básica pode apresentar-se isolada, duplamente associada, em anéis, em cadeias, em folhas e em modelo tridimensional, respectivamente (Dana, 1984; Santos, 1975).

Os filossilicatos, assim como os tectossilicatos, têm se destacado nas pesquisas pelas características cristalográficas e pelas propriedades físico-químicas intrínsecas as quais favorecem modificações pertinentes às aplicações destes novos materiais (Fonseca e Airoldi, 2003). Os minerais argilosos, por exemplo, inseridos na classe dos filossilicatos, são extremamente investigados devido ao seu baixo custo, podendo ser utilizados na indústria de plásticos, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários (Nóbrega *et al.*, 2011).

2.4.1 Argilas

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênios e hidroxilas (Santos, 1989).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são a composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e, por isso é, chamada de filossilicatos (Figura 4). Cada camada é composta por uma ou mais folhas de tetraedros de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedros envolvendo uma folha de octaedro).

Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto: ao grau de ocupação na folha octaédrica (di x trioctaédricos); à possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância basal entre planos; e, ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões, os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camadas mistas (Santos, 1989).

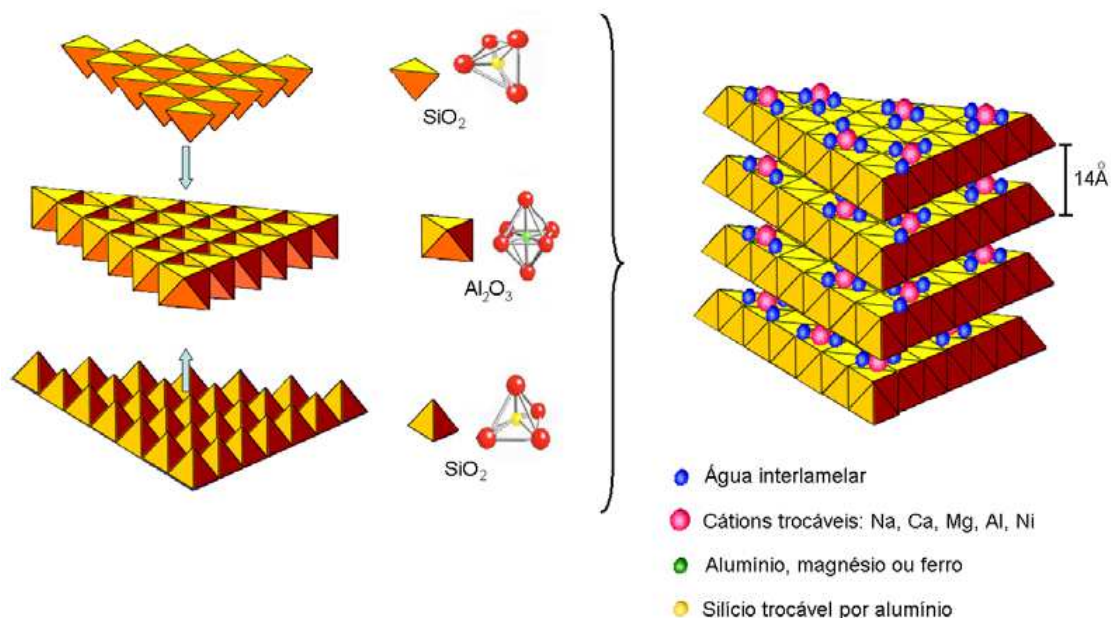


Figura 4 - Arranjos de filossilicatos (Martins et al.,2007)

2.4.2 Argilas Bentoníticas

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica.

A composição química e a fórmula química da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{M}^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa, devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions (Santos, 1989). O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions.

Devido à possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), a montmorilonita e demais argilominerais do grupo das esmectitas são comumente chamados de “argilominerais com distância basal expansível reversivelmente”.

2.4.3 Classificação das Bentoníticas

Segundo Díaz (1999), as bentoníticas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em:

- Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamada de bentoníticas sódica ou cálcica, respectivamente;
- Policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável. Cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentoníticas em teores equiparados.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente ($d_{001} > 4,0$ nm), dando a algumas bentoníticas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água. Uma ilustração é apresentada na Figura 5.

Assim, conforme Díaz (1999), essas argilas podem ser divididas de acordo com o tipo de cátion trocável em:

- Bentoníticas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, o mesmo se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa em água. Nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions.
- Bentoníticas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume da argila bentonítica quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

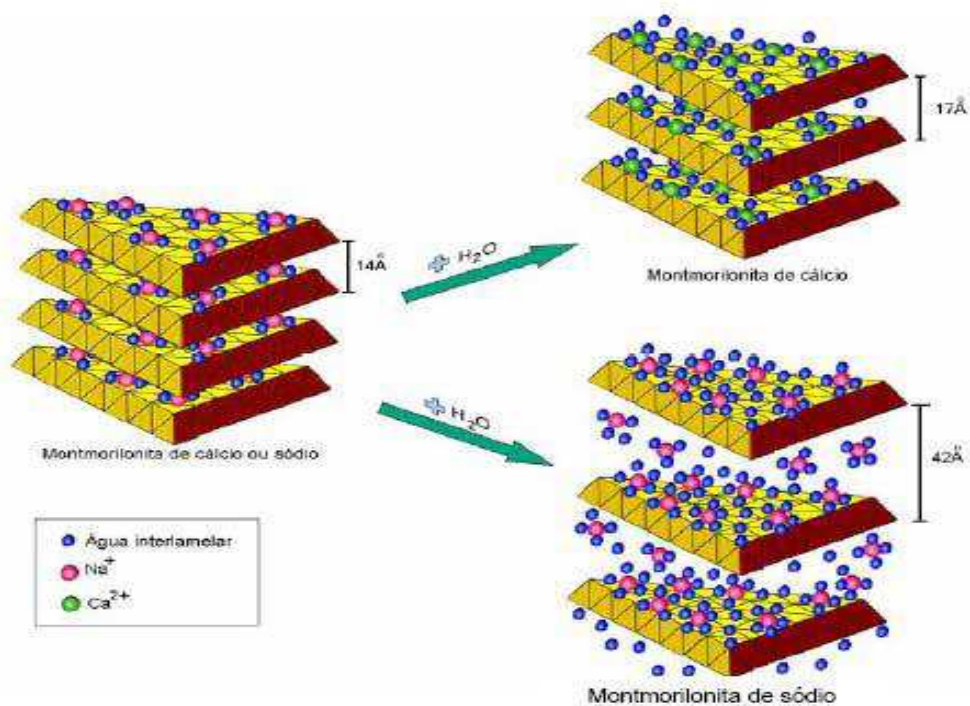


Figura 5 - Hidratação das esmectitas (Martins et al.,2007)

2.4.4 Argila Vermiculita

A vermiculita é um silicato hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro, geralmente formado pela alteração hidrotermal de minerais tais como mica, biotita e flogopita. Como micas, vermiculitas são silicatos em camadas. Sua unidade básica estrutural é uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (T-O-T) (filossilicatos 2:1) (Silva, 2012).

A origem do nome vermiculita vem do latim *vermicularis*, ou seja, na forma de um verme. Isto se deve ao fato de que sob aquecimento, a altas temperaturas, o mineral se expande macroscopicamente, assumindo um aspecto alongado e curvado, semelhante a um verme (Machado, 2000).

A vermiculita é similar a esmectita, tem uma elevada capacidade de troca de cátions, no entanto, difere desta no resíduo de carga na camada Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica (T-O-T). Este mineral após expansão apresenta características físicas excepcionais de flutuação, isolamento acústico e térmico e, é um excelente agente de troca iônica (Raposo *et al.*, 2008).

Devido à constante presença da água na estrutura da vermiculita, essa argila possui uma estrutura em camadas que apresenta uma grande possibilidade de ser expandida (Ibrahim *et al.*, 1999). A vermiculita pode ser definida de maneira genérica como um mineral inerte, quimicamente puro, não carcinogênico, isento de amianto, sendo ainda não corrosivo, não combustível, não alérgico, inodoro, à prova de ataques de microorganismos e que não se encharca quando umedecido (Symons, 2002).

Sistemas complexos orgânico/vermiculita, polímeros/vermiculita com a finalidade de reforço, vermiculita/alquilamônio para aplicações industriais ou vermiculitas polarizadas como suporte catalítico, também têm sido investigados como a finalidade de obtenção de novos materiais com propriedades físicas diferenciadas daquelas das esmectitas (Hanken, 2014).

A estrutura cristalina da vermiculita é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio Figura 6.

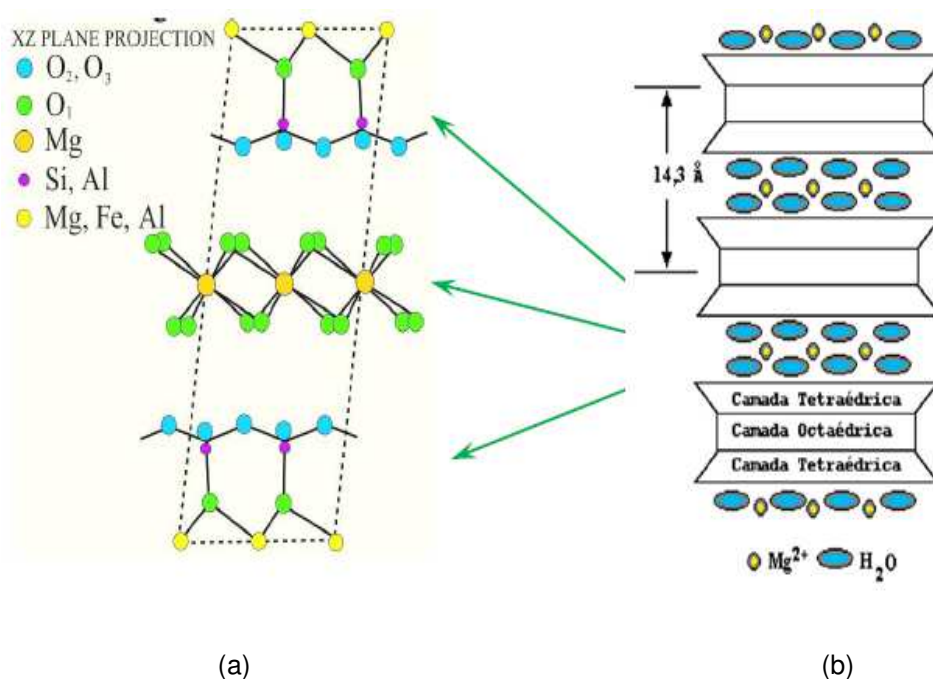


Figura 6 - a) Estrutura cristalina da vermiculita, b) Estrutura da vermiculita com cátions de Mg^{2+} hidratado nas regiões entre as camadas de H_2O (Bigham *et al.*, 2001).

As unidades tetraédricas estão arranjadas em uma rede hexagonal ao longo do plano basal. A carga lamelar negativa surge principalmente da substituição de

Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos. As folhas octaédricas são constituídas por átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $\text{Al}(\text{OH})_3$. A carga lamelar negativa nessas folhas octaédricas surge principalmente da substituição de Fe^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} . Portanto, essa estrutura sanduíche exclusiva dota a vermiculita de excelentes propriedades físico-químicas (Silva, 2012).

De todos os argilominerais conhecidos, a vermiculita apresenta a maior capacidade de troca catiônica, estimada em valores na faixa entre 100 a 200 meq/100 g (Machado, 2000). Sendo que 80% da capacidade de troca de cátions se devem a substituição nas camadas 2:1 e o restante as superfícies laterais da partícula (Santos 1989).

2.4.5 Argilas Organofílicas

A modificação superficial de argilas é uma área que vem recebendo bastante atenção, pois permite ampliar os horizontes de aplicação dessas, gerando novos materiais.

As argilas esmectíticas, quando dispersas em meio aquoso podem tornar-se organofílicas com a adição de tensoativos, com pelo menos 12 átomos de carbono em sua cadeia. O tensoativo é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonítica altamente delaminada, ou seja, suas camadas devem estar totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de dispersantes e facilidade de troca de cátions, sendo as bentoníticas mais indicadas para as reações de troca com os tensoativos (Lee e Tiwari, 2012; Sousa *et al.*, 2011; Ferreira, 2009). A síntese de argilas organofílicas, para os tensoativos iônicos, é baseada na técnica de troca de íons.

De acordo com Laba (1993), as trocas catiônicas acontecem da seguinte forma: a parte catiônica das moléculas do tensoativo catiônico ocupa os locais onde anteriormente estavam os cátions inorgânicos ou os cátions de sódio (em caso de pré-ativação), e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilomineral. A substituição do cátion inorgânico ou Na^+ pelo cátion quaternário de amônio altera a distância interplanar basal da argila (Paiva *et al.*, 2008). Haverá um

aumento associado no espaçamento entre as camadas, as propriedades das argilas serão alteradas e o material se tornará hidrofóbico (com afinidade por orgânicos)

O comportamento de adsorção das organofílicas está relacionada ao tamanho e arranjo molecular da troca de cátions orgânicos na argila, ou seja, a adsorção de cátions orgânicos em camadas da argila organofílica é influenciada pela densidade de carga do argilomineral. Altas cargas nas argilas exibem uma alta afinidade por cátions orgânicos que são adequados para preparação de argilas organofílicas com elevado teor de carbono orgânico (Plachá *et al.*, 2008).

Segundo Froehner *et al.*, (2008), as argilas organofílicas mostram propriedades hidrofóbicas diferentes, dependendo da estrutura dos cátions orgânicos e da captação desses nas suas galerias. Esta é uma característica importante, porque o tratamento do mineral pode ser ajustado de acordo com a necessidade de uso.

As aplicações das argilas com características organofílicas vêm aumentando em diversas áreas tecnológicas. Esse material tem grande utilidade em diversos campos do conhecimento como: componentes tixotrópicos de fluídos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, nas indústrias de fundição de metais, obtenção de nanocompósitos polímero/argila, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos e, devido á afinidade que possuem por compostos orgânicos, estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos industriais e contaminantes sólidos (José *et al.*, 2002).

2.4.6 Argilas Bentoníticas Organofílicas

Argilas bentoníticas organofílicas são argilas que podem ser preparadas a partir de bentonítica sódica, que é altamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas. Nestas dispersões aquosas de bentoníticas sódicas, os cátions

orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonítica, passando-a de hidrofílica para organofílica (José *et al.*,2002), como mostra a Figura 7.

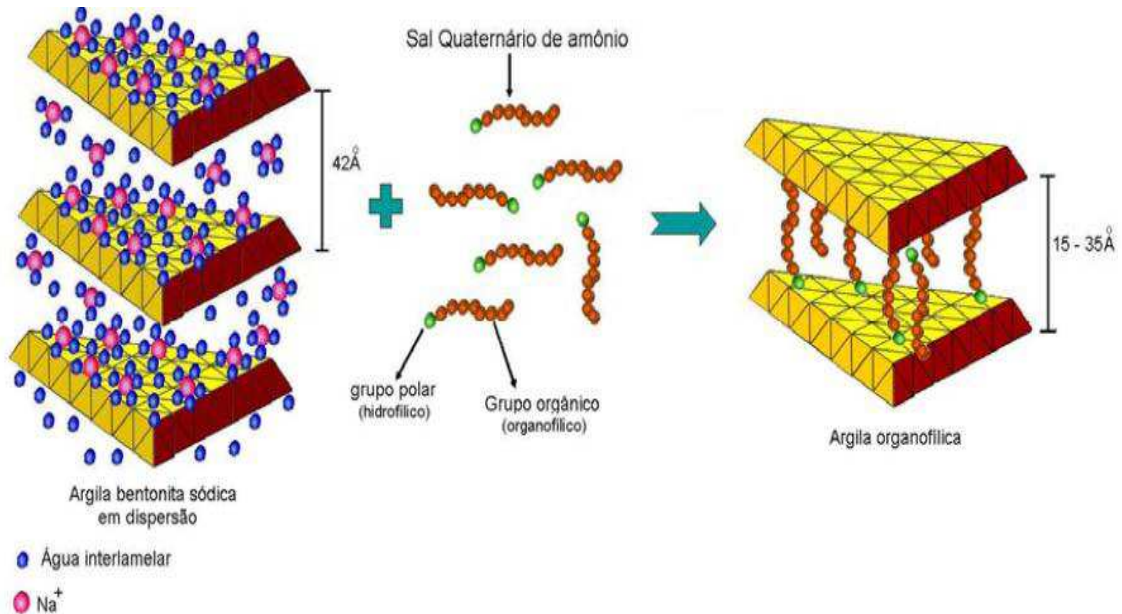


Figura 7 - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila (Martins et al.,2007).

2.4.7 Argilas Vermiculitas Organofílicas

A vermiculita é capaz de intercalar muitos compostos orgânicos. A densidade de carga de superfície (carga por fórmula unitária 0,55-0,99) é maior que na esmectita (carga por fórmula unitária 0,25-0,55). As altas densidades de carga da vermiculita, predominantemente de origem tetraédrica, são também responsáveis por um arranjo do pacote que é o resultado da intercalação de determinadas espécies orgânicas que podem diferir daquele que ocorre na esmectita. A vermiculita, por ser um argilomineral lamelar com empilhamento de camadas, permite duas possibilidades de reações de modificação, as que envolvem o ancoramento na superfície ou as que abrangem a região interlamelar (Silva, 2012).

A Figura 8 apresenta um esquema do procedimento de obtenção de uma argila organofílica, partindo-se de uma argila vermiculita, a qual pode ser submetida ou não á troca catiônica primeiramente pelo sódio e logo após pelo tensoativo catiônico.

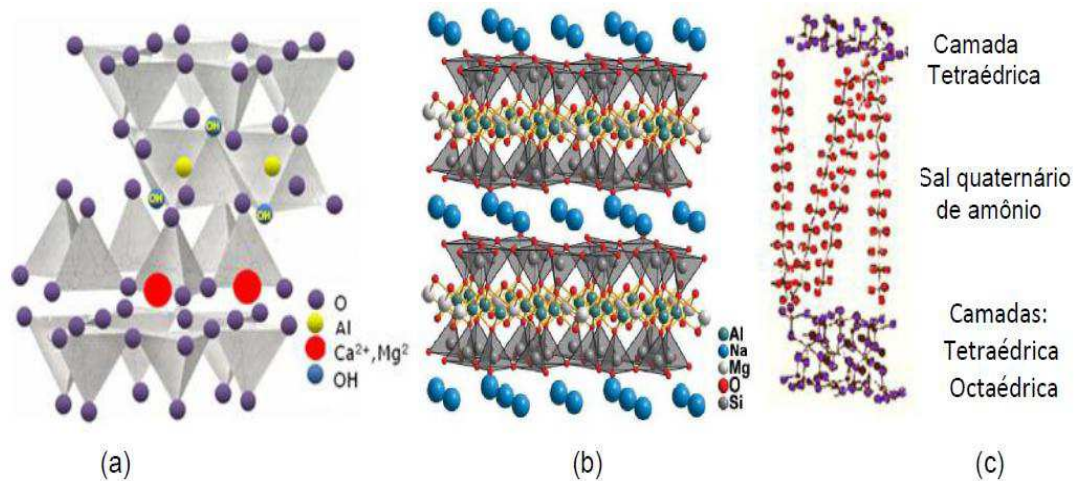


Figura 8 - Ilustração da síntese da argila organofílica a partir da vermiculita (a) estrutura da vermiculita policatiônica (b) estrutura da vermiculita pré-ativada (c) estrutura da organovermiculita com os tensoativos catiônicos (Braga, 2008).

2.5 Tensoativos Iônicos

Tensoativos iônicos apresentam um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, conforme a estrutura da Figura 9, e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de colóides organofílicos ou argilas organofílicas (Souza Santos, 1992, Diaz, 1999).

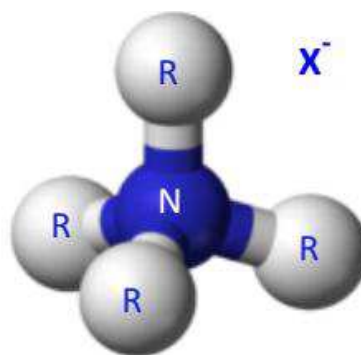


Figura 9 - Fórmula estrutural do tensoativo catiônico, R = radical orgânico, X⁻ = halogênio (Paiva *et al*, 2008).

Os tensoativos iônicos são produzidos a partir de amins de cadeia longa que por sua vez são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos que são misturas de ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos, extraídos de óleos e gorduras naturais como sebo (tallow), coco e dendê (Ferreira, 2009).

Os tipos de sais quaternários de amônio, que geralmente estão na forma de cloreto ou brometo, comumente usados na preparação de argilas organofílicas, estão listados a seguir: haleto de diestearil dimetil amônio (Praepagem WB[®]), haleto de dialquil dimetil amônio, haleto de alquil benzil dimetil amônio (Dodigem 1611[®]), haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio (Praepagem HY[®]), haleto de alquil trimetil amônio, haleto de cetil trimetil amônio (Genamin CTAC-50 ET[®]) (Paiva *et al.*, 2008).

2.6 Nanocompósitos Poliméricos

Nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Nos nanocompósitos de polímero/argila, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo. Além disso, a concentração de argila utilizada nos nanocompósitos é inferior a 5% em peso. Os sistemas mais promissores baseiam-se em híbridos de polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos, constituídos de silicatos em camada (Barbosa, 2009).

A obtenção de nanocompósitos polímero/argila pode ser realizada de maneiras distintas:

- A Polimerização “*in situ*” (Figura 10) foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero/argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. Neste a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero, e logo após a reação de polimerização pode ser iniciada com a adição do agente de cura (Messersmith e Giannelis, 1995)

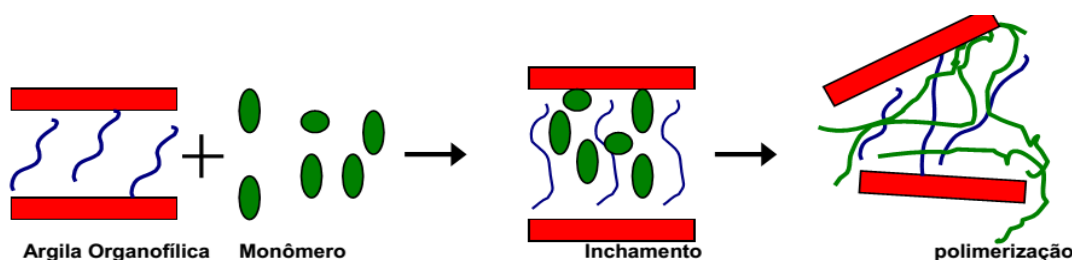


Figura 10 – Processo de obtenção de nanocompósitos por polimerização “*in situ*” (Kornmann, 1999).

- A Intercalação por solução emprega solvente ou mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente; a seguir uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas; posteriormente o solvente é retirado por evaporação. A Figura 11 ilustra de forma esquemática a síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução (Messersmith e Giannelis,1995).

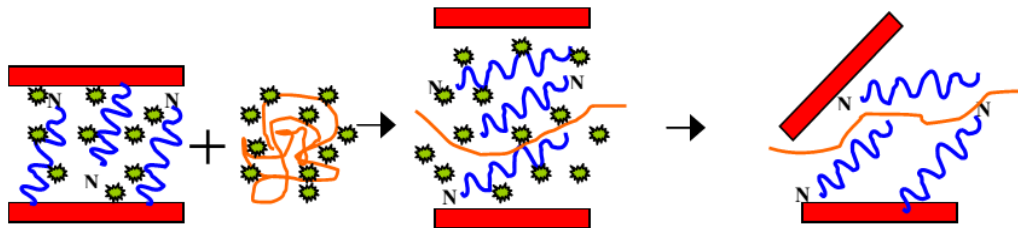


Figura 11 – Processo de obtenção de nanocompósitos por solução (Kornmann,1999).

- A Intercalação por fusão tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado em equipamentos de misturas convencionais, não necessitando assim do uso de solventes, portanto, sendo interessante do ponto de vista ambiental. Este método consiste em misturar o polímero e a argila organofílica através de equipamentos de mistura convencionais, em que a argila permite a intercalação das moléculas do polímero fundido entre suas lamelas. A Figura 12 ilustra de forma esquemática a síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão (Messersmith e Giannelis, 1995).

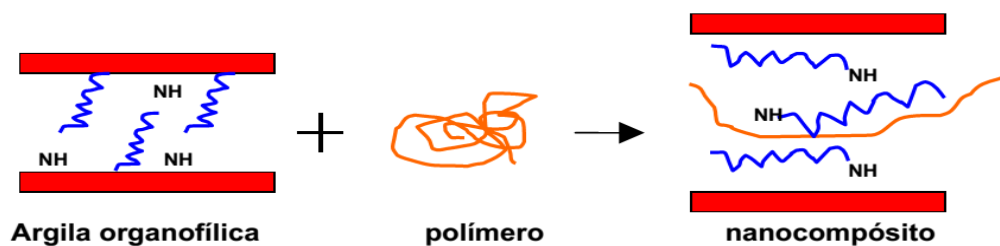


Figura 12 - Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão (Kornmann,1999).

A partir dos métodos de preparação podem ser formadas estruturas classificadas como: a) microcompósitos (onde as moléculas do polímero não intercalam entre as lamelas da argila que terá um comportamento de carga, proporcionando pouca ou nenhuma melhoria nas propriedades); b) nanocompósito intercalado (a inserção da matriz polimérica entre as camadas da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular por poucas camadas moleculares de polímero, preservando o empilhamento organizado das camadas, ou seja, dos tactóides e, c) nanocompósito esfoliado ou delaminado, onde as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais com teor de argila bastante inferior ao utilizado em um sistema intercalado (Barbosa, 2009). A Figura 13 ilustra o esquema dos diferentes níveis de dispersão do silicato através da matriz polimérica (Tidjani *et al*, 2001).

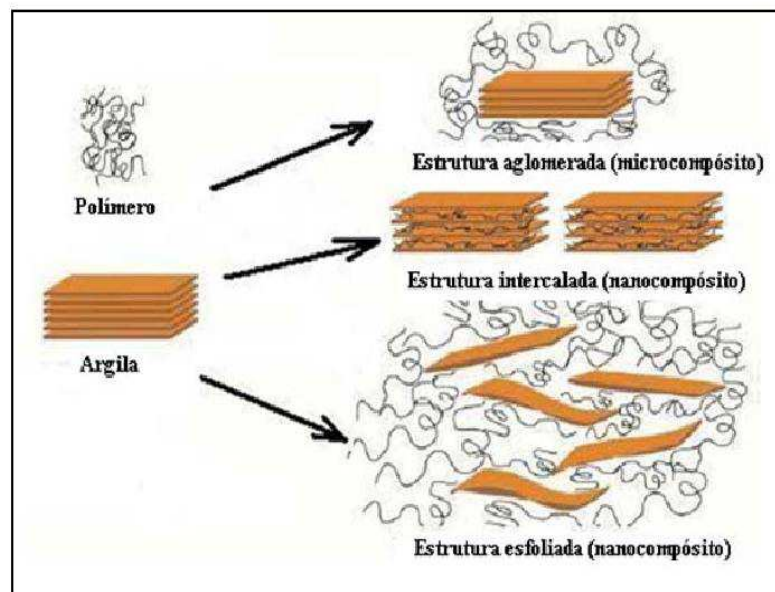


Figura 13 - Esquema dos diferentes níveis de dispersão do silicato através da matriz polimérica (Tidjani *et al*, 2001).

