

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

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE  
POLI (ÁCIDO LÁTICO) / ARGILA ORGANOFÍLICA**

**SHIRLEY NÓBREGA CAVALCANTI**

**CAMPINA GRANDE  
Fevereiro/2012**

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

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE  
POLI (ÁCIDO LÁTICO) /ARGILA ORGANOFÍLICA**

**SHIRLEY NOBREGA CAVALCANTI**

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

**Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo**

**Co-orientador: Dra. Edcleide Maria Araújo**

**Agência Financiadora: CNPq**

**CAMPINA GRANDE  
Fevereiro/2012**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

C376d Cavalcanti, Shirley Nobrega.  
Desenvolvimento de bionanocompósitos de poli (ácido láctico) / argila organofílica / Shirley Nobrega Cavalcanti. - Campina Grande, 2012.  
66 f.: il.

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

1. Biopolímeros. 2. Bionanocompósitos. 3. Argilas. I. Título.

CDU 678.7 (043)

## **CURRICULUM VITAE**

### **Formação acadêmica**

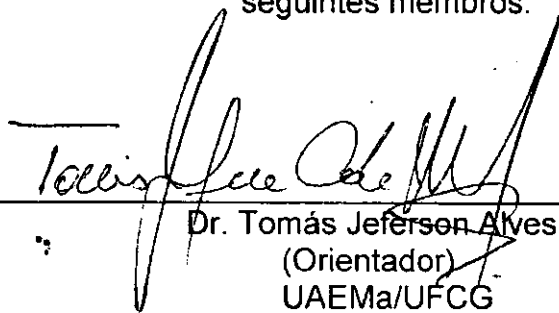
Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo Americana (2011).

Graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande, UFCG (2009).

**DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO  
LÁTICO)/ARGILA ORGANOFÍLICA.**


**Shirley Nóbrega Cavalcanti**

Dissertação Aprovada em 16/02/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:




---

Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
(Orientador)  
UAEMa/UFCG




---

Dr<sup>a</sup>. Edcleide Maria Araújo  
(Co-Orientadora)  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Reginaldo Severo de Macêdo  
(Examinador Interno)  
UAEMa/UFCG



---

Dr<sup>a</sup>. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade  
(Examinadora Externa)  
Pesquisadora/UFCG

## **DEDICATÓRIA**

Dedico a todas as pessoas que acreditaram em mim em especial ao meu esposo Moacy Pereira da Silva, por sua compreensão e ensinamentos e ao meu filho Luiz Henrique Cavalcanti da Silva, pelo apoio em todos os momentos desta importante etapa em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado e me guiar durante o andamento deste trabalho e em todos os momentos em que as dificuldades pareciam ser intransponíveis.

A minha família e em especial ao meu esposo Moacy, que esteve comigo durante esta etapa de minha vida e soube compreender as dificuldades e os momentos de ausência. A meu filho Luiz Henrique, que com tão pouca idade, sentiu diretamente o esforço e energia investidos na execução deste trabalho.

A meus pais José Cavalcanti e Maria do Céu, a quem devo o dom da vida e são parte fundamental em minha formação como cidadã e mulher, não medindo esforços.

Aos meus irmãos, Michelyne, Emerson e Calina, por sempre compartilharem comigo os momentos felizes de uma família que a cada dia cresce com suas conquistas.

Aos Professores Tomás Jéferson Alves de Melo e Edcleide Maria Araújo pelas orientações, conhecimentos transmitidos, incentivo, apoio e paciência.

Aos amigos e colegas em especial a Gustavo Brito, Pankaj Agrawal, Sara Veruska, Akidauana Brito, Milena, Dayanne e Taciana pela caminhada, juntando forças e compartilhando conhecimentos durante todo o curso.

Aos professores doutores Hélio, Ariosvaldo, Reginaldo e Daniela pela rica contribuição como examinadores desse trabalho.

Ao programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao MCT/CNPq e CAPES/PROCARD-NF pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

A empresa Arkema na pessoa do Eng. Aldo Silvio Carneiro de Sousa, pela doação de materiais e a empresa Cargill pela doação do PLA. A Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da argila e a Clariant pelo fornecimento do tensoativo iônico.

Enfim, a todos aqueles que em algum momento contribuíram para minha formação.

## DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPOSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) / ARGILA ORGANOFILICA

### RESUMO

O poli (ácido láctico) - PLA é um polímero da classe dos poli ( $\alpha$ -hidróxi ácidos), uma das famílias de polímeros mais atrativas e promissoras. Este biopolímero vem sendo estudado como uma opção para a produção de artigos descartáveis em substituição a polímeros derivados de petróleo, contribuindo assim para a preservação do meio ambiente. No entanto, este biopolímero apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso em algumas aplicações. Uma alternativa para melhorar as propriedades do PLA é misturá-lo com outros polímeros ou com pequenas quantidades de argila. Portanto, este trabalho teve como objetivo desenvolver bionanocompósitos a partir do sistema PLA/argila organofílica. Inicialmente a argila bentonítica Brasegel foi tratada com o sal Praepagem WB<sup>®</sup> e posteriormente foram avaliadas as propriedades da argila modificada. Após a organofilização, foi preparado um concentrado com proporção 1:1 de PLA/OMMT em um misturador interno. Em seguida, foram preparadas misturas de PLA/modificadores de impactos (EMA e E-GMA)/OMMT em extrusora dupla-rosca co-rotativa e também foram moldados corpos de prova pelo processo de injeção. Os ensaios de caracterização da argila mostraram por meio de DRX, FRX, TG e FTIR que o sal foi incorporado à estrutura da argila confirmando sua organofilização. Os resultados de difração de raios-X indicaram que bionanocompósito com estrutura parcialmente esfoliada foi obtido para a composição PLA/OMMT/E-GMA, enquanto que para a composição PLA/OMMT/EMA foi confirmado à presença de estruturas parcialmente esfoliada/intercalada. As propriedades térmicas de HDT não apresentaram diminuição de seus valores comparados as do PLA. Para as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade e a resistência à tração diminuíram com relação ao PLA, enquanto que a resistência ao impacto aumentou consideravelmente para todos os sistemas, exceto para o PLA/OMMT.



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do PLA .....	24
Tabela 2: Concentrados em 3pcr de argila na mistura de PLA/modificadores de impacto.....	28
Tabela 3: Análise química por fluorescência de raios-X da argila sem tratamento (MMT) e tratada com o sal Praepagen WB <sup>®</sup> (OMMT).....	32
Tabela 4: Temperatura de distorção térmica (HDT) para o PLA, para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA, e para os sistemas PLA/OMMT, PLA/EMA/OMMT e PLA/E-GMA/OMMT.....	44
Tabela 5: Propriedades térmicas obtidas por DSC do PLA, PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/OMMT, PLA/OMMT/E-GMA, PLA/OMMT/EMA.....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2: Ciclo Petroquímico de Produção de PLA.....	8
Figura 3: Ciclo de produção de PLA via fermentação.....	8
Figura 4: Isômeros ópticos do PLA D- dextrogiro e L- levógiro.....	9
Figura 5: Estrutura molecular do Poli (ácido láctico).....	10
Figura 6: Estrutura da montmorilonita.....	13
Figura 7: Representação esquemática da introdução do sal quaternário de amônio entre as lamelas de argila.....	15
Figura 8: Representação dos diferentes estados de dispersão da argila organofílica no polímero com correspondentes difratogramas e METs.....	18
Figura 9: Diminuição da entropia de mistura com o aumento do tamanho das cadeias moleculares.....	19
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura de uma blenda sem compatibilizante (a) e com compatibilizante (b).....	19
Figura 11: Estrutura molecular do Poli (ácido láctico).....	25
Figura 12: Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB®.....	25
Figura 13: Estrutura molecular do etileno - acrilato de metila (EMA).....	25
Figura 14: Estrutura molecular do etileno – metacrilato de glicidila (E-GMA).....	26
Figura 15: Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla-rosca co-rotativa.....	28
Figura 16: Difratograma das argilas MMT e OMMT.....	33
Figura 17: Espectros na região do Infravermelho das argilas MMT e OMMT.....	34
Figura 18: Curvas TG das argilas MMT e OMMT.....	35
Figura 19: Espectro de FTIR para o PLA.....	36
Figura 20: Espectros de FTIR para o EMA e o E-GMA.....	37
Figura 21: Espectros de FTIR para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA.....	38
Figura 22: Espectros de FTIR para o PLA puro e para os bionanocompósitos.....	38
Figura 23: Padrões de DRX para o PLA.....	39
Figura 24: Padrões de DRX para as blendas PLA/E-GMA e PLA/EMA.....	40
Figura 25: Padrões de DRX para os nanocompósitos PLA/OMMT/E-GMA, PLA/OMMT/EMA e PLA/OMMT.....	41
Figura 26: Módulo de Elasticidade do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT.....	42

Figura 27: Resistência á tração máxima no escoamento do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT.....	42
Figura 28: Resistência ao impacto do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT.....	43
Figura 29: Temperatura de distorção térmica (HDT) para o PLA, para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA, e para os sistemas PLA/OMMT, PLA/EMA/OMMT e PLA/E-GMA/OMMT.....	45
Figura 30: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA, (b) PLA/E-GMA e (c) PLA/EMA.....	46
Figura 31: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA /EMA e (b) PLA/OMMT/EMA.....	47
Figura 32: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA/E-GMA e (b) PLA/EGMA/OMMT.....	47
Figura 33: Fotomicrografia obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para .....	48
Figura 34: Curvas DSC de aquecimento para PLA, PLA/OMMT/E-GMA, PLA/EMA, PLA/OMMT/EMA, PLA/OMMT e PLA/E-GMA.....	49

## **SÍMBOLOS E ABREVIações**

CTAB – N – Hexadecil Trimetil Brometo Amônio

C20A – Argila Cloisite 20A

DMTA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

E – Módulo de Young

EMA – Copolímero Etileno-Acrilato de Metila

E-GMA – Copolímero Etileno-Metacrilato de Glicidila

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HDT – Temperatura de distorção térmica

PA – Polianidrido

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Montmorilonita sem tratamento

mW – Miliwatts

MOP – Microscopia Ótica Polarizada

NPCC – Nanopartículas de Carbono e Cálcio

OMMT – Argila Montmorilonita com tratamento

PBAT – Poli(butileno adipato co-tereftalato)

PCL – Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

PHA – Polihidroxialcanoato

PLA – Poli (ácido láctico)

PVC – Poli(cloreto de Vinila)

PET – Poli( Teraftalato de etileno)

PHB – Polihidroxibutirato

R.I. – Resistência ao Impacto

TG – Termogravimetria

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 50 anos os polímeros provenientes do petróleo têm sido muito utilizados e este sucesso se deve a sua versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Mas, o petróleo é uma matéria-prima exaurível e poluidora da natureza, desde a década de 80 houve uma grande conscientização em relação ao meio ambiente e uma ampla busca por materiais que apresentassem durabilidade durante o uso e degradabilidade após o descarte (Pellicano et al., 2009). Como o uso dos plásticos vem aumentando em todo mundo, mais de 100 milhões de ton/ano de plásticos produzidos, conseqüentemente é grande a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente, isto é, 20% do volume total. Os plásticos sintéticos, materiais formados por macromoléculas, são muito resistentes à degradação natural quando descartados no meio ambiente, isto é, em aterros ou lixões municipais, daí seu acúmulo cada vez mais crescente (Marconato & Franchetti, 2006). Porém, como alternativa para redução do impacto ambiental surge uma nova classe de materiais, os biopolímeros. A esta nova classe se incluem "os materiais biodegradáveis ou ecologicamente corretos". Recentemente, tem-se mostrado um crescente interesse por biopolímeros para aplicações em embalagens, devido o problema do acúmulo de resíduos, o que levou a práticas ambientais exigentes, (MasPOCH et al., 2009). Segundo Schlechter (2011), o mercado mundial de polímeros biodegradáveis cresceu de 18400 ton em 2006 para 24350 ton em 2007 e estima-se que venha a atingir algo em torno de 54000 ton até 2012. Os biopolímeros quando comparados com os termoplásticos convencionais, apresentam baixo desempenho em algumas propriedades específicas, necessitando, portanto, serem modificadas para torná-los mais competitivos (Bordes et al., 2009). A modificação de biopolímeros pode ser feita pela mistura com outros biopolímeros convencionais e/ou com partículas inorgânicas. O desenvolvimento de blendas poliméricas associado ao estudo da nanotecnologia surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas nas diferentes áreas tecnológicas para melhoria das propriedades, mecânicas, reológicas, de barreira, inflamabilidade, térmicas, elétricas e cosméticas (Paul & Robeson, 2008). Segundo Bordes et al. (2009), com o intuito de melhorar as propriedades dos biopolímeros, a adição de outros polímeros e de nanocargas vem sendo estudada com o objetivo de

promover alterações na morfologia e nas propriedades em geral e ao mesmo tempo preservar a biodegradabilidade. Por este motivo, desenvolveu neste trabalho bionanocompósitos a partir da matriz polimérica de Poli (ácido láctico)-PLA com adição de argila organofílica e de modificadores de impacto por meio da técnica de intercalação por fusão, e posteriormente avaliar as propriedades do bionanocompósito tais como: morfologia, propriedades mecânicas e térmicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver bionanocompósitos de poli (ácido láctico) - PLA / argila organofílica por meio da técnica de intercalação por fusão.

### **2.2. Objetivos Específicos**

No intuito de atingir o objetivo geral é necessário estipular objetivos específicos, que foram os seguintes:

- Obter a argila organofílica com o tensoativo iônico Praepagen WB®;
- Caracterizar a argila organofilizada por meio de DRX, FTIR, TG e FRX e comparar com a argila não organofílica;
- Avaliar a influência da argila organofílica e de dois copolímeros modificadores de impacto, o EMA e o E-GMA, no desempenho dos bionanocompósitos por meio de ensaios mecânicos de tração e impacto, MEV, DRX, HDT e FTIR e DSC.

### 3.2. Classificação dos Polímeros Biodegradáveis

De acordo com suas diferentes origens os polímeros biodegradáveis são classificados em três categorias principais: (1) polímeros sintéticos, particularmente poliésteres alifáticos, tais como poli (ácido láctico) - PLA, (2) poliésteres produzidos por microorganismos e (3) polímeros provenientes de fontes naturais, incluindo amido, celulose, quitina, quitosana, lignina e proteínas (Yang, 2007).

Segundo estudos realizados por Perrine et al. (2009), um grande número de polímeros biodegradáveis (biopolímeros) pode ser quimicamente sintetizado ou biosintetizado durante o ciclo de crescimento conforme pode ser observado na Figura. Baseado na sua síntese podem ser propostas quatro diferentes categorias para os polímeros biodegradáveis: 1) polímeros de fonte renováveis, 2) polímeros obtidos por produção microbiana, 3) polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, 4) polímeros obtidos de recursos fósseis.

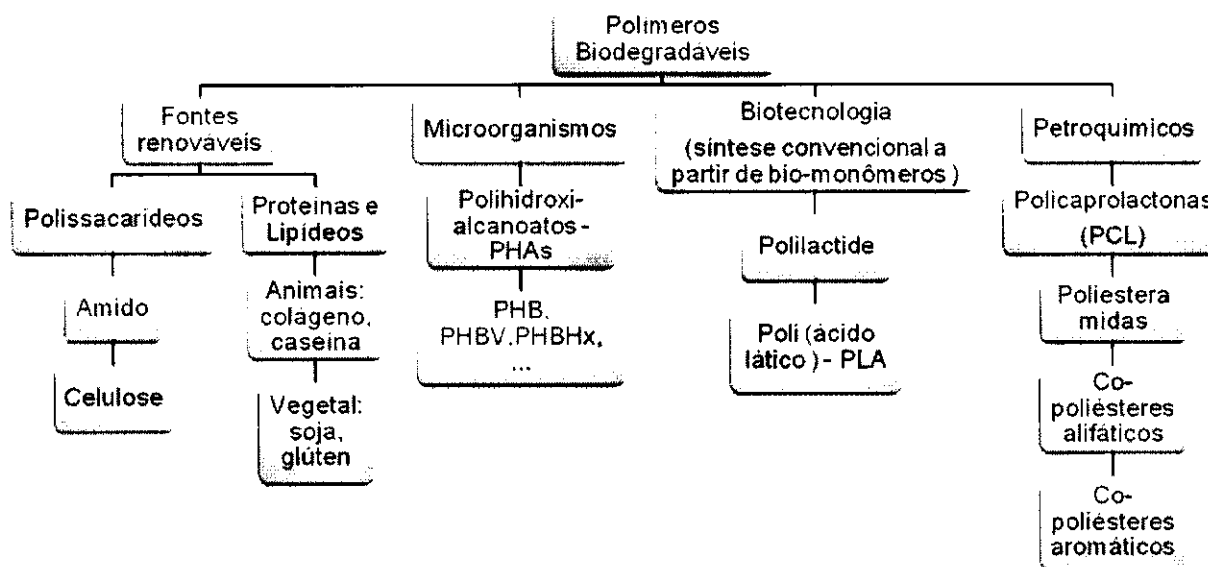


Figura1: Fluxograma de obtenção de alguns polímeros biodegradáveis.  
Fonte: (Avérous, 2009).



Os polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. Fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida bem mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar. Dentre os polímeros biodegradáveis podemos citar o poli (ácido láctico)- PLA, polihidroxicanoato - PHA, polímeros de amido - PA e xantana - Xan (Pradella, 2006).

Os polímeros biodegradáveis apresentam grande potencial para substituição em algumas aplicações de polímeros provenientes de fontes fósseis, não biodegradáveis. Alguns fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são: os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes de fontes fósseis, a escassez do petróleo e aumento do seu preço e, a não biodegradabilidade da grande maioria dos polímeros de fontes fósseis, provocando o acúmulo de lixo plástico sem destino apropriado e que levarão de dezenas a centenas de anos para serem novamente assimilados pela natureza.

Devido as suas características os biopolímeros 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 atende as necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras de atenderem as suas. Cabe aqui também introduzir outro conceito, o de polímeros sustentáveis, que são polímeros que são produzidos de uma forma sustentável. 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 (Clarival & Halleux, 2005).

Apesar de todas as vantagens, os polímeros biodegradáveis (biopolímeros) possuem algumas limitações técnicas que tornam difíceis sua processabilidade e também seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos polímeros biodegradáveis para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações (Fechine, 2010). Para

isso, blendas (Balakrishnan et al., 2010; Lemmouchi et al., 2009; Su et al., 2009; Oyama, 2009; Huneault & Li, 2007), compósitos (Coats et al, 2008; Wong et al., 2004), nanocompósitos (Chivrac et al., 2010; Nieddu et al., 2009; McLauchlin & Thomas, 2009; Fukushima et al., 2009; 2009; Rhim et al., 2009), têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e degradabilidade.

### **3.3. Poli (ácido láctico) – PLA**

O PLA é um poliéster alifático obtido pela polimerização do ácido láctico, produzido por fermentação, ou seja, é um poliéster sintetizado quimicamente a partir de monômeros produzidos biotecnologicamente. O poli (ácido láctico) - PLA é um polímero da classe dos poli ( $\alpha$ -hidróxi ácidos), uma das famílias de polímeros mais atrativas e promissoras, pois além de bioreabsorvíveis, ele também é biocompatível, podendo ser utilizados em diversas aplicações na área médica (Belard, 2005).

O ácido láctico é produzido comercialmente pela fermentação de microorganismos, ou por meio do ciclo petroquímico convencional. O ácido láctico produzido pelo ciclo petroquímico é a mistura racêmica opticamente inativa dos antionômeros de L (levógiro) e D (dextrógiro). O esquema de produção petroquímica do monômero ilustrado na Figura 2 era predominante até aproximadamente a década de 90. Após isso, foi desenvolvido formas de fermentação mais viáveis. Hoje, a forma mais popular é a fermentação conforme ilustrado na Figura 3, em que o amido de milho é convertido no ácido láctico pela fermentação bacteriana usando uma cepa do lactobacilo (Dorgan et al., 1999).

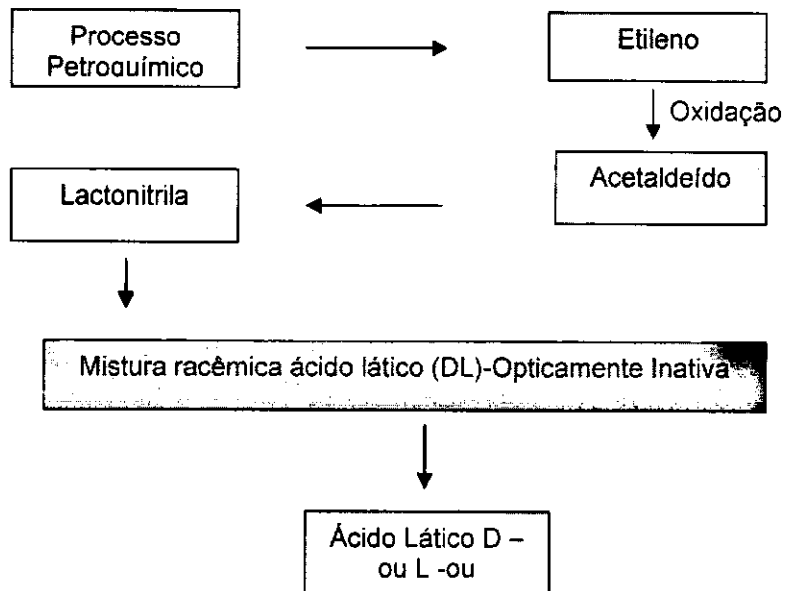


Figura 1: Ciclo Petroquímico de Produção de PLA.  
 Fonte: (Grupta et al., 2009)

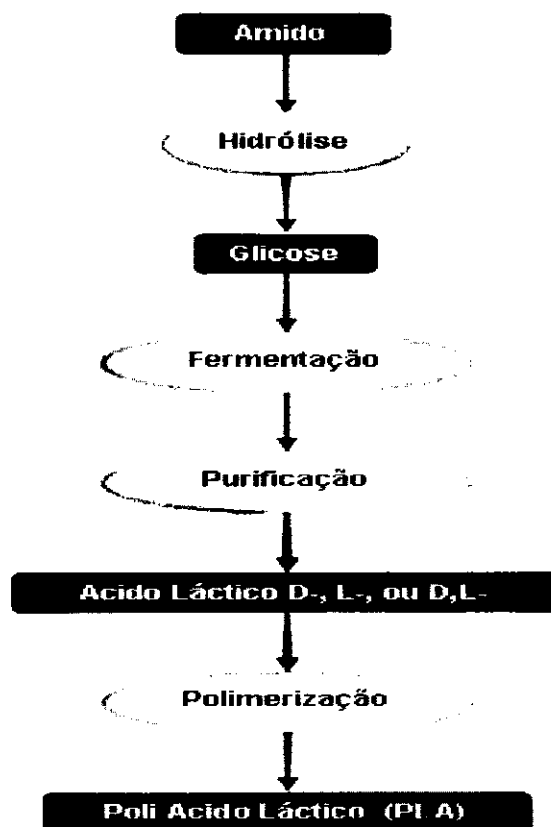


Figura 2: Ciclo de produção de PLA via fermentação.  
 Fonte: (Naturplas, 2011).

O PLA homopolímero tem uma temperatura de transição vítrea e de fusão de 55 °C e 175 °C, respectivamente. Logo, necessita ser processado em temperaturas na faixa de 185 °C e 190 °C (Spinu, 1996 citado por Garlotta, 2002). Segundo o autor, a degradação do PLA leva de 6 meses a 2 anos, isto em local apropriado para sua biodegradação, enquanto que plásticos convencionais leva de 100 a 500 anos para degradar como: o poliestireno (PS) e o polietileno (PE).

Segundo Vianna, (2011), o PLA é degradado pela hidrólise da ligação éster sem ser necessariamente a presença de enzimas para catalisar tal processo. A taxa de degradação é dependente do tamanho e da forma do produto, da relação do isômero Levógiro/Dextrógiro, e da temperatura da hidrólise. Para que o PLA seja processado em linhas de produção em grande escala em processos tais como: moldagem por injeção, sopro, termoformagem e extrusão, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada para impedir degradação e manter o peso molecular e as propriedades. Normalmente, o PLA inicia sua degradação térmica em temperaturas acima de 200°C pela hidrólise, pela cisão oxidativa da cadeia principal e, por reações inter ou intramolecular de transesterificação.

As reações químicas para a formação do PLA envolvem o processamento e a polimerização do monômero do ácido láctico. O ácido láctico (HOCH<sub>3</sub>CHCOOH) é uma molécula quiral simples na qual existe como dois enantiômeros, o ácido do L - e o D - Láctico conforme pode ser observado na Figura 4.

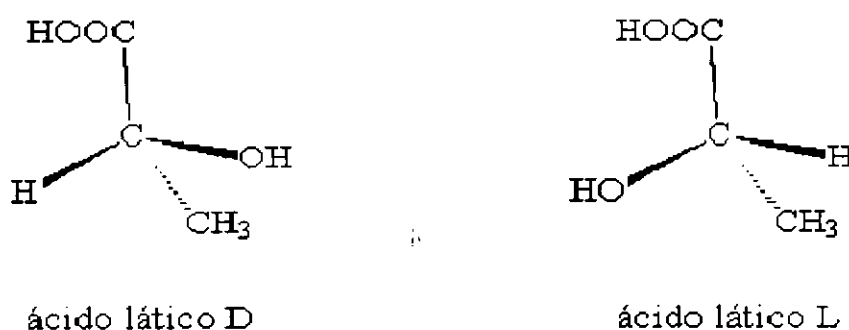


Figura 3: Isômeros ópticos do PLA D- dextrógiro e L- levógiro.  
Fonte: (Lunt, 1998)

Sendo assim existem três tipos de PLA por que existem duas formas esteroisoméricas do ácido láctico, o poli (levógiro – ácido láctico) – PLLA, o

poli(dextrógiro – ácido láctico) – PDLA ou poli(meso – ácido láctico), os dois primeiros tipos são semi cristalinos e a mistura dos dois tipos resulta em um polímero amorfo com baixas propriedades mecânicas. A atividade óptica das unidades D e L na estrutura do PLA têm efeito nas propriedades térmicas e mecânicas. Geralmente, o aumento da relação dos estereoisômeros provoca alterações nos valores de cristalinidade e diminui os valores de temperatura de fusão (Urayama et al., 2002, citado por Viana 2011).

A presença das ligações éster torna os poli (a-hidróxi ácidos) hidroliticamente instáveis, podendo ser degradados em contato com os fluidos corpóreos, resultando em produtos que são reabsorvidos pelo organismo fazendo parte do metabolismo de carboidratos (Peazzin et al., 2002). A estrutura molecular do PLA está esquematicamente representada na Figura 5.

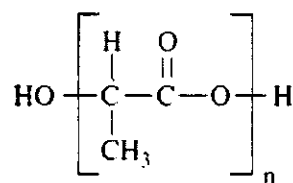


Figura 4: Estrutura molecular do Poli (ácido láctico).  
Fonte: (Rudnik, 2008).

Nos últimos anos, os polímeros biorreabsorvíveis ganharam uma importância crescente na área médica sendo utilizados em um amplo número de aplicações no corpo humano, tais como: suturas cirúrgicas, sistemas para liberação controlada de drogas, peles artificiais, guias para nervos, veias e artérias artificiais e dispositivos ortopédicos (Mao et al., 2000). Geralmente, para os polímeros serem utilizados como biomateriais é necessário satisfazer uma série de requisitos, os quais nem sempre são atendidos por um único polímero. Uma opção para o desenvolvimento de novos materiais é a obtenção de blendas poliméricas e bionanocompósitos, os quais exibem combinações de propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros. Algumas características como propriedades mecânicas e degradação podem ser modificadas através da escolha favorável do segundo componente (Cha & Pitt, 1990).

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente elevado módulo de elasticidade e rigidez, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa

capacidade de moldagem. O PLA é de diversas formas similar ao poli (tereftalato de etileno) (PET) (Zhang & Sun, 2005) suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a dos outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutileno succinato (PBS), polihidroxibutirato (PHB) e poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (Huneault & Li, 2007).

Em relação a degradação, sob condições de alta temperatura e elevada umidade, o PLA irá degradar-se rapidamente e se desintegrar dentro de semanas ou meses. O principal mecanismo de degradação é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos ou bases e é dependente do teor de umidade e temperatura. Tamanho dos espécimes, cristalinidade e misturas (blendas, compósitos) afetaram a taxa de degradação. Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos (Avérous, 2008).

Devido suas características o PLA tem sido utilizado com sucesso como material para implantes cirúrgicos e sistemas de administração de medicamentos. Sua elevada transparência é conseguida devido a sua taxa de cristalização relativamente baixa. Desta forma, sob determinadas condições de processamento, o PLA é um candidato promissor a fabricação de filmes orientados biaxialmente, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro (Huneault & Li, 2007). O PLA pode também ser aplicado na confecção de fibras para sutura ou para indústria têxtil, sacolas plásticas, descartáveis, filmes para agricultura, entre outros (Avérous, 2008; Zhang & Sun, 2005; Henton et al., 2005).

Em 1954 a Dupont patenteou um PLA que apresentava um peso molecular elevado. O desenvolvimento de PLA para aplicações em grande escala iniciou-se em 1994 com a Cargill operando em planta com capacidade de 6000 ton/ano nos Estados Unidos. Em 1997, a Dow Chemical e Cargill resolveram explorar o mercado potencial do PLA e em 2000 foi criada a Joint Venture Cargill Dowm LLC com o propósito de produzir PLA em escala comercial (Garlotta, 2002).

Como o objetivo deste trabalho é desenvolver bionanocompósito à partir de uma matriz polimérica de PLA e argila organofílica, nos próximos itens serão

abordados conceitos e a revisão de alguns trabalhos sobre argilas, nanocompósitos e blendas poliméricas.

### **3.4. 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, oxigênio 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 (Barbosa, 2009).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada com o tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se for um cátion divalente, como o  $Mg^{2+}$ , todos os sítios octaédricos estão ocupados e a argila é classificada como do tipo trioctaédrica. Quando os cátions são trivalentes como o  $Al^{3+}$ , somente 2/3 dos sítios estão ocupados e as argilas são do tipo dioctaédrica.

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1 contém duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna (Santos, 1989).

### **3.5. 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. O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Esta argila

apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentoníticos para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (Barbosa et al., 2006 ; Brito et. al 2008; Paz, 2010). A Figura 6 ilustra a estrutura da montmorilonita.

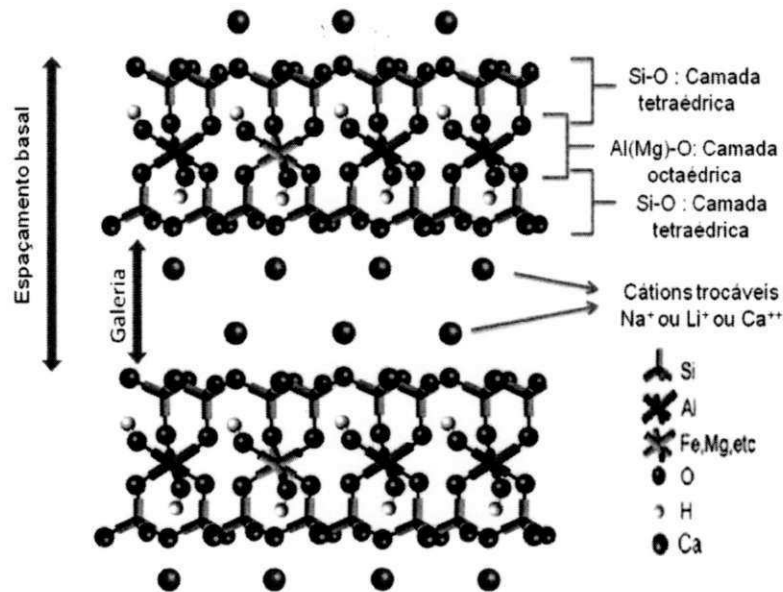


Figura 5: Estrutura da montmorilonita.  
Fonte: (Paiva, 2008).

### 3.6. Classificação das Argilas Bentoníticas

As bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em:

- Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, 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 bentonita 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 bentonitas a capacidade de aumentar de volume quando imersas em água (Silva et al., 2008; Santos, 1989).

### 3.7. Argilas Organofílicas

A simples mistura física de silicatos em camadas com polímeros pode não formar nanocompósitos. Esta situação é análoga às blendas poliméricas e, em muitos casos, misturas de fases distintas resultam em sistemas imiscíveis, correspondendo tipicamente para os polímeros mais convencionais que uma fraca interação física entre os componentes, orgânico e inorgânico o que conduz a pouca estabilidade das propriedades mecânicas e térmicas (Ray & Okamoto, 2003).

Atualmente torna-se cada vez mais frequente a utilização de argilas bentoníticas em pesquisas na área de polímeros, principalmente no desenvolvimento de nanocompósitos. Por este motivo pesquisadores vêm tentando aperfeiçoar processos de transformação da argila natural ou sódica em argila organofílica, uma vez que a argila não organofílica quando incorporada em matriz polimérica, apresenta fraca interação.

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas, as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal). Na montmorilonita, ocorre aumento da distância entre as camadas de 0,98 para 1,2 a 2,5 nm - conforme o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio. A argila assim obtida não será solúvel em água e será compatível com matrizes poliméricas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônio orgânicos adequados (Araújo et al., 2006; Brito, 2008; Paz, 2010; Barbosa, 2005).

### 3.8. Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes

Os sais quaternários de amônio possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas (Santos, 1992).

Ao adicionar os sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (Paiva et al., 2008).

Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos. Além disso, cátions do tipo alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com matrizes poliméricas ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica em nanocompósitos argila-polímero (Barbosa, 2005).

A polaridade do sal utilizado e a quantidade em massa do mesmo presente no tratamento organofílico influenciam diretamente na compatibilidade do polímero com a argila organofílica e na facilidade com que o polímero poderá intercalar a argila. Como resultante do tratamento com sais quaternários de amônio, as esmectitas organofílicas apresentam propriedades diferenciadas em relação às argilas não tratadas (Guimarães, 2008).

Na Figura 7, está ilustrada a representação esquemática da introdução do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila, passando-a de caráter hidrofílico para um caráter organofílico.

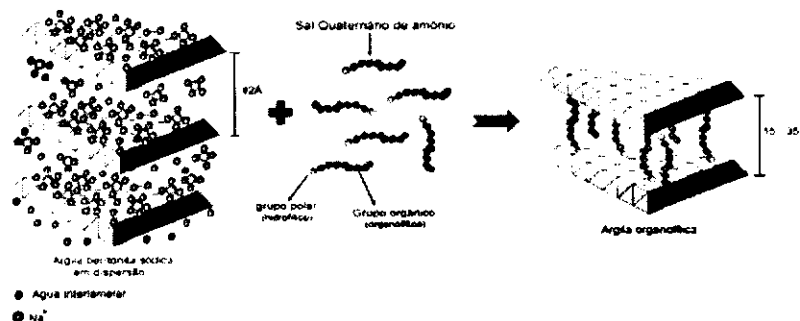


Figura 6: Representação esquemática da introdução do sal quaternário de amônio entre as lamelas de argila.

Fonte: (Martins, 2007).

### **3.9. Nanotecnologia**

Os investimentos em nanotecnologia têm sido crescentes e atingiram, mundialmente, um valor de 6 bilhões de dólares. Estima-se que, de 2010 a 2015, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia será de um trilhão de dólares. Os Estados Unidos e o Japão são os países que apresentam os maiores investimentos neste setor (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2010). A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria em nível molecular e representam o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os metais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações, principalmente na soldagem a frio. O carbono na forma de grafite é macio e maleável, em nanoescala pode ser mais resistente do que o aço e seis vezes mais leve (Duran et al., 2006; Pedrozo e Borghetti, 2005).

O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas tem conduzido a um grande interesse pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais, não apenas por eles possibilitarem a obtenção das propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas (Medeiros, 2008).

A nanotecnologia é um campo muito amplo podendo ser utilizado nas mais diversas áreas a exemplo da química, física, bioquímica, engenharia dos materiais, ciência da computação e medicina. Na área dos materiais, como cerâmicas e polímeros, estas podem desenvolver propriedades superiores aos compostos já existentes, sendo estes capazes de atender a novas aplicações e exigências mais rígidas de operação (Yang et al., 2007).

### **3.10. Nanocompósitos**

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 nos nanocompósitos é inferior a 5% em peso (Boesel, 2001).

Nos nanocompósitos polímero/ silicato em camadas, as áreas superficiais extremamente elevadas das partículas (da ordem de aproximadamente 700 – 800 m<sup>2</sup>/g, são responsáveis pelos benefícios como: reforço com uma pequena quantidade de carga (1 - 5% em peso) de tamanho nanométrico, melhoria das propriedades de barreira, aumento da estabilidade dimensional, aumento de resistência térmica e redução da inflamabilidade. Todas essas ocorrências estão relacionadas com a grande interação das moléculas de polímero com a interface polímero/argila (Ray & Okamoto, 2003).

Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas similares ou superiores aos compósitos convencionais mesmo utilizando uma quantidade baixa de argila. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica (Wang et al, 1996).

Para a preparação dos nanocompósitos polímero/argila podem ser utilizadas três técnicas diferentes: polimerização in situ, em solução e intercalação por fusão.

Dentre elas, o método de intercalação por fusão tem sido o mais empregado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo. Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como extrusoras e injetoras (Rodrigues, 2007).

Segundo Coelho et al. (2010) dependendo das características de cada componente, três casos típicos de estruturas “polímero-argila” podem ser obtidas, como ilustra esquematicamente a Figura 8. O primeiro caso ocorre quando o polímero é incapaz de intercalar entre as camadas do argilomineral, ocorrendo a formação de um compósito pela separação entre a fase polimérica e a argila organofílica, Figura 8a. Esse compósito, também chamado de microcompósito, apresenta as mesmas propriedades de compósitos tradicionais. O segundo tipo, neste caso realmente nanocompósito, ocorre quando cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas da argila, mas a delaminação ou esfoliação não é

completa, Figura 8b. O terceiro caso ocorre quando as camadas da argila estão dispersas completamente na matriz polimérica, Figura 8c, recebendo o nome de nanocompósito delaminado ou esfoliado.

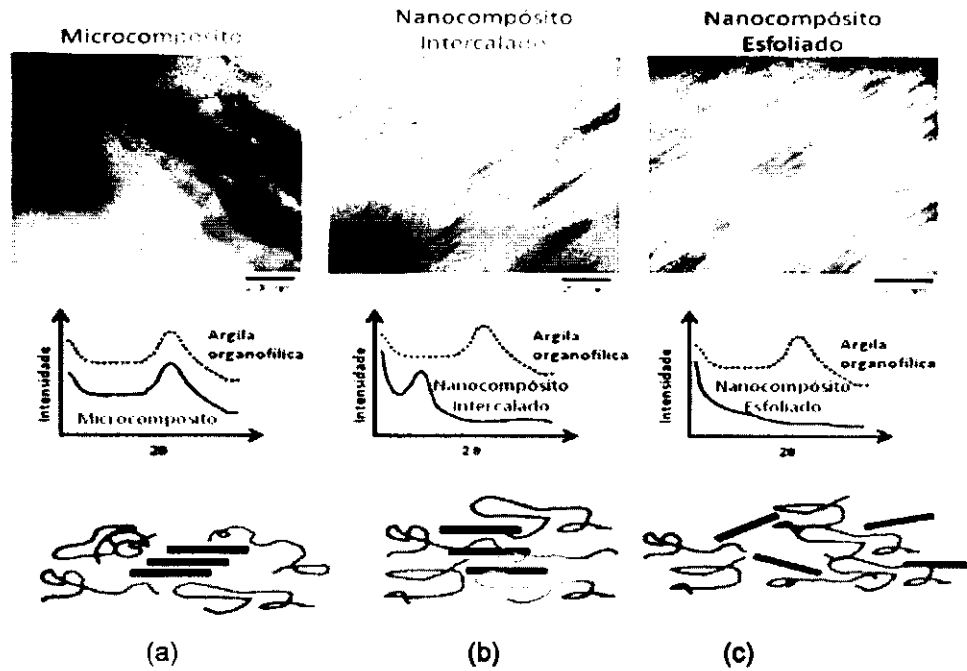


Figura 7: Representação dos diferentes estados de dispersão da argila organofílica no polímero com correspondentes difratogramas e METs.  
 Fonte: (Paul & Robeson, 2008).

### 3.11. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas podem ser definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo essa mistura ser miscível ou imiscível. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa ou apresentar co-continuidade de fases (Utracki, 2002; Agrawal, 2007).

Algumas vantagens apresentadas pelas blendas são: possuir as características desejadas a um custo inferior; aumentar as propriedades específicas como resistência ao impacto ou a solventes; melhorar a processabilidade, a uniformidade do produto e a redução de rebarbas; aumentar a produtividade; possibilitar rápida mudança na formulação; reduzir o número de tipos de polímeros que necessitam ser produzidos e estocados; dentre outras (Utracki, 2002).

As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis, sendo a grande maioria imiscível. Esta imiscibilidade provém do grande comprimento das cadeias poliméricas, devido à sua baixa entropia de mistura (Utracki, 2002), assim como da repulsão mútua entre elas ocasionada pela incompatibilidade química, conforme ilustrado na Figura 9. A imiscibilidade geralmente leva a propriedades mecânicas inferiores (Gnanou & Fontanille, 2009; Agrawal, 2007).

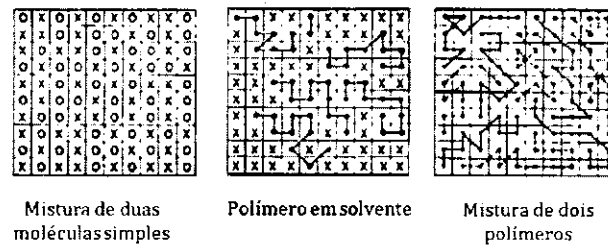


Figura 8: Diminuição da entropia de mistura com o aumento do tamanho das cadeias moleculares. Fonte: (Gnanou & Fontanille, 2010).

Blendas imiscíveis podem apresentar propriedades desejáveis, desde que a fase dispersa seja bem distribuída na fase contínua e que haja estabilidade entre as fases. Para isso, o processamento das blendas assim como sua compatibilização com copolímeros ou polímeros enxertados desempenha papel essencial. A Figura 10 apresenta microscopias eletrônicas de varredura (MEV) de blendas sem compatibilizante e com compatibilizante. É notória a diferença da morfologia entre essas duas blendas, que acarretará diferença entre suas propriedades.

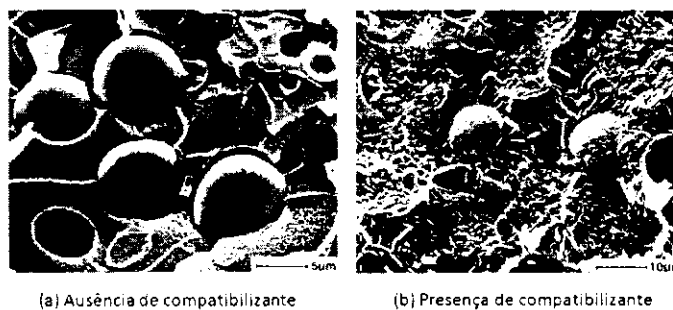


Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura de uma blenda sem compatibilizante (a) e com compatibilizante (b).

Fonte: (Gnanou & Fontanille, 2010).

A estrutura morfológica das blendas poliméricas depende fortemente da técnica utilizada na sua confecção. No caso de mistura mecânica, a temperatura deve ser superior a maior temperatura de transição vítrea entre os componentes, ou mesmo

da temperatura de fusão se um dos constituintes é semicristalino, para que a dispersão seja eficiente. Blendas podem também ser obtidas a partir de soluções de dois polímeros em um mesmo solvente, devendo ambos serem solúveis neste solvente. Podem ser obtidas ainda pela polimerização de um monômero na presença de um polímero ou de monômeros que se reticulam na presença do outro, sem que haja qualquer interação química entre eles, (Gnanou & Fontanille, 2009).

Alguns estudos já foram realizados com blendas utilizando polímeros biodegradáveis. Juntuek et al., (2010), estudaram o efeito da adição de borracha natural na resistência ao impacto do PLA. A borracha natural foi enxertada com metacrilato de glicidila (NR-g-GMA) e misturada ao PLA por fusão em um misturador interno. O efeito da concentração NR-g-GMA nas propriedades de impacto do PLA foi avaliada. A adição de NR-g-GMA ao PLA proporcionou um aumento da resistência ao impacto da blenda comparada ao PLA puro. A interação entre o PLA e o NR-g-GMA foi analisada usando-se FTIR e os resultados indicaram a existência de reação química entre os grupos terminais carboxilas do PLA e os grupos epóxi do NR-g-GMA. Ao término do estudo, foi concluído que a reação entre os grupos carboxilas e epóxi proporcionou um aumento na miscibilidade entre o PLA e a borracha natural resultando em melhores propriedades de impacto.

Liu et al., (2011), dando continuidade ao trabalho publicado pelo grupo, Liu et al. 2010, investigaram blendas de PLA com o terpolímero de etileno/acrilato de *n*-butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) e o copolímero de etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn), o qual é um ionômero de zinco. A blenda PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn (80/15/5) apresentou resistência ao impacto superior a 800 J/m sendo classificada como super tenaz. O tamanho ótimo de partículas da fase dispersa para se atingir elevada resistência ao impacto foi identificada para este sistema como sendo entre 0,7 e 0,9  $\mu\text{m}$ . Liu et al., (2010), também descreveram o provável processo de deformação micromecânica relacionado com a tenacificação da blenda como sendo a resistência à cavitação da fase dispersa em conjunto com a boa adesão interfacial entre o PLA e o EBA-GMA.

### 3.12. Bionanocompósitos

Bionanocompósitos representam um grupo emergente de materiais híbridos nanoestruturados. Eles são formados pela combinação de polímeros naturais e sólidos inorgânicos e mostra pelo menos uma escala em dimensão nanométrica, semelhante aos nanocompósitos convencionais que envolvem polímeros sintéticos.

As propriedades estruturais inerentes ao biopolímero, ou seja, biocompatibilidade e biodegradabilidade abrem novas perspectivas para estes materiais híbridos com especial incidência na medicina regenerativa e em materiais ecologicamente corretos (polímeros verdes) (Margarita et al., 2007).

Segundo os autores a pesquisa sobre bionanocompositos pode ser considerada como um novo campo interdisciplinar intimamente relacionada com temas significativos, tais como: processos de biomineração, materiais de inspiração biológica e sistemas biométricos.

Um bionanocompósito é obtido pela incorporação de nanocargas aos biopolímeros, resultando em um material que apresenta melhores propriedades com preservação da biodegradabilidade e sem produzir resíduos tóxicos ao meio ambiente. Estes materiais são destinados a aplicações biomédicas e em diferentes aplicações de curto prazo como, por exemplo, embalagens, aplicações na agricultura e em dispositivos de higiene (Bordes et al., 2009).

Vários autores recentemente vêm mostrando um grande interesse em estudar e caracterizar nanocompósitos de matriz polimérica biodegradável.

Paul et al., (2003), relataram a preparação de nanocompósitos PLA / MMT obtidos pela técnica de intercalação por fusão usando uma argila montmorilonítica modificada com bis - metila (2-hidroxietyl) cátions de amônio. Concluíram que a partir de todas as argilas estudadas a montmorilonita modificada com bis – metila (2-hidroxietyl) cátion de amônio trouxe um efeito maior em termos de estabilidade térmica. Observou-se também que aumentando a quantidade de argila permitirá retardar o aparecimento da degradação térmica. Chang et al., (2003), relataram a preparação de bionanocompósitos de PLA com três diferentes tipos de silicato em camada através do método de intercalação por solução utilizando o n-dimetilacetamida, obtendo – se a formação de nanocompósitos intercalados. Foi observado que a adição de apenas uma pequena quantidade de argila organofílica foi suficiente para melhorar as propriedades termo-mecânicas das



fibras PBT híbridos. Os híbridos foram extrusados e observou-se que a resistência à tração das fibras híbridas aumentou com a adição de argila, até um teor crítica e depois diminuiu. No entanto, os módulo iniciais aumentaram com aumento da quantidade de argila organofílica na matriz PBT.

Feijoo et al., (2005), realizaram um estudo utilizando uma matriz de PLA amorfo contendo 12% do esteroisômero D-lático, e duas argilas organofílicas. Neste estudo, as argilas foram tratadas com dois tipos de sal quaternário de amônio. Após a organofilização das argilas, foram preparados bionanocompósitos com uma concentração de 4% de argila. Estes bionanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de DRX e MET. Os resultados mostraram que a adição de nanocargas provocou um aumento na estabilidade térmica do polímero quando comparado com o PLA puro, este fato deve-se possivelmente a boa interação PLA/argila.

Wu & Chiang, (2005), realizaram um estudo sobre um novo método de preparação de bionanocompósitos de PLA e argila, adicionando ácido lático na forma de emulsão entre a matriz de PLA e argila modificada organicamente. Primeiramente, a argila foi modificada utilizando um sal n-hexadecil trimetil brometo amônio denominado (CTAB) e depois realizado uma polimerização em solução utilizando um monômero a base de estireno e metil metacrilato e um catalisador. Estes bionanocompósitos foram caracterizados utilizando as técnicas de MEV, DRX, (MOP) e análise dinâmico mecânico neste estudo foram obtidos nanocompósitos com camadas empilhadas parcialmente esfoliadas e morfologia intercalada, concluindo que os nanocompósitos obtidos possuem um grande potencial em sua estabilidade térmica em relação ao PLA puro.

Jiang et al., (2009), realizaram um estudo comparativo de sistemas ternários contendo PLA/PBAT/MMT e PLA/PBAT/NPCC, onde MMT é a argila organofílica e NPCC a nanopartículas precipitada de carbono de cálcio. Neste estudo, foram preparados bionanocompósitos contendo percentagens de 90PLA/10PBAT e variando o teor de MMT e NPCC em 2,5 e 5%. Os nanocompósitos foram preparados pela técnica de intercalação por fusão em extrusora de rosca dupla com L/D de 40. As amostras de PLA e PBAT inicialmente foram secas durante 8h e posteriormente processadas a uma velocidade de 80 rpm. Ao final as amostras foram caracterizadas avaliando as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas de tensão e módulo elástico foram diretamente afetadas com a adição das nanopartículas. Os melhores

resultados foram encontrados para a blenda 90PLA/10PBAT com 2,5% de MMT uma vez que foi possível observar redução da tensão, aumento do módulo elástico e alongamento quando comparado com o PLA puro. Por outro lado os resultados apresentados pela blenda 90PLA/10PBAT tratada com 2,5 % e 5% de NPCC apresentaram baixo desempenho quanto às propriedades mecânicas.

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

Viana, (2011) desenvolveu bionanocompósitos a partir de blendas de PLA/PBAT/OMMT. Os resultados mostraram que foi possível a obtenção de nanocompósitos 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 valores significativos quando foi comparado com o PLA puro.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

- Argila

Bentonítica sódica BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande/PB. A argila tem granulometria passante em malha 200 (abertura de 74 $\mu$ m).

- Matriz Polimérica

Poli (ácido láctico – PLA) fornecido pela Cargill-Dow, conhecido comercialmente como Nature Works<sup>®</sup> e do tipo 2002D, com densidade relativa 1,24, IF= 4-6 g/10mim (190 °C/2,16kg), Tg = 58°C e Tm=153°C. As propriedades deste polímero estão apresentadas na Tabela 1 e na ficha técnica no ANEXO A. Sua estrutura molecular está ilustrada na Figura 11.

Tabela 1: Propriedades do PLA

Propriedade	Método ASTM	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (190°C/ 2,16 Kg)	D1238	g/10mim	4 - 6
Densidade	D729	g/cm <sup>3</sup>	1,21
Resistência à tração	D638	MPa	48
Deformação na ruptura	D638	%	2,5
Resistência ao impacto	D256	J/m	16
Resistência à flexão	D790	MPa	83
Módulo de flexão	D790	MPa	3828

Fontes: www.cargill.com.br, 2010. Ficha técnica no ANEXO A.

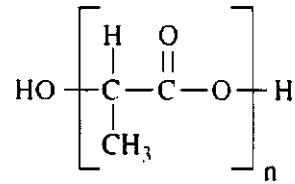


Figura 10: Estrutura molecular do Poli (ácido láctico).  
Fonte: (Rudinik,2008)

- Tensoativo Iônico

Para a organofilização da argila foi utilizado o tensoativo iônico denominado Praepagen WB<sup>®</sup> (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel com quantidade de matéria ativa constituída de aproximadamente 75%, contendo cadeias entre 16 e 18 carbonos, fabricado pela Clariant Recife-PE. Sua estrutura molecular está apresentada na Figura 12.

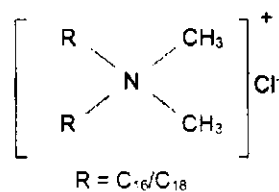


Figura 11: Estrutura molecular do tensoativo iônico Praepagen WB<sup>®</sup>.

- Modificadores de Impacto

O copolímero etileno-acrilato de metila (EMA), Lotryl<sup>®</sup> 29MA03. Contém 27-31% de acrilato de metila, (IF=2-3,5g/10mim), densidade de 0,95g/cm<sup>3</sup>, de acordo com a ficha técnica que se encontra no ANEXO B, fornecido pela Arkema. A Figura 13 ilustra a estrutura molecular:

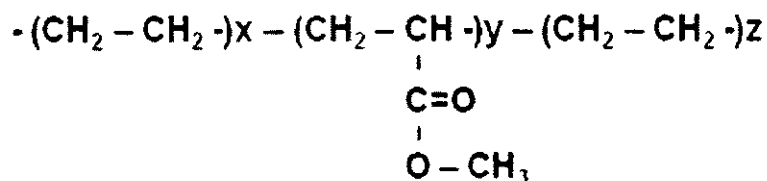


Figura 12: Estrutura molecular do etileno - acrilato de metila (EMA).  
Fontes: [www.lotryl.com](http://www.lotryl.com), 2012.

Copolímero etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), Lotader® AX8840, contém 8% de metacrilato de glicidila, (IF=5g/10mim), densidade de 0,94g/cm<sup>3</sup>, de acordo com a ficha técnica que se encontra no ANEXO B, fornecido pela Arkema. A Figura 14 ilustra a estrutura molecular:

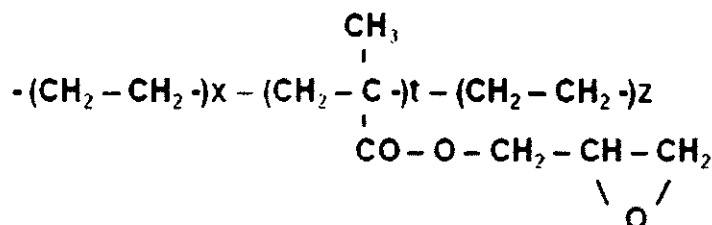


Figura 13: Estrutura molecular do etileno – metacrilato de glicidila (E-GMA).  
Fontes: [www.lotader.com](http://www.lotader.com), 2012.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Preparação da argila organofílica

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente por meio de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o tensoativo iônico Praepagen WB® e de acordo com a CTC da argila. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico. Neste caso são denominadas de argilas organofílicas.

Foram preparadas dispersões contendo 768mL de água destilada e 32g de argila. 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, adicionou-se uma solução contendo água destilada e o tensoativo iônico. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado 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°C ± 5°C, por um período de 48 horas e por fim, foram desagregados com o

auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ( $D = 74\mu\text{m}$ ) para serem posteriormente caracterizados.

## **4.2.2. Caracterização das argilas**

### **4.2.2.1. Fluorescência de raios-X (FRX)**

A análise química da argila não tratada (MMT) e da argila tratada com o tensoativo iônico (OMMT) foi realizada por fluorescência de raios-X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o modelo EDX 700 da marca SHIMADZU.

### **4.2.2.2. Difração de raios- X (DRX)**

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

### **4.2.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier**

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram caracterizadas na forma de pó.

### **4.2.2.4. Termogravimetria (TG)**

A verificação da estabilidade térmica do sal quaternário de amônio e da argila foi conduzida em um aparelho TGA-50 SHIMADZU. Empregou-se cerca de aproximadamente  $5\text{ mg}$  de amostra e taxas de aquecimento de  $10,0^\circ\text{C}/\text{min}$ . As

amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C, utilizando-se atmosfera de ar em porta amostrade alumina.

### 4.3. Preparação dos bionanocompósitos

O polímero (PLA) foi secado sob vácuo a 80°C por 24h. A argila sódica e organofílica foram secadas em estufa sob 60°C por 24h.

Inicialmente um concentrado na proporção de 1:1 de copolímero/argila (OMMT) foi preparado em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um reômetro de torque System 90 do Haake – Blucher 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 mantida constante em 50g para todas as amostras. O concentrado resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h. Posteriormente este concentrado foi diluído em concentrações de 3 pcr (como pode ser visto na Tabela 2) de argila no PLA em extrusora de rosca dupla modular, interpenetrante, corrotacional, modelo ZSK 18 (D = 18mm e L/D = 40), da Coperion (Werner & Pfeleiderer) Ltda. As condições de operação foram 180°C em todas as zonas da máquina, velocidade de rotação 250 rpm, taxa de alimentação 5 kg/h e perfil de rosca conforme a Figura 15. O material extrudado foi granulado, e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24h.

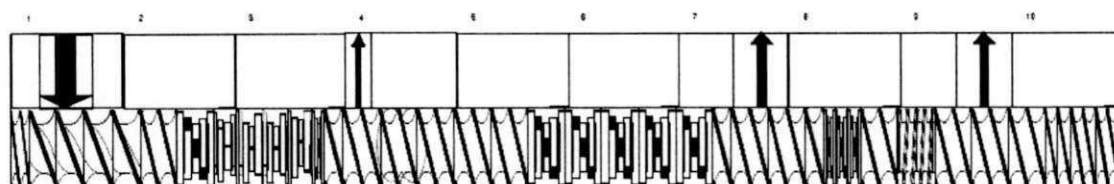


Figura 14: Perfil de rosca utilizado na extrusora dupla-rosca co-rotativa.

Tabela 2: Concentrados em 3pcr de argila na mistura de PLA/modificadores de impacto

PLA (%)	E-GMA (%)	EMA (%)	Argila (OMMT) (pcr)*
100	-	-	-
85	15	-	-
85	-	15	-
85	15	-	3
85	-	15	3
100	-	-	3

\*pcr- partes por cem de resina (polímero ou da blenda).

#### **4.3.1. Moldagem das Amostras**

As amostras para os ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto e HDT foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 180°C e temperatura do molde de 25°C.

#### **4.4. Caracterização dos bionanocompósitos**

##### **4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier**

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . No modo reflectância as amostras foram caracterizadas na forma de grânulos, obtido a partir de raspas dos corpos de prova.

##### **4.4.2. Difração de raios - X (DRX)**

Para analisar e comparar o grau de dispersão da argila nos polímeros foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu (radiação Cu K $\alpha$ ) operando na faixa de  $2\theta$  de 2 a 30 graus.

##### **4.4.3. Ensaio mecânico de tração**

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, com uma célula de carga de 100 kN, operando a uma velocidade de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638.

##### **4.4.4. Ensaio mecânico de impacto**

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST.



#### **4.4.5. Temperatura de distorção térmica (HDT)**

A temperatura de distorção térmica dos (HDT) foi obtida, conforme a norma D648, em um equipamento Davenport, modelo 09z64, com tensão de 1800 kPa. Os corpos de prova foram imersos em óleo de silicone, com taxa de aquecimento de 120° C/h. A temperatura foi determinada após o corpo de prova ter defletido 0,25 mm.

#### **4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As fotomicrografias da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma voltagem de 10kV, sob alto vácuo. Antes da análise as superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro e analisadas no MEV.

#### **4.4.7. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em aparelho DSC Q 20 da TA Instruments. As medidas foram realizadas na faixa de 25°C – 200°C, operando-se a um taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 50mm<sup>3</sup>/s. Foi utilizado um porta amostra de alumínio fechado e o peso da amostra de aproximadamente 5mg.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterizações das Argilas

#### 5.1.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

Através da fluorescência de raios-X foi possível obter dados semiquantitativos da composição elementar da argila, sem tratamento (MMT) e tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen WB<sup>®</sup> (OMMT). A Tabela 3 apresenta a composição química em % em peso de óxidos normalizados a 100%.

A argila sem tratamento (MMT) apresenta teor de ferro elevado, o que é característico das argilas do município de Boa Vista – PB. O teor de ferro elevado contribui para a redução da temperatura de desidroxilação e estabilidade térmica do material (Barbosa, 2009; Leite et al. 2000). Além disso, é possível observar a presença de cloro e a inexistência do Na<sub>2</sub>O para a argila com tratamento (OMMT) com o sal Praepagen WB<sup>®</sup>. Estes resultados podem evidenciar que houve a troca do íon Na<sup>+</sup> com o cátion quaternário de amônio e, portanto, estaria presente nos espaços interlamelares da argila.

Como se pode observar houve a presença de elementos específicos da argila bentonítica, como sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Observa-se ainda a presença de traços de minerais acessórios (SrO, ZnO), além de elementos característicos da argila do grupo da bentonita, representados, por óxidos de ferro(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cálcio (CaO), titânio (TiO<sub>2</sub>), potássio K<sub>2</sub>O, conforme indicado por (Santos,1989).

Tabela 3: Análise química por fluorescência de raios-X da argila sem tratamento (MMT) e tratada com o sal Praepagen WB<sup>®</sup> (OMMT).

Componentes encontrados	Teores nas amostras de argilas (%)	
	MMT	OMMT
SiO <sub>2</sub>	67,004	66,787
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,033	18,140
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,609	9,804
MgO	2,659	2,667
Na <sub>2</sub> O	<b>1,855</b>	-
CaO	1,405	1,093
TiO <sub>2</sub>	0,800	0,869
K <sub>2</sub> O	0,319	0,343
Cl	0,220	0,440
SO <sub>3</sub>	0,203	0,181
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,033	0,038
MnO	0,033	0,035
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,023	0,023
SrO	0,012	0,011
ZnO	0,008	0,009
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004	-

### 5.1.2. Difração de Raios-X

O resultado de DRX da argila bentonítica sem tratamento (MMT) e da argila tratada com o sal Praepagen WB<sup>®</sup> (OMMT) estão apresentados na Figura 16, e pode-se verificar pela análise dos difratogramas de raios-X a eficiência do processo de organofilização através do aumento da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) da argila tratada (OMMT) em relação a argila sódica (MMT).

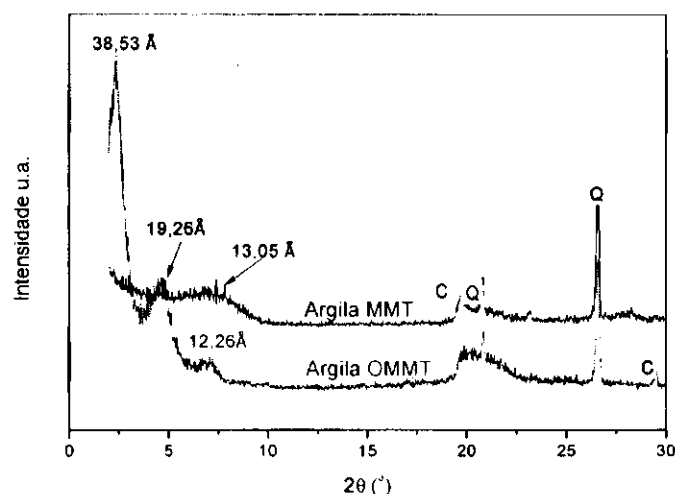


Figura 15: Difratoograma das argilas MMT e OMMT.

Ao analisar o difratograma da argila OMMT tratada com o sal Praepagen WB<sup>®</sup>, é possível perceber o deslocamento da banda 2<sup>o</sup> e 7<sup>o</sup> para ângulos menores, e conseqüente expansão das camadas 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 não intercalada. Esses resultados também foram obtidos por Paz (2008), Barbosa (2009) e Medeiros et al. (2010). Os resultados de DRX indicaram que houve a intercalação dos íons de amônio do sal utilizado dentro das camadas de silicato e, por conseguinte a expansão do espaçamento basal  $d_{001}$ , isto confirma que a argila em estudo foi organofilizada.

### 5.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Na Figura 17 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas, sem modificação (MMT) e organofilizada (OMMT) com o tensoativo praepagen WB<sup>®</sup>. Nesta figura os espectros foram deslocados na vertical para melhorar a comparação entre eles.

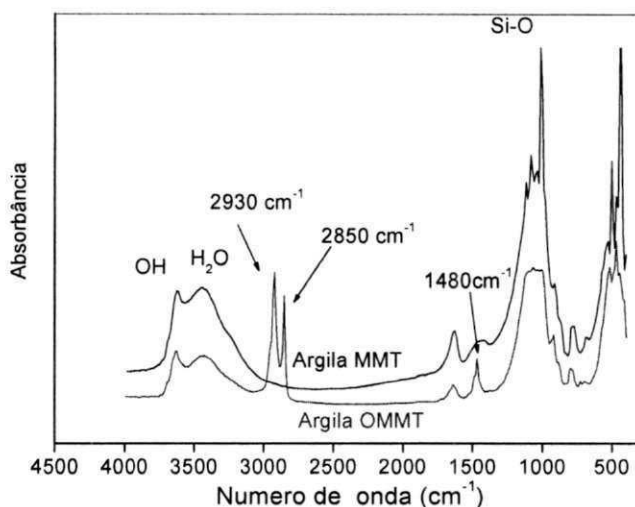


Figura 16: Espectros na região do Infravermelho das argilas MMT e OMMT.

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  $2930\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ; a  $2850\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  e a  $1480\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo ilustrados na Figura 12, que demonstra a presença do mesmo na argila após o processo de organofilização.

#### 5.1.4. Termogravimetria (TG)

A Figura 18 apresenta a curva termogravimétrica da argila MMT e OMMT com percentual do sal Praepagen WB<sup>®</sup> na proporção de 100% da CTC (capacidade de troca de cátion) da argila.

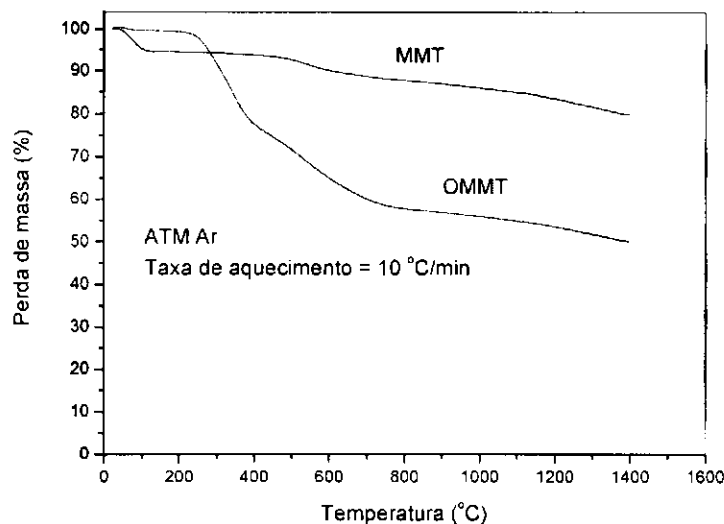


Figura 17: Curvas TG das argilas MMT e OMMT.

Analisando a curva de TG para a argila sem tratamento (MMT) foi observado a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre aproximadamente 75 °C e 175 °C e a outra entre 440 °C e 600°C, correspondente à desidroxilação do argilomineral, ambas com uma perda de massa de aproximadamente 5%. Já para a (OMMT) tratada com o sal Praepagen WB<sup>®</sup>, observa-se três eventos: um que ocorre na temperatura ambiente com pouca perda de água adsorvida devido à argila organofilizada ter caráter hidrofóbico, outro entre 225°C a 380°C, relativas à decomposição do sal com perda de massa de aproximadamente 19% e outro entre 390°C a 780°C referente à desidroxilação do argilomineral com perda de massa de aproximadamente 21%. Confirmando a presença do surfactante entre as lamelas de argila.

## 5.2. Caracterizações dos bionanocompósitos obtidos

### 5.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Com o intuito de avaliar possíveis mudanças estruturais, análises por FTIR foram realizadas para o PLA, o EMA, o E-GMA, e para a argila organofílica (OMMT), assim como para as composições PLA/Modificadores de impacto (EMA, E-GMA),

PLA/OMMT e PLA/Modificadores de impacto (EMA e E-GMA)/OMMT. A Figura 19 ilustra o espectro de FTIR para o PLA.

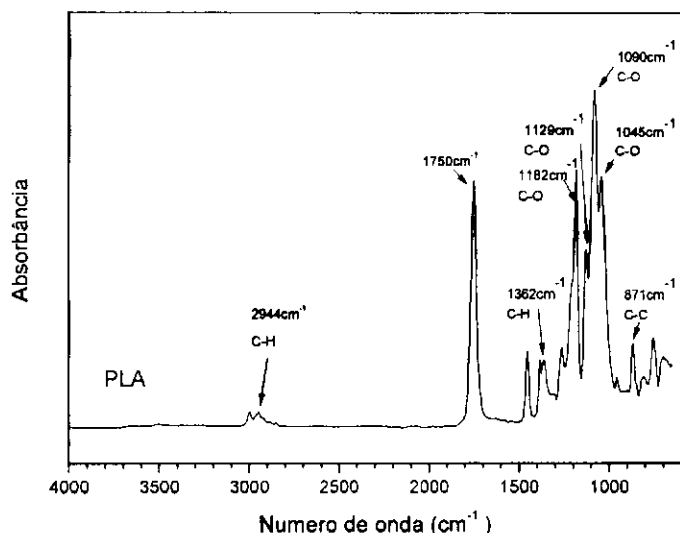


Figura 18: Espectro de FTIR para o PLA.

A partir do espectro do PLA, observam-se bandas em: 871 cm<sup>-1</sup> referente aos grupos C-C; 1045, 1090, 1129 e 1182 cm<sup>-1</sup> referentes aos grupos C-O; 1362, 1384, 1454 e 2944 cm<sup>-1</sup> referentes aos grupos C-H; 1750 cm<sup>-1</sup> referente a carbonila do grupo éster. A identificação destas bandas também foi corroborada por outros autores na literatura (Popelka et al. 2007, Brito 2010).

A Figura 20 ilustra os espectros de FTIR para o EMA e E-GMA. Para os dois modificadores de impacto EMA e E-GMA, observam-se bandas a 2850 e 2920 cm<sup>-1</sup> as quais são referentes aos grupos C-H. A 1738 cm<sup>-1</sup> encontra-se uma banda referente à carbonila do éster, que no caso do E-GMA é menos intensa do que para o EMA, devido o E-GMA possuir menor quantidade de carbonilas em sua estrutura, como se verifica as estruturas destes copolímeros nas Figuras 13 e 14.

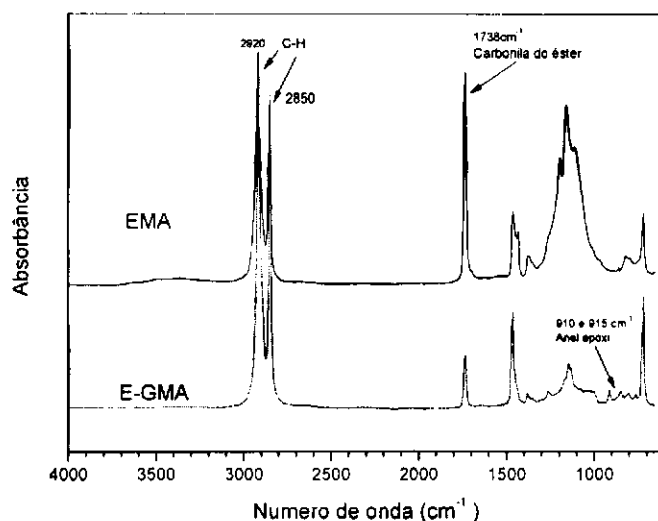


Figura 19: Espectros de FTIR para o EMA e o E-GMA.

Para o E-GMA, a  $912\text{ cm}^{-1}$ , é identificada a presença do anel epóxi, o qual é caracterizado por uma pequena banda encontrada em torno de  $910\text{-}915\text{ cm}^{-1}$ , devido à contração da ligação C-C, enquanto ambas as ligações C-O estiram. Segundo Zacharuk, 2009 e Khamwichit, 2006 esta banda desaparece completamente após a abertura do anel epóxi durante a reação.

O grupo epóxi pode reagir tanto com grupos carboxilas como com grupos hidroxilas, ambos presentes no PLA, para formar ligações éster e éter sob condições favoráveis, respectivamente, sendo a reação com o grupo carboxila mais reativa do que a reação com o grupo hidroxila (Liu et al., 2010; Su et al., 2009, Lee & Neville, 1967).

A Figura 21 ilustra os espectros de FTIR para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA. Aparentemente os espectros não variam entre si, possuindo bandas de absorção aproximadamente nos mesmos números de onda.

É possível observar o desaparecimento da banda a  $912\text{ cm}^{-1}$  para a composição do PLA com o E-GMA, onde provavelmente tenha ocorrido reação entre os grupos terminais do PLA com o anel epóxi.



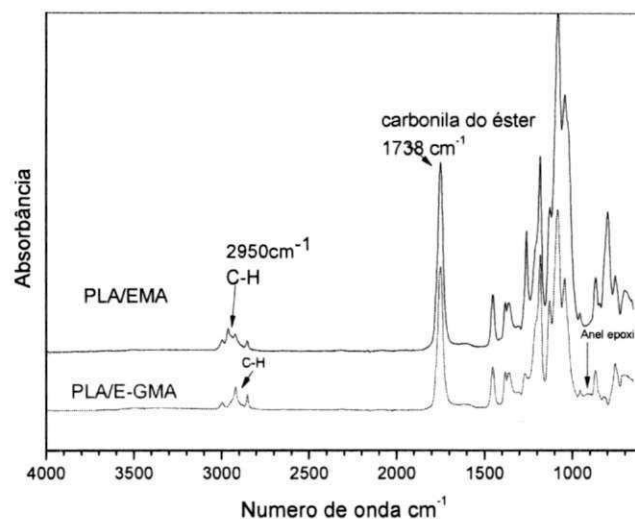


Figura 20: Espectros de FTIR para as blends PLA/EMA e PLA/E-GMA.

A Figura 22 ilustra os espectros de FTIR obtidos para o PLA e para os bionanocompósitos. Aparentemente, os espectros não variam entre si, possuindo bandas de absorção aproximadamente nos mesmos números de onda. Isto provavelmente se deve à baixa concentração de argila encontrada no PLA, sendo suas bandas sobrepostas pela presença das bandas do PLA.

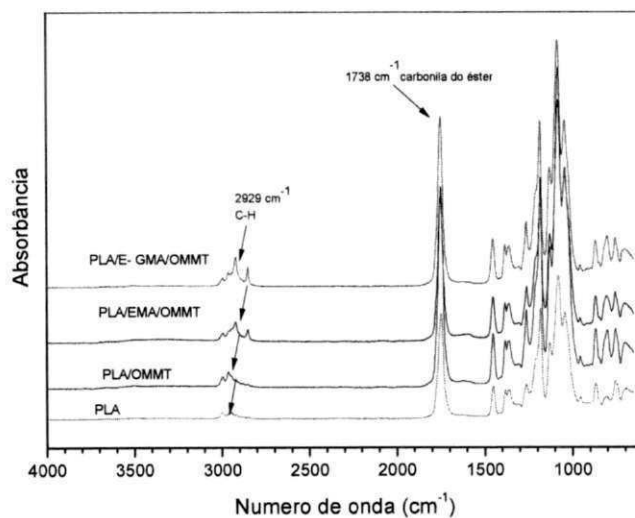


Figura 21: Espectros de FTIR para o PLA e para os bionanocompósitos.

## 5.2.2. Difração de Raios-X(DRX)

A Figura 23 ilustra o padrão de DRX para o PLA. Pode-se observar que o PLA apresenta um ombro alargado, indo de aproximadamente 8 a 26°. Este ombro alargado significa que o PLA apresenta baixa cristalinidade. Quando o PLA apresenta cristalinidade considerável, um pico intenso a  $2\theta = 16,6^\circ$  é observado (Carrasco et al., 2010).

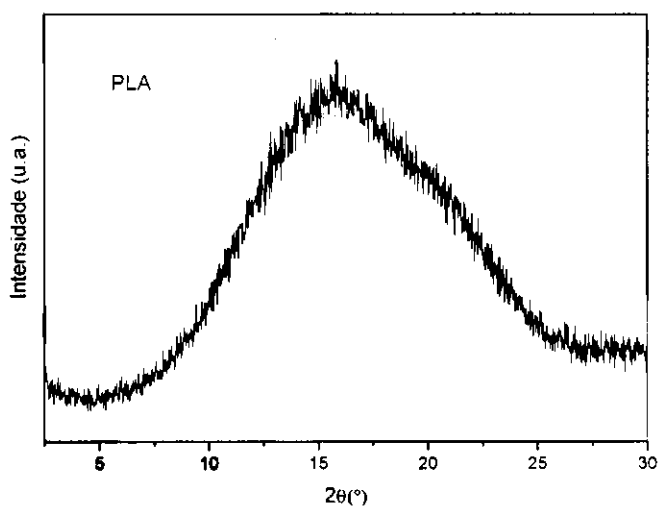


Figura 22: Padrões de DRX para o PLA.

A Figura 24 ilustra os padrões de DRX para as blendas PLA/E-GMA e PLA/EMA. Como foi visto anteriormente para o PLA, a blenda PLA/EMA possui um baixo grau de cristalinidade, caracterizada pelo ombro alargado entre 8° e 26°, já a blenda PLA/E-GMA possui um ombro alargado, surgindo um pico na posição 21,5°, referente à difração de planos cristalinos do polietileno que faz parte da estrutura do copolímero E-GMA.

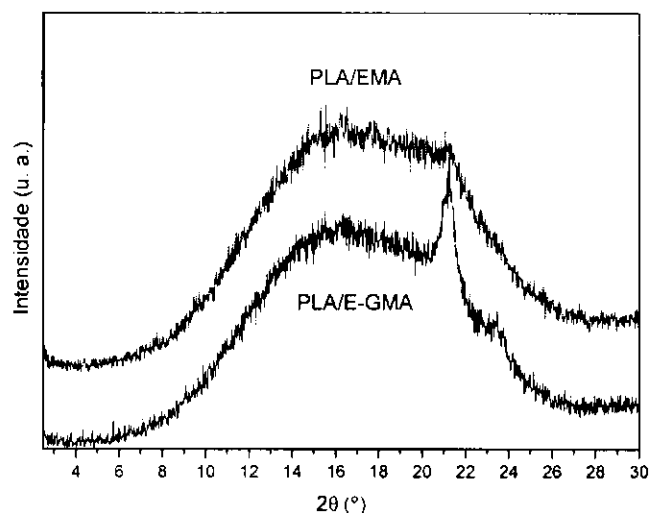


Figura 23: Padrões de DRX para as blends PLA/E-GMA e PLA/EMA.

Segundo Ray e Okamoto (2003), a técnica de difração de raios – x é indispensável no estudo de nanocompósitos, logo, a partir desta técnica é possível avaliar a ordem do arranjo das camadas de argila, ou seja, o grau de intercalação e/ou esfoliação dos nanocompósitos formados. Sendo assim para os bionanocompósitos PLA/OMMT/E-GMA, PLA/OMMT/EMA e PLA/OMMT os padrões de DRX são ilustrados na Figura 25. Para as composições PLA/OMMT/E-GMA, assim como para as outras, o ombro alargado característico do PLA com baixa cristalinidade está presente, indicando que a adição da argila organofílica (OMMT) não alterou a cristalinidade do PLA. Embora a argila possa agir como heterogeneidade induzindo a cristalização, as condições de processamento não favoreceram ao desenvolvimento da formação dos cristais.

Para a composição PLA/OMMT/E-GMA, apenas um pequeno ombro é observado na região de  $4,5^\circ$ , indicando a possível formação de uma estrutura parcialmente esfoliada. Para a composição PLA/OMMT/EMA os picos característicos da argila organofílica (OMMT) foram deslocados, observa-se o desaparecimento quase total do pico a  $2,5^\circ$  e o pequeno pico foi deslocado para  $4,3^\circ$ . O deslocamento dos picos para ângulos menores indica aumento do espaçamento basal da OMMT com possível intercalação das cadeias poliméricas em seu interior, e a formação de uma estrutura intercalada ou parcialmente intercalada. Balakrishnan et al., 2010 e Jiang et al. 2007, também utilizaram composições contendo PLA e argila

montmorilonita organofílica e observaram aumento na distância interplanar basal da argila quando incorporada ao PLA. Para a composição PLA/OMMT observamos que não houve intercalação do polímero nas camadas da argila, pois ao comparar o difratograma da composição PLA/OMMT com o da argila OMMT observa-se pequenas diferenças nas distâncias basais

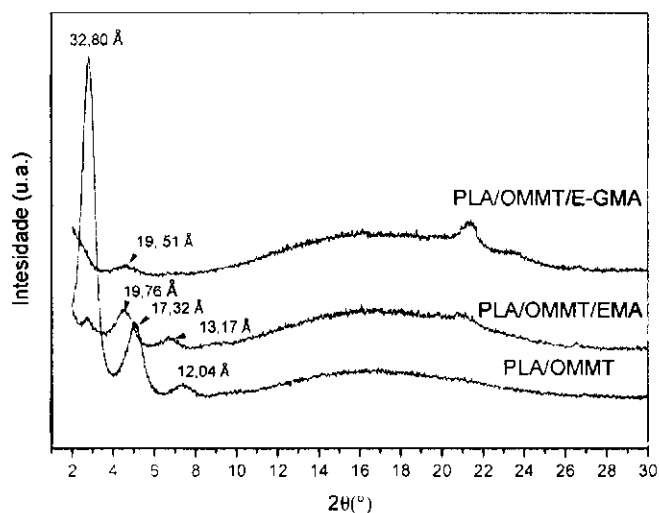


Figura 24: Padrões de DRX para os nanocompósitos PLA/OMMT/E-GMA, PLA/OMMT/EMA e PLA/OMMT.

### 5.2.3. Ensaio mecânico sob tração

A Figura 26 e Figura 27 apresentam os resultados do módulo elástico e da resistência à tração das amostras do PLA puro e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT. Na Figura 27 observou-se que os módulos dos bionanocompósitos (PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT) obtidos diminuíram em relação ao PLA. Provavelmente, a presença dos copolímeros com características elastoméricas (módulos de elasticidade de 8 e 104MPa para o EMA e E-GMA, respectivamente, segundo ficha técnica fornecida pelo fabricante que se encontra no ANEXO B), tenha contribuído para redução desta propriedade. Isto pode ser corroborado pelos módulos das blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA que foram inferiores as do PLA. Por outro lado a incorporação da argila no PLA sem a presença dos copolímeros não houve diminuição do módulo.

Já em relação à resistência a tração, observou-se que foi reduzida para todos os sistemas. Comparando os sistemas com os dois tipos de copolímeros, observou-

se que os sistemas com E-GMA (blendas e bionanocompósitos) apresentaram valores mais elevados. Provavelmente devido à possibilidade de reação do grupo epóxi do E-GMA com os grupos terminais do PLA. No sistema PLA/OMMT, o teor de argila utilizado não modificou consideravelmente a resistência à tração do PLA, provavelmente devido à intercalação do PLA nas camadas da argila conforme verificado pelo DRX tenha contribuído para este comportamento.

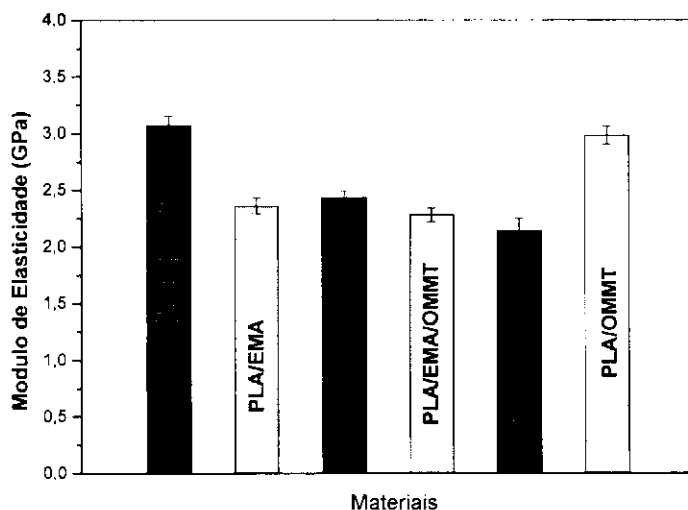


Figura 25: Módulo de Elasticidade do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT.

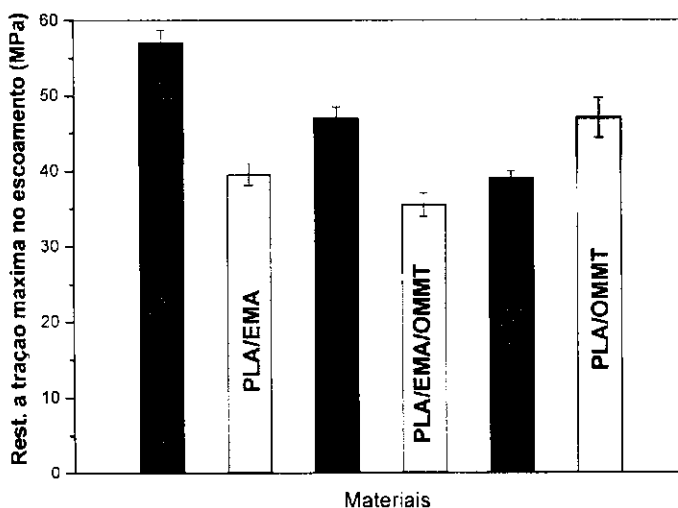


Figura 26: Resistência á tração máxima no escoamento do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT.

#### 5.2.4. Ensaio mecânico sob impacto

A Figura 28 ilustra os resultados de resistência ao impacto das amostras do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT. Observou-se um ganho nessa propriedade para todos os sistemas, exceto para o sistema PLA/OMMT. O PLA apresenta uma baixa resistência ao impacto, porém com a adição do copolímero EMA, observou-se um aumento significativo de tal propriedade, chegando a dobrar o valor. Para o sistema contendo o copolímero EMA com a presença de argila observou-se um aumento ainda maior, este comportamento também foi verificado por Brito (2010).

Já para a blenda com E-GMA houve um aumento, porém menor que a blenda com EMA, provavelmente por este copolímero ser mais rígido ( $E = 104\text{MPa}$ ), e a presença da argila não potencializou esta propriedade, embora tenha a resistência ao impacto superior ao PLA. No sistema PLA/OMMT, observa-se uma redução na resistência ao impacto, provavelmente as partículas ou aglomerados tenham atuado como concentradores de tensão.

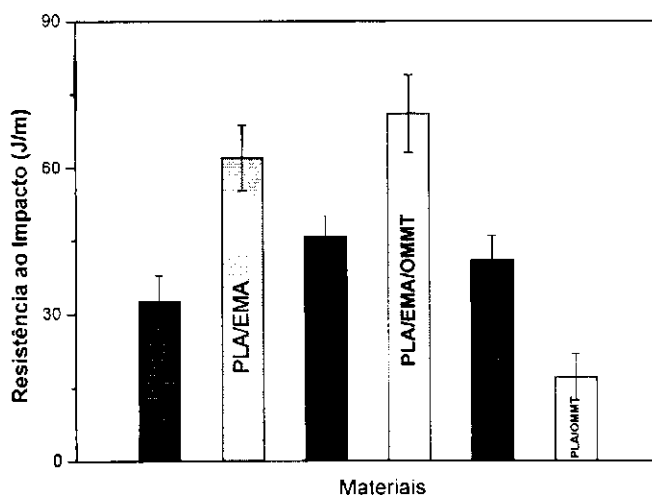


Figura 27: Resistência ao impacto do PLA e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/OMMT, PLA/E-GMA/OMMT e PLA/OMMT.

### 5.2.5. Temperatura de distorção térmica (HDT)

Na Tabela 4 estão apresentados os valores obtidos para os ensaios de HDT para o PLA, para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA, e para os sistemas PLA/OMMT, PLA/EMA/OMMT e PLA/E-GMA/OMMT estudados. Para uma melhor visualização, os dados da Tabela 4 foram dispostos na forma de gráfico conforme observado na Figura 29. Para os valores de HDT foi observado valor máximo de 56,1 °C para a composição PLA/EMA, e valor mínimo de 50,2°C para a composição PLA/OMMT.

Tabela 4: Temperatura de distorção térmica (HDT) para o PLA, para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA, e para os sistemas PLA/OMMT, PLA/EMA/OMMT e PLA/E-GMA/OMMT.

<b>Composições</b>	<b>HDT (°C)</b>
PLA	52,7 ± 0,9
PLA/EMA	56,1 ± 0,1
PLA/E-GMA	55,1 ± 0,1
PLA/EMA/OMMT	52,0 ± 0,1
PLA/E-GMA/OMMT	54,5 ± 1,7
PLA/OMMT	50,2 ± 0,5

Com base nos valores apresentados na Figura 29 e na Tabela 4, observa-se que a presença da argila organofílica promoveu uma pequena diminuição da HDT quando comparado com as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA. Com exceção da composição PLA/OMMT, os valores de HDT foram iguais ou superiores ao do PLA.

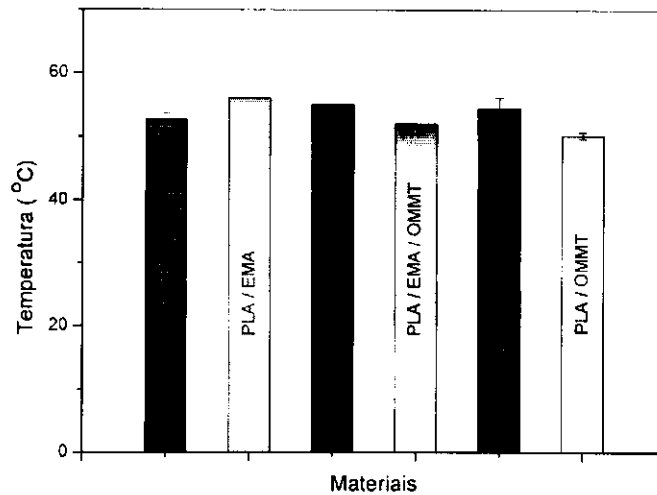


Figura 28: Temperatura de distorção térmica (HDT) para o PLA, para as blends PLA/EMA e PLA/E-GMA, e para os sistemas PLA/OMMT, PLA/EMA/OMMT e PLA/E-GMA/OMMT.

Segundo Ray e Okamoto, (2003) o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) ocorre para nanocompósitos poliméricos quando há dispersão das camadas de argila, ou seja, formação de estruturas esfoliadas. Para que isso ocorra tem-se que ter interações químicas entre componentes, bem como a otimização das condições de processamento.

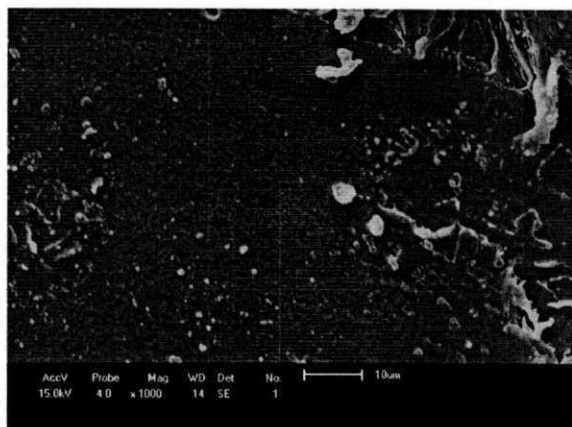
### 5.2.6. Análise Morfológica

Para a análise morfológica, fotomicrografias obtidas por MEV foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos testes de impacto.

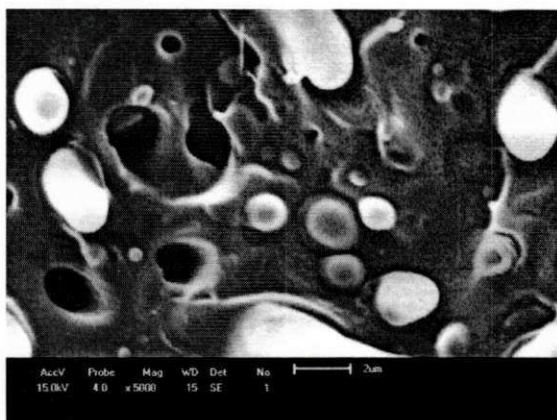
O PLA, o qual não apresentou empescoamento durante o ensaio de tração, exibe uma superfície de fratura com aspecto de fratura frágil, sem deformação plástica, como pode ser visto a partir da Figura 30 (a), com ampliação de 5000X. Para as demais composições, a presença de fase dispersa do copolímero é observada, na Figura 30 (b) e (c). Para a blend PLA/EMA um menor tamanho médio de partículas também pode ser responsável pela maior resistência ao impacto. Segundo Fu et al., 2008, durante a fratura o movimento da trinca é momentaneamente parado nas regiões onde estão presente heterogeneidades dentro da matriz, que neste caso são as partículas da fase dispersa, EMA. Estas interações levam a parte frontal da trinca a mudar seu curso, contornando as



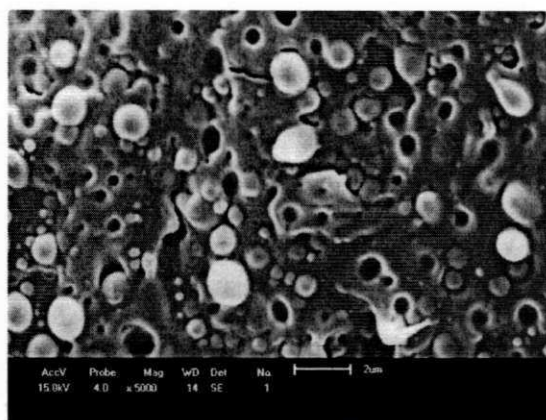
partículas, aumentando assim seu comprimento total e promovendo uma maior tenacificação.



(a)



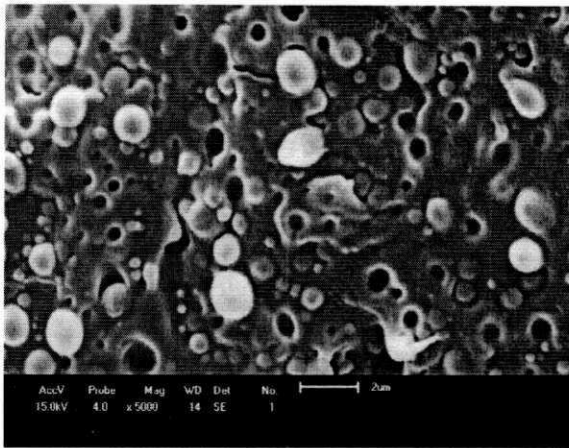
(b)



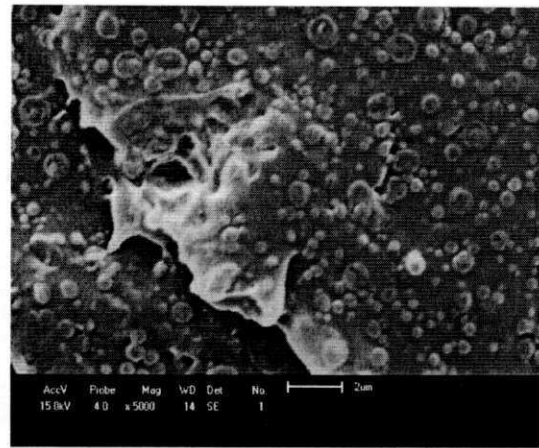
(c)

Figura 29: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA, (b) PLA/E-GMA e (c) PLA/EMA.

Na Figura 31 estão apresentadas fotomicrografias obtidas por MEV para o bionanocompósito PLA/OMMT/EMA, com ampliação de 5000X. A Figura 31 (a) ilustra a blenda PLA/EMA e Figura 31 (b) apresenta a fotomicrografia do bionanocompósito PLA/OMMT/EMA, na qual se observa a diminuição de tamanho médio de partículas da fase dispersa que reduz a coalescência, melhor dispersão e adesão na interface, após a adição de argila, comparado com sua respectiva blenda. Essa diminuição conduziu a um aumento na R.I.



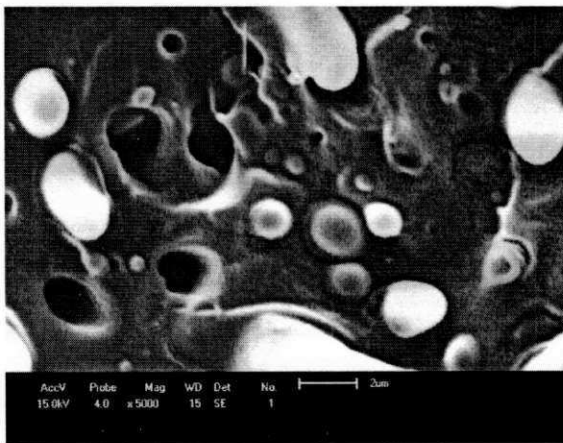
(a)



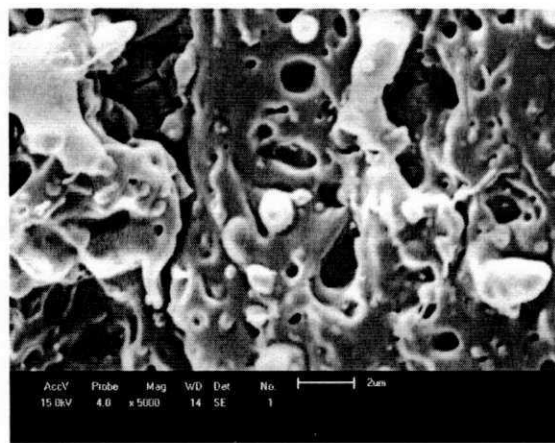
(b)

Figura 30: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA /EMA e (b) PLA/OMMT/EMA.

Na Figura 32 (a) e (b) estão apresentadas as fotomicrografias para bionanocompósito PLA/OMMT/E-GMA e para blenda PLA/E-GMA com ampliação de 5000X, nessas fotomicrografias observa-se bastante deformação das partículas da fase dispersa e apresenta uma fraca adesão interfacial com presença de várias partículas arrancadas, quando comparado com o sistema PLA/OMMT/EMA.



(a)



(b)

Figura 31: Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA/E-GMA e (b) PLA/EGMA/OMMT.

A Figura 33 (a) ilustra a fotomicrografia do PLA, enquanto que a Figuras 33 (b) apresenta a fotomicrografia do bionanocompósito PLA/OMMT, onde exibe uma

superfície de fratura com aspecto de fratura frágil, sem deformação plástica. Onde se visualizam possíveis aglomerados de argila.

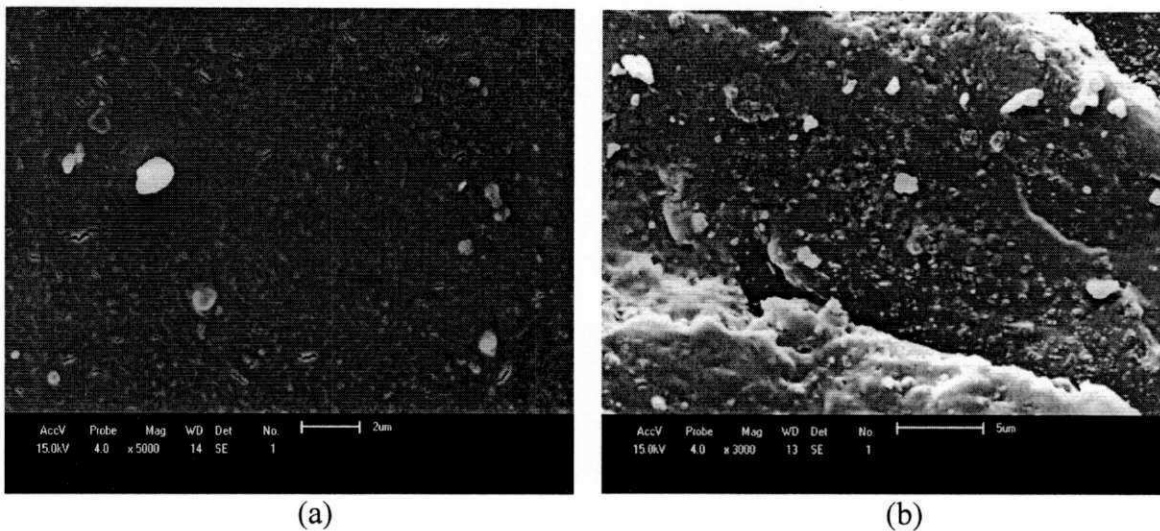


Figura 32: Fotomicrografia obtidas por MEV com ampliação de 5000 X para (a) PLA e (b) PLA/OMMT.

Fazendo uma correlação dos resultados para propriedades mecânicas e a morfologia apresentada pelos os sistemas PLA/OMMT/E-GMA, PLA/EMA, PLA/OMMT/EMA, PLA/OMMT e PLA/E-GMA. Verifica-se que os maiores valores de propriedades foram atingidos para as composições que apresentaram uma melhor compatibilidade. Por exemplo, ao analisarmos a morfologia obtida para a composição PLA/OMMT/EMA ver Figura 31, observou diminuição de tamanho de partículas da fase dispersa após a adição de argila o que favoreceu a um melhor desempenho mecânico quando comparados com os outros sistemas.

### 5.2.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 34 ilustra as curvas DSC para o PLA puro e para as composições PLA/OMMT/E-GMA, PLA/EMA, PLA/OMMT/EMA, PLA/E-GMA e PLA/OMMT, sob o primeiro aquecimento.

Para o PLA e os demais sistemas são observadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização a frio ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). Pode-se observar que a  $T_g$  do PLA situa se em torno de  $61^\circ\text{C}$ , e a  $T_m$  em torno de  $155^\circ\text{C}$ , valor próximos do fabricante. Segundo Gupta et al. (2007),

de acordo com a ficha técnica a Tg do PLA situa se entre 60-70°C e a Tm entre 150-170°C. Xiao et al. (2009) em estudo sobre a cristalização do PLA mostrou que é bastante comum o aparecimento de um duplo pico de fusão, o que pode ser atribuído a uma reorganização lamelar do PLA durante aquecimento. Ainda na Figura 34 observa-se o comportamento térmico para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA. Para a composição PLA/EMA, os valores da Tg, Tcc e Tm, quando comparados com os valores do PLA puro, percebe-se que a adição do compatibilizante EMA na matriz de PLA aumentou um pouco o valor da Tg do PLA e a Tcc de cristalização a frio. Para as composições PLA/OMMT/E-GMA, PLA/OMMT/EMA e PLA/OMMT, observamos que a adição de argila nas composições não promoveu alterações no valor da tcc, isto pode ser visto também pelo início da cristalização a frio antecipada nesses sistemas. Portanto, isto sugere que a argila OMMT atuou como agente nucleante.

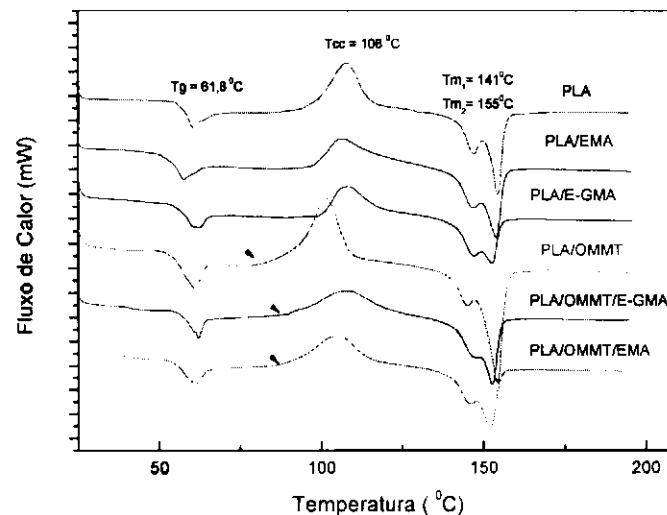


Figura 33: Curvas DSC de aquecimento para PLA, PLA/OMMT/E-GMA, PLA/EMA, PLA/OMMT/EMA, PLA/OMMT e PLA/E-GMA.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi determinado pela comparação entre medida da área sob o pico endotérmico (fusão) e o calor de fusão do polímero 100% cristalino, conforme a seguinte equação (LIU et al., 2010; XIAO et al., 2009):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{M_{PLA} \times \Delta H_{m, 100\%}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $\Delta H_m$  – entalpia de fusão

$\Delta H_{m 100\%}$  - entalpia de fusão para o PLLA ou PDLA 100% cristalino

$M_{PLA}$  – fração mássica do PLA

$X_c$  - Grau de cristalinidade

As determinações do grau de cristalinidade para as blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA e seus bionanocompósitos, foram normalizadas em relação ao PLA.

Tabela 5: Propriedades térmicas obtidas por DSC do PLA, PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/OMMT, PLA/OMMT/E-GMA, PLA/OMMT/EMA.

<b>Amostras</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>T<sub>0 cc</sub></b>	<b>T<sub>cc</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m1</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m2</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>
PLA	62	90,73	108	141	155	26,33	28,10
PLA/EMA	64	94,29	111,2	148	154	24,46	31,7
PLA/E-GMA	63	96,37	109,5	147	154,63	21,97	24,93
PLA/OMMT	61	<b>78,06</b>	112,5	150,3	156,0	37,70	<b>49,35</b>
PLA/OMMT/E-GMA	58	82,63	107	147	155	25,71	34,41
PLA/OMMT/EMA	64	82,99	107	154	148	23,26	30,27

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

A partir da Figura 34 e da Tabela 5 observa-se que a entalpia de fusão aumentou com a incorporação da argila, o que ocasionou um aumento na cristalinidade do material. Sendo essa cristalinidade maior para a composição PLA/OMMT. Em geral, quando pequenas percentagens de argila são adicionadas em matrizes poliméricas, o grau de cristalinidade,  $X_c$ , do nanocompósito aumenta, o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila, conforme reportado por Paz (2008).

## 6. CONCLUSÕES

- Os resultados de espectroscopia no infravermelho, difração de raios - X e fluorescência de raios - X demonstraram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente, transformando a argila sódica hidrofílica em argila organofílica;
- Os difratogramas de raios-X indicaram que bionanocompósito com estrutura parcialmente esfoliada foi obtido para a composição PLA/OMMT/E-GMA. Apenas um pequeno ombro é observado na região de  $4,5^\circ$  menos intenso e mais alargado indicando a possível formação de uma estrutura parcialmente esfoliada, enquanto que para a composição PLA/OMMT/EMA os picos característicos da argila organofílica (OMMT) foram deslocados e menos intensos;
- A partir dos resultados do ensaio de tração, observou-se que os módulos elásticos dos bionanocompósitos obtidos diminuíram em relação ao PLA. Provavelmente, a presença dos copolímeros com características elastoméricas tenha contribuído para este comportamento;
- Para os resultados de resistência ao impacto observou-se um ganho nessa propriedade para todos os sistemas, exceto o sistema PLA/OMMT, onde provavelmente as partículas ou aglomerados de argila tenham atuado como concentradores de tensão;
- Para as propriedades de HDT foi observado que as diferentes misturas estudadas não reduziram esta propriedade, algumas composições apresentaram ganho;
- Para os resultados de MEV foi observada a formação de morfologias distintas interferindo diretamente no desempenho das propriedades mecânicas. Observou-se que a argila organofílica diminuiu o tamanho de partículas e



melhorou a adesão interfacial para o sistema PLA/EMA/OMMT, promovendo uma maior resistência ao impacto atuando como tenacificante;

- Os ensaios de DSC para o PLA, PLA/OMMT/E-GMA, PLA/EMA, PLA/OMMT/EMA, PLA/OMMT e PLA/E-GMA, possibilitaram um conhecimento prévio das temperaturas de transições térmicas características. Mostrando que com adição de argila é possível observar mudanças nas temperaturas térmicas características e no grau de cristalinidade, isto pode ser visto também pelo início da cristalização a frio antecipada nesses sistemas. Portanto, isto sugere que a argila OMMT atuou como agente nucleante.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito da adição da argila e de modificadores de impacto na biodegradação do PLA;
- Estudar o efeito de modificadores de impacto biodegradáveis nas propriedades do PLA;
- Avaliar a influência da argila organofílica e dos modificadores de impacto nas propriedades reológicas destes sistemas;
- Realizar estudos morfológicos por MET.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, P. **Influência do Tipo de Polietileno e de Compatibilizantes no Desempenho de Blendas de Poliamida 6/Polietileno**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.16, n.1, p. 38-45, 2006.

AVEROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources**. Oxford, Elsevier Ltd., 2009. p.433-450.

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, Agosto 2010.

BARBOSA, R. **Efeito de sais Quaternários de Amônio na Orgonofilização de Argila Bentonita Nacional para o Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno e Alta Densidade (PEAD)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n.3, p. 246-251, 2006.

BARBOSA, R.; **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósito de polietileno**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.

BELARD L.; DOLE P.; AVÉROUS L. Current progress on biodegradable materials, based on plasticized starch . **Australian Journal of Chemistry**, Vol. 58, N°6, pp. 457–460, 2005.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. France, v.34, n.2, p.125-155, Fevereiro 2009.

BOESEL, L. F **Nanocompósitos de Poli (teraftalato de etileno) e argila**. Dissertação de Mestrado , Universidade Federal De são Carlos. São Carlos, 2001.

BRITO, G. F.; MELO, T. J. A.; ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; OLIVEIRA, A. D.; ITO, E. N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. **Polímeros**. São Carlos, v. 18, n. 2, p. 170-177, Junho 2008.

BRITO, G. F.; **Tenacificação do Biopolímero Poli(Ácido Lático) com adição de modificadores de impacto e de argila**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2010.

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.

CHA, Y.; PITT, C.G.- A novel method of studying polymer biodegradation. **Polymeric Biomaterials**, 11, p. 108 (1990).

CHANG, J.H.; AN, Y. U.; KIM,S.J.; IM, S. Poly(butylene terephthalate)/organoclay nanocomposites prepared by in situ interlayer polymerization and its fiber (II). **POLYMER**. v.44, p.5556-5661.September 2003.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; DOLE, P.; AVÉROUS, L. Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, n. 4, 2010.

CLARINVAL, A. M.; HALLEUX, J. Classification of biodegradable polymers. In: SMITH, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. p.3-31.

COATS, E. R.; LOGE, F. J.; WOLCOTT, M. P.; ENGLUND, K.; MCDONALD, A. G. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass. **Bioresource Technology**. V. 99. N. 7, 2008.

COELHO, A. C. V.; BRONCO, S.; CHINEA, C. The effect of free radical reactions on structure and properties of poly (lactic acid) (PLA) based blends. **Polymer Degradation and Stability**. Itália, v. 95, n. 3, p. 32 – 34, Março 2010.

DORGAN, J. R.; Willians, J. S.; LEWIS, D. N. Melt Rheology of Poly (lactic acid) – **Entanglement and Chain Architecture Effects**, 1999.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. **Artliber**, São Paulo, p.208, 2006.

FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. **Plástico Moderno**. n. 423, 2010.

FEIJOO, J. L.; Cabedo L., E.; Lagaron, J.M.; Saura J.J. Mater J Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites. **Journal of Materials Science**. n.7, v.40, p. 1785 – 1788, 2005.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Materials Science and Engineering: C**. v. 29 n. 4, 2009.

FU, S. Y.; FENG, X. Q.; LAUKE, B.; MAI, Y. W. Effect of particle/matrix interface adhesion and loading on mechanical of particulate polymer composites. **Composites Part B: engineering**, V. 39, N. 6. P. 933 – 961, 2008.

GARLOTTA, D. ; A Leitura review of poly (acid latic), **Polymer Enviroment**, 9 (2) p. 61-84, April, 2002.

GUIMARÃES, T. R. **Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argila Organofílicas**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil,2008.

GNANOU, Y.; FONTANILLE, M. Structure morphologique des polymères. **Techniques de l'Ingénieur**. Referência, AM3038, 2009. Disponível em: < <http://www.techniques-ingenieur.fr> >. Acesso em: 3 de agosto de 2010.

GRUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J.; Poly (lactic acid) Fiber: An Overview, **Polymer Science**, 32, 455-482, 2009.

HENTON, D. E.; GRUBER, P.; LUNT, J.; RANDALL, J. Polylactic Acid Technology. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

HUNEAULT, M. A.; LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. **Polymer**. Quebec, v.48, n.1, p.270-280, Janeiro 2007.

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, n. 26, p.7632-7644, 2007.

JUNTUEK, P.; RUKSAKULPIWAT, C.; HUMASAMRONG, P.; RUKSAKULPIWAT, Y. The Study of using glycidyl methacrylate grafted natural rubber as an impact modifier of polylactic acid. **Clean Technology**, p. 302 – 305, 2010.

KHAMWICHIT, A. **Toughening of Polyester-Based Polymers via Reactive Compatibilization**. 2006. Tese de Doutorado. The University of Texas, Austin.

LEE, H.; NEVILLE, K. **Handbook of Epoxy Resins**. New York: McGraw-Hill, 1967.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL R. A. S. **Química Nova** 23, 3, 297, 2000.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. **Macromolecules**. USA, v.43, n.14, p.6058–6066, 2010.

LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. **Macromolecules**, v. 44, n. 6, p. 152-152, 2011.

LUNT, J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation Stabilization**, 59: 145-552, 1998.

MAO, L.; IMAM, S.; GORDON S.; CINELLI P. & CHIELLINI E. - Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol–cassava starch blends through DSC. **Journal of Polymer and the Environment**, n°8, p.205 ,2000.

MARTINS, A. B. **Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas para uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo**. Relatório ANP/ PRH-25, 2007.

MARGARITA, D.; PILAR ,A.; EDUARDO, R. Bionanocompósitos: A New concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. **Advanced Materials**, n. 19, p. 1309 – 1319, 2007.

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

MASPOCH, M. LI.; NASCIMENTO L.; GAMEZ-PEREZ J.; SANTANA, O. Comportamento a Fractura de Nanocompuestos en Base Poli( ácido lático) y Montmorillonita Organomodificada (PLA/OMMT). **Anales de Mecánica de la Fractura**. v.1, n. 26, 2009.

MCLAUCHLIN, A. R.; THOMAS, N. L. Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocompósitos prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, n. 5, 2009.

MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; ARIMATEIA R. R.; PAZ R. A. Desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida6/polietileno/argila organofílica: o efeito do compatibilizante PE-g-MA no comportamento reológico da mistura. **Polímeros**, vol.18, nº.4, São Carlos 2008.

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA.** Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/Temas/Nano/default.asp>>. Acesso em fevereiro de 2010.

NATURPLAS Polilactatos (PLA). Disponível em: <<http://cvnaturplas.dnsalias.com/materiais-da-euroregiao/polimeros-sintetizados-a-partir-de-monomeros>> Acesso em: 04 de maio de 2011.

NIEDDU, E.; MAZZUCCO, L.; GENTILE, P.; BENKO, T.; BALBO, V.; MANDRILE, R.; CIARDELLI, G. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. **Reactive & Functional Polymers**. v. 69, n. 6, 2009.

OYAMA, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**. Japão, v.50, n.3, p.747-751, Janeiro 2009.

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

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

PAZ R. A.; LEITE A. M. D.; ARAÚJO E. M.; MELO T. J. A.; PESSAN A. L. Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. Vol. 20, Nº 4, 2010.

PAZ, R. A. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no Desenvolvimento de nanocompósitos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, p.96, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A R.; DIAZ, F. R. V. Argilas Organofílicas: caracterização, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. In: **Cerâmica**, V. 54, n.330, p. 213 – 226,2008.

PEDROZO, J. F.; BORGHETTI, F. Nanotecnologia – **Os riscos da tecnologia do futuro**, L&PM, p.197, 2005.

PEZZIN A. P. T., ZAVAGLIA C. A. C.; ELIANA, A. R. D. Estudo da Degradação *In Vitro* de Blendas de Poli(*p*-dioxanona)/Poli(l-Ácido Láctico) (PPD/PLLA) Preparadas por Evaporação de Solvente. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.12 no.4 , São Carlos Oct./Dec. 2002.

PELLICANO, M. ; PACHEKOSKI, W. ; AGNELLII J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex<sup>®</sup>. **Revista Polímeros. São Carlos**, vol.19 no.3, 2009.

PERRINE, B.; POLLET, E. AVÉROUS, L.; Nano-biocomposites; Biodegradable polyester/nanoclay systems **Polymer Science** 34, 125 – 155, 2009.

POPELKA, S.; MACHOVÁ, L.; RYPÁČEK, F. Adsorption of poly(ethylene oxide)–block–polylactide copolymers on polylactide as studied by ATR-FTIR spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**. República Tcheca, v.308, n.2, p.291–299, 2007.

PRADELLA, J. G. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP. São Paulo, 2006.

RAGHAVAN, D. **Polymer Plastic Technology**. Eng., 42 (1), p. 41 – 63, 1995.

RAY, S. S.; OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, vol. 28, p. 1539–1641, 2003.

RHIM, J. W.; HONG, S. I.; HA, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**. v. 42, n. 2, p. 612-617, 2009.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M.I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/ Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas propriedades Mecânicas. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**. V. 17, n.3, p 219 – 227, 2007.

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

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, vol. 1.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª ed. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, v.3, 1992.

SCHLECHTER, M. **Biodegradable polymers**. Disponível em: <http://www.bcresearch.com>. Acesso em: 28 de outubro de 2011.

SILVA A. R. V.; Ferreira, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, 6-35, 2008.

SPINU, M.; JACKSON, C.; KEATING, M.Y. and GARDNER, K. H. **Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry**. A33 (10), 1497-1530, 1996.



SU, Z.; LI, Q.; LIU, Y.; HU, G.; WU, C. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane). **European Polymer Journal**. France, v.45, n.8, p.2428-2433,2009.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook, Volume 1**. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 12-14.

URAYAMA, H.; KANAMORI, T.; KIMURA, Y. Properties and biodegradability of polymers blends of poly(L- lactic) Wth differents optical purity of the lactate units, **Macromolecules Materials Engeneer**, 287, p. 116 -121, 2002.

VIANA, J.D.; **Obtenção de Bionanocompósitos de Blandas de PLA/PBAT com argila Organofílica**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2011.

WANG, Z.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J.; **Chemistry of Materials**, v.8, p.200, 1996.

WONG, S.; SHANKS, R.; HODZIC, A. Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. **Composites Science and Technology**. v. 64, n. 9, 2004.

WU, T. M.; CHIANG, M. F. fabrication and characterization of biodegradable Poly(lactic acid)/ Layered Silicate Nonocompósitos. **Polymer Engineering and Science**, 2005.

YANG, K. K.; WANG X. L. and WANG Yu-Zhong. Progress in Nanocomposite of Biodegradable Polymer. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 13, n. 4, p. 485-500, 2007.

XIAO, H.; LU W.; YEH, JENT-TAUT, Crystallization behavior of fully biodegradable poly( lactic acid) / poly( butylenes adipate – co – teraphthalate) blends, **Jornal of Applied Polymer Science**, 112, 3754 – 3763 ,2009.

ZACHARUK, M. **Nanocompósitos epóxi/ncpm Funcionalizados com Polietileno Glicol**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Tecnológicas. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

ZHANG, J. F.; SUN, X. Poly(lactic acid)-based bioplastics. In: Smith, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. p. 251-288.

## 9. ANEXOS

### ANEXO A:

#### Ficha técnica do biopolímero.



### NatureWorks<sup>®</sup> PLA Polymer 2002D Extrusion/Thermoforming

NatureWorks<sup>®</sup> PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived 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 packaging
- 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. More detailed recommendations and processing requirements are found in the NatureWorks<sup>®</sup> PLA sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at [www.natureworkslc.com](http://www.natureworkslc.com).

#### 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 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Physical Properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index (g/10 min) (210°C/2.16kg)	5-7	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break (psi) (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength (psi) (MPa)	6,700 (46)	D882
Tensile Modulus (ksi) (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 <sup>1,2</sup>		

<sup>1</sup> Typical properties, not to be construed as specifications.  
<sup>2</sup> Refer to NatureWorks<sup>®</sup> PLA Sheet Extrusion Processing Guide.

#### Process Details

##### Startup and Shutdown

PLA polymer 2002D is not compatible with a wide variety of commodity 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 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°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 promptly reseal any unused material.

Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

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	

## ANEXO B

### Ficha técnica dos modificadores de impacto

## LOTADER® AX8840



### Ethylene – Glycidyl Methacrylate copolymer

#### Description

LOTADER® AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized under high-pressure in an autoclave process.

- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH<sub>2</sub> groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, LOTADER® AX8840 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- LOTADER® AX8840 exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

#### Main applications

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, LOTADER® AX8840 can be used as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

#### Typical properties

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2.16 kg)	5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Glycidyl methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal)
Density (23°C)	0.94	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183 / ASTM D1238
Melting point	106	°C	ISO 11357-3
Vicat softening point (10N)	87	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Tensile modulus <sup>(1)</sup>	104	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Flexural modulus	85	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break	400	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break <sup>(1)</sup>	8	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore D (at 1s)	50	-	ISO 868 / ASTM D2240

<sup>(1)</sup> On compression-molded samples

#### 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® AX8840 as modifier or compatibilizer.

**CAUTION:** LOTADER® AX8840 reacts with polymers containing maleic anhydride and acid. This reaction may generate gels or can block an extruder if not controlled. Extruders must be thoroughly purged before and after extruding LOTADER® AX8840.

#### Storage, handling and safety

LOTADER® AX8840 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the LOTADER® AX8840 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site [www.lotader.com](http://www.lotader.com).

September 2010

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.



The world is our inspiration  
Technical Polymers Division  
420, rue d'Estennes d'Orves  
92705 Colombes Cedex FRANCE  
[www.arkema.com](http://www.arkema.com)

[www.lotader.com](http://www.lotader.com)

**Ethylene – Methyl Acrylate Copolymer**

**Description**

LOTRYL® 29MA03 is a random copolymer of ethylene and methyl acrylate produced by high-pressure radical polymerization process.

**Applications**

Due to the high methyl acrylate content, LOTRYL® 29MA03 can be used for applications where softness, flexibility and polarity are required.

**Typical properties**

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Methyl acrylate Content	27-31	% Wt	IRTF (internal)
Melt index (190°C / 2.16 kg)	2.0-3.5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D 1238
Density (23°C)	0.95	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Melting point	61	°C	DSC (internal)
Vicat softening point (10N)	< 40	°C	ISO 306 / ASTM D 1525
Tensile modulus	8	MPa	ISO 527 / ASTM D 638
Elongation at break	900	%	ISO 527 / ASTM D 638
Tensile strength at break	6	MPa	ISO 527 / ASTM D 638
Hardness Shore A	75	-	ISO 868 / ASTM D 2240

**Processing**

LOTRYL® 29MA03 can be processed with standard polyolefin equipment up to 300°C and it is recommended to purge the equipment after a run is completed.

**Storage, handling and safety**

LOTRYL® 29MA03 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Due to its physical properties (Vicat temperature <40°C), it may be possible that the product shows some caking. This is particularly true during summer time.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the LOTRYL® 29MA03 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site [www.lotryl.com](http://www.lotryl.com).

August 2010

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.



The world is our inspiration

Technical Polymers Division  
420, rue d'Estiennes d'Orves  
92705 Colombes Cedex - FRANCE  
[www.arkema.com](http://www.arkema.com)

[www.Lotryl.com](http://www.Lotryl.com)