

KILÇA TANAKA BOTELHO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS (ECOPIO E ECOBRAS) E ARGILAS
ORGANOFÍLICAS**

São Paulo- SP

2011

**CONSULTA
FT-3078
Ed.rev.**

OK

KILÇA TANAKA BOTELHO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS (ECOVIO E ECOBRAS) E ARGILAS
ORGANOFÍLICAS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz

São Paulo

2011

MENSAGEM

*"O êxito na vida poderia ser definido
como o crescimento contínuo da felicidade
e a realização progressiva de metas dignas.*

*O êxito é a capacidade de transformar
facilmente os desejos em realidade."*

(Deepak Chopra)

*"Só se pode alcançar um grande êxito
quando nos mantemos fiéis a nós mesmos."*

(Friedrich Nietzsche)

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e perseverança para concluir este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz e meu co-orientador Prof. Dr. Hélio Wiebeck, pela confiança, dedicação, competência e excelente orientação prestada durante a realização deste trabalho.

Aos professores do Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol): Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho, Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos, Prof. Dr. Samuel Toffoli.

À minha família; minha mãe Beni, meu pai José Wagner e meu irmão Wagner, por todo amor, carinho e por sempre acreditar em mim e me incentivar a buscar meus objetivos.

A Comissão de Pós-Graduação da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), que transmitiram seus conhecimentos nas disciplinas cursadas.

Aos meus grandes amigos conquistados, Adriana Fraiha Monteiro, Kleberson Ricardo Pereira, Priscila Anadão, Shirley Cosin, Guillermo Cortés, Fábio Esper, Alexandre Machado, Valquíria Kozievitch e Maria da Graça Valenzuela.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro/PMT/EPUSP), nas pessoas do Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin e

Vinícius Freire; Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos, nas pessoas da Prof^a. Dr^a. Nicole Demarquette, Prof^a. Dr^a.Ticiane Valera e Kleber Vaccioli.

Aos técnicos do LMPSol, Valquíria Kozievitch e Wilson Maia, pela amizade e grande contribuição.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos que fazem o Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol/PMT/EPUSP), alunos de graduação e pós-graduação, pelo convívio e amizade.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

| | |
|---|----------|
| LISTA DE TABELAS | V |
| LISTA DE FIGURAS | VI |
| RESUMO..... | X |
| ABSTRACT | XII |
| CAPÍTULO 1 | 1 |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2 | 4 |
| OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS | 4 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 4 |
| CAPÍTULO 3 | 6 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 3.1 NANOTECNOLOGIA NO BRASIL E NO MUNDO | 6 |
| 3.2 BENTONITAS SÓDICAS | 9 |
| 3.2.1 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS | 12 |

| | |
|---|----|
| 3.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS | 13 |
| 3.3.1 SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO..... | 16 |
| 3.3.2 OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS..... | 16 |
| 3.3.3 USOS INDUSTRIAIS DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS | 19 |
| 3.4 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS..... | 22 |
| 3.5 POLÍMEROS | 26 |
| 3.5.1 BLENDA POLIMÉRICAS..... | 26 |
| 3.6 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS..... | 29 |
| 3.6.1 PLÁSTICO BIODEGRADÁVEL A PARTIR DO AMIDO DE MILHO | 39 |
| 3.6.2 AMIDO..... | 42 |
| 3.6.2.1 PROPRIEDADES DO AMIDO | 44 |
| 3.7 FORMAS DE PROCESSAMENTOS DE POLÍMEROS..... | 44 |
| 3.8 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS | 50 |
| 3.8.1 DEGRADAÇÃO TÉRMICA | 51 |
| 3.8.2 DEGRADAÇÃO MECÂNICA E TERMO-MECÂNICA..... | 52 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 4 | 54 |
| MATERIAIS E MÉTODOS | 54 |
| 4.1 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA | 55 |
| 4.2 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL COM ARGILA ORGANOFÍLICA | 56 |

| | |
|---|----|
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS E NANOCOMPÓSITOS | 62 |
| 4.3.1 TESTE DE INCHAMENTO DE FOSTER..... | 62 |
| 4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 63 |
| 4.3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO | 64 |
| 4.3.4 ANÁLISE TÉRMICA..... | 64 |
| 4.3.4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) | 64 |
| 4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 65 |
| 4.3.6 ENSAIO DE TRAÇÃO..... | 65 |
| 4.3.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO | 66 |
| 4.3.8 ENSAIO DE TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA..... | 67 |