2.7 Estudos de Bionanocompósitos e /ou Biocompósitos

A mistura de biopolímero especialmente o poli (ácido láctico) - PLA, com cargas compostas por nanopartículas, pode produzir uma nova classe de materiais híbridos, conhecidos como bionanocompósitos, onde as cargas em concentrações entre 1 - 5% em peso são dispersas em nanopartículas dentro da matriz de PLA. As nanopartículas com elevada área superficial podem melhorar as propriedades de forma significativa em comparação com o PLA puro. A aplicação de cargas com nanopartículas possuindo funcionalidades diferentes, pode levar a muitas aplicações dos bionanocompósitos e/ou biocompósitos, incluindo materiais para construção, peças de automóveis, embalagens, carcaças de eletrônicos, brinquedos, descartáveis e regeneração de tecidos e suporte para reconstrução óssea.

Em função das preocupações sobre questões ambientais e a demanda elevada por materiais poliméricos com propriedades diferenciadas e ecologicamente corretos levaram ao desenvolvimento de bionanocompósitos de PLA e outros polímeros com cargas de origem natural, tais como as nanoargilas. A combinação de nanoargilas com a matriz de biopolímero permite desenvolver bionanocompósitos “verdes” que apresentem várias propriedades iguais e até superiores aos nanocompósitos convencionais (Ray, 2012). Vários grupos de pesquisas vêm mostrando um grande interesse em desenvolver nanocompósitos e compósitos de matriz polimérica biodegradável.

A seguir será apresentado o resumo dos resultados de alguns trabalhos de pesquisa desenvolvidos por meio da mistura do biopolímero PLA com argilas e outros polímeros convencionais ou biopolímeros.

Jiang *et al.* (2007) realizaram um estudo comparativo de sistemas ternários contendo PLA/PBAT/MMT e PLA/PBAT/NPCC. Neste estudo, foram preparados nanocompósitos contendo a proporção 90:10 de PLA:PBAT e variado o teor de MMT e nanopartículas precipitadas de carbono e cálcio - NPCC em 2,5 e 5% em peso. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas de resistência a tração e módulo elástico foram afetados com a adição das nanopartículas. No geral, os melhores resultados foram apresentados pela blenda PLA/PBAT com 2,5% de MMT uma vez que foi possível observar redução da resistência à tração, aumento do módulo elástico e alongamento na ruptura quando comparado ao PLA puro. Por outro lado, os resultados apresentados pela blenda PLA/PBAT misturada com 2,5%

e 5% de NPCC apresentaram baixo desempenho quanto às propriedades mecânicas.

Yu *et al.* (2007) desenvolveram nanocompósitos por fusão a partir de blendas de poli (L-ácido lático) (PLLA) e poli (ϵ -caprolactona) (PCL), com a montmorilonita organicamente modificada (OMMT). Os nanocompósitos obtidos das blendas mostraram maior resistência à tração, módulo e alongamento na ruptura quando comparados às blendas de PLLA/PCL. Além do mais, a adição de OMMT em teores menores que 5% em peso resultou na melhoria da estabilidade térmica da blenda PLLA/PCL. As fotomicrografias obtidas por MEV apontaram que a argila reduziu o tamanho médio de partícula de PCL, atuando como barreira e tornando a morfologia do material mais uniforme. As partículas da argila localizaram-se preferencialmente na matriz de PLA, e houve uma boa dispersão, conforme observado nas imagens de MET.

Rosales *et al.* (2009) fizeram a mistura de PLA com diferentes tipos de argila e empregando agentes compatibilizantes como polímeros funcionalizados com anidrido maleico. Os nanocompósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura (MET e MEV), difração de raios X, análises térmica dinâmico-mecânico, reometria dinâmica, permeabilidade ao oxigênio, propriedades de tração e resistência ao impacto (Izod). Os autores observaram que a adição de uma fase dispersa elastomérica levou a um aumento na ductilidade, e que os resultados estão relacionados com o grau de dispersão da argila e do tipo de morfologia desenvolvida nas misturas. A presença da nanoargilas e as fortes interações entre as camadas de silicato nestes sistemas contribuiu para aumentar a viscosidade complexa na região de baixa frequência e conduziu à formação de uma ligeira região de platô na região do módulo de armazenamento (maior rigidez no fundido), tornando o material cada vez mais sensível à frequência imposta. Este comportamento do pseudosólido de nanocompósitos permaneceu inalterado nas diferentes misturas avaliadas.

Balakrishnan *et al.* (2010) investigaram nanocompósitos de PLA e blendas de PLA/PELBD nos quais foram adicionados argila montmorilonita organofílica nas concentrações de 2 e 4 pcr (partes por cem de resina). As propriedades do PLA puro foram comparadas com as dos nanocompósitos e das blendas com e sem argila. A adição do PELBD ao PLA proporcionou a formação de uma blenda com maior resistência ao impacto que o PLA puro. A resistência ao impacto do PLA e das

blendas PLA/PELBD decresceu com o aumento da concentração de argila, porém os módulos obtidos sob tração e flexão aumentaram com o aumento da concentração de argila. A temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea do PLA e das blendas diminuíram gradativamente com o aumento do teor de argila adicionado, enquanto que a estabilidade térmica aumentou.

Brito (2010) desenvolveu blendas de PLA com o copolímero de etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila EG, variando a concentração de EG. A argila organofílica comercial Cloisite 20A foi adicionada às blendas em concentrações de 2,5 e 5% em peso. Dentre as composições estudadas, a blenda PLA/EG/C20A (85/12,5/2,5) foi a que apresentou maior resistência ao impacto e maior tenacidade. A adição da argila ao EG antes de incorporá-lo ao PLA promoveu redução do tamanho das partículas de EG. O aumento da resistência ao impacto e da tenacidade da blenda foi atribuído à boa adesão interfacial entre o PLA e o EG, devido às reações que ocorrem entre os grupos funcionais terminais do PLA e os grupos epóxi presentes no EG e, a redução do tamanho das partículas da fase dispersa de EG com a adição da argila.

Viana (2010) desenvolveu bionanocompósitos pela técnica de intercalação por fusão, a partir de blendas de PLA/PBAT e argila bentonítica (OMMT) com teores de 3 e 6% em peso. Inicialmente as argilas foram tratadas com o sal quaternário de amônio, Praepagen WB, e avaliada as propriedades. Após a confirmação da organofilização das argilas foram preparadas mistura de PLA/PBAT na proporção 1:1 e adicionada a argila nos teores de 3 e 6% em peso. Os resultados mostraram que foi possível a obtenção de bionanocompósitos intercalados na matriz de PLA. Também foi observado que a adição da argila modificada não alterou a cristalinidade da matriz de PLA. O módulo de elasticidade apresentou aumentos quando foi comparado ao PLA puro.

Cavalcanti *et al.* (2011) avaliaram a influência da adição de dois tipos de copolímeros, etileno/acrilato de metila (EMA) e etileno/metacrilato de glicidila (E-GMA), e da argila bentonítica organofilizada (OMMT) nas propriedades mecânicas do PLA. Os resultados de FTIR e DR-X indicaram que o processo de organofilização foi eficiente, transformando a argila sódica em argila organofílica. As propriedades mecânicas mostraram que o módulo elástico e a resistência à tração dos biocompósitos obtidos diminuíram em relação ao PLA puro. Por outro lado houve um

ganho em relação à resistência ao impacto, para todos os sistemas, exceto para o sistema PLA/OMMT.

Fukushima *et al.* (2012a) estudaram nanocompósitos de PLA preparados pela técnica de intercalação por fusão onde foram realizadas misturas contendo 5 e 7% em peso da argila Cloisite 30B e a argila sepiolita. Todos os nanocompósitos mostraram um bom nível de dispersão da argila na matriz de PLA, bem como uma considerável melhoria nas propriedades térmicas e termomecânicas. De acordo com a análise térmica, as argilas parecem agir como agentes de nucleação que induzem um maior grau de cristalinidade do PLA e velocidade de cristalização. Aumentos semelhantes na estabilidade térmica do PLA foram obtidos em ambas as argilas. No que diz respeito aos nanocompósitos de silicatos em camada, os autores sugeriram que os principais fatores que influenciaram as propriedades termomecânicas provavelmente foram o aspecto das nanopartículas de argila e a dispersão da mesma. A argila sepiolita mostrou capacidade para manter valores do módulo de armazenamento a elevadas temperaturas, devido à sua boa dispersão no interior do polímero, sem a necessidade de modificadores orgânicos.

Dando continuidade aos trabalhos, Fukushima *et al.* (2012b) desenvolveram nanocompósitos de PLA com caulinita modificada organicamente e montmorilonita a 4% em peso. Os nanocompósitos foram preparados por fusão e depois biodegradados e analisados. Todos os materiais que foram submetidos à degradação foram biodegradados, de acordo com observações visuais, DSC e análise de FTIR. A adição de nanoargilas foi feita para aumentar a taxa de degradação do PLA, isto ocorreu especialmente com a caulinita, devido à presença de grupos hidroxilas, que fazem parte das camadas de silicato destas argilas. A adição de montmorilonita no PLA também teve um efeito catalítico sobre a degradação do polímero em compostagem, mas apenas nos últimos estágios do processo. Segundo os autores, nas fases iniciais, a montmorilonita tendeu a retardar a degradação do PLA, provavelmente devido ao seu maior nível de dispersão na matriz do polímero, em comparação com a caulinita, criando um efeito de barreira.

Fukushima *et al.* (2013) estudaram nanocompósitos de PLA preparados pela técnica de intercalação por fusão, nas quais foram realizadas misturas em que adicionou-se 5 e 10% em peso das argilas comerciais Cloisite 30B e a SOMASIF™ MEE. Segundo os autores, nesta mistura, foi obtido um bom grau de dispersão das argilas, bem como melhorias nas propriedades termomecânicas e resistência a

tração, estes resultados foram obtidos com 10% da adição da argila SOMASIF™ MEE. A adição das argilas induziu a cristalização por nucleação do PLA, com a adição da argila SOMASIF™ MEE, promovendo a cristalização do polímero tanto no resfriamento quanto no aquecimento, em altos teores de argila. Por outro lado, verificou-se que a incorporação das nanoargilas tendeu a mudar a temperatura de fusão do PLA para valores mais baixos, indicando que, em geral, a presença de nanopartículas traz a formação de cristais menos perfeitos. Uma degradação efetiva do PLA e dos nanocompósitos a 40°C também foi alcançado descobrindo que a adição de nanopartículas, especialmente SOMASIF™ MEE, acelerou o processo de degradação do PLA, particularmente com alto teor de argila, provavelmente devido a catálise por grupos hidroxila pertencentes aos silicatos em camadas.

Araújo *et al.* (2013) desenvolveram bionanocompósitos a partir da blenda de PLA/PE/EG e argila. A argila sódica (MMT) foi modificada com um tensoativo iônico Praepagem WB para torná-la organofílica. Os resultados de difração de raios-x (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) indicaram que a argila MMT foi modificada com sucesso, tornando-se organofílica (OMMT). Os resultados de DRX indicaram que para o sistema PLA/PE/EG/OMMT houve a formação de um bionanocompósito com estrutura intercalada. O bionanocompósito apresentou resistência ao impacto superior à da blenda PLA/PE e levemente inferior à da blenda PLA/PE/EG. A análise da morfologia por MEV mostrou que a adição da argila OMMT à blenda PLA/PE/EG reduziu significativamente o tamanho dos domínios da fase dispersa de PE.

Araújo *et al.* (2014) estudaram nanocompósitos de PLA, onde foram realizados misturas em um misturador Haake em que adicionou-se 3 e 5 % em peso das argilas comerciais Cloisite 30B, 15A e 43B Cloisite Dellite, em seguida foram preparados filmes com espessura de 40 microns. O PLA e os sistemas PLA/argilas foram submetidos à degradação termo-oxidativa, a 140^o C, durante 120h. As amostras foram retiradas ao longo do tempo e caracterizadas por cromatografia, RMN, MEV, DRX, FTIR e DSC. De acordo com resultados de MEV e DRX, a melhor dispersão de argila no PLA foi conseguida com 3% em peso de argila para os nanocompósitos de PLA preparados com as argilas C30B e D43b. Os resultados de RMN e cromatografia mostraram que a cisão de cadeia ocorre depois de 120 h. A adição da argila D43b contribuiu para uma maior estabilidade térmica dos nanocompósitos, dado que a diferença de peso molecular entre as amostras iniciais

e degradadas era menor. Os resultados de DSC mostraram um aumento do grau de cristalinidade das amostras após a adição das argilas e depois da degradação.

Bouakaz *et al.* (2015) estudaram nanocompósitos de PLA utilizando dois tipos de argilas, a Cloisite 15A e 30B e grafeno. Foram realizadas misturas em uma extrusora dupla rosca das seguintes composições: PLA/argilas, PLA/grafeno e PLA/grafeno/argilas com 3 pcr de argilas e quantidades diferentes de grafeno. Os resultados das caracterizações reológicas mostraram um elevado módulo de elasticidade para a composição PLA/grafeno/argilas (Cloisite 15A e 30B), atribuído a uma melhor dispersão. A técnica de DMTA mostrou um ganho nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados com o PLA puro.

Hassan *et al.* (2015) fizeram misturas de PLA com PP e argilas Cloisite (15A e 30B) além de um compatibilizante denominado Elvaloy PTW (EBAGMA), um terpolímero de etileno, acrilato de butilo (BA) e metacrilato de glicidilo (GMA). As misturas foram preparadas por meio de fusão em uma extrusora dupla-rosca, coratacional. Foram obtidos vários sistemas (PP/PLA, PP/PLA/PTW, PP/PLA/Coisite 15A, PP/PLA/PTW/Cloisite 15A, PP/PLA/Coisite 30B e PP/PLA/PTW/Cloisite 30B), sendo para cada sistema preparadas misturas com várias concentrações. Por MEV os autores verificaram que o tamanho dos domínios da fase dispersa nas misturas de PLA compatibilizado foram maiores do que as misturas de PP compatibilizado, e ainda que houve um aumento do número de partículas dispersas em função do aumento da concentração de PLA, indicando que a coalescência entre as partículas de compatibilizante foi menor em função do aumento do teor de PLA. E que o aumento do teor de PLA resultou em melhores resultados do módulo e resistência ao impacto. Os resultados de DRX indicaram a formação de estruturas intercaladas nos nanocompósitos compatibilizados.

Yan *et al.* (2016) estudaram a preparação, comportamento de cristalização e biodegradabilidade de nanocompósitos de PLA/vermiculita. Foi usado surfactante brometo de cetil trimetil amônio para modificar a vermiculita e torná-la organofílica. Em seguida foram preparados nanocompósitos pelo método de polimerização in situ. O objetivo foi o de avaliar o comportamento da vermiculita sobre a morfologia e propriedades dos nanocompósitos. A estrutura do cristal e morfologia de poli (ácido láctico) antes e após a preparação dos nanocompósitos foram examinadas por difração de raios X, microscopia óptica e calorimetria exploratória diferencial. Os nanocompósitos quando preparados apresentaram uma melhora notável de

propriedades, devido à diminuição da cristalinidade. Foi observado um aumento na biodegradabilidade dos nanocompósitos à medida que aumentava o teor da vermiculita.

Ye *et al.* (2016) estudaram nanocompósitos de PLLA/ argila vermiculita, que foram preparados pelo método de intercalação por fusão, utilizando uma extrusora dupla rosca. A dispersão e o efeito da vermiculita nos nanocompósitos foram observados nas propriedades térmicas e mecânicas. A dispersão da vermiculita na matriz de PLLA foi observado pelas técnicas microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que um bom grau de dispersão da argila na matriz de PLLA foi obtido quando o teor de argila não superou 3% em peso. A argila aumentou a taxa de nucleação primária e atuou como agente nucleante na matriz de PLLA, diminuindo o tempo de cristalização do PLLA. Este mecanismo de nucleação foi atribuído a interação específica entre a vermiculita e o PLLA. A adição de vermiculita também melhorou as propriedades de módulo e resistência ao impacto Izod do PLLA.

Diante do que foi exposto na literatura sobre bionanocompósitos e biocompósitos poliméricos obtidos pela mistura de PLA com argilas e outros polímeros, copolímeros ou outras cargas, pode-se tomar como pontos de interesse a serem considerados nesta pesquisa os seguintes itens:

- Os biocompósitos polímero/argila exibem em geral propriedades atraentes do ponto de vista mecânico, apresentando ganhos do módulo elástico, tenacidade e impacto;
- Devido à grande área superficial, granulometria fina e elevada razão de aspecto, as nanopartículas podem promover alterações nas propriedades da matriz polimérica, relacionadas com a interação química entre elas e as cadeias poliméricas, aumentando o leque de aplicações desses materiais;
- Podem ser usados diversos tipos de partículas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica, ou reatividade química;
- Finalmente, o estudo de biocompósitos PLA/argila mostra melhorias simultâneas de várias propriedades dos materiais mesmo para pequenos teores de carga.

- Além disso a facilidade de preparação por meio de processos simples, como intercalação por fusão, na extrusão e moldagem por injeção o que abre uma nova dimensão de aplicações para polímeros e biocompósitos.

Apesar de uma quantidade significativa de trabalhos já pesquisados em vários aspectos de biocompósitos PLA/argila, ainda é muito escassa as pesquisas com argila vermiculita compondo os biocompósitos poliméricos. Por isso, muitos estudos necessitam ser realizados, a fim de compreender melhor relações complexas de processamento, estruturas/propriedades em vários biocompósitos com diferentes polímeros e diversos tipos de cargas. Além disso, é necessário mais estudos do comportamento reológico de biocompósitos no estado fundido, com o objetivo de aprofundar o conhecimento de condições para o processamento desses materiais.

3 MATERIAIS E METODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Argilas

As argilas utilizadas foram a bentonítica Brasgel PA, proveniente da empresa Bentonit União Nordeste – BUN, localizada no município de Campina Grande - PB e, a vermiculita proveniente da Mina Nova, localizada no município Santa Luzia-PB, cedido pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A. Para este trabalho, a argila bentonítica foi denominada de MMT, em referência ao argilomineral montmorilonítico predominante na mesma e, a argila vermiculita, de VT.

3.1.2 Tensoativo Iônico

O tensoativo iônico utilizado para a organofilização das argilas foi o sal quaternário de amônio Praepagen WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio), na forma de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, fornecido pela Clariant do Brasil. A Figura 14 apresenta a estrutura molecular do tensoativo utilizado para modificação da argila. A ficha técnica deste tensoativo encontra-se no anexo D.

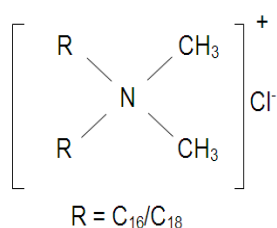


Figura 14 - Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB[®] (Paiva *et al.*, 2008)

3.1.3 Matriz Polimérica

Foi utilizado como matriz polimérica o biopolímero Poli (ácido láctico) – PLA 2002D NatureWorks®, Cargill. Densidade relativa de 1,24, IF = 4-8 g/10 min

(190°C/2,16 kg), $T_g = 58^\circ\text{C}$ e $T_m = 153^\circ\text{C}$, $E = 3,5 \text{ GPa}$. O PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4,25%, e uma quantidade de monômero residual de 0,3%. A Figura 15 representa a estrutura molecular do PLA.

A ficha técnica desse biopolímero encontra-se no Anexo A.

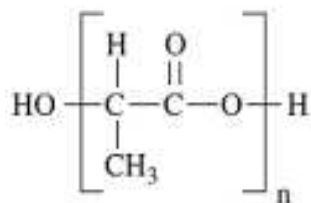


Figura 15 – Estrutura química do Poli (ácido lático) – PLA (Rudnik,2008)

3.1.4 Copolímeros

O copolímero de etileno – acrilato de metila – metacrilato de glicidila EG - (EG), contendo 24% acrilato de metila e 8% de metacrilato de glicidila, Lotader[®] AX 8900, IF= 6 g/10min, densidade de 0.94 g/cm^3 , $E=8 \text{ MPa}$, fornecido pela Arkema.

O copolímero em bloco estireno-(etileno-butileno)-estireno grafitizado com anidrido maléico – (SEBS-g-MA) fabricado pelo a Kraton Polymers, nome comercial, Kraton FG 1901G[®] com conteúdo de 30% de estireno, 1,4 -2,0% de anidrido maléico inserido nos blocos de etileno-butileno, IF= 14 - 28 g/10 min ($230^\circ \text{C} / 5\text{Kg}$). A estrutura química dos dois copolímeros utilizados é mostrada na Tabela 1, enquanto as fichas técnicas dos copolímeros estão nos anexos B e C, respectivamente.

Tabela 1 – Estrutura química dos Copolímeros.

Copolímero	Estrutura
EG	
SEBS-g-MA	

Fonte: (Brito, 2011 e Pracella *et al.*, 2010)

3.2 Métodos

3.2.1 Beneficiamento das Argilas Bentonítica e Vermiculita

As argilas bentonítica (MMT) e vermiculita (VT) foram inicialmente submetidas ao processo de beneficiamento por meio de moagem, em moinho de bolas tipo periquito e, posteriormente, passadas em peneira ABNT n° 200, com abertura de 74µm. Em seguida as argilas MMT e VT foram organofilizadas com o sal quaternário de amônio Praepagen WB[®], de acordo com os métodos descritos a seguir nos itens 3.2.2 e 3.2.3, respectivamente.

3.2.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de capacidade de troca de cátions (CTC), determinada através do método de análise de solo das amostras de argilas bentonítica e vermiculita estudadas. As análises realizadas encontram – se nos anexos E e F, respectivamente.

Tabela 2 – CTC das argilas MMT e VT

Argila	CTC (meq/100g de argila)
Bentonítica (MMT)	90
Vermiculita (VT)	108

No trabalho reportado por Barbosa (2009), a argila bentonítica utilizada apresentou a CTC na ordem de 90meq/100g. Grim (1968), Santos (1975) e Silva (2012) reportaram em seus trabalhos com vermiculita valores de CTC variando na ordem de 100-200 meq/100g. Portanto, os valores obtidos neste trabalho para ambas as argilas, encontram-se dentro da faixa descrita pelos autores. Os valores determinados da CTC das argilas MMT e VT foram utilizados para auxiliar na determinação do teor de tensoativo utilizado na organofilização das argilas.

3.2.3 Processo de Organofilização para a Argila Bentonítica

Inicialmente, foram preparadas dispersões contendo 768 mL de água destilada e 32g de argila bentonítica (MMT). A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o tensoativo iônico (232 mL de água para 22,29 g de tensoativo). A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminada essa etapa, a solução foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2000 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso de tensoativo empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas e por fim, foram desagregados com o auxílio de um moinho de bolas tipo periquito até a obtenção de materiais pulverulentos, que foram passados em peneira ABNT nº 200 ($d = 74\mu\text{m}$) para serem caracterizados. Neste trabalho a argila bentonítica organofílica foi denominada de (OMMT).

3.2.4 Processo de Organofilização para a Argila Vermiculita

Inicialmente, foram preparadas dispersões contendo 500 mL de água destilada e 24,3g de vermiculita (VT), sendo adicionada aos poucos sob agitação mecânica concomitante durante 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 100% de tensoativo e mantida a agitação por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso por 24 horas. Após esse período, a argila decantou, e o sobrenadante foi retirado. Foram adicionados 3000 mL de água destilada, para eliminar o excesso de sal, o sistema foi mantido em repouso por mais 24 horas. Em seguida, o sobrenadante foi eliminado e, o material decantado, foi secado numa estufa de circulação de ar sob temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz em moinho periquito até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 74\mu\text{m}$) para serem posteriormente caracterizados. Neste trabalho a vermiculita organofílica foi denominada de (OVT).

3.2.5 Preparação dos Biocompósitos

3.2.5.1 Preparação de Concentrado em Misturador Fechado

Inicialmente um concentrado na proporção de 1:1 de PLA/argila organofílica (OMMT ou OVT) foi preparado em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um reômetro de torque System 90 do Haake – Bluchler com rotores do tipo roller sob temperatura de 180°C , velocidade de rotação de 50 rpm durante 10 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi de 50g para todas as amostras. O concentrado resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h.

3.2.5.2 Processamento dos Biocompósitos

O concentrado de PLA/argila resultante na etapa anterior, foi misturado com o PLA na primeira etapa nas concentrações de 1, 3 e 5 pcr. Na segunda etapa, o concentrado PLA/argila (granulado) foi misturado ao PLA na concentração de 3 pcr de argilas organofílicas e aos copolímeros EG e o SEBSgMA estes na proporção de

20% em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modular, modelo ZSK de 18mm da Coperion-(Werner-Pfleiderer). Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação dos materiais na extrusora – 5 kg/h (alimentação gravimétrica); velocidade de roscas de 250 rpm; temperatura constante nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz de 180°C. No desenho da Figura 16, está destacado abaixo da extrusora, o perfil de rosca com elementos de mistura dispersivo e distributivo utilizado na obtenção dos biocompósitos. As composições utilizadas encontra-se na Tabela 3.

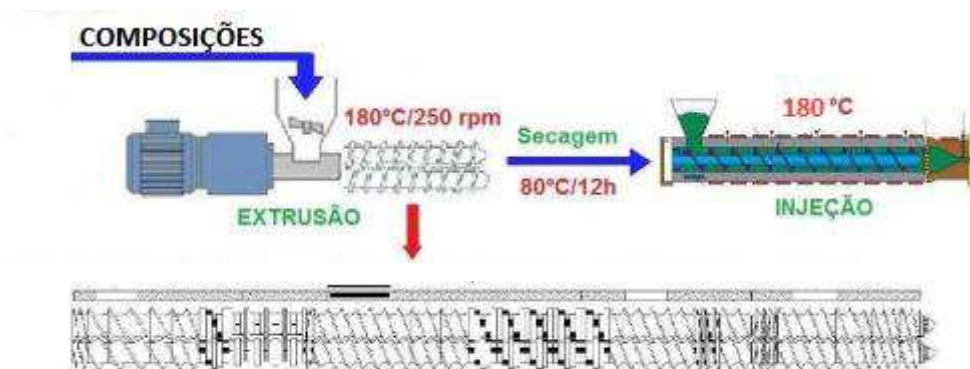


Figura 16 – Processo utilizado para obtenção dos biocompósitos.

Tabela 3 – Composições dos biocompósitos.

Composições	PLA (%)	OMMT (pcr)*	OVT (pcr)*	EMA – GMA (%)	SEBSgMA (%)
PLA/OMMT	100	1			
PLA/OMMT	100	3			
PLA/OMMT	100	5			
PLA/OVT	100		1		
PLA/OVT	100		3		
PLA/OVT	100		5		
PLA/EG	80			20	
PLA/SEBSgMA	80				20
PLA/OMMT/EG	80	3		20	
PLA/OMMT/SEBSgMA	80	3			20
PLA/OVT/EG	80		3	20	
PLA/OVT/SEBSgMA	80		3		20

(*) pcr – Partes por cem de resina

3.2.5.3 Moldagem das Amostras

O material após extrusão foi processado por injeção e moldado na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D638 D256, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Fluidmec, Modelo H3040, operando a 180°C, com a temperatura do molde de 20°C. O PLA e as blendas foram processado por extrusão e injeção nas mesmas condições dos biocompósitos para servir de referência durante as discussões dos resultados do trabalho.

A metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa está resumida no fluxograma apresentado na Figura 17.

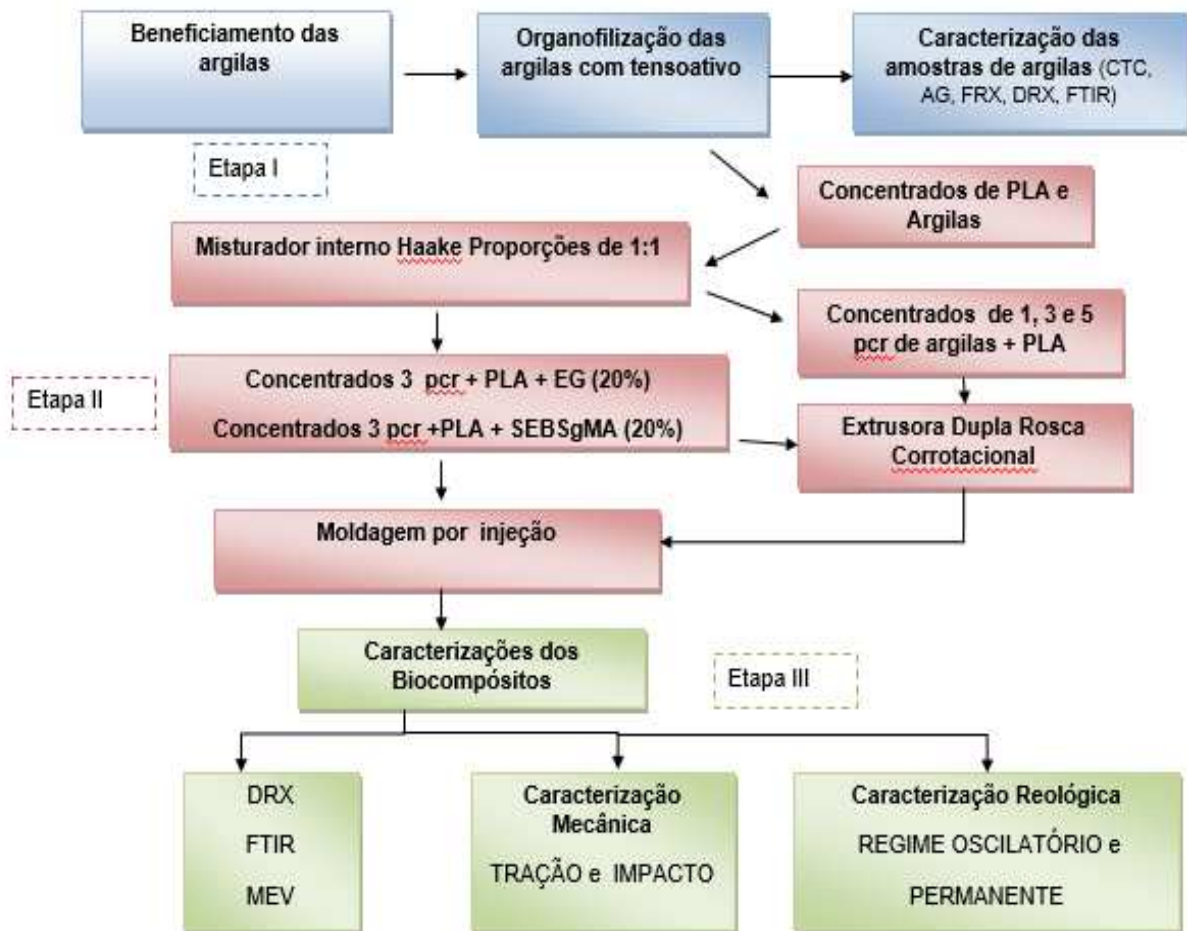


Figura 17 - Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho.

3.2.6 Caracterização dos Materiais

3.2.6.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas das argilas bentonítica (MMT), bentonítica organofílica (OMMT), vermiculita (VT) e da vermiculita organofílica (OVT), 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 marca SHIMADZU. Os resultados encontra-se nos anexos G e H.

3.2.6.2 Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)

A distribuição de tamanhos de partícula das argilas bentonítica (MMT), e vermiculita (VT), foi realizada em um granulômetro a laser da marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000. Para realização deste ensaio, as argilas foram passadas, em peneira ABNT nº 200 mesh (74 μm), e dispersas em solução aquosa em agitador Hydro 2000 MU sob a ação do ultra-som para ajudar a desaglomeração das partículas.

3.2.6.3 Difração de Raios X (DRX)

As análises por DRX das argilas bentonítica (MMT), bentonítica organofílica (OMMT), vermiculita (VT) e da vermiculita organofílica (OVT), do PLA e dos biocompósitos, foram realizadas no equipamento SHIMADZU XRD-6000. As análises foram realizadas utilizando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e varredura entre 2θ de 2 a 30° . As amostras de argilas para essas análise foram na forma de pó e no PLA e biocompósitos em corpos de prova moldados por injeção.

3.2.6.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das argilas bentonítica (MT), bentonítica organofílica (OMMT), vermiculita (VT) e da vermiculita organofílica (OVT), do PLA e dos

biocompósitos foram realizadas em um espectrômetro modelo Spectrum 400 FT Mid-IR da PerkinElmer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , operando no modo ATR. As análises das argilas foram realizadas na forma de pó e no PLA e biocompósitos em grânulos.

3.2.6.5 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado no PLA e nos biocompósitos de acordo com a norma ASTM D 638 para determinar as propriedades mecânicas: módulo de elasticidade e resistência à tração. Os ensaios foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com capacidade máxima de 100 kN, operando em temperatura ambiente e utilizando velocidade de deformação de 50 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 8 corpos de prova.

3.2.6.6 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova injetados e depois entalhados, utilizando-se um equipamento modelo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

3.2.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura fabricado pela Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. As superfícies de fratura das amostras submetidas ao ensaio de impacto foram recobertas com ouro para torná-las condutoras. A voltagem utilizada no filamento foi de 15kV, alto vácuo e aumento de 2.000X. Os resultados foram utilizados na avaliação da superfície de fratura do PLA e da morfologia dos biocompósitos.

3.2.6.8 Caracterização Reológica em Regime Permanente e Oscilatório na Região de Viscoelasticidade Linear

O comportamento reológico do PLA e dos biocompósitos foi avaliado por meio de ensaios em regime permanente de cisalhamento e em regime oscilatório, sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N_2), utilizando-se um reômetro Physica MCR301 da ANTON PAAR (50N). As amostras utilizadas para o ensaio reológico foram retiradas de corpos de prova de impacto injetados com dimensões de aproximadamente 3 x 12,5 x 20 mm. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1mm. Para a realização do ensaio sob cisalhamento de pequenas amplitudes, foram realizadas varreduras de G' em função da deformação de cisalhamento, para determinar a amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear na temperatura de 180°C. No regime oscilatório a frequência variou de 0,1 a 650 rad/s. Em regime permanente, a taxa de cisalhamento variou de 0,01 a 10 s^{-1} .

3.2.6.9 Caracterização Reológica por Reometria Capilar

Os ensaios reológicos em altas taxas de cisalhamento foram realizados em amostras de PLA e dos biocompósitos triturados de corpos de prova injetados. Foi utilizado um reômetro capilar SR 20 da Ceast (Instron) sob atmosfera de ar, e um capilar ($L/D= 30$) com diâmetro de 1mm e comprimento de 30 mm. A temperatura utilizada foi de 180°C e a taxa de cisalhamento variou entre 100 e 10000 s^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das Argilas

4.1.1 Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)

Nas Figuras 18 (a e b) e (c e d) e na Tabela 4, estão apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser (AG) das argilas em estudo, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (74 μ m) e dispersas em água. Verifica-se que as argilas apresentam uma curva de distribuição de partículas larga e aparentemente com aspecto monomodal. Através da análise granulométrica da argila bentonítica (MMT), observa-se um diâmetro médio das partículas de 5,98 μ m, e cerca de 24 % de volume acumulado com diâmetro equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 10% de 2,05, diâmetro a 50% de 7,43 μ m e diâmetro a 90% de 13,31 μ m, a maior concentração de partículas entre 4 e 8 μ m. Valores também encontrados por Ferreira (2009). Para a argila vermiculita, Figura 18 (c e d), apresenta cerca de 4,04% de volume acumulado com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m. O diâmetro médio das partículas calculado foi de 29,45 μ m, diâmetro a 10% de 4,45 μ m e a 50% de 19,54 μ m e a 90% de 70,40 μ m, e maior concentração de partículas entre 12 e 20 μ m, conforme Figura 18 d. Arguelles *et al.* (2009) estudaram as vermiculitas e observaram que elas apresentavam um comportamento monomodal com diâmetro médio variando de 10 a 55 μ m.

Pode-se observar que a argila MMT possui uma maior concentração de fração argila e tamanho médio maior de partículas quando comparada com a argila VT. Isto pode influenciar no processo de organofilização e propriedades dos biocompósitos com OMMT.

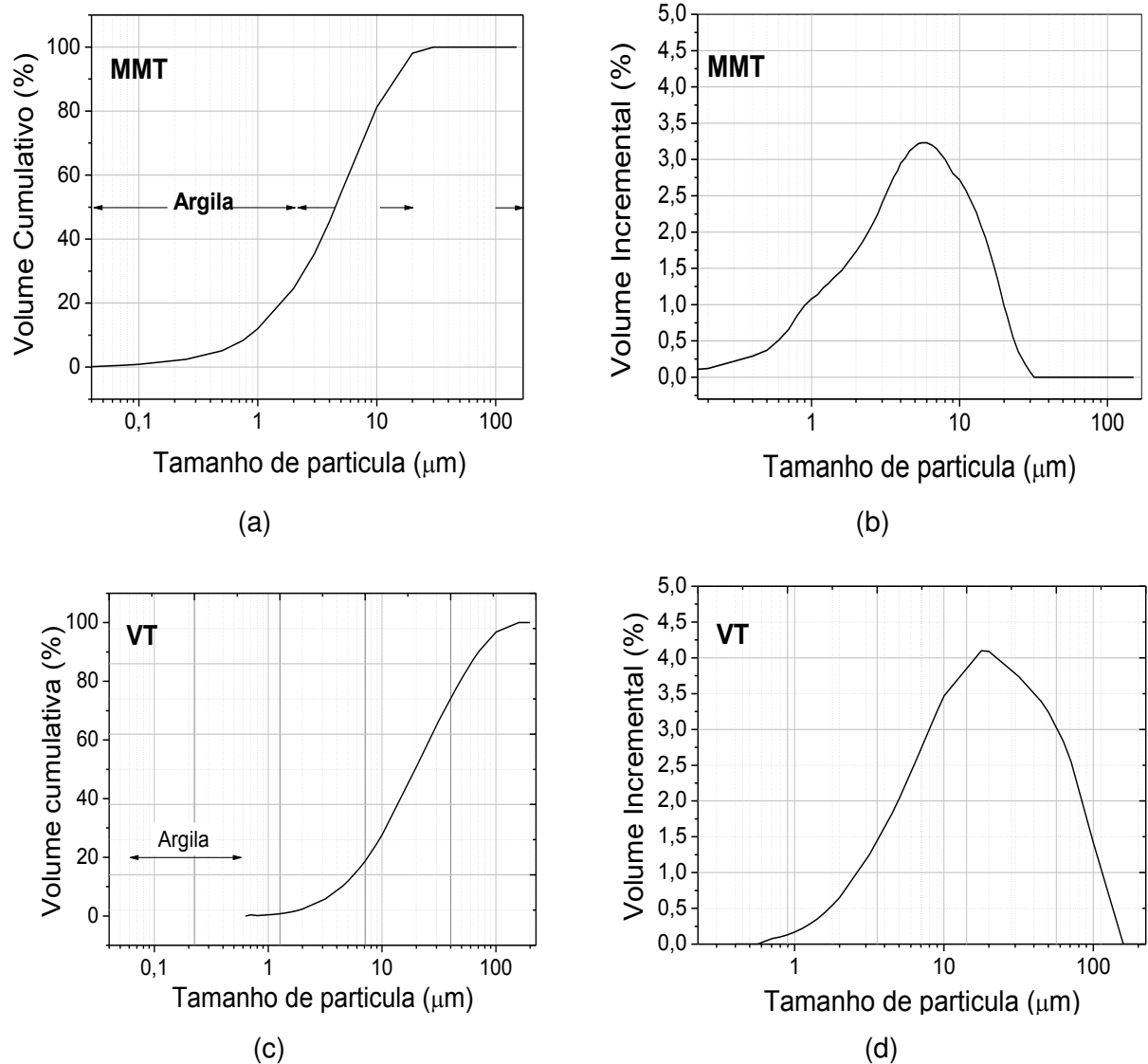


Figura 18 - Composição granulométrica das argilas bentonítica (MMT) e vermiculita (VT).

Tabela 4 - Parâmetros da composição granulométrica por difração a laser das argilas MMT e VT.

Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)
MMT	5,98	2,05	7,43	13,31
VT	29,45	4,45	19,54	70,40

4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da composição química determinados por fluorescência de raios-X das argilas bentonítica (MMT e OMMT) e vermiculita (VT e OVT). Analisando os resultados, para a argila bentonítica (MMT), observou-se que houve a presença de elementos específicos tais como: sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Observa-se ainda a presença de traços de minerais acessórios (SrO , ZnO), além de elementos característicos da argila do grupo da bentonítica, representados, por óxidos de ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), titânio (TiO_2), potássio K_2O , conforme também indicado por (Santos,1989). É importante observar para a argila bentonítica sem modificação, a presença do sódio (Na_2O) e, após organofilização (OMMT) a sua inexistência. Este dado evidencia que houve uma troca eficiente dos cátions sódio da bentonita, pelos cátions do sal quaternário de amônio.

Para a argila vermiculita (VT), a mesma é composta em grande parte por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e magnésio (MgO) e outros minerais tais como: K_2O , TiO_2 e CaO . Os valores encontrados para a vermiculita (VT) foram próximos aos de uma vermiculita proveniente da China, utilizada em trabalho realizado por Wang *et al.* (2011) e aos valores encontrados por Silva (2012). O silício está presente em maiores porcentagens do que o alumínio, o que é característico da estrutura de um filossilicato, enquanto os elementos magnésio e ferro podem ser os elementos de substituição isomórfica. Além disso, parte do silício pode ser de sílica presente. Quando organofilizada (OVT), nota-se uma diminuição na concentração de MgO e CaO provavelmente devido a substituição destes cátions presentes no espaçamento interlamelar por íons de cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). As porcentagens menores dos constituintes CaO e MgO , propõem que os cátions trocáveis nesta estrutura sejam Ca^{+2} e Mg^{2+} .

As vermiculitas, em geral, apresentam uma grande variação na composição química, mesmo dentro de uma jazida ou ocorrência. Essa variação deve-se, entre outros fatores, as diferenças na sua mineralização, alteração da mica biotita, e o seu grau de intemperização (Assunção,1985 e Hindman, 1994).

Tabela 5 - Composição química das argilas sem modificação e após organofilização obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X

Determinações (%)	MMT	OMMT	VT	OVT
SiO ₂	65,426	64,136	44,682	45,531
MgO	2,700	2,423	23,174	22,358
Al ₂ O ₃	17,800	20,758	15,984	16,168
Fe ₂ O ₃	9,039	9,867	9,610	9,999
K ₂ O	0,334	0,414	2,897	2,642
Na ₂ O	2,101	-	-	-
CaO	1,425	1,225	1,637	1,115
TiO ₂	0,849	0,905	1,291	1,395
Cr ₂ O ₃	0,024	0,027	0,423	0,438
NiO	-	-	0,172	0,188
MnO	0,032	0,044	0,099	0,106
Rb ₂ O			0,014	0,014
SrO			0,010	0,007
ZnO			0,007	0,009

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 19 (a e b) estão apresentados os difratogramas de raios – x das argilas MMT, OMMT, VT e OVT. Ao analisar o difratograma da argila OMMT tratada com o sal Praepagen WB[®], é possível perceber o deslocamento dos picos para ângulos menores, e conseqüente expansão das camadas para 38,53 Å e 19,26 Å, correspondentes às reflexões basais d_{001} e d_{002} , respectivamente e 12,26 Å possivelmente devido a alguma quantidade de argila que não foi intercalada. Esses resultados também foram obtidos por Paz (2008), Barbosa (2009) e Cavalcanti (2012) que utilizaram o mesmo tipo de tensoativo. Os resultados de DRX indicaram que houve a troca iônica e a intercalação dos íons de amônio do sal utilizado dentro das camadas de silicato e, por conseguinte a expansão do espaçamento basal d_{001} , o que sugere que a argila em estudo foi organofilizada. Para a argila vermiculita (VT)

Figura 19 b, após o processo de organofilização o pico característico do argilomineral passou para ângulos menores, houve um aumento significativo na distância interplanar basal passando de $d_{001} \sim 14,41 \text{ \AA}$ para $49,74 \text{ \AA}$, e $d_{002} \sim 12,63 \text{ \AA}$ para $17,13 \text{ \AA}$, além do surgimento de um novo pico referente a fase mineralógica da biotita, com distância interplanar basal $14,27 \text{ \AA}$, valores também encontrados por outros autores, Silveira *et al.* (2006) e Valdiviezo *et al.* (2002).

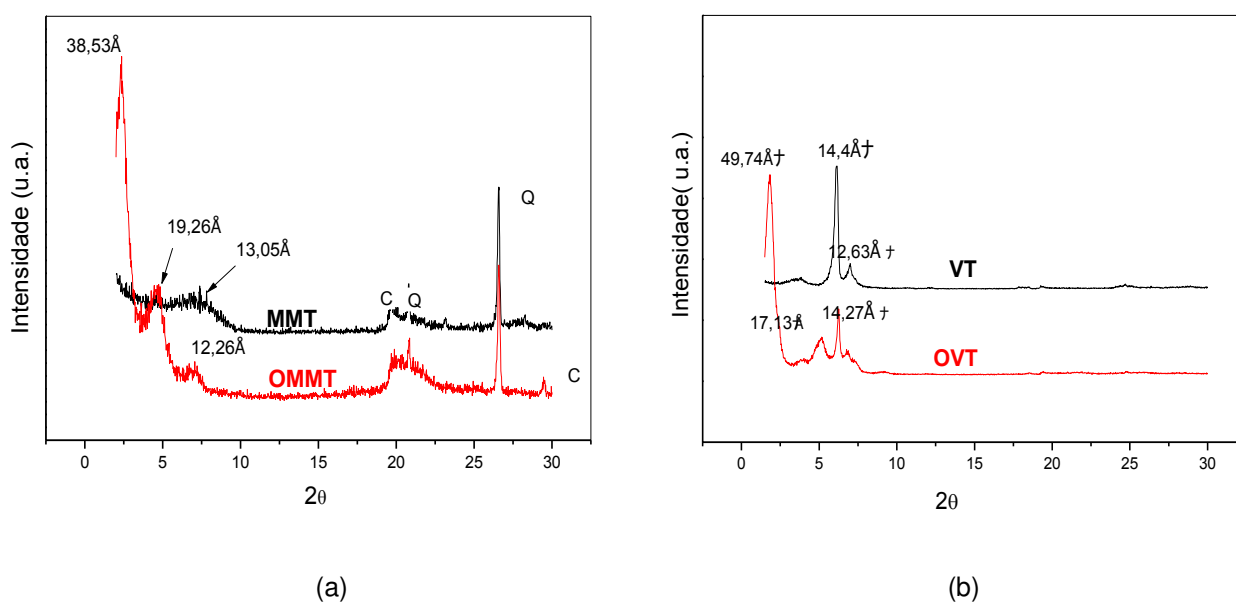


Figura 19 - Difractogramas de raios X das argilas: (a) bentonítica e (b) vermiculita.

4.1.4 Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Nas Figuras 20 (a e b) estão apresentados respectivamente os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas bentonítica e vermiculita (MMT) (VT) e (OMMT e OVT). Na Figura 19 a, o espectro de absorção na região do infravermelho da argila (OMMT) após o tratamento com o sal quaternário de amônio, revela a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo ilustrados na Figura 14, o que demonstra a presença do mesmo na argila após o processo de organofilização. Estes resultados foram também obtidos por

Ferreira (2009) e Barbosa (2009). Os espectros na região do infravermelho das argilas (VT) e (OVT), estão ilustrados na Figura 20 b, apresentaram bandas de absorção largas em 3345 cm^{-1} e 3422 cm^{-1} , respectivamente, atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H e de H_2O adsorvida na região interlamelar. Na sequência, aparecem às bandas de absorção entre 1640 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} referentes às deformações angulares da água confirmando a presença de moléculas de água entre as lamelas e adsorvidas na superfície por ligações de hidrogênio, conforme indicação de bandas características no livro clássico de Silverstein *et al.*, (2007). Bandas de intensidade forte são observadas tanto para a vermiculita (VT) quanto na organofílica (OVT), que aparecem em 958 cm^{-1} e 837 cm^{-1} , respectivamente, e são atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas (Vien, 1991).

As amostras de vermiculitas organofílicas (OVT) apresentaram bandas de absorções em torno de 2985 cm^{-1} e 2787 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, sendo esses resultados coerentes aos reportados na literatura por Almeida (2010). Na região de 1424 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} observa-se a banda referente às vibrações de flexão dos grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}$. A presença dessa banda sugere que houve a troca do cátion quaternário de amônio pelos cátions da vermiculita já que esses grupos funcionais fazem parte da estrutura química do tensoativo concordando com Madejová, 1998. O aparecimento dessas novas bandas pode ser também interpretado pelo aumento da propriedade hidrofóbica, resultado da formação da organovermiculita, segundo Xu *et al.* (2005).

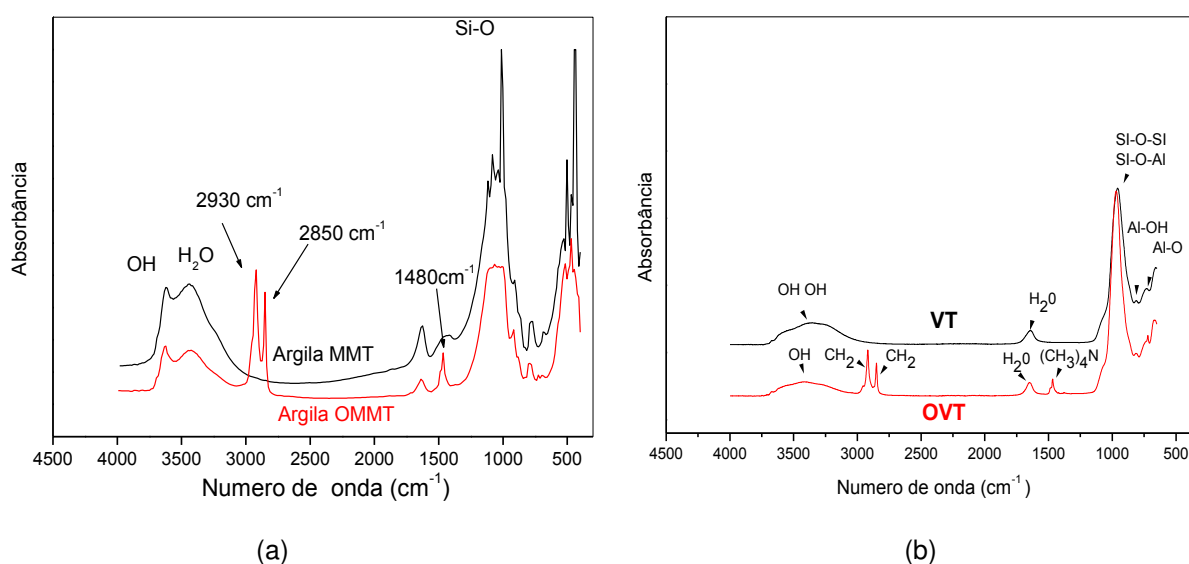


Figura 20 - Espectro da região do infravermelho das argilas: (a) Bentonítica e (b) vermiculita.

4.2 Caracterização do PLA e de seus Biocompósitos

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 21 (a e b) ilustra os Difratomogramas de DRX do PLA e dos biocompósitos contendo 1, 3 e 5 pcr das argilas OMMT e OVT, respectivamente. Pode-se observar, em ambas as figuras que o PLA puro apresenta um pico alargado aproximadamente entre 8 e 26°. Este alargamento indica que o PLA apresenta uma estrutura amorfa diante das condições utilizadas no processamento de moldagem por injeção, visto que o mesmo é um polímero cristalizável (Viana, 2010). Quando o PLA apresenta uma cristalinidade considerável, o resultado de DRX apresentará um pico intenso em torno dos 20° (Carrasco *et al.*, 2010; Brito *et al.*, 2011). Para as composições de PLA/OMMT (1, 3 e 5 pcr), bem como os outros biocompósitos, a característica do ombro alargado do PLA permanece indicando estado amorfo, isto significa que a adição de argilas OMMT e OVT não atuaram como nucleantes do PLA. Observa-se que os picos característicos das argilas, aumentam de intensidade a medida à concentração de argila aumenta de 1 para 5 pcr. Para os biocompósitos, PLA/OMMT e PLA/OVT, considerando-se as três concentrações de argila, os picos não foram deslocados para ângulos menores, o que indica que não houve preferencialmente intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas de argila, sugerindo assim a formação de biomicrocompósitos.

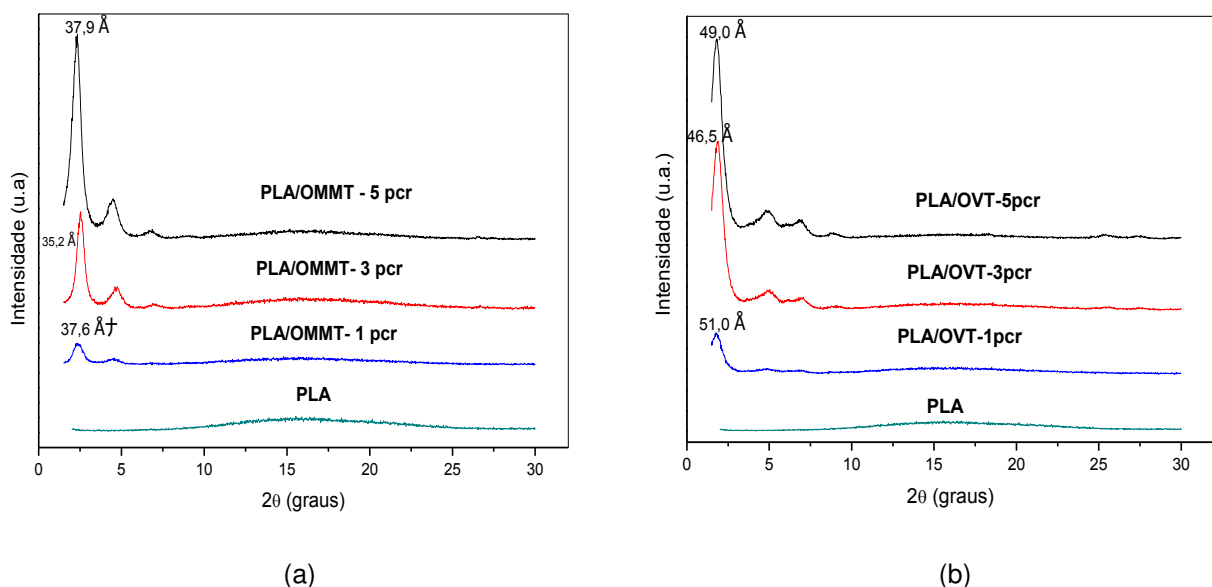


Figura 21 - Difratomogramas de difração de raios X dos biocompósitos de (a) PLA/OMMT e (b) PLA/OVT.

Figura 22 (a e b) ilustra os Difratomogramas de DRX do PLA, das blendas PLA/copolímeros e dos biocompósitos contendo 3 pcr das argilas OMMT e OVT com 20% de copolímeros EG e SEBSgMA, respectivamente. Conforme pode se observar na Figura 22 (a e b), que a adição dos copolímeros não interferiu na estrutura amorfa do PLA (Cunha,2015 e Lima 2015). Para o biocompósito PLA/EG/OMMT na Figura 22 a, a presença do copolímero EG não reduziu o pico principal da argila para ângulos 2θ menores e sua intensidade não foi diminuída indicando uma má dispersão da argila no biocompósito.

Quanto ao biocompósito PLA/EG/OVT, embora a presença do copolímero EG não deslocou o pico principal da argila para ângulos menores, sua intensidade foi substancialmente reduzida, indicando melhor dispersão da argila no biocompósito. Para os biocompósitos PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT, observou-se que a presença do copolímero SEBSgMA fez com que os picos característicos das argilas praticamente desaparecessem, isto devido a possíveis reações com as hidroxilas, indicando boa dispersão. Para o biocompósito com argila OMMT observa-se o total desaparecimento dos picos principais da argila sugerindo que o copolímero SEBSgMA está interagindo com o sal Praepragem WB ou com a superfície das argilas indicando a possível formação de uma estrutura predominantemente esfoliada.

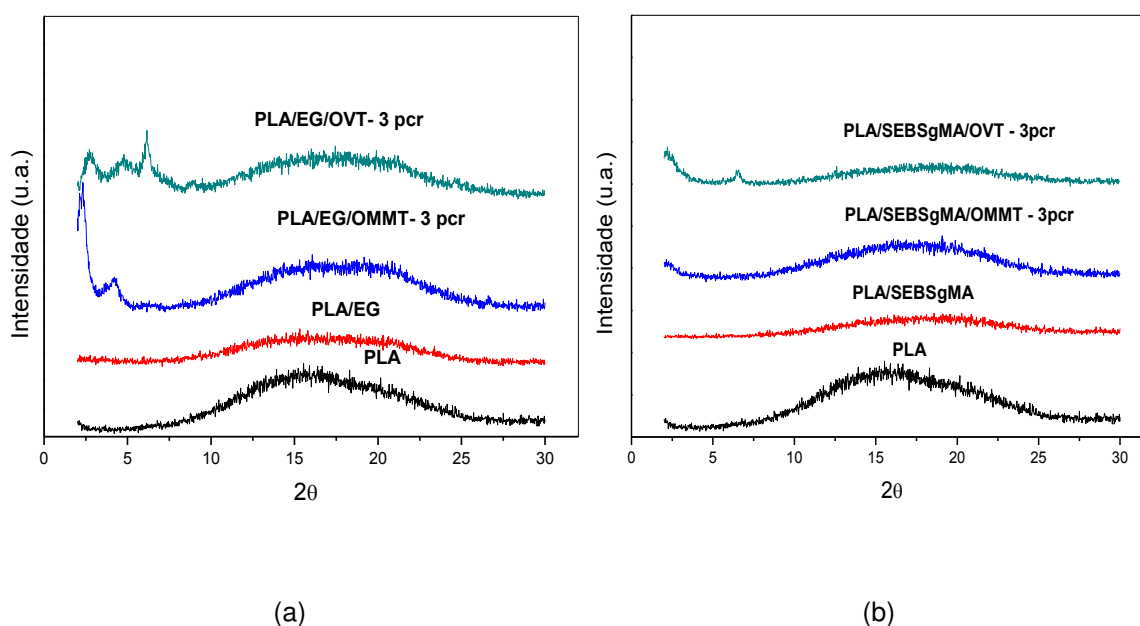


Figura 22 - Difratomogramas de difração de raios X dos biocompósitos PLA/EG/OMMT e PLA/EG/OVT, PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT contendo 3 pcr de argila organofílica.

4.2.2 Ensaios Mecânicos sob Tração e Impacto Izod

4.2.2.1 Ensaio Mecânico sob Tração

As Figuras 23 (a e b) ilustram, os resultados de módulo de elasticidade e da resistência a tração do PLA e dos biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, contendo 1, 3 e 5 pcr de argila, respectivamente. Com relação ao PLA, observa-se que o módulo de elasticidade médio foi de aproximadamente 3,2 GPa próximo ao valor de 3,5 GPa informado pelo fabricante do biopolímero (Anexo A), o que significa que o PLA após passar por dois processos, extrusão seguido de moldagem por injeção, não teve redução significativa nesta propriedade. Com a adição de 1, 3, e 5 pcr das argilas OMMT e OVT, observa-se que o módulo de elasticidade teve discretas alterações para valores maiores, exceto com 1 pcr de OMMT. Para os demais biocompósitos contendo argila OMMT e OVT, pode-se dizer que houve uma discreta tendência de aumento no módulo à medida que aumentou a concentração da argila. Sabe-se que adição de reforços convencionais em polímeros contribui para a rigidez do material, a razão para este comportamento é que o reforço atua como um agente de nucleação alterando a cristalização (Viana, 2010). Como a matriz polimérica é a mesma para ambos os sistemas, pode-se inferir que, as partículas de argila contribuíram para o aumento na rigidez dos sistemas.

A resistência à tração para os biocompósitos contendo a argila OMMT foi menor em relação ao PLA puro, sugerindo que uma má dispersão da mesma ocorreu na matriz polimérica. Para os biocompósitos PLA/OVT observa-se que em relação ao PLA puro à medida que aumentou a concentração da argila OVT houve uma redução na resistência à tração. Esta propriedade dependente do grau de dispersão e da interação das partículas de argila com a matriz polimérica, conforme observado nas análises de DRX, nenhum sistema com as argilas apresentou intercalação das partículas, isto sugere que os sistemas contêm aglomerados de partículas de argilas que podem concentrar tensões e diminuir a resistência a tração, corroborando com os valores obtidos de DRX. Alves *et al.* (2012) também observaram redução da resistência a tração no sistema PLA/BPE quando foi incorporada a argila.

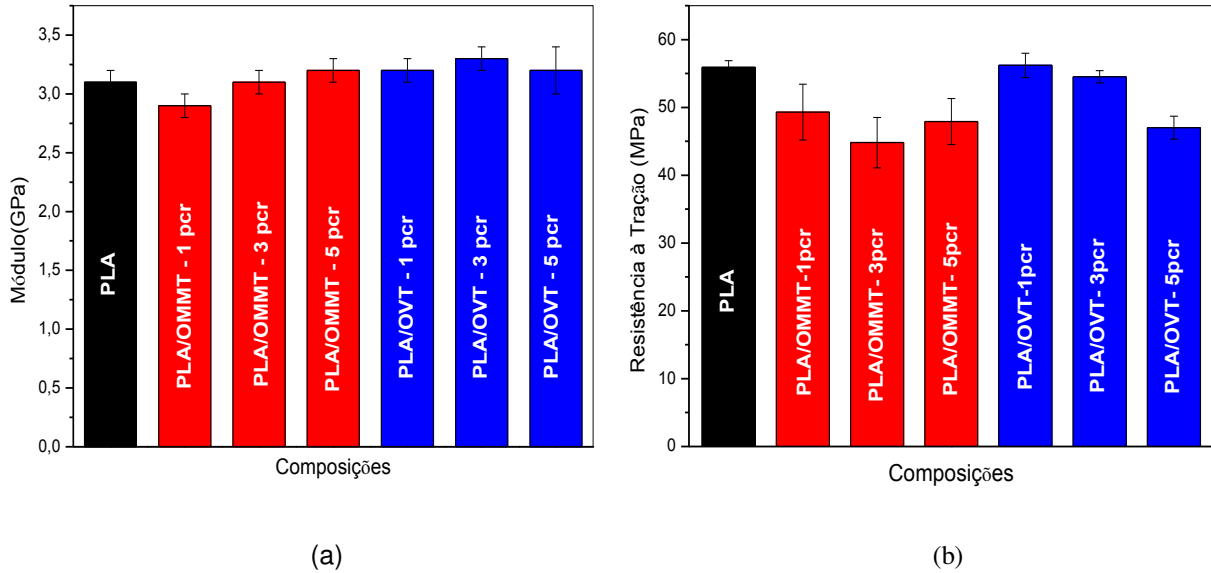


Figura 23 – a) Módulo de elasticidade e b) Resistência à tração do PLA e dos biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT com teores de argila de 1, 3 e 5 pcr.

As Figuras 24 (a e b) ilustram o módulo e resistência a tração para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos PLA/copolímeros/argila. Pode-se observar que tanto a presença dos copolímeros como das argilas influenciaram os valores do módulo de elasticidade, acarretando com isso em valores inferiores ao módulo do PLA puro, sugerindo que materiais menos rígidos foram obtidos, houve também uma progressiva redução da resistência à tração, provavelmente pela presença da fase elastomérica presente nos copolímeros.c

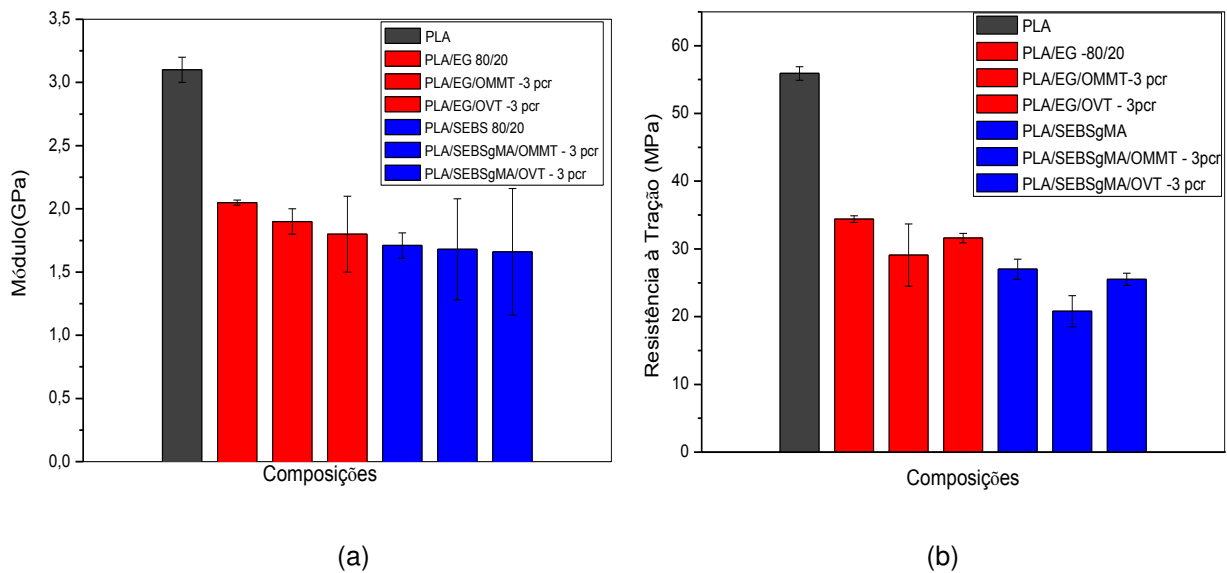


Figura 24 – a) Módulo de elasticidade e b) Resistência à tração do PLA e dos biocompósitos PLA/EG/OMMT e PLA/EG/OVT, PLA/SEBSgMA/ OMMT e, PLA/SEBSgMA/OVT com 3 pcr de argila, respectivamente.

Para uma melhor visualização os resultados dos ensaios mecânicos obtidos foram ilustrados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 – Módulo de elasticidade e resistência a tração do PLA, biocompósitos contendo OMMT e OVT e PLA/copolímeros.

Amostras	E (GPa)	RT (MPa)
PLA	3,1 ± 0,1	55,9 ± 1,0
PLA/OMMT -1pcr	2,9 ± 0,1	49,3 ± 4,1
PLA/OMMT -3pcr	3,1 ± 0,1	44,8 ± 3,7
PLA/OMMT -5pcr	3,2 ± 0,0	47,9 ± 3,4
PLA/OVT – 1pcr	3,2 ± 0,1	56,2 ± 1,8
PLA/OVT – 3pcr	3,3 ± 0,1	54,5 ± 0,9
PLA/OVT – 5pcr	3,2 ± 0,2	47,0 ± 1,7
PLA/EG	2,5 ± 0,0	34,4 ± 0,5
PLA/EG/OMMT - 3pcr	1,9 ± 0,1	29,1 ± 4,6
PLA/EG/OVT - 3pcr	1,8 ± 0,3	31,6 ± 0,7
PLA/SEBSgMA	1,7 ± 0,1	27,0 ± 1,5
PLA/SEBSgMA/OMMT- 3	1,7 ± 0,7	20,8 ± 2,3
PLA/SEBSgMA/OVT- 3	1,7 ± 0,4	25,5 ± 0,9

E= Módulo de elasticidade; RT= Resistência à Tração

4.2.2.2 Ensaio mecânico sob impacto IZOD

As Figuras 25 e 26 ilustram os dados de resistência ao impacto para o PLA puro, para os sistemas PLA/Argilas (OMMT e OVT), contendo 1, 3 e 5 pcr respectivamente, PLA/Copolímero e PLA/Copolímero/Argila.

Na Figura 25 observa-se que para todos os biocompósitos a presença de argila OMMT ou argila OVT diminuiu a resistência ao impacto do PLA. Isto pode estar relacionado com a má dispersão da argila nos biocompósitos como é observado nos resultados de DRX (Figura 21). Entretanto, pode-se inferir que a redução foi menor que 10% com até 5 pcr de argila. Na Figura 26 tem-se os resultados de resistência ao impacto do PLA, das blendas e dos biocompósitos contendo 3 pcr de argila. A adição do copolímero EG no PLA e nos biocompósitos PLA/Argila aumentou significativamente a resistência ao impacto dos sistemas em torno de 200%. Isto pode ser atribuído às reações químicas entre os grupos epóxi presentes no copolímero EG e os grupos terminais carboxilas presentes no PLA.

Este resultado sugere que o copolímero EG é um excelente modificador de impacto para o PLA, corroborando com os resultados encontrados por Brito (2010). Na Figura 26, observa-se para os sistemas contendo o copolímero SEBSgMA, uma redução da resistência ao impacto para PLA/SEBSgMA, isto pode estar relacionado com a má adesão do SEBgMA com o PLA, promovida pela falta de miscibilidade dos grupos presentes no copolímero com o PLA, ocorrendo apenas reação do MA com a argila (Potârniche *et al.*, 2013) e o mesmo apresentou um ligeiro aumento na presença das argilas, porém o efeito nesta propriedade, comparando com o copolímero EG foi pouco pronunciando o que indica que o tipo de copolímero selecionado no desenvolvimento destes sistemas não foi significativo nas propriedades.

A melhor relação entre as propriedades mecânicas sob tração e impacto foram obtidas com a argila OVT e o copolímero EG.

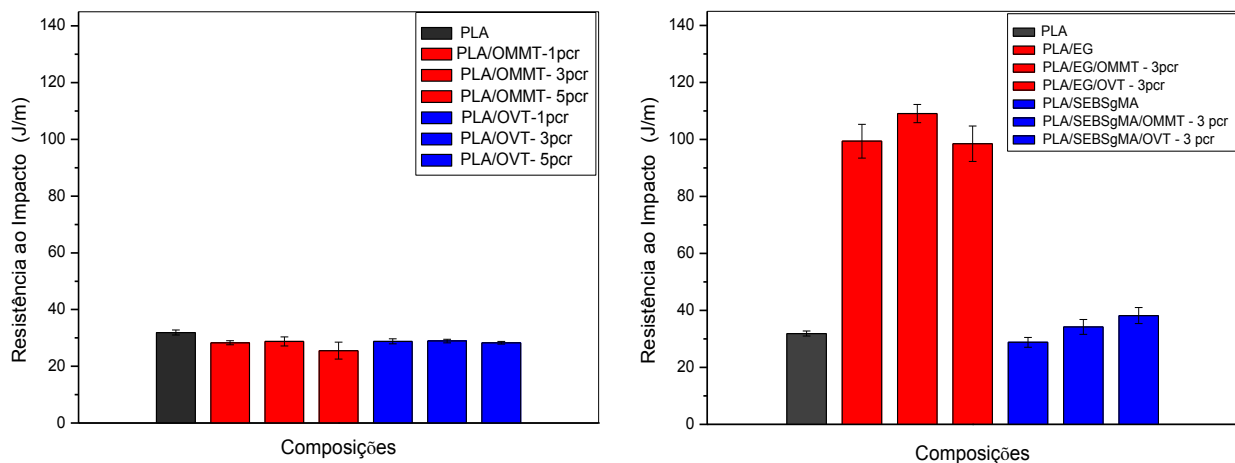


Figura 25 e 26 - Resistência ao Impacto do PLA e dos biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT com teores de argila de 1, 3 e 5 pcr, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos PLA/EG/Argilas e PLA/SEBSgMA/Argilas, respectivamente.

Para uma melhor visualização os resultados de Resistência ao Impacto foram ilustrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resistência ao Impacto para PLA, PLA/argilas e PLA/copolímeros/argilas

Amostras	Resistência ao Impacto (J/m)
PLA	31,0 ± 0,9
PLA/OMMT -1pcr	28,3 ± 0,7
PLA/OMMT -3pcr	28,8 ± 1,6
PLA/OMMT -5pcr	25,5 ± 3,1
PLA/OVT – 1pcr	28,8 ± 0,9
PLA/OVT – 3pcr	28,9 ± 0,6
PLA/OVT – 5pcr	28,3 ± 0,5
PLA/EG	99,4 ± 5,9
PLA/EG/OMMT - 3pcr	109 ± 3,2
PLA/EG/OVT - 3pcr	98,5 ± 6,2
PLA/SEBSgMA	28,8 ± 1,7
PLA/SEBSgMA/OMMT- 3	34,2 ± 2,6
PLA/SEBSgMA/OVT- 3	38,2 ± 2,8

RI = Resistencia ao Impacto.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise morfológica fotomicrografias obtidas por MEV foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos testes de impacto. Nas Figuras de 27 à 32 estão apresentadas as fotomicrografias para PLA puro, PLA/Argila e PLA/Copolímero/Argila. Analisando as imagens percebe-se que o PLA puro (Figura 27), o qual não apresentou empescoçamento durante o ensaio de tração exibe uma superfície densa e lisa, característica de materiais com comportamento frágil, sem deformação plástica. O aspecto predominante da superfície é de fratura frágil, deste biopolímero, corroborando com o resultado obtido no ensaio de impacto.

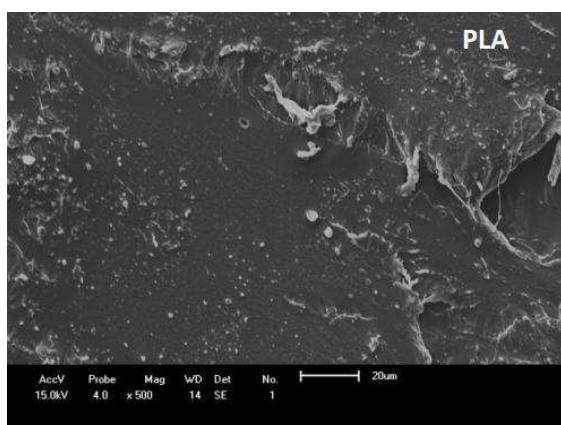


Figura 27 - Fotomicrografia de MEV do PLA Puro

Na Figura 28 tem-se as fotomicrografias para os sistemas PLA/OMMT com 1,3 e 5 pcr, respectivamente, nas quais é possível observar a presença de aglomerados de argila no PLA, confirmado a partir da análise de EDS, Apêndice A, (como mostram os círculos vermelhos) e um aspecto de uma superfície lisa, o que é característico de uma fratura frágil, e que resultou também em fraca resistência ao impacto (Figura 25), corroborando com os resultados de DRX (Figura 21 a).

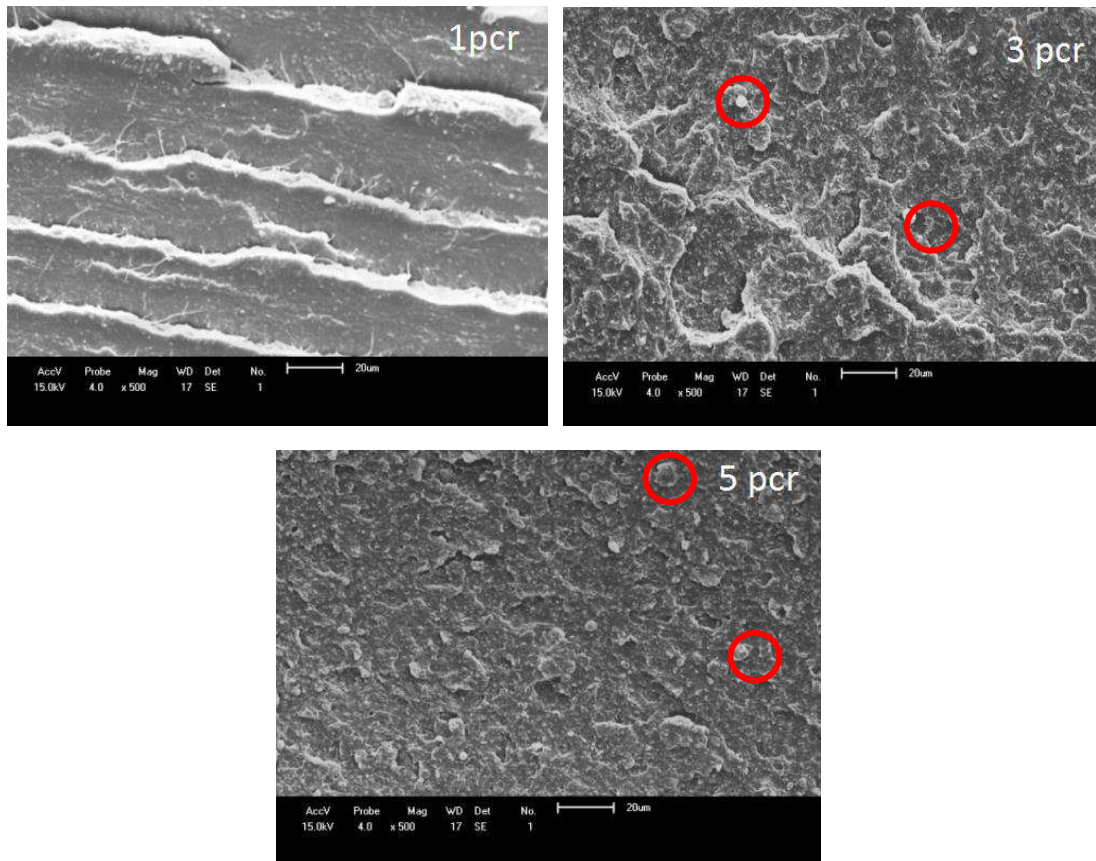


Figura 28 - Fotomicrografias de MEV para os sistemas PLA/OMMT com 1, 3 e 5 pcr de argila.

Na Figura 29, estão ilustradas as fotomicrografias dos sistemas PLA/OVT com 1, 3 e 5 pcr respectivamente, onde observam-se a presença de alguns concentrados de argilas, o que pode ter contribuído para redução nas propriedades de tração e resistência ao impacto. Os círculos nas imagens ilustram os concentrados de partículas de argilas nas quais foram confirmados pela análise de EDS, e que encontram-se no Apêndice B.

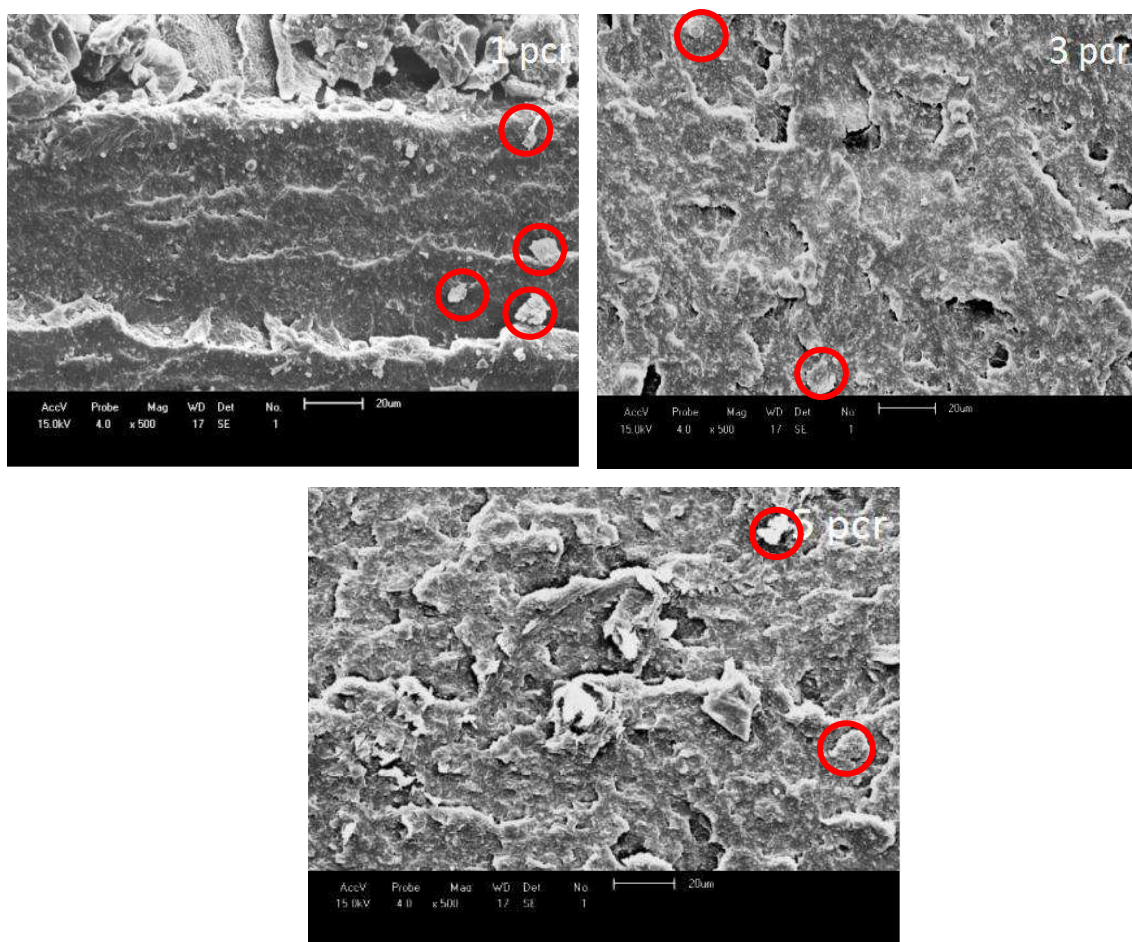


Figura 29 - Fotomicrografias de MEV para os sistemas PLA/OVT com 1, 3 e 5 phr de argila.

Na Figura 30 observa-se a diferença na morfologia quando adicionado o copolímero EG ao PLA e aos biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT. Observou-se a presença de uma fase dispersa, com domínios esféricos bem definidos, aparentando uma boa interação entre as fases, mesmo sendo observado que algumas partículas do copolímero foram arrancadas, devido a fraca miscibilidade deste com a fase PLA. Para os biocompósitos PLA/EG/OMMT e PLA/EG/OVT, observa-se diminuição do tamanho médio de partículas da fase dispersa, proporcionado pelas argilas que podem ter atuado como “barreira”, diminuindo assim, a coalescência entre as partículas do EG, o que favoreceu a interação entre as fases. Corroborado com os resultados de DRX e com as melhores propriedades quando comparado com o outro tipo de copolímero. A ação da argila em diminuir o tamanho de partícula na fase dispersa também foi observada por Yu *et al.*(2007) quando acrescentaram argila ao sistema PLLA/PCL e por Alves *et al.*(2012) quando incorporaram argila aos sistemas PLA/BPE e PLA/EMA.

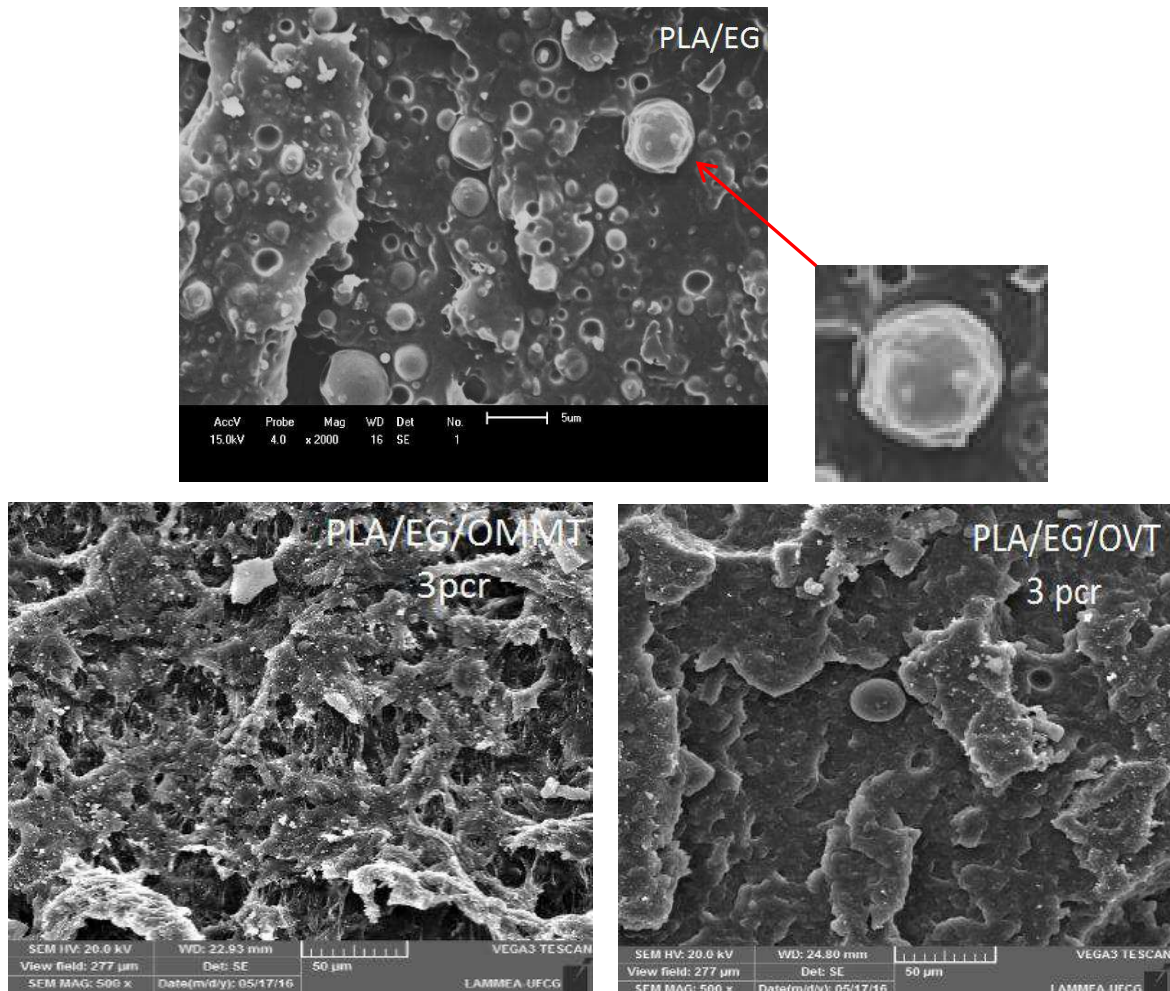


Figura 30 - Fotomicrografia de MEV para o PLA/EG e os sistemas PLA/EG/OMMT-3pcr e PLA/EG/OVT-3pcr, respectivamente.

Na Figura 31, observa-se um elevado número de partículas de SEBSgMa na matriz de PLA e aparentemente com fraca adesão, onde observa-se vários orifícios na superfície de fratura, o que pode ter sido devido a partículas de SEBSgMA terem sido arrancadas durante o ensaio de impacto, ou seja, verifica-se uma morfologia característica de blendas imiscíveis e incompatíveis o que corrobora com os resultados de resistência à tração e resistência ao impacto.

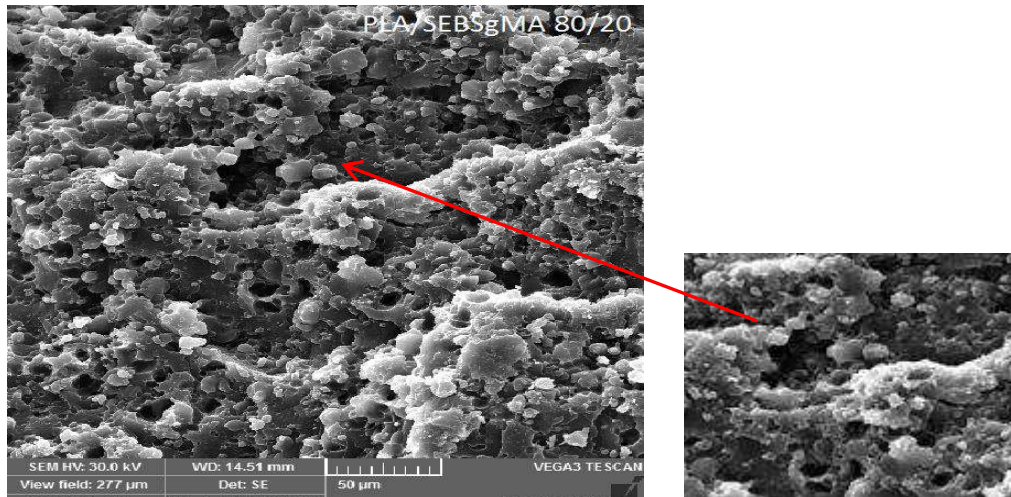


Figura 31 - Fotomicrografia de MEV para PLA/SEBSgMA

A Figura 32 ilustra as fotomicrografias obtidas das superfícies de fratura dos corpos de prova dos sistemas contendo PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT, respectivamente. Em geral, pode-se observar um refinamento no tamanho médio das partículas dispersas de SEBSgMA, o que pode ter influenciado nos resultados de resistência ao impacto. Observa-se que a fase elastomérica está dispersa em pequenas partículas na matriz de PLA. Partículas de SEBSgMA foram extraídas, deixando uma quantidade significativa de vazios. Este pode ter sido o motivo pelo qual o resultado de resistência ao impacto ter sido menor quando comparado com o sistema PLA/EG/OMMT e PLA/EG/ OVT, (Figura 26).

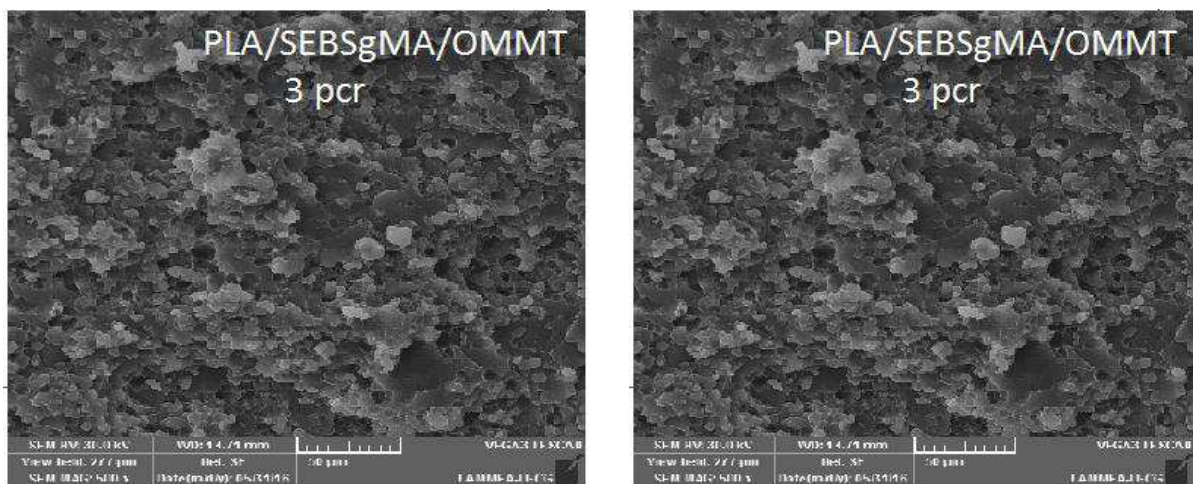


Figura 32 - Fotomicrografias de MEV para PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT com 3 pcr.

4.2.6 Ensaios Reológicos

4.2.6.1 Comportamento Reológico em Regime Oscilatório

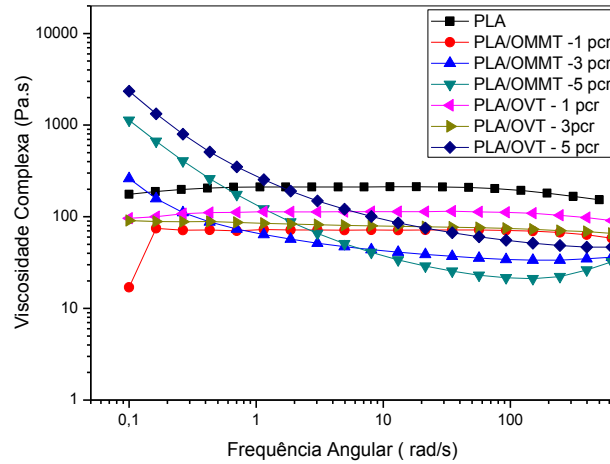
A reometria em regime oscilatório em baixas deformações, regime linear, permite avaliar as propriedades viscoelásticas dos polímeros e correlacioná-las com suas estruturas. Para sistemas contendo polímero e argila, quanto maior a afinidade entre eles, maior a imobilização das cadeias (Zhang et al., 2008). Estas alterações de mobilidade das cadeias poliméricas é o motivo das inúmeras variações encontradas nas propriedades reológicas. Portanto, estudar as propriedades reológicas de nanocompósitos é fundamental para o entendimento de suas características de processabilidade e da relação entre a sua estrutura e as suas propriedades, além de fornecer informações sobre o estado de distribuição e de dispersão das partículas na matriz polimérica, embora ainda existam controvérsias sobre o tipo de estrutura formada (Bretas & D'Avila, 2010).

A viscosidade complexa (η^*) é uma propriedade reológica dependente do tempo em que o material é submetido a campos deformacionais em regime não permanente. A deformação em cisalhamento oscilatório aplicada ao polímero renderá uma viscosidade complexa com duas componentes: uma, devido a contribuição viscosa, e a outra, a contribuição elástica. A temperatura, a massa molar, a distribuição de massa molar, o teor e tamanho da ramificação da cadeia macromolecular, fases dispersas, partículas e interações entre fases são parâmetros que influenciarão diretamente as propriedades viscoelástica lineares.

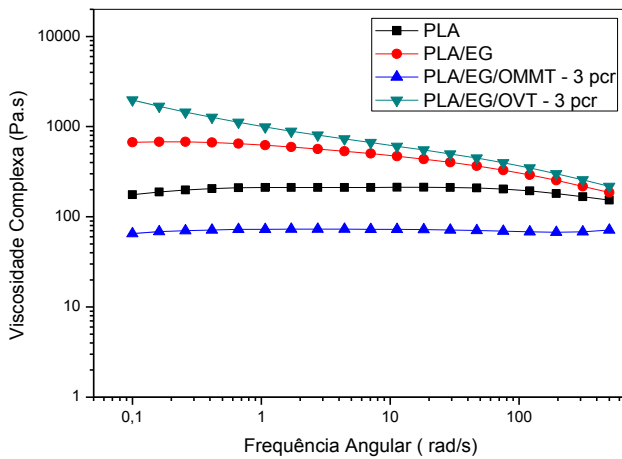
O comportamento da viscosidade complexa em função da frequências em escala duplo log para o PLA, e para os sistemas PLA/OMMT e PLA/OVT, com 1,3 e 5 pcr de argila, PLA/EG/OMMT, PLA/EG/OVT, PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT com 3 pcr de argila e com 20% de copolímeros, encontram-se na Figura 33 (a, b e c) respectivamente. Pode-se observar na Figura 33a que à medida que o teor de argila aumenta, existe uma tendência a um aumento no valor da viscosidade complexa a baixas frequências (< 1 rad/s) e um aumento no grau de pseudoplasticidade. Este comportamento indica que os sistemas apresentam maior resistência ao fluxo em baixas taxas de deformação, ou seja, necessitam de uma tensão mínima crítica para iniciar o escoamento. O aumento na pseudoplasticidade para os sistema contendo acima de 3 pcr de argila pode ser explicado pela formação

de redes estruturais de partículas dispersas que se desfazem com o aumento da frequência ou deformação. A formação de redes estruturais implica em comportamento de um pseudosólido, o que se pode acontecer do material apresentar um comportamento mais rígido no estado fundido. Porém, depende também do grau de dispersão e de interações existentes entre a superfície da partícula e do polímero (Kim *et al.* (2007), Achaby *et al.* (2012)). Nas propriedades mecânicas especificamente o módulo de elasticidade (Figura 23 a), apresentou tendência de aumento com o teor de argila tanto OMMT quanto OVT. A formação de redes estruturais também foram observadas no comportamento do módulo de armazenamento (G') para as composições contendo acima de 3 pcr de argila, Figura 34a. Corroborando com os resultados de Rosales *et al.*(2009), nos quais foi observado que a adição de uma fase dispersa elastomérica levou a um aumento na ductilidade, os resultados estão relacionados com o grau de dispersão da argila e do tipo de morfologia desenvolvida nas misturas. A presença da nanoargila e as fortes interações entre as camadas de silicato nestes sistemas contribuiu para aumentar a viscosidade complexa na região de baixa frequência e conduziu à formação de uma ligeira região de platô na região do módulo de armazenamento.

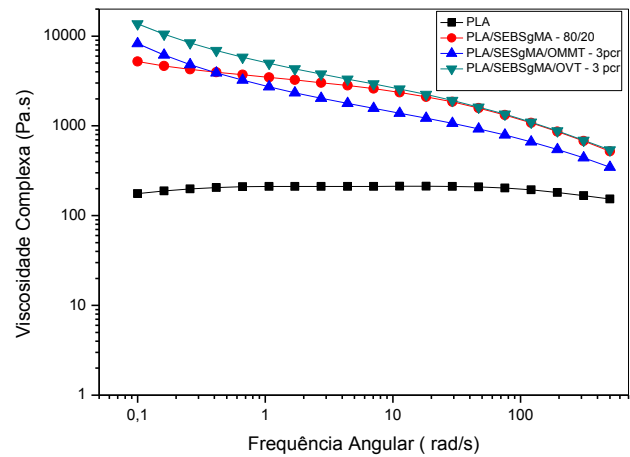
Nas Figuras 33b e 33c, observa-se que a presença dos copolímeros aumentou a viscosidade complexa (η^*) do PLA sendo o maior aumento para o copolímero SEBSgMA. Com a presença das argilas e dos copolímeros houve um aumento mais pronunciado na viscosidade complexa (η^*) em baixas frequências do biocompósito com a argila OVT e o copolímero EG. Este comportamento diferenciado também se reproduziu nos módulos de perda (G'') e armazenamento (G') apresentados nas Figuras 34 c e d para este sistema. Isto sugere que o copolímero EG apresenta maior possibilidade de interação com a argila OVT do que o copolímero SEBSgMA, o que pode ter refletido nas propriedades mecânicas em geral.



(a)



(b)

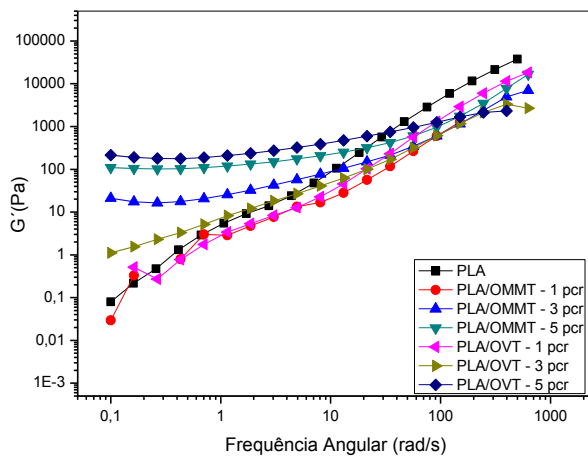


(c)

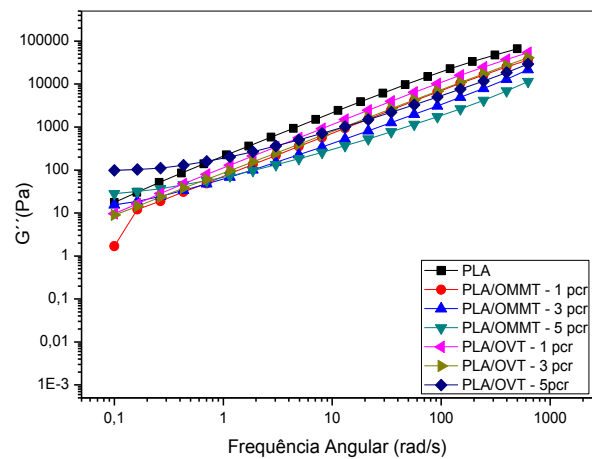
Figura 33 - Viscosidade Complexa em função da frequência angular para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e os biocompósitos.

Na Figura 34 (a) à 34 (d) estão apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) em função da frequência angular, respectivamente, para o PLA, biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, contendo 1, 3 e 5 pcr de argila e para PLA/EG, PLA/EG/OMMT e PLA/EG/OVT contendo 20% dos copolímeros e 3 pcr de argila. Observa-se que ao comparar o PLA com os biocompósitos, o módulo de armazenamento aumenta com o teor de argila a partir de 3 pcr, e sua inclinação torna-se menor em baixas frequências, este comportamento é típico de formação de rede estrutural de partículas (pseudosólido), visto que o maior teor de argila aumenta as possibilidades de contato entre as partículas e/ou aglomerados de partículas dispersos na matriz polimérica, com

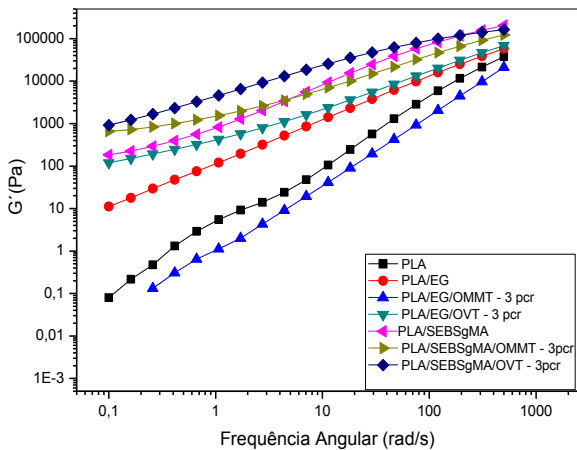
possibilidades de percolação entre as partículas dispersas, exigindo maior nível de tensão necessária para iniciar o escoamento do sistema. Segundo Kim *et al.* (2007), a formação de rede percolada atribuída a presença da argila é um indicativo de transição de comportamento reológico do estado líquido para o sólido. Este comportamento corrobora com as observações anteriores da viscosidade complexa em baixas frequências e nos resultados de DRX (Figura 21 a). Já para o módulo de perda (G'') (Figura 34 c e d) não houve aparentemente mudanças significativas entre os sistemas comparados ao PLA, em toda faixa de frequência.



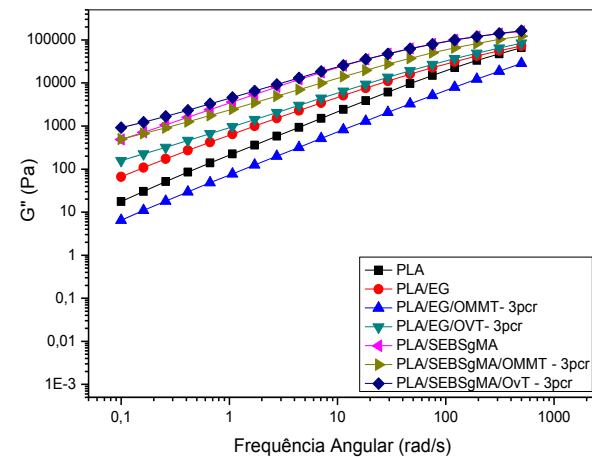
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34 - Módulo (G') (a) e (G'') (b) em função da frequência para o PLA e os biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, contendo 1, 3 e 5 pcr, Módulo (G') (c) e (G'') (d) em função da frequência, para o PLA, os biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, contendo EG e SEBSgMA.

Além da inclinação na zona terminal de G' (módulo de armazenamento), um outro indicativo de dispersão do material, segundo Abdel-Goad (2011), é obtido a partir da observação do coeficiente de amortecimento $\tan\delta$, este coeficiente de amortecimento $\tan\delta$ é obtido pela razão entre G'' e G' . Verifica-se que tanto a incorporação das argilas (OMMT e OVT) quanto a adição de 20% de compatibilizantes ao PLA, fez diminuir os valores de $\tan\delta$. Esse comportamento é perceptível em frequências inferiores a 10 rad/s para todas as composições, Esta característica implica que os sistemas ficaram mais rígidos, apresentando um comportamento mais elástico que viscoso devido provavelmente as interações físicas e a formação de uma rede estrutural (ou rede percolada).

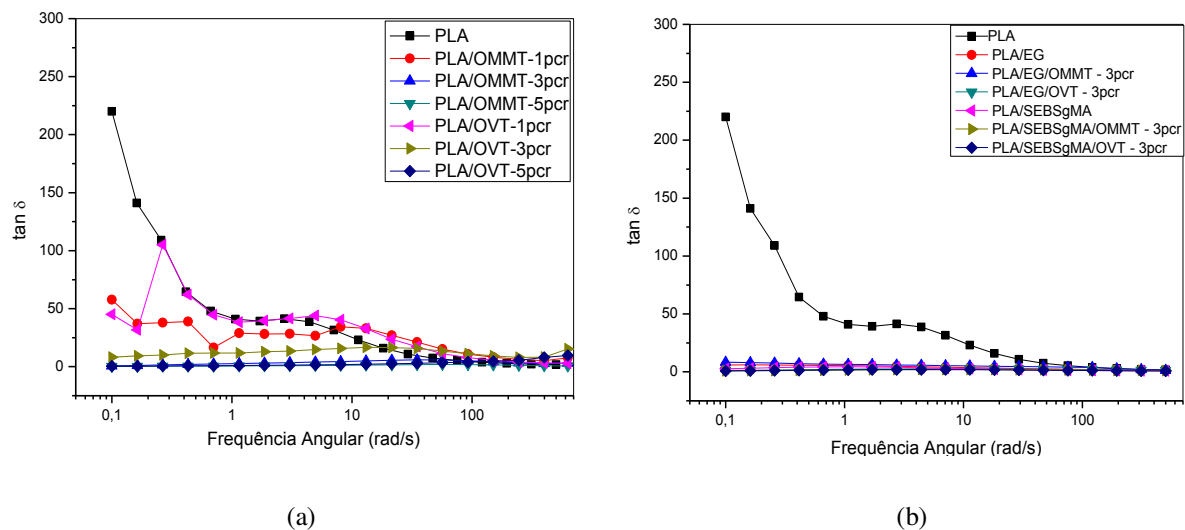


Figura 35 - Coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) em função da frequência angular para (a) PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos.

4.2.6.2 Caracterização Reológica em Regime Permanente

Os ensaios reológicos em regime permanente foram realizados com a finalidade de se observar a existência de possíveis interações entre os componentes dos sistemas, bem como o estado de dispersão das partículas e processabilidade em baixas, e altas taxas de deformação.

Na Figura 36 (a) ilustra-se as curvas de fluxo para o PLA, para os biocompósitos contendo 1,3 e 5 pcr de argila, respectivamente, e a Figura 36 b ilustra os resultados para o PLA, PLA/EG e os biocompósitos contendo 20% de copolímero (EG ou SEBSgMA) e 3pcr de argila. Essas curvas de fluxo fornecem

informações que diz respeito à natureza do fluido, que são obtidas a partir do comportamento ser linear ou não-linear entre as grandezas de tensão versus taxa de cisalhamento variando de 0,01 a 10 s⁻¹. Observa-se que os sistemas apresentados no gráfico da Figura 36 (a) adquirem comportamento de fluido não-newtoniano, pois a medida que aumenta o teor de argila ocorre desvio de linearidade da curva de fluxo quando comparado com a matriz PLA, no entanto esse desvio é mais acentuado para as concentrações de 3 e 5 pcr de argila, indicando um comportamento ainda mais não-newtoniano para estes sistemas (Xavier, 2012). Na Figura 36 (b), fixou-se o teor de argila e variou o tipo de copolímero e observa-se também um desvio na inclinação das curvas de fluxo para todas as composições, sendo mais significativos para as composições contendo o copolímero SEBSgMA, adquirem comportamento de fluido não-newtoniano.

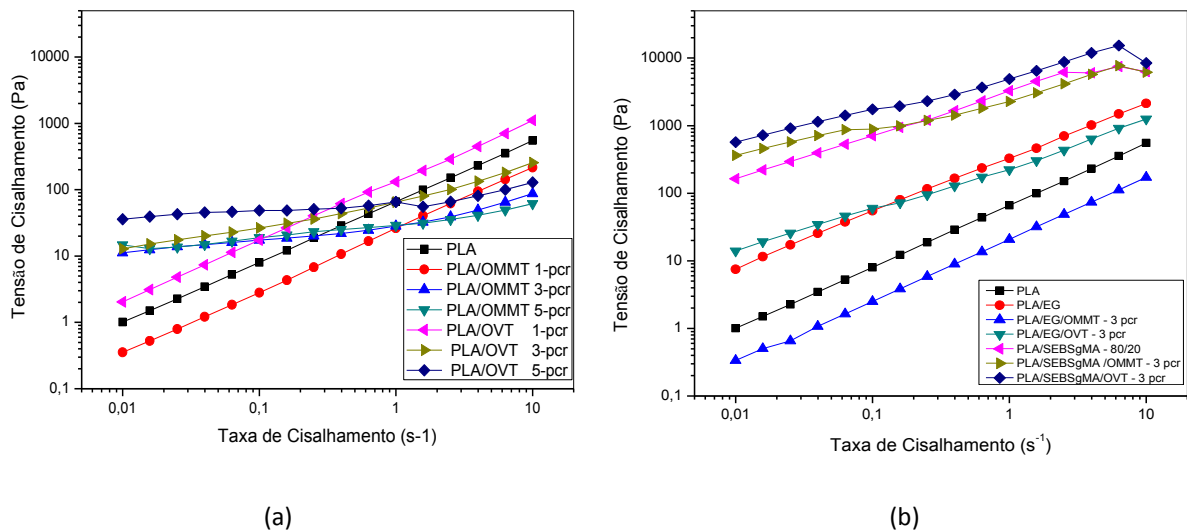


Figura 36 - Curvas de fluxo do PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e dos biocompósitos obtidas em baixas taxas de cisalhamento (0,01 a 10 s⁻¹).

Na Figura 37 (a) e (b) têm-se as curvas de fluxo com a taxa de cisalhamento variando de 100 a 10000 s⁻¹. Observa-se que para o PLA e para as demais composições, que o modelo da potência de Ostwald - de Waele (equação 1) ajustou bem as curvas, conforme os coeficientes de correlação (R²) obtidos.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Onde: σ é a tensão de cisalhamento, K e n são os índices de consistência e da potência ou índice de escoamento, respectivamente.

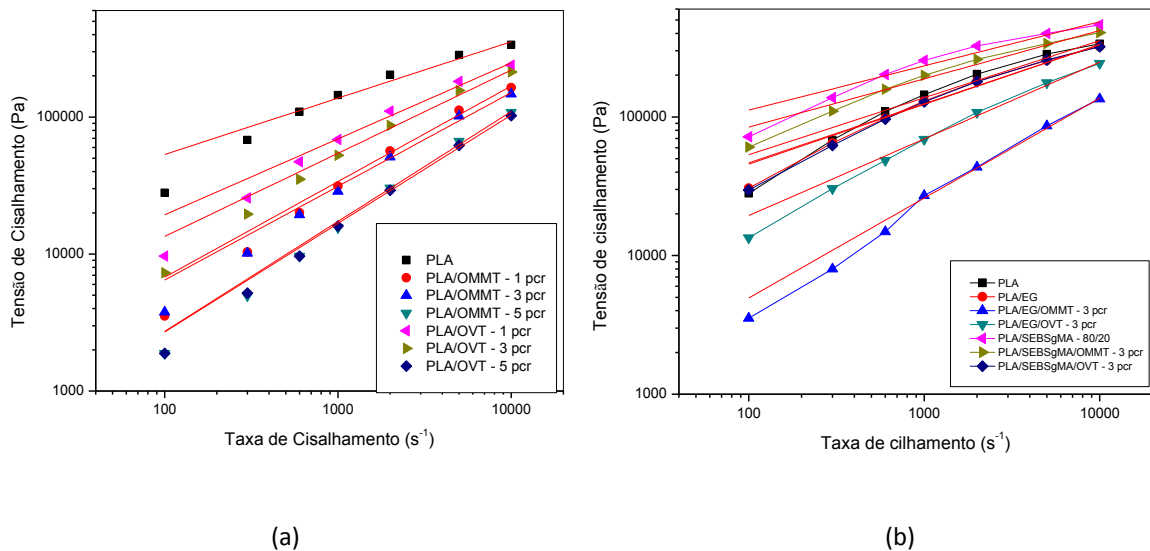


Figura 37 - Curvas de fluxo do PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e biocompósitos, obtidas em médias e altas taxas de cisalhamento (100 a 10000 s^{-1}).

Na Tabela 8 e na Figura 38 (a) e (b), pode-se observar os valores obtidos do ajuste realizado com a equação 1 (escala duplo log). Verificou-se que tanto a adição das argilas (OMMT e OVT) quanto a adição de copolímeros (EG e SEBSgMA) aumentaram em geral o valor de n , no caso das argilas foi proporcional ao aumento da concentração. O valor de n representa o valor do grau de pseudoplasticidade do polímero, quando $n = 1$, tem-se um fluido Newtoniano, quando n é menor que 1, o polímero tem comportamento pseudoplástico, e se n é maior que 1, o polímero tem comportamento dilatante (Xavier, 2012). De acordo com os valores da Tabela 8, e apresentados na Figura 37, verifica-se em geral, que todas as composições têm o comportamento pseudoplástico e que o aumento do teor de argila OMMT ou argila OVT, tornou o PLA menos dependente da taxa de cisalhamento. Para os valores de K , observou-se que o mesmo diminuiu com o aumento do teor de carga e com a adição dos copolímeros.

Tabela 8 - Parâmetros da Lei das Potências para o PLA, biocompósitos, PLA/EG e PLA/SEBSgMA.

Composições	K	n	R ²
PLA	8004,90	0,41	0,9691
PLA/OMMT – 1 pcr	273,22	0,70	0,9924
PLA/OMMT – 3 pcr	275,79	0,68	0,9922
PLA/OMMT – 5 pcr	67,44	0,87	0,9966
PLA/OVT – 1 pcr	1501,37	0,56	0,9852
PLA/OVT – 3 pcr	818,86	0,61	0,9893
PLA/OVT – 5 pcr	70,25	0,89	0,9983
PLA/EG	6550,78	0,42	0,9869
PLA/EG/OMMT - 3 pcr	178,73	0,72	0,90254
PLA/EG/OVT – 3 pcr	1518,01	0,55	0,9945
PLA/SEBSgMA	25894,07	0,31	0,95444
PLA/SEBSgMA/OMMT -3pcr	16912	0,34	0,9792
PLA/SEBSgMA/OVT – 3pcr	6266,7	0,43	0,9852

K– índice de consistência da Lei das Potências; n – índice da potência; R² – coeficiente de correlação (desvio).

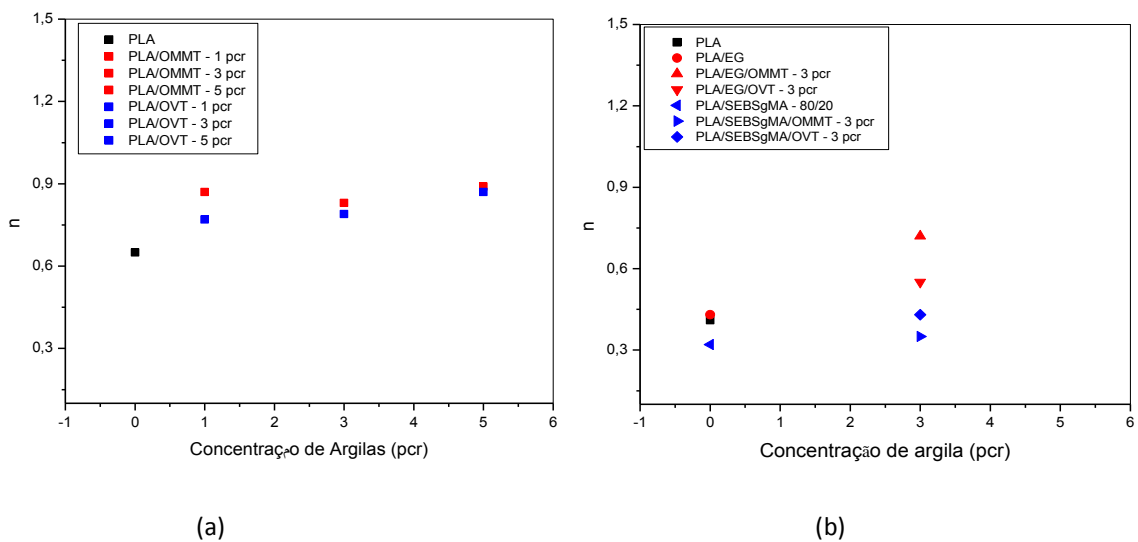


Figura 38 - Gráfico do valor de n em função da concentração de argila para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos.

As Figuras 39 (a) e (b) ilustram as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento variando de (0,01 a 10 s⁻¹), para o PLA, para os biocompósitos PLA/OMMT e PLA/OVT, com a concentração de argila de 1, 3 e 5 pcr, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos contendo 20% de copolímero e 3pcr de argila. Percebe-se que o teor crescente de argilas (OMMT e OVT) e a adição de copolímeros (EG e SEBSgMA) provoca diminuição na região do platô newtoniano (viscosidade constante), onde as argilas e os copolímeros modificam o comportamento newtoniano do PLA, e passa e se comportar como um fluido não-newtoniano (pseudoplástico). Observa-se que a viscosidade aumenta consideravelmente para as amostras de 3 e 5 pcr de argila a baixas taxas de cisalhamento e, para altas taxas de cisalhamento a viscosidade tende a diminuir para todas as concentrações. Isso é atribuído as moléculas do polímero e as partículas de argila tendem a ficar orientadas na direção do fluxo, provocando uma redução na intensidade das interações intermoleculares devido à vibração das cadeias poliméricas e entre as partículas de argila, aumentando assim o volume livre e, reduzindo dessa forma o atrito entre as mesmas e conseqüentemente a viscosidade (Xavier, 2012). Estes dados corroboram com os resultados obtidos em regime oscilatório.

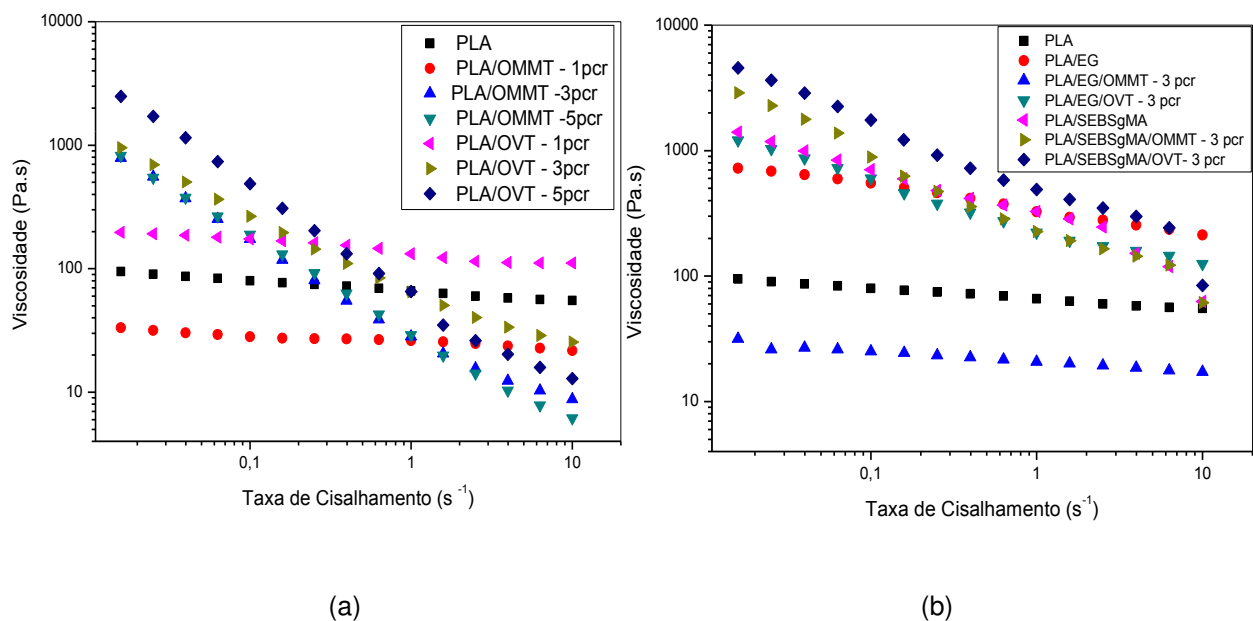


Figura 39 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e dos biocompósitos.

As Figuras 40 (a) e (b) ilustram os resultados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento variando de 100 a 10000 s^{-1} para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para biocompósitos. Observa-se que a adição das argilas OMMT e OVT e dos copolímeros, alterou o comportamento reológico do PLA reduzindo sua viscosidade em toda faixa de cisalhamento. E, à medida que aumentou a concentração das argilas, houve uma diminuição da viscosidade, provavelmente as partículas apresentaram elevado grau de orientação diminuindo a resistência ao fluxo. Pelos valores calculados do índice da potência (ver Tabela 8) que representa o grau de pseudoplasticidade, observa-se que os biocompósitos apresentaram índices maiores, isto significa que a sensibilidade da viscosidade ao cisalhamento foi menor para estes sistemas.

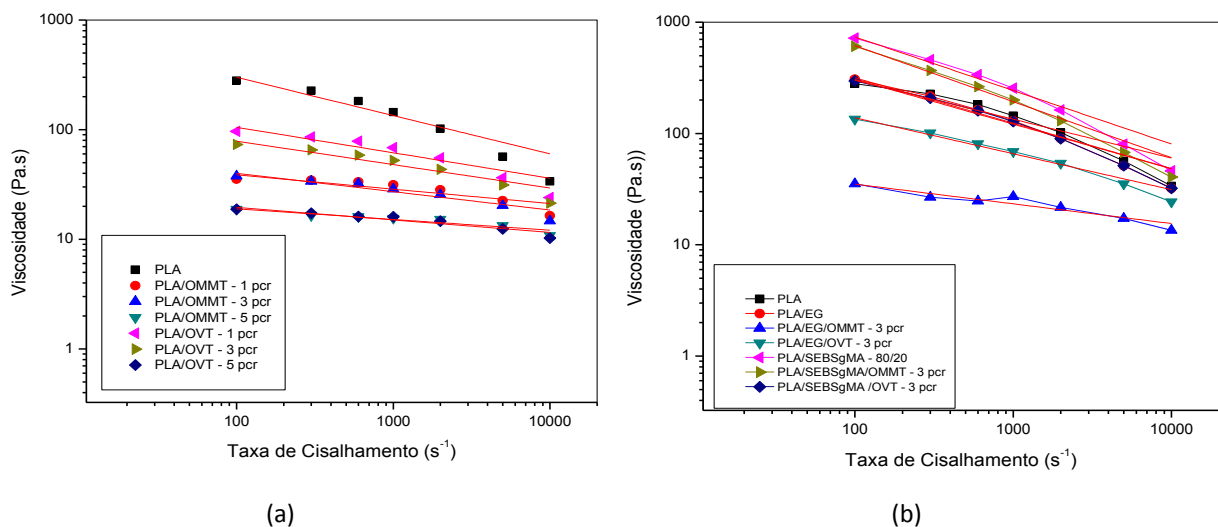


Figura 40 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA, PLA/EG, PLA/SEBSgMA e para os biocompósitos.

5 CONCLUSÕES

- A análise de fluorescência de Raios-X confirmou a presença dos principais elementos químicos presentes na composição dos argilominerais bentonita e vermiculita.

- As técnicas utilizadas de espectroscopia no infravermelho e difração de Raios-X indicaram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente, tornando as argilas bentonítica (MMT) e vermiculita (VT) em organofílicas, OMMT e OVT, respectivamente.

- Quanto ao biocompósito PLA/EG/OVT, observou-se uma boa dispersão da argila. Enquanto que para os biocompósitos PLA/SEBSgMA/OMMT e PLA/SEBSgMA/OVT, observou-se que a presença do copolímero SEBSgMA fez com que os picos característicos das argilas praticamente desaparecessem indicando a possível formação de uma estrutura esfoliada.

- A adição das argilas organofílicas OMMT e OVT ao PLA em concentrações de 1, 3 e 5 pcr não alterou significativamente o módulo de elasticidade e a resistência à tração do PLA, porém reduziu sua resistência ao impacto. A adição do copolímero (EG) combinado ou não com as argilas, reduziu o módulo de elasticidade e a resistência à tração do PLA e aumentou a sua resistência ao impacto. Enquanto que a adição do copolímero SEBSgMA aos biocompósitos diminuiu todas as propriedades mecânicas quando comparados com o PLA.

- Nas análises da morfologia por MEV, observou-se a formação de possíveis aglomerados de argila, o que pode ter contribuído para uma redução na resistência ao impacto.

- As análises reológicas sob regime oscilatório em baixas frequências indicaram que o aumento da concentração das argilas aumentou a viscosidade complexa, os módulos de armazenamento e de perda e diminuiu o coeficiente de amortecimento, sugerindo a formação de uma rede estrutural de partículas e/ou aglomerados.

- As análises reológicas realizadas sob regime permanente em altas taxas de cisalhamento indicaram que o aumento da concentração das argilas diminuiu a viscosidade do PLA e tornou-o menos pseudoplástico.

Diante do que foi proposto nesta pesquisa concluem-se que apenas a adição de argilas OMMT e OVT não alterou significativamente as propriedades dos biocompósitos de PLA. Enquanto que a adição de copolímeros combinados com argilas organofílicas levaram a formação de bionacompósitos. Para os sistemas contendo o copolímero EG observou-se que propriedades superiores foram alcançadas quando comparados com os sistemas contendo o copolímero SEBSgMA.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar outros tipos de copolímeros.
- ✓ Estudar o efeito das variáveis de mistura por extrusão (velocidade de rosca, taxa de alimentação, temperatura e perfil de rosca).
- ✓ Avaliar a morfologia destes sistemas por de MET e confrontar com os demais ensaios.
- ✓ Estudar as propriedades térmicas e termomecânicas.
- ✓ Estudar a biodegradação desses sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-GOAD, M. Rheological characterization of melt compounded polypropylene/Clay Nanocomposites. **Composites**, v. 42, p. 1044–1047, 2011.

ACHABY, L. M.; ARRAKHIZ, F. E.; VAUDREUIL, S.; QAISS, A. K.; BOUSMINA, M.; FASSI-FEHRI, O. Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composite*, p. 733-744, 2012.

ALMEIDA, A. S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica**. 2010.132f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro –RJ.

ALVES, A. M.; AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; MÉLO, T. J. A. Efeito da argila organofílica nas propriedades mecânicas e morfologia das blendas PLA/Biopolietileno e PLA/compatibilizante. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat 2012), p. 4269-4276. Joinville (Brasil), 2012.

ARAÚJO, A. P. M.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ALVES, A. M.; BRITO, G. F.; MÉLO, T. J. A. Bionanocomposite Obtained from Poly (lactic acid)/Biopolyethylene Blend and Clay. **Macromolecular Symposia**, v. 343, p. 59-64, 2013.

ARAÚJO, A.; BOTELHO G.; OLIVEIRA M.; MACHADO A.V. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. **Applied Clay Science**, 88 -89, p.144 -145, 2014.

ASSUNÇÃO, L. M. C., **Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas Nordestinas**. 1985. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-Paraíba.

ARGUELLES, A.; LEONI, M.; BLANCO, J. A.; MARCOS, C. Structure and microstructure of Mg-vermiculite. **European Powder Diffraction Conference, EPDIC 11**, Z. Kristallogr. Suppl. v.30, p. 429-434, 2009.

AVEROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources**. Oxford, Elsevier Ltd., 2008. p.433-450, 2008.

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 & Design. Malasia**, v.31, n.7, p.3289-3298, 2010.

BARBOSA, R., **Estudo da Modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e

Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

BIOPLASTIC NEWS. 2013. <Disponível em <http://bioplasticnews.blogspot.com.br/2009/08/e-possivel-fazer-plastico-sem-usar.html>>.

BIGHAM, J. M.; BHATTI, T. M.; VUORINEM, A. e TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3p. 301-309, 2001.

BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F. M., ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros**, v. 18, p. 256-261, 2008.

BOUAKAZ, B.S., PILLIN, I., HABI, A., GROHENS, Y., Synergy between fillers in organomontmorillonite/graphene– PLA nanocomposites, **Applied Clay Science** p.116–117, 2015.

BRAGA, R. M., **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. Dissertação (Mestrado), UFRN, Natal-Rio Grande do Norte.

BRITO, G. F., AGRAWAL, P., Araújo, E. M., MÉLO, T. J. A. **Tenacificação do Biopolímero Poli(ácido láctico) com adição de modificadores de Impacto e de Argila**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

BRITO, G. F. G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO E. M., MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2, p. 127-139, 2011.

BRITO, G. F. **Desenvolvimento de Bioblendas de Poli (Ácido Láctico)/Polietileno Compatibilizadas com Copolímeros Contendo Grupos Metacrilato de Glicidila**. 2014. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: UfScar, 2010.

CALABRIA, L. **Blendas a Base de Biopolímeros para Liberação Controlada de Agroquímicos**. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul-UCS, Caxias do Sul - Rio Grande do Sul.

CARRASCO, F.; PAGÈSB, 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**. Espanha, v.95, n.2, p.116-125, 2010.

CAVALCANTI, S. N.; MELO, T. J. A.; ARAUJO, E. ; OLIVEIRA, A. D. B.; LIMA, J. C.; BRITO, G. F.; P. AGRAWAL . Avaliação do comportamento mecânico de biocompósitos com matriz polimérica de poli (ácido lático) - PLA e argila organofílica. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL 2011), Campos do Jordão (Brasil), 2011.

CAVALCANTI, S. N. **Desenvolvimento de Biocompósitos de Poli (Ácido Lático) /Argila Organofílica**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

CUNHA, B. B., **Efeito de Modificadores Poliméricos e Argila Organofílica nas Propriedades do Biopolímero Poli (Ácido Lático) – PLA**. 2015. 77f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos. Editora S. A., 1984.

DÍAZ, V. F. R. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argilas Esmectita e do al Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, In: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC 1999), p.43201-43213, Florianópolis (Brasil), 1999.

EUROPEAN BIOPLASTICS, Life Cycle Economy and Life Cycle Assessment. 2012. <Disponível em: <http://en.european-bioplastics.org/environment/lcelca>>

FERREIRA, H.S. **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina grande – PB, Brasil, 2009.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos Inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilicatos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 699-707, 2003.

FROEHNER S., MARTINS, R.F.; FURUKAWA. W.; ERRERA, M.R.; Water Remediation by Adsorption of Phenol onto Hydrophobic Modified Clay, **Water Air Soil Pollut**, v. 199, p.107–113, 2008.

FUKUSHIMA, K., FINA, A., VENTURELLO, A.G., CAMINO, G. Properties of poly(lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconium phosphonate. **Express Polymer Letters**. v.6, n.11, p.914–926, 2012a.

FUKUSHIMA, K., TABUANI, D., CAMINO, G., Poly (lactic acid)/clay nanocomposites: effect of nature and content of clay on morphology, thermal and thermo-mechanical properties zirconium phosphonate. **Materials Science and Engineering**. v.32, p 1790–1795, 2012b.

FUKUSHIMA, K., TABUANI, D., CAMINO, G., ARENA M.; GENNARI M.; Effect of clay and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly (lactic acid) nanocomposites. **Reactive & Functional Polymers**, v.73, p.540 -549, 2013.

GRANDE, R. **Estudo e Desenvolvimento de Blendas Ternárias Biodegradáveis a Partir de Poli (ácido láctico), Poli (álcool vinílico) e Quitosana**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos – São Paulo.

GRIM, R. E., **Clay Mineralogy**, McGraw Hill, 1a Ed., N.York 1968.

HANKEN, R. B. L. **Desenvolvimento de Biocompósitos de Biopolietileno/ Argila Vermiculita Organofílica**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

HASSAN, E. D.; HOSSEIN, A. K.; MEHDI, B.; SEYED, H. J. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites. **Composites: Part B**. v. 69, p. 133-144, 2015.

HIDMAM, J.R. “ **Vermiculite**”.In: **Industrial Minerals and Rocks**, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p 1103-1111.; 1994.

IBRAHIM, M. A., LEE, B. G., PARK, N. G., PUGH, J. R., EBERL, D. D., , FRANK, A. J. Synthesis of New Oligothiophene Derivatives and Their Intercalation Compounds: Orientation Effects. **Synthetic Metals**, v. 105, p.35-42, 1999.

JIANG, L.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M. P. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. **Polymer. USA**, v.48, p.7632-7644, 2007.

JOSÉ, C. L. V., C.A., DÍAZ., BUCHLER, P.M., Sinterização de Argilas Organofílicas visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol, In: 46^o Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC 2002). São Paulo (Brasil), 2002.

KIM, H.D.; FASULO, P.D.; RODGERS, W.R.; PAUL, D.R., Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio. **Polymer**, v. 48, p.5308-5323, 2007.

KORNMANN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites.**, **Introduction**, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite,1999.

LABA, D. Rheological properties of cosmetics and toiletries. 1st ed. New York: Marcel Deker; 1993.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. **Applied Clay Science**, v.59-60, p. 84–102, 2012.

LIMA, J.C.C, ARAÚJO, J.P., OLIVEIRA, B. A., AGRAWAL, P., MÉLO, T. J. A. Influência do copolímero tribloco SEBSgMA nas propriedades do biopolímero poli(ácido láctico). In: Congresso Brasileiro de Polímeros CBPOL. Natal. 2015.

MADEJOVÁ, J., Comparative FT-IR study on structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta part A** p.1397-1406, 1998.

MACHADO, L. C. R., **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas**. 2000. 150f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto-Minas Gerais

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In 4º PDPETRO, Campinas-SP, 2007.

MESSERSMITH, P.B. GIANNELIS, E.P., Synthesis and Barrier Properties of Poly (ε-caprolactone) - Layered Silicate Nanocomposites, **Journal Applied of Polymer Science Part A**, v.33, p.1047-1057, 1995.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

MILOSVKY, A; KONONOV, O. V. **Mineralogy**. Mir Publishers, Moscow, 1985.

NÓBREGA, C. K.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argila organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 84-90, 2011.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, **Cerâmica**, v.54, n° 330, São Paulo, 2008

PAZ, R. A. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no Desenvolvimento de nanocompósitos**. 2008. p.96 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

PLACHÁ, D. MARTYNKOVA G. S., RUMMELIB M. H Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 327, p.341–347, 2008.

POTÂRNICHE, C., G., S., DONESCU, D., VULUGA, Z., CHRISTIANSEN, J., JENSEN, H. Compatibilizing Agents Influence On Mechanical Properties Of Pp/Clay Nanocomposites. **U.P.B. Sci. Bull.**, Series B, v. 75, Iss. 1, 2013

PRACELLA, M.; HAQUE, M.; ALVAREZ, V. Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers. *Polymers*. p. 554 – 574, 2010.

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

RAY, S. S., Polylactide-based bionanocomposites: a promising class of hybrid materials. In **Progress in Polymer Science**, v.45, n. 10, p.1710, 2012.

RAPOSO, C. M. O., HANKEN, R. B. L., SILVA, P. S. Tratamento de purificação de vermiculita piro-expandida. Caracterização por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat 2008), Porto de Galinhas (Brasil), 2008.

ROSA, D. S., FRANCO, B. L. M., CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. In: **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p.82-88, 2001.

ROSALES, C.; PERERA, R.; MATOS, M.; CONTRERAS, V.; PALACIOS, J; NUNES, K.; ICHAZO, M.; GONZÁLEZ, J.; ROJAS, H.; AREINAMO, M. G.; VILLARREAL, N.; PASTOR, J. M. Nanoarcillas y su aplicación en polímeros. **Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales**. v.2, p. 27-28. 2009.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford, Elsevier Ltda, 2008.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo-SP, v. 1, 1989.

SANTOS, P. S.; **Tecnologia das Argilas**, v. 1.Ed. Da USP/Edgard Bluecher Ltda: São Paulo, 1975.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide 6/attapulгите nanocomposite and studies on their percolated structure. **Polymer**, v.46, p. 5758-5766, 2005.

SILVA, A. L. Obtenção de Organovermiculitas Visando sua Aplicação na Adsorção de Contaminantes Orgânicos. 2012 Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; IEMLE, D.J., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. New York: LTC, 2007.

SILVEIRA, D.M.; MARTINS, J.;MELO. T.M.S.; GIL.L.F. Avaliação da capacidade de adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 59(3): p.329-333, 2006.

SYMONS, M. W. Method of Preparing Exfoliated Vermiculite For The Manufacture of a Finished Product. **US Patent** ,v 6, 107; 2002.

SOUSA, F. K. A.; RAMOS, A. P.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. **Cerâmica**, v. 57, p. 199-205, 2011.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

TIDJANI, A. AND WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations, **Polymer Degradation and Stability** v.74, p. 33-37, 2001.

VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. **Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, Brasil, p.562-569, 2002.

VIANA, J.D.; Obtenção de Biocompósitos de Blendas de PLA/PBAT com argila Organofílica. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

VIEN, L. D. **The Handbook of Infrared and ramam characteristic identification of organic compounds**. 1.^a New York Boston: Academic Press, 1991.

WANG L., ZHAOYANG, C. WANG, X, YAN S., WANG J. , FAN Y. Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: **A comparative study**, **Applied Clay Science** v 51, n. 1-2, p. 151–157, 2011.

XAVIER, P. F. S. P. **Estudo reológico em regimes permanente e oscilatório de Nanocompósitos com matriz de polipropileno**. 2012.Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

XU, J.; LI, R. K. Y.; XU, Y.; MENG, Y. Z. Preparation of poly (propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. **European Polymer Journal**. v. 41, n. 4, p. 881 888, 2005.

YAN, C., G., M., JUN, L., GÃO, G. Effect of vermiculite dispersion in poly (lactic acid) preparation and its biodegradability. **Polymer science**. V.58, p.47 – 53, 2016.

YE H., HOU K., ZHOU Q. Improve the Thermal and Mechanical Properties of Poly (L-lactide) by Forming Nanocomposites with Pristine Vermiculite. **Chinese Journal of Polymer Science**. v.34, p.1-12, 2016.

YU, Z.; YIN, J.; YAN, S.; XIE, Y.; MA, J.; CHEN, X. Biodegradable Poly (L-lactide)/Poly (3-caprolactone)-Modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization. **Polymer**, v.48, p.6439-6447, 2007.

ZHANG, Q.; ARCHER, L. A. Poly (ethylene oxide)/sílica nanocomposites: structure and rheology. **Langmuir**, v. 18, p. 10435-10442, 2002.

ZHANG, W.; ZHANG, Y.; CHEN, Y. Modified Brittle Poly (lactic acid) by Biodegradable Hyperbranched Poly (ester amide). **Iranian Polymer Journal**. v.17, n.12, p.891-898, 2008.

ANEXOS

ANEXO A – Ficha Técnica do Poli (Ácido láctico) – PLA



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Extrusion/Thermoforming

NatureWorks® PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived primarily from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment. See table at right for properties.

Applications

Potential applications for PLA polymer 2002D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Blister pack
- Cold drink cups

Processing Information

PLA polymer 2002D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed.

Machine Configuration

PLA polymer 2002D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (190°C/2.16K)	4-8	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide

Process Details

Startup and Shutdown

PLA polymer 2002D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 4 hours at 158°F (70°C) or to a dew point of -30°F (-34°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

promptly reseal any unused material.

(1) NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide is available at www.natureworkslc.com



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Compostability

Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. PLA is made primarily of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the PLA polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria are involved in PLA degradation. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of Natureworks® PLA meets the requirements of these four standards with limitation of maximum layer thickness of 1650 µm and for coating layers up to 37 µm thick.

FDA Status

U.S. Status-

This is to advise you that on January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-fcn.html>. This grade of NatureWorks® PLA may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced NatureWorks® PLA formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

European Status

This grade of NatureWorks® PLA complies with Commission Directive 2002/72/EC as amended by 2004/19/EC. No SML's for the above referenced grade exist in Commission Directive 2002/72/EC or as amended by 2004/19/EC. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU-Directive 2002/72/EC, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with EU-Directive 2002/72/EC the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in EU-Directives 93/8/EEC (amending 82/711/EEC) and 85/572/EEC

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements. This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11. It is recoverable in the form of material recycling, energy recovery, composting, and biodegradable per Annex II point 3, subject to the standards of the local community. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for PLA polymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product.

The following comments apply only to PLA polymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

PLA polymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient

for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses if there is a potential for exposure to particles which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling PLA polymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

PLA polymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information in the U.S. and Canada,
call toll-free 1-877-423-7659
In Europe, call 31-(0)35-699-1344
In Japan, call 81-33-285-0824



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

NatureWorks and the NatureWorks logo are trademarks of NatureWorks LLC
Copyright © 2005 NatureWorks LLC

ANEXO B- Ficha Técnica do Copolímero EMA-GMA

LOTADER[®] AX 8900

TERPOLYMER Ethylene – Acrylic Ester– Glycidyl Methacrylate (GMA)

Description

LOTADER[®] AX 8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized under high pressure in an autoclave process. Comonomer content is high.

Main applications

Due to its properties (reactivity, softness), **LOTADER[®] AX 8900** is an additive (toughener) of choice in order to improve the impact strength of engineering thermoplastics like PA, Polyesters (PBT, PET.), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be use as a compatibilizer for Polyesters/Polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures.

Typical characteristics

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2,16 kg)	6	g/10mn	ASTM D 1238
Methyl Acrylate content	24	% wt	FTIR (internal)
Glycidyl Methacrylate content	8	% wt	FTIR (internal)

Main properties

- Acrylic Ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low cristallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimale dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER[®] AX 8900** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- Good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass..

Processing

- Heat stability of acrylate comonomers allows processing temperatures as high as for polyesters (PBT, PET) and PPS, which are the main material using **LOTADER® AX 8900** as impact modifier. Nevertheless, to minimize the generation of gels, it is recommended to purge the equipment after a run is completed as **LOTADER® AX 8900** is able to crosslink with time and temperature.
- LOTADER® AX 8900** is not corrosive.

Warning

LOTADER AX 8900 reacts with maleic anhydride and acid containing polymers. This reaction can be the cause of gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be purged thoroughly before and after extruding Lotader AX 8900.

Physical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	65 (140)	°C (°F)	DSC
Vicat softening point (1 kg)	< 40 (< 104)	°C (°F)	ASTM D 1525 / ISO 306
Young's Modulus	8	MPa	ASTM D 638 Type IV
Elongation at break (1)	1100	%	ASTM D 638 Type IV
Tensile strength at break (1)	4	MPa	ASTM D 638 Type IV
Flexural modulus (1)	< 30	MPa	ASTM D 790 / ISO 178
Hardness Shore A (1) (1 second)	64	-	ASTM D 2240
Hardness Shore D (1) (1 second)	18	-	ASTM D 2240

(1) On compression molded samples.

Packaging

LOTADER® AX 8900 is commonly packed in 25 kg waterproof bags or 500 kg rigid containers with waterproof liner. During storage, the material must be kept out of moisture in an aerated building at a temperature lower than 45°C (112°F).

Security / Precautions of use

A safety data sheet as well as information on handling and storage of the **LOTADER® AX 8900** are available close to your correspondent ARKEMA or on the site www.arkema.com under heading FDS.

September 2006

The information contained in this document is based on trials carried out by our Research Centers and data selected from the literature, but shall in no event be held to constitute or imply any warranty, undertaking, express or implied commitment from our part. Our formal specifications define the limit of our commitment. No liability whatsoever can be accepted by Arkema with regard to the handling, processing or use of the products concerned which must in all cases be employed in accordance with all relevant laws and/or regulations in force in the country or countries concerned.



Technical Polymers Division
4/8, cours Michelet – La Défense 10
92800 Puteaux - France
www.arkema.com

www.lotader.com

ANEXO C- Ficha Técnica do Copolímero SEBSgMA



K0127 North America 8/2/2009	Kraton® FG1901 G Polymer	Data Document
------------------------------------	--------------------------	---------------

Identifier : K127DDe09U

Description

Kraton FG1901 G is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- FG1901 GT - supplied as a dusted pellet

Kraton FG1901 G is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Melt Flow, 230C/5000g	ASTM D1238	g/10 min	14 TO 28	
Maleic anhydride, Bound	BAM 1026	%w	1.4 TO 2.0	
Water	BAM 1024	ppmw	<= 500	a

a At time of packaging

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Tensile Strength	ASTM D 412	psi	5000	a
Elongation at Break	ASTM D 412	%	500	a
Specific Gravity	ASTM D 792	g/cc	0.91	
Hardness, Shore A	ASTM D 2240	Shore A (10 sec)	71	b
Solution Viscosity	BAM 922	cps	5000	c
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Melt Index 230°C, 5 kg	ASTM D 1238	gms/10 min.	22	

a Typical properties determined on film cast from toluene solution.

b Typical values on polymer compression molded at 300F.

c 25%w toluene solution at 25C

Packaging

Kraton Polymers are available in a number of different package types. For information specific to this grade, please contact your local Kraton Polymers representative.

(R) KRATON and the KRATON logo are trademarks owned by the KRATON Polymers Group of Companies

End Use Requirements

If the finished article is intended for use in food contact and packaging applications, toys, or human contact areas, manufacturers of the final product should observe all relevant regulations. Some of these regulations require tests to be carried out on the final product, e.g. migration. These are the responsibility of the final product manufacturer.

Information on the food packaging clearances of individual products is available from Kraton Polymers.

Medical, Healthcare and Cosmetic Applications and Trademark Usage

Kraton Polymers products should not be used in any devices or materials intended for implantation in the human body as defined by the U.S. Food and Drug Administration under 21 CFR 812.3(d) and 21 CFR 860.3(d).

Kraton Polymers products may, in certain circumstances, be used in the following products or applications with prior written approval for each specific product or application:

- a. Cosmetics (exclusive of packaging or delivery applications).
- b. Drugs and other Pharmaceuticals (exclusive of packaging or delivery applications).

Kraton Polymers trade names, trademarks, logos or other similar identifying characteristics should not be used in the manufacture, sale, or promotion of cosmetics, drugs, and pharmaceutical products or other medical/healthcare applications or materials.

Kraton Polymers has no specific expertise in these markets and applications, and does not intend to perform testing, clinical studies or other investigations of the suitability of its products for specific applications.

Each customer or user of Kraton Polymers products is solely responsible for determining the suitability of the materials it selects for the intended purpose and acknowledges that it has not relied on any representations of Kraton Polymers regarding suitability for use in its intended cosmetics, drugs, pharmaceutical products or materials.

Please contact your Kraton Polymers Sales Representative for more details before using our products in these specific applications.

Safety and Handling Precautions

Read the Safety Data Sheet carefully and thoroughly before beginning any work. Additional information relating to the health, safety, storage, handling and processing of Kraton Polymers products can be found in "Health and Safety Aspects of Kraton D and Kraton G Polymers" (Document K0155), available from your local Sales Representative or the company website. Kraton Polymers also recommends that customers or users consult other sources of safety information, for example, the current edition of the "Code of Practice on the Toxicity and Safe Handling of Rubber Chemicals," British Rubber Manufacturers Association Limited.

Kraton Polymers products and compounds can accumulate electrostatic charges when rubbed, chafed or abraded. Processing and storage equipment for use with Kraton Polymers products should provide a means of dissipating any charges that may develop.

When processing Kraton Polymers products, maintain a fire watch if the material reaches 225°C (437°F) for Kraton IR and Kraton D (polymers and compounds), and 280°C (536°F) for Kraton G (polymers and compounds). The temperatures listed above are indicated only for safety reasons (risk of fire and product degradation) and are not necessarily recommended for processing. Degradation of the polymer (polymer breakdown) will start at lower temperatures depending on the specific processing conditions. Therefore, operating below these temperatures does not guarantee the absence of product degradation.

Kraton Polymers products (the neat resin or the base product) are high molecular weight polymers which are non-toxic and biologically inactive.

Warranty

The information contained in this publication is, to the best of Kraton Polymers' knowledge, true and accurate, but any recommendations or suggestions that may be made are without guarantee, since the conditions of use and storage are beyond Kraton Polymers' control. The customer understands that it shall make its own assessment to determine the suitability of a Kraton Polymers product for a particular purpose. Further, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any Kraton Polymers product in conflict with existing patents. All products purchased from or supplied by Kraton Polymers are subject to terms and conditions set out in the applicable contract, order acknowledgement and/or bill of lading. Kraton Polymers warrants only that its products will meet those specifications designated therein.

KRATON POLYMERS MAKES NO OTHER WARRANTY REGARDING ITS PRODUCT, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE; OR THAT THE USE OF SUCH INFORMATION OR KRATON POLYMERS PRODUCT WILL NOT INFRINGE ANY PATENT.

For further information:		In Asia Pacific	
USA Tel (toll free):	+1-800-4-Kraton (+1 800-457-2866)	Tel Japan	+81-3-3769-5990
USA Tel:	+1-281-504-4950	Hong Kong	+852-250-80-657
USA Fax:	+1-281-504-4953	Taiwan	+886-2-2545-1538
In Europe / Africa		China	+86-21-6289-6161
Europe Fax:	+44-(0)1244 405 949	South East Asia / India	+91-11-2923-0324
In South America		Australia	+61-41-937-5055
Fax:	+55-(0)19-3874-7275	Or contact your local Kraton Polymers Representative	
		Visit us at www.kraton.com	
		Email info@kraton.com	

ANEXO D – Ficha Técnica do Tensoativo Orgânico Praepagen WB

Ficha técnica do Tensoativo Orgânico Praepagen WB

90

30/12/2014

www.clariant.com/en/Solutions/Products/2013/12/09/18/29/Praepagen-WB?p=1


Product Data Sheet

Praepagen WB Surfactant (cationic) / Softener

Product ID: 1209 CAS Nb: 867356-63-6

Product Description

Praepagen WB is a cationic surfactant for use in fabric softeners.

Benefits

- Compatible with cationic formulations
- Water dispersible
- Synergistic effects with anionic, amphoteric and/or non-ionic surfactants

Technical Data

Appearance	Paste
Active Substance (ca.)	80%
Chemical Name	Distearyl dimethyl ammonium chloride aq. in isopropanol

Applications

- Hand dishwashing
- Hard surface cleaning
- Laundry liquids
- Laundry powders & tabs
- Pre-treatment

www.clariant.com





Clariant International Ltd




This information corresponds to the present state of our knowledge and is intended as a general description of our products and their possible applications. Clariant makes no warranties, express or implied, as to the information's accuracy, adequacy, sufficiency or freedom from defect and assumes no liability in connection with any use of this information. Any user of this product is responsible for determining the suitability of Clariant's products for its particular application. * Nothing included in this information waives any of Clariant's General Terms and Conditions of Sale, which control unless it agrees otherwise in writing. Any existing intellectual/industrial property rights must be observed. Due to possible changes in our products and applicable national and international regulations and laws, the status of our products could change. Material Safety Data Sheets providing safety precautions, that should be observed when handling or storing Clariant products, are available upon request and are provided in compliance with applicable law. You should obtain and review the applicable Material Safety Data Sheet information before handling any of these products. For additional information, please contact Clariant. * For sales to customers located within the United States and Canada the following applies in addition: No express or implied warranty is made of the merchantability, suitability, fitness for a particular purpose or otherwise of any product or service. © Trademark of Clariant registered in many countries. © 2013 Clariant International Ltd

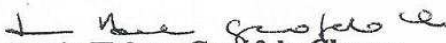
ANEXO E – Análise de Solo da Argila Bentonita

	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA LABORATÓRIO DE IRRIGAÇÃO E SALINIDADE CAMPINA GRANDE-PB	Interessado: Shirley N. Cavalcante Propriedade: Localidade: Brasgel - PA N° da Amostra: 35503 Data: 21/05/2014	
	ANÁLISE DE SOLO – FERTILIDADE/SALINIDADE		
Características Químicas	Profundidade (cm)		
Cálcio (meq/100g de solo)	7,50		
Magnésio (meq/100g de solo)	5,77		
Sódio (meq/100g de solo)	44,14		
Potássio (meq/100g de solo)	0,21		
S (meq/100g de solo)	57,62		
Hidrogênio (meq/100g de solo)	0,00		
Alumínio (meq/100g de solo)	0,00		
T (meq/100g de solo)	57,62		
Carbonato de Cálcio Qualitativo	Presença		
Carbono Orgânico %	0,18		
Matéria Orgânica %	0,31		
Nitrogênio %	0,01		
Fósforo Assimilável mg / 100g	3,08		
pH H ₂ O (1:2,5)	10,09		
pH KCl (1:2,5)			
Cond. Elétrica – mmhos/cm (Suspensão Solo-Água)	1,33		
pH (Extrato de Saturação)			
Cond. Elétrica-mmhos/cm (Extrato de Saturação)			
Cloreto (meq/l)			
Carbonato (meq/l)			
Bicarbonato (meq/l)			
Sulfato (meq/l)			
Cálcio (meq/l)			
Magnésio (meq/l)			
Potássio (meq/l)			
Sódio (meq/l)			
Percentagem de Saturação			
Relação de Adsorção de Sódio			
PSI	76,60		
Salinidade			
Classe do Solo			


 Lucia Helena Garófalo Chaves
 Chefe do LIS

ANEXO F – Análise de Solo da Argila Vermiculita

	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE	Interessado: Shirley N. Cavalcante
	CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS	Propriedade: Vermiculita
	DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA	Localidade:
	LABORATÓRIO DE IRRIGAÇÃO E SALINIDADE	Nº da Amostra: 35502
	CAMPINA GRANDE-PB	Data: 21/05/2014
ANÁLISE DE SOLO – FERTILIDADE/SALINIDADE		
Características Químicas	Profundidade (cm)	
Cálcio (meq/100g de solo)	37,18	
Magnésio (meq/100g de solo)	56,62	
Sódio (meq/100g de solo)	11,94	
Potássio (meq/100g de solo)	2,64	
S (meq/100g de solo)	108,38	
Hidrogênio (meq/100g de solo)	0,00	
Alumínio (meq/100g de solo)	0,00	
T (meq/100g de solo)	108,38	
Carbonato de Cálcio Qualitativo	Presença	
Carbono Orgânico %	0,06	
Matéria Orgânica %	0,10	
Nitrogênio %	0,006	
Fósforo Assimilável mg / 100g	2,62	
pH H ₂ O (1:2,5)	9,40	
pH KCl (1:2,5)		
Cond. Elétrica – mmhos/cm (Suspensão Solo-Água)	0,11	
pH (Extrato de Saturação)		
Cond. Elétrica-mmhos/cm (Extrato de Saturação)		
Cloreto (meq/l)		
Carbonato (meq/l)		
Bicarbonato (meq/l)		
Sulfato (meq/l)		
Cálcio (meq/l)		
Magnésio (meq/l)		
Potássio (meq/l)		
Sódio (meq/l)		
Percentagem de Saturação		
Relação de Adsorção de Sódio		
PSI	11,02	
Salinidade		
Classe do Solo		


 Lucia Helena Garófalo Chaves
 Chefe do LIS

ANEXO G – Fluorescência de raios - x para argila vermiculita

VT vermiculita.20120918092702

Sample : VT vermiculita
 Operator : Juliana
 Comment : pastilhas
 Group : Pastilha_10mm
 Date : 2012-09-18 09:20:11

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 10(mm) Spin : No

 Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec)
 DT(%)

 Ti-U Rh 50 48-Auto ---- 0 - 40 0.0 - 40.0 Live - 99
 40
 Na-Sc Rh 15 320-Auto ---- 0 - 20 0.0 - 4.4 Live - 100
 39

Qualitative Result

 Element : Mg, Al, Si, Rh, K , Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr

Peak List

 Channel Line keV Net Int.(cps/uA)

 Ti-U MgKa 1.24 3.1068
 AlKa 1.48 3.9654
 SiKa 1.72 24.4682
 RhLa 2.70 11.6154
 K Ka 3.32 5.5039
 K Kb 3.58 0.6954
 CaKa 3.68 3.7621
 CaKb 4.02 0.5689
 TiKa 4.50 6.0011
 TiKb 4.94 0.9286
 CrKa 5.42 4.1187
 CrKb 5.92 0.6828
 MnKa 5.92 1.3296
 FeKa 6.40 150.8431
 MnKb 6.50 0.1994
 FeKb 7.06 23.0175
 NiKa 7.48 3.4713
 NiKb 8.26 0.5371
 ZnKa 8.66 0.2627
 FeKaSUM 12.84 0.3831
 RbKa 13.40 1.3145
 SrKa 14.16 1.0222
 RhKaC 19.22 11.0334

VT vermiculita.20120918092702

RhKa	20.24	10.3910
RhKbC	21.66	2.3385
RhKb	22.76	1.9305
----	31.86	0.4031
----	32.28	0.6161

Na-Sc	----	0.97 0.0582
MgKa	1.26	1.6964
AlKa	1.50	2.1954
SiKa	1.75	13.5519
----	2.38	0.0926
RhLa	2.71	6.2582
K Ka	3.33	2.6071
K Kb	3.59	0.3650
CaKa	3.71	1.7448
CaKb	4.03	0.2700
TiKa	4.52	1.9727
TiKb	4.94	0.3409
CrKa	5.42	1.0312
CrKb	5.94	0.1547
MnKa	5.94	0.2291
FeKa	6.42	26.0872
MnKb	6.49	0.0344
FeKb	7.08	4.0721
NiKa	7.49	0.4387
Fe SUM	8.20	0.1156
NiKb	8.27	0.0658
FeKaSUM	12.84	0.0814

Quantitative Result

Analyte Int.(cps/uA)	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line
SiO2	44.682 %	(0.068)	Quan-FP	SiKa 13.5519
MgO	23.174 %	(0.103)	Quan-FP	MgKa 1.6964
Al2O3	15.984 %	(0.062)	Quan-FP	AlKa 2.1954
Fe2O3	9.610 %	(0.011)	Quan-FP	FeKa 150.8431
K2O	2.897 %	(0.010)	Quan-FP	K Ka 2.6071
CaO	1.637 %	(0.007)	Quan-FP	CaKa 1.7448
TiO2	1.291 %	(0.008)	Quan-FP	TiKa 6.0011
Cr2O3	0.423 %	(0.003)	Quan-FP	CrKa 4.1187
NiO	0.172 %	(0.002)	Quan-FP	NiKa 3.4713
MnO	0.099 %	(0.002)	Quan-FP	MnKa 1.3296
Rb2O	0.014 %	(0.000)	Quan-FP	RbKa 1.3145
SrO	0.010 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa 1.0222
ZnO	0.007 %	(0.000)	Quan-FP	ZnKa 0.2627
C	0.000 %	(-----)	Fix	-----

0VT vermiculita.20120918093352

Sample : 0VT vermiculita
 Operator : Juliana
 Comment : pastilhas
 Group : Pastilha_10mm
 Date : 2012-09-18 09:27:00

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 10(mm) Spin : No

 Analyte TG kV uA FI Acq.(keV) Anal.(keV) Time(sec)
 DT(%)

 Ti-U Rh 50 49-Auto ---- 0 - 40 0.0 - 40.0 Live - 99
 40
 Na-Sc Rh 15 347-Auto ---- 0 - 20 0.0 - 4.4 Live - 99
 40

Qualitative Result

 Element : Mg, Al, Si, Rh, K , Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr

Peak List

 Channel Line keV Net Int.(cps/uA)

 Ti-U MgKa 1.24 2.7860
 AlKa 1.48 3.6206
 SiKa 1.72 22.2071
 RhLa 2.68 6.9574
 K Ka 3.32 4.4236
 K Kb 3.58 0.6239
 CaKa 3.68 2.2336
 CaKb 4.02 0.3620
 TiKa 4.52 5.9116
 TiKb 4.92 0.9147
 CrKa 5.42 3.8728
 CrKb 5.92 0.6421
 MnKa 5.92 1.2891
 FeKa 6.42 141.7320
 MnKb 6.50 0.1926
 FeKb 7.06 21.7219
 NiKa 7.48 3.3793
 Fe SUM 8.24 0.3202
 NiKb 8.26 0.4731
 ZnKa 8.66 0.3201
 RbKa 13.40 1.1917
 SrKa 14.18 0.6075
 RhKaC 19.26 14.1949

ØVT vermiculita.20120918093352

RhKa	20.22	9.0542
RhKbC	21.54	2.9501
RhKb	22.78	1.4705
----	32.28	0.3506

Na-Sc	MgKa	1.26	1.4594
	AlKa	1.50	2.0012
	SiKa	1.75	12.3726
	----	2.39	0.0972
	RhLa	2.71	3.5989
	RhLb1	2.89	0.5520
	K Ka	3.33	2.1252
	K Kb	3.59	0.2975
	CaKa	3.70	1.0705
	CaKb	4.03	0.1499
	TiKa	4.53	1.8512
	TiKb	4.95	0.3206
	CrKa	5.43	0.9729
	CrKb	5.92	0.1459
	MnKa	5.92	0.2616
	FeKa	6.42	24.8028
	MnKb	6.49	0.0392
	FeKb	7.08	3.8599
	NiKa	7.50	0.4432
	Fe SUM	8.23	0.1155
	NiKb	8.27	0.0665
	FeKaSUM	12.83	0.0753

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line
Int.(cps/uA)				
SiO2	45.531 %	(0.069)	Quan-FP	SiKa 12.3726
MgO	22.358 %	(0.103)	Quan-FP	MgKa 1.4594
Al2O3	16.198 %	(0.064)	Quan-FP	AlKa 2.0012
Fe2O3	9.999 %	(0.012)	Quan-FP	FeKa 141.7320
K2O	2.642 %	(0.010)	Quan-FP	K Ka 2.1252
TiO2	1.395 %	(0.009)	Quan-FP	TiKa 5.9116
CaO	1.115 %	(0.007)	Quan-FP	CaKa 1.0705
Cr2O3	0.438 %	(0.004)	Quan-FP	CrKa 3.8728
NiO	0.188 %	(0.002)	Quan-FP	NiKa 3.3793
MnO	0.106 %	(0.002)	Quan-FP	MnKa 1.2891
Rb2O	0.014 %	(0.000)	Quan-FP	RbKa 1.1917
ZnO	0.009 %	(0.001)	Quan-FP	ZnKa 0.3201
SrO	0.007 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa 0.6075
C	0.000 %	(-----)	Fix	-----

ANEXO H – Fluorescência de raios - X para argila bentonita

MMT bentonita.20120918092013

Sample : MMT bentonita
 Operator : Juliana
 Comment : pastilhas
 Group : Pastilha_10mm
 Date : 2012-09-18 09:13:21

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 10(mm) Spin : No

Analyte DT(%)	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)
Ti-U 40	Rh 50	50-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100
Na-Sc 40	Rh 15	331-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100

Qualitative Result

 Element : Mg, Al, Si, S , Rh, K , Ca, Ti, V , Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Y , Na

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
Ti-U	MgKa	1.20	0.1803
	AlKa	1.46	5.1814
	SiKa	1.72	41.7902
	S Ka	2.30	0.1804
	RhLa	2.66	2.0819
	RhLb1	2.88	0.7365
	K Ka	3.32	0.6581
	K Kb	3.58	0.1561
	CaKa	3.68	3.6632
	CaKb	4.02	0.5339
	TiKa	4.52	4.1840
	TiKb	4.94	0.5754
	V Ka	4.94	0.2579
	V Kb	5.42	0.0399
	CrKa	5.42	0.2553
	MnKa	5.88	0.4655
	CrKb	5.94	0.0423
	FeKa	6.40	154.7515
	MnKb	6.50	0.0698
	FeKb	7.06	23.6559
Fe SUM	8.10	0.6485	
ZnKa	8.62	0.3512	
FeKaSUM	12.84	0.5092	

MMT bentonita.20120918092013

Fe SUM	13.40	0.5229
SrKa	14.18	1.4264
Y Ka	14.98	0.5117
SrKb	15.80	0.2838
RhKaC	19.28	10.2294
RhKa	20.20	9.5405
RhKbC	21.50	2.0003
----	22.06	0.6340
RhKb	22.76	1.7038

Na-Sc	NaKa	1.04 0.0451
	MgKa	1.26 0.1992
	AlKa	1.49 3.1062
	SiKa	1.75 23.0736
	S Ka	2.34 0.1382
	RhLa	2.66 1.1045
	RhLb1	2.85 0.3186
	K Ka	3.32 0.2983
	K Kb	3.59 0.0441
	CaKa	3.71 1.6013
	CaKb	4.03 0.2242
	TiKa	4.53 1.3782
	TiKb	4.94 0.2538
	FeKa	6.42 26.7794
	FeKb	7.07 4.2028
	Fe SUM	8.18 0.1934
	FeKaSUM	12.85 0.0736

Quantitative Result

Analyte Int.(cps/uA)	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line
SiO2	65.426 %	(0.075)	Quan-FP	SiKa 23.0736
Al2O3	17.800 %	(0.057)	Quan-FP	AlKa 3.1062
Fe2O3	9.039 %	(0.010)	Quan-FP	FeKa 154.7515
MgO	2.700 %	(0.040)	Quan-FP	MgKa 0.1992
Na2O	2.101 %	(0.080)	Quan-FP	NaKa 0.0451
CaO	1.425 %	(0.006)	Quan-FP	CaKa 1.6013
TiO2	0.849 %	(0.006)	Quan-FP	TiKa 4.1840
K2O	0.334 %	(0.004)	Quan-FP	K Ka 0.2983
SO3	0.204 %	(0.004)	Quan-FP	S Ka 0.1382
V2O5	0.040 %	(0.003)	Quan-FP	V Ka 0.2579
MnO	0.032 %	(0.001)	Quan-FP	MnKa 0.4655
Cr2O3	0.024 %	(0.002)	Quan-FP	CrKa 0.2553
SrO	0.013 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa 1.4264
ZnO	0.008 %	(0.000)	Quan-FP	ZnKa 0.3512
Y2O3	0.005 %	(0.000)	Quan-FP	Y Ka 0.5117
C	0.000 %	(-----)	Fix	-----

OMMT bentonita.20120918091323

Sample : OMMT bentonita
 Operator : Juliana
 Comment : pastilhas
 Group : Pastilha_10mm
 Date : 2012-09-18 09:06:30

Measurement Condition

 Instrument : EDX-720 Atmosphere : Vac. Collimator : 10(mm) Spin : No

Analyte DT(%)	TG kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)
Ti-U 40	Rh 50	50-Auto	----	0 - 40	0.0 - 40.0	Live - 100
Na-Sc 40	Rh 15	347-Auto	----	0 - 20	0.0 - 4.4	Live - 100

Qualitative Result

 Element : Mg, Al, Si, Rh, K , Ca, Ti, V , Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, S

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int.(cps/uA)
Ti-U	MgKa	1.20	0.2089
	AlKa	1.46	5.4440
	SiKa	1.72	35.1227
	RhLa	2.64	2.5194
	K Ka	3.32	0.6698
	K Kb	3.58	0.0557
	CaKa	3.68	2.8651
	CaKb	4.00	0.3887
	TiKa	4.50	3.9143
	TiKb	4.94	0.5791
	V Ka	4.94	0.2122
	V Kb	5.42	0.0297
	CrKa	5.42	0.2452
	MnKa	5.90	0.5570
	CrKb	5.94	0.0368
	FeKa	6.40	146.5168
	MnKb	6.50	0.0830
	FeKb	7.06	22.4881
	Fe SUM	8.04	0.5991
	ZnKa	8.66	0.3587
	SrKa	14.14	0.9459
	SrKb	15.78	0.1606
	ZrKa	15.78	1.0541

ØMMT bentonita.20120918091323

RhKaC	19.20	13.8902
RhKa	20.22	8.1970
RhKbC	21.52	2.7708
RhKb	22.72	1.2144

Na-Sc	MgKa	1.25	0.1593
	AlKa	1.50	3.2182
	SiKa	1.75	19.4427
	S Ka	2.33	0.0780
	RhLa	2.65	1.5178
	RhLb1	2.87	0.3289
	K Ka	3.34	0.3228
	K Kb	3.59	0.0500
	CaKa	3.71	1.2009
	CaKb	4.02	0.1681
	TiKa	4.52	1.2977
	TiKb	4.94	0.2372
	MnKa	5.89	0.0763
	FeKa	6.42	25.5795
	MnKb	6.49	0.0114
	FeKb	7.07	3.9966
	Fe SUM	8.16	0.1723
	FeKaSUM	12.85	0.0737

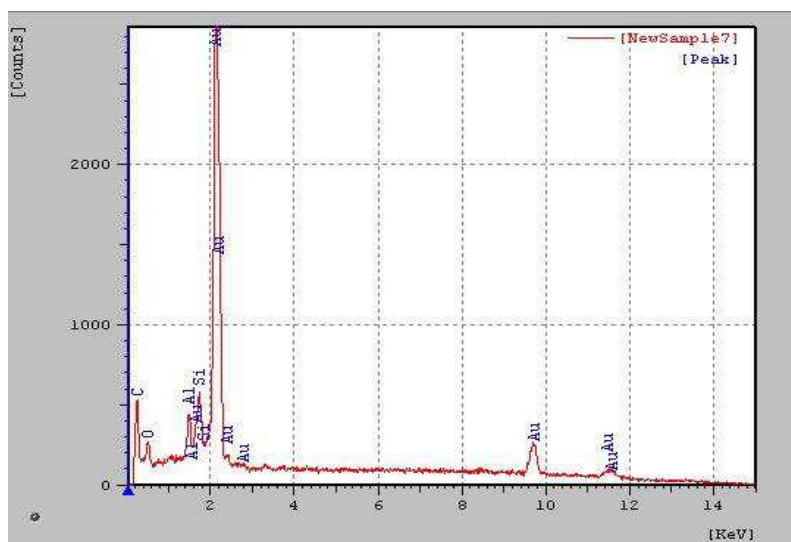
Quantitative Result

Analyte Int.(cps/uA)	Result	Std.Dev.	Proc.-Calc.	Line
SiO2	64.136 %	(0.078)	Quan-FP	SiKa 19.4427
Al2O3	20.758 %	(0.063)	Quan-FP	AlKa 3.2182
Fe2O3	9.867 %	(0.011)	Quan-FP	FeKa 146.5168
MgO	2.423 %	(0.041)	Quan-FP	MgKa 0.1593
CaO	1.225 %	(0.006)	Quan-FP	CaKa 1.2009
TiO2	0.905 %	(0.007)	Quan-FP	TiKa 3.9143
K2O	0.414 %	(0.005)	Quan-FP	K Ka 0.3228
SO3	0.132 %	(0.004)	Quan-FP	S Ka 0.0780
MnO	0.044 %	(0.002)	Quan-FP	MnKa 0.5570
V2O5	0.038 %	(0.003)	Quan-FP	V Ka 0.2122
Cr2O3	0.027 %	(0.002)	Quan-FP	CrKa 0.2452
ZrO2	0.011 %	(0.000)	Quan-FP	ZrKa 1.0541
SrO	0.010 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa 0.9459
ZnO	0.010 %	(0.001)	Quan-FP	ZnKa 0.3587
C	0.000 %	(-----)	Fix	-----

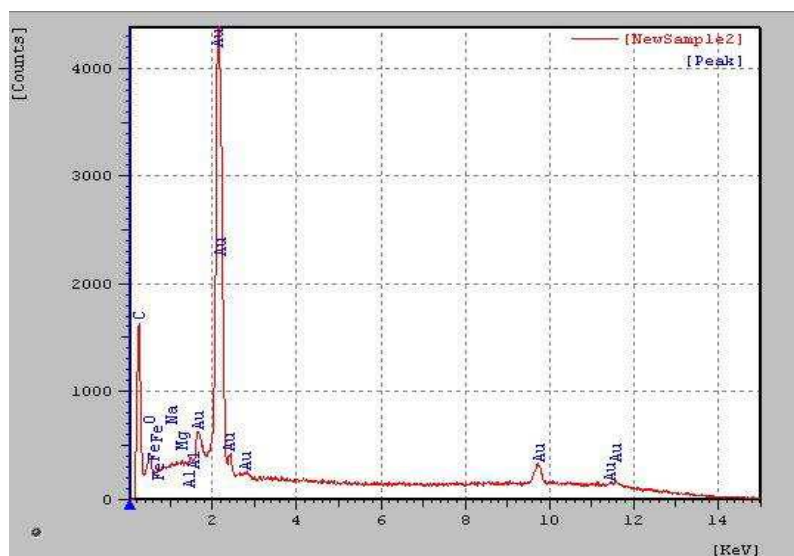
APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados de EDS, obtidos por me para os sistemas PLA/OMMT
COM 1, 3 e 5 pcr de argila.

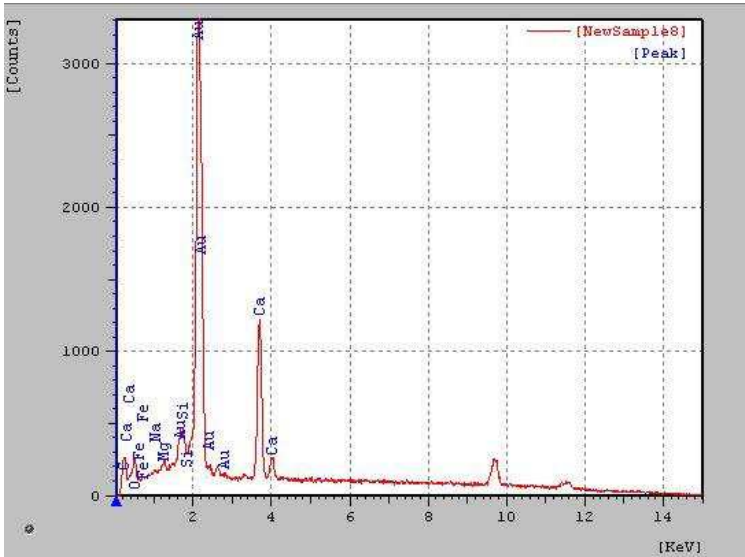
PLA/OMMT – 1 pcr



PLA/OMMT – 3 pcr

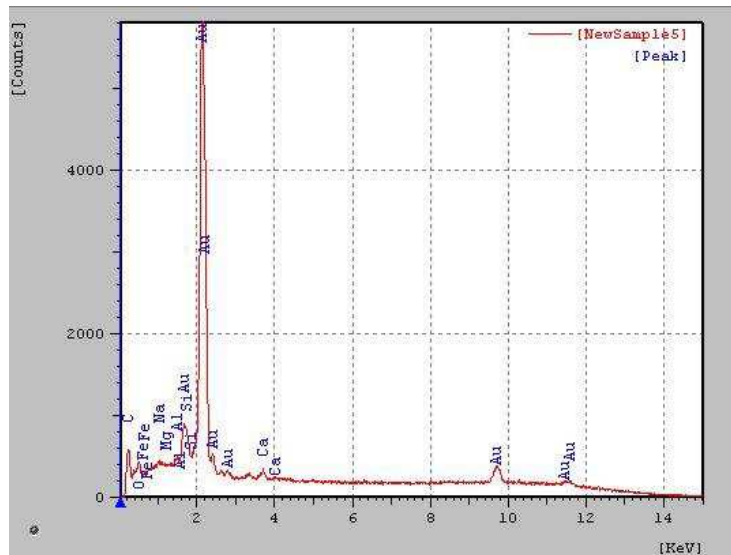


PLA/OMMT – 5 pcr

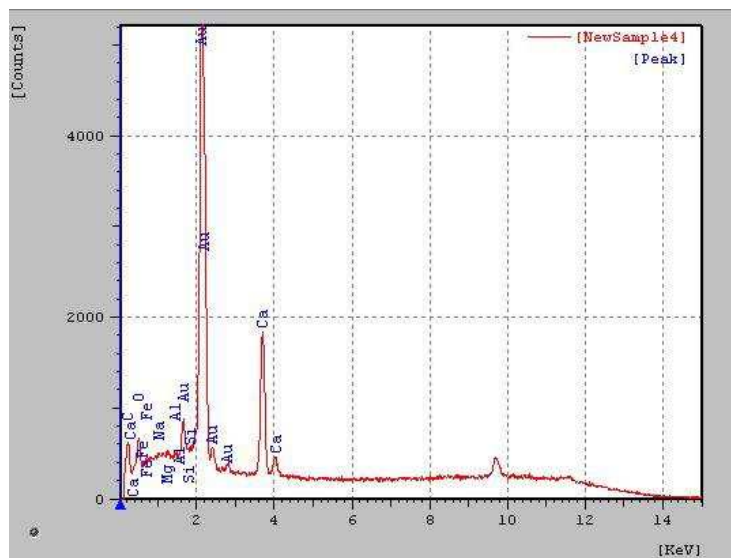


APÊNDICE B – Resultados de EDS, obtidos por me para os sistemas PLA/OVT COM 1, 3 e 5 pcr de argila.

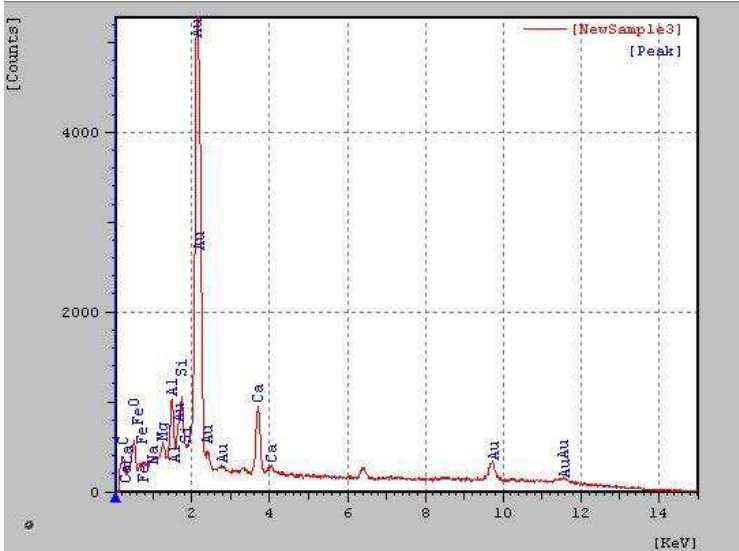
PLA/OVT – 1 pcr



PLA/OVT – 3 pcr

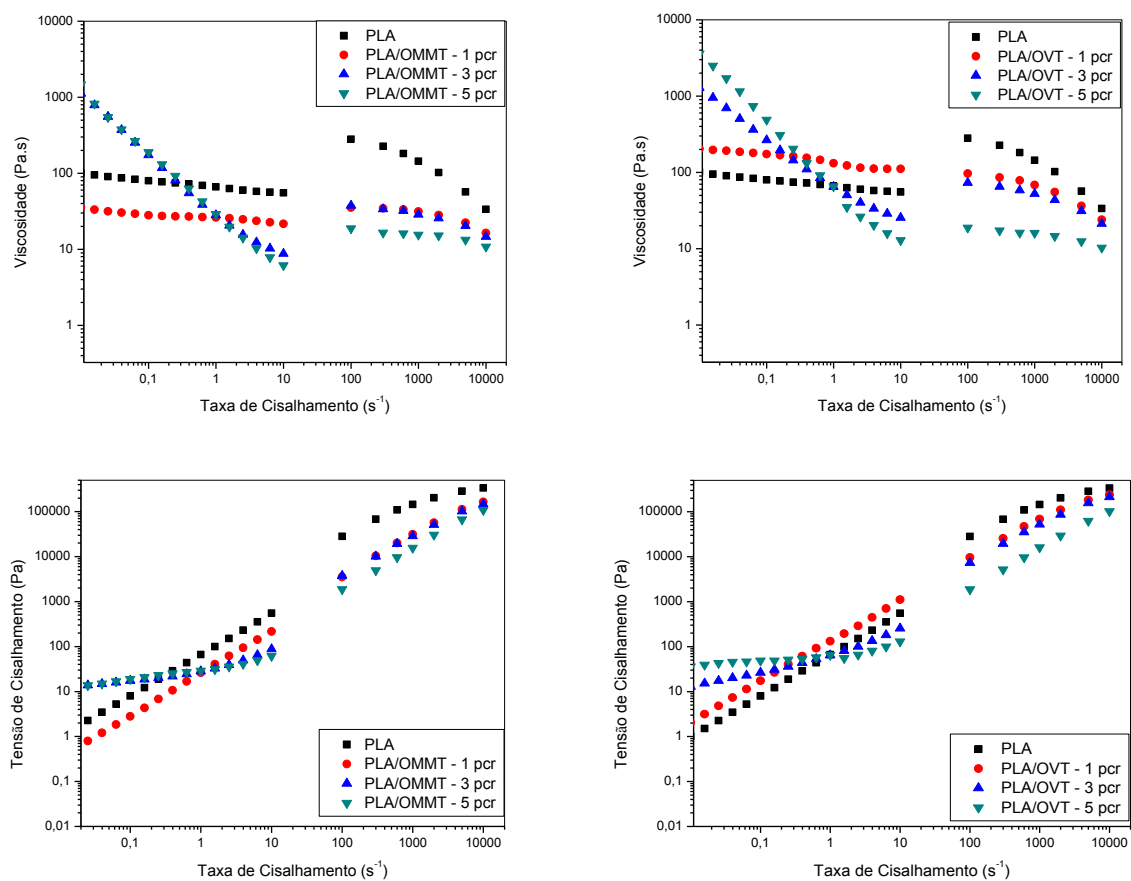


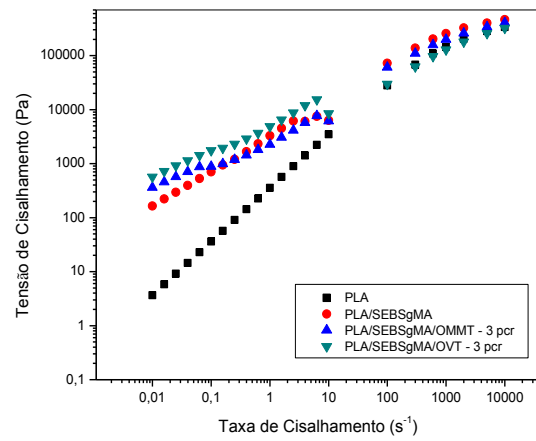
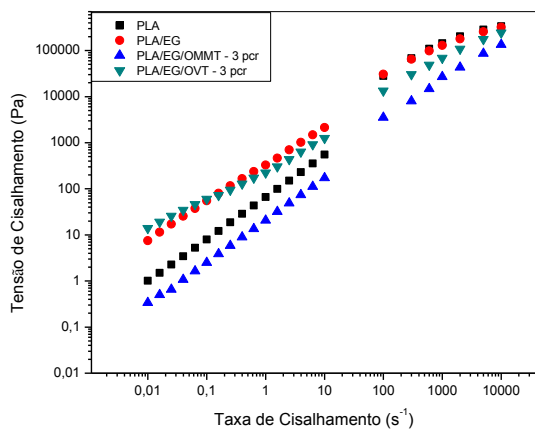
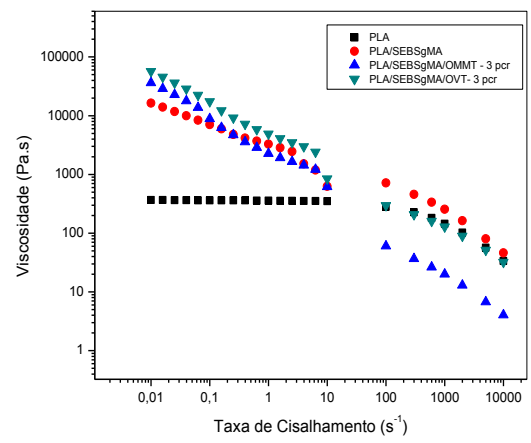
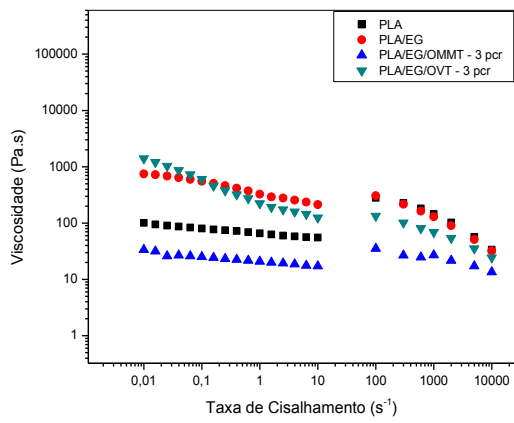
PLA/OVT - 5 pcr



APÊNDICE C - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e curvas de fluxo em baixas e altas taxas de cisalhamento.

As Figuras abaixo ilustram as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e curvas de fluxo (tensão em função da taxa de cisalhamento), sendo que todas as curvas foram obtidas em baixas e altas taxas de cisalhamento. Estas medidas foram em reômetro distintos sob condições diferenciadas de deformação, efeitos térmicos, tempo de execução e estabilidade dos sistemas, podem ter contribuído para este comportamento descontínuo.





APÊNDICE D – Validação da Regra de Cox-Merz

Validação da Regra de Cox-Merz

A relação empírica de Cox-Merz possibilita relacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa em regime dinâmico (oscilatório) (Bretas e D'Avila,2010).

Para a validação dessa relação é feito uma sobreposição das curvas de viscosidade permanente (η_a) e viscosidade complexa (η^*) em função da velocidade angular e frequência, respectivamente. A partir das Figuras abaixo é possível observar que a relação não é válida para o PLA e os biocompósitos. Na literatura outros autores também reportaram que para sistemas de polímeros com argilas, geralmente a regra de Cox-Merz não é válida Fornes et al. (2001), Shen et al. (2005) e Oliveira (2010).