CAPÍTULO 5

| | |
|--|-----------|
| RESULTADOS E DISCUSSÕES | 68 |
| 5.1 ARGILA ORGANOFÍLICA..... | 69 |
| 5.1.1 INCHAMENTO DE FOSTER | 69 |
| 5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO..... | 71 |
| 5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 73 |
| 5.1.4 ANÁLISE TÉRMICA..... | 75 |
| 5.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..... | 85 |
| 5.2 NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL COM ARGILA ORGANOFÍLICA AOD1 | 89 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.1 ANÁLISE TÉRMICA..... | 89 |
| 5.2.5 ENSAIO DE TRAÇÃO..... | 95 |
| 5.2.6 RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD..... | 100 |
| 5.2.4 ENSAIO DE TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)..... | 102 |
| 5.2.5 ESTUDO COMPARATIVO DA CONCENTRAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA EM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL (ECOBRAS) | 105 |
| CAPÍTULO 6 | 110 |
| CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 110 |
| 6.1 CONCLUSÕES | 110 |
| 6.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 111 |
| CAPÍTULO 7 | 112 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 112 |
| ANEXO | 119 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 3.1: Tempo de decomposição de alguns materiais..... | 31 |
| Tabela 3.2: Classificação do teste de biodegradação em função do crescimento da colônia..... | 35 |
| Tabela 3.3: Microorganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros | 36 |
| Tabela 3.4: Características dos diversos tipos de grânulos de amido | 43 |
| Tabela 3.5: Efeitos sobre a massa polimérica nos diversos modos de processamento..... | 45 |
| Tabela 5.6: Resultados de TGA para os nanocompósitos de polímeros biodegradáveis e argilas organofílicas. | 93 |
| Tabela 5.7: Resultados do ensaio de impacto. | 101 |
| Tabela 5.8: Resultados de HDT..... | 103 |
| Tabela 5.9: Resultados do Ensaio de Tração para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas | 105 |
| Tabela 5.10: Resultados do Teste de Impacto para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas | 106 |
| Tabela 5.11: Resultados do HDT para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas | 107 |
| Tabela 5.12: Resultados do HDT para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas | 108 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3. 1: Visão dos impactos da nanotecnologia subdividido em áreas. | 9 |
| Figura 3. 2: Estrutura cristalina da bentonita..... | 11 |
| Figura 3. 3: Ilustração da hidroflicidade e da hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da organofílica | 14 |
| Figura 3.4: Mecanismo de delaminação da argila esmectítica sódica ou organofílica em camadas individualizadas..... | 17 |
| Figura 3.5: Síntese da argila organofílica a partir da esmectítica sódica. | 18 |
| Figura 3.6: Espaçamento basal da argila, após modificação com sal quaternário de amônio..... | 18 |
| Figura 3.7: Ilustração do Processamento do Nanocompósito | 21 |
| Figura 3.8: Ilustração de carga inorgânica para a formação de compósito e nanocompósito..... | 22 |
| Figura 3.9: Ilustração da morfologia do compósito formado pelo polímero e argila modificada..... | 24 |
| Figura 3.10: Representação esquemática da MMT-Na ⁺ tratada com sal quaternário de amônio e produção de PS-MMT..... | 25 |
| Figura 3.11: Representação da degradação de uma cadeia polimérica | 30 |
| Figura 3.12: Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex™, um filme biodegradável produzido comercialmente pela BASF. | 38 |
| Figura 3.13: Estrutura química das unidades repetitivas dos polímeros biodegradáveis produzidos em escala comercial..... | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.14: Esquema simplificado de uma extrusora mono-roscas: a) alimentação, | 47 |
| Figura 3.15: Representação esquemática de uma injetora: a) alimentação, b) sistema de injeção com rosca recíproca, c) molde aberto e d) sistema de acionamento do molde. | 49 |
| Figura 4.1: Sistema para a realização do inchamento de Foster | 63 |
| Figura 4.2: Ilustração do corpo de prova utilizado no teste de tração com as dimensões | 66 |
| Figura 5.1: Inchamento de Foster | 70 |
| Figura 5.2: Infravermelho da argila esmectita sódica e das organofílicas | 72 |
| Figura 5.3: Difractogramas da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas. | 74 |
| Figura 5.4: Curva TG, DTG e DTA da argila esmectítica sódica (MMT-Na ⁺). | 75 |
| Figura 5.5: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOB | 77 |
| Figura 5.6: Curva TG e DTA da argila organofílica AOB | 77 |
| Figura 5.7: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOD | 77 |
| Figura 5.8: Curva TG e DTA da argila organofílica AOD | 78 |
| Figura 5.9: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOD1. | 78 |
| Figura 5.10: Curva TG e DTA da argila organofílica AOD1 | 79 |
| Figura 5.11: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOD2. | 79 |
| Figura 5.12: Curva TG e DTA da argila organofílica AOD2 | 80 |
| Figura 5.13: Curva TG da argila organofílica AOB. | 83 |
| Figura 5.14: Curva TG da argila organofílica AOD. | 83 |
| Figura 5.15: Curva TG da argila organofílica AOD1 | 84 |
| Figura 5.16: Curva TG da argila organofílica AOD2 | 84 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.17: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Esmeclítica sódica (MMT-Na ⁺), tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm). | 86 |
| Figura 5.18: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOB, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm). | 86 |
| Figura 5.19: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOD, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm) | 87 |
| Figura 5.20: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOD1, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm). | 87 |
| Figura 5.21: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOD2, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm) | 88 |
| Figura 5.22: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOM, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm) | 88 |
| Figura 5.23: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito A (90% Ecovio puro + 10% Nano ⁽¹⁾). | 89 |
| Figura 5.24: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito B (50% Ecovio puro + 50% Nano ⁽¹⁾). | 90 |
| Figura 5.25: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito C (100% Nano ⁽¹⁾). | 90 |
| Figura 5.26: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito D (80% Ecovio puro + 10% Nano ⁽¹⁾ + 10% Branco ⁽²⁾). | 91 |
| Figura 5.27: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito E (90% Ecovio puro + 10% Branco ⁽²⁾). | 91 |
| Figura 5.28: Grafico de barras das análises de TG, DTG e DTA das argilas organofílicas. (T1 e T2 em °C) | 94 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.29: Gráfico de barras comparativo polímero biodegradável estudado: Alongamento(mm) X Força Máxima(kgf)..... | 98 |
| Figura 5.30: Gráfico de barras do limite de resistência (kgf/mm ²) do polímero biodegradável estudado..... | 99 |
| Figura 5.31: Gráfico de barras dos Ensaio de Resistência ao Impacto | 102 |
| Figura 5.32: Resultados do ensaio de deflexão térmica para as amostras de polímero biodegradável..... | 104 |
| Figura 5.33: Representação do resultado de tração para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas..... | 106 |
| Figura 5.34: Representação do resultado de impacto para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas..... | 107 |
| Figura 5.35: Representação do resultado HDT para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas | 108 |
| Figura 5.36: Representação do resultado de DSC para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas..... | 109 |

RESUMO

As indústrias de plásticos, por muitos anos procuraram desenvolver polímeros resistentes e com uma grande durabilidade, porém com o tempo surgiram preocupações com o acúmulo de resíduos sólidos em função dos descartes desses materiais. Desta forma, os cientistas começaram a desenvolver materiais biodegradáveis em substituição a esses plásticos de alta durabilidade, com o objetivo de gerar um impacto menor ao meio ambiente.

O aumento no interesse pela área ambiental, somado ao crescimento da utilização de polímeros e pela disposição final destes resíduos sólidos, tem elevado o número de pesquisas na produção de substitutos ambientalmente sustentáveis os chamados plásticos biodegradáveis, compostos por um vasto grupo de materiais poliméricos, naturais e sintéticos, que sofreram alterações químicas sob a influência de fatores ambientais

Os polímeros biodegradáveis por serem materiais pouco resistentes mecanicamente e termicamente, têm sido muito estudados com o objetivo de melhorar tais propriedades. Uma das pesquisas em andamento é a incorporação de argilas organofílicas sintetizadas a esses materiais biodegradáveis.

As argilas esmectíticas sódicas encontram amplo uso industrial, sendo considerada a sua melhor qualidade quanto maior for seu inchamento em água. O seu uso tem aumentado consideravelmente nesses últimos anos pelo fato delas serem utilizadas para a síntese de argilas organofílicas, ou seja, argilas que tem um alto grau de inchamento em compostos orgânicos.

Este trabalho teve como objetivo a síntese de argilas organofílicas utilizando cinco sais quaternários de amônio e uma argila esmectítica sódica natural da argentina para a incorporação em polímeros biodegradáveis visando melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas. Neste estudo foram utilizados dois tipos de polímeros biodegradáveis, são eles o ECOBRAS, polímero a base de amido de milho e o ECOVIO.

Para a caracterização das argilas foram realizadas análises de DRX, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e inchamento de

Foster. Para a caracterização dos polímeros e dos nanocompósitos foram realizadas análise térmica e testes mecânicos. Tais análises comprovaram as melhorias nas propriedades estudadas.

ABSTRACT

For many years, the industry of plastics developed resistant polymers with great durability. But some concerns started to be applied with the accumulation of solid waste according to the discards of these materials.

In order to have less impact on the environment, the scientists start to develop biodegradable materials to replace the highly durable plastics.

The increasing interest in the environmental field, added to the increased use of polymers and the final disposal of solid waste has increased the number of research in the production of environmentally sustainable substitutes, known as biodegradable plastics, these are composed for a wide range of natural polymers and synthetic polymers materials that have changed under the influence of environmental factors.

The material of the biodegradable polymers is mechanically and thermally a little resistant. In order to improve these properties, the polymers have been widely studied. One of the ongoing researches is the incorporation of the organoclay synthesized to these biodegradable materials.

The sodium smectite clays are widespread industrial use, and the best quality if considered when the swelling in water is higher. In recent year, their use has increased considerably because they are used for the synthesis of organophilic clays, ie clays that have a high degree of swelling in organic compounds.

The goal of this work is related to the synthesis of organoclays using quaternary ammonium salts for incorporation into biodegradable polymers for improvements in thermal and mechanical properties. Two types of biodegradable polymers are utilized in this work: ECOBRAS and ECOVIO.

For characterization the sodium smectitic clay and the organoclays by Foster swelling, X-ray diffraction (XRD) and Infrared spectroscopy providing that occurred a basal expansion at the MMT-Na⁺ for the five quaternary ammonium salts. For characterization of the nanocomposites the proper choice is the thermal analysis and mechanical test. Such analysis was performed in to pure polymers and the polymers incorporated with the organoclays, to proven of the resistance to the temperature and

the mechanical properties of nanocomposite when compared with the pure biodegradable plastics.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Na escala nanométrica, os materiais podem apresentar características incomuns, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica, ou mesmo exibir propriedades mecânicas de intensidade extraordinária. Estas características explicam o interesse industrial pelos nanomateriais, que já são fabricados em escala para emprego em cosméticos, tintas, revestimentos, tecidos, catalisadores ou para proporcionar mais resistência aos materiais.

Um dos grandes problemas que aflige o planeta é a poluição de meios aquosos, e buscando soluções para este problema, têm sido desenvolvidas novas tecnologias que possam ser prontamente aplicadas. A manipulação da matéria em escala nanométrica tem produzido efeitos positivos na área ambiental, como por exemplo a separação de contaminantes em águas poluídas.

Um segmento da nanotecnologia que vem se expandindo é a agregação de polímeros no espaço interlamelar de alguns tipos de argilas com finalidades

diversas. Muitos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos, relatando resultados satisfatórios da aplicação de nanocompósitos argila/polímeros, preparados geralmente pela intercalação de sais quaternários de amônio, cujas cadeias variam de tamanho (PINNAVAIA, *et. al.*, 1999).

Os sais quaternários de amônio (ou "quats") intercalados em argilas, mostraram também ser bons removedores de poluentes orgânicos de ambientes aquoso, dentre os quais uma atenção mais acentuada têm sido direcionada, principalmente, aqueles derivados de hidrocarbonetos oriundos do petróleo.

O aumento no interesse pela área ambiental, juntamente com o elevado crescimento do consumo de polímeros e pela disposição final destes resíduos sólidos, tem aumentado as pesquisas na produção de substitutos ambientalmente sustentáveis os chamados plásticos biodegradáveis, compostos por um vasto grupo de materiais poliméricos, naturais e sintéticos, que sofreram alterações químicas sob a influência de fatores ambientais

As blendas poliméricas usando o amido, em mistura com os polímeros biodegradáveis e polímero sintético, surgem como uma boa alternativa para minimizar os custos dos polímeros biodegradáveis, bem como aumentar a biodegradação dos polímeros sintéticos. Além disso, o amido é um material de baixo custo, sendo uma matéria-prima abundante que permite o desenvolvimento de produtos recicláveis.

Neste estudo foram utilizados dois tipos de polímeros biodegradáveis, são eles o ECOBRAS, polímero a base de amido de milho e o ECOVIO.

Neste trabalho, foram sintetizadas via troca catiônica cinco argilas organofílicas diferentes, que foram adicionadas aos polímeros biodegradáveis e levados a extrusora para a formação do nanocompósito.

Primeiramente, foi realizada uma pesquisa para avaliar diferentes sais quaternários de amônio de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3 (Materiais e Métodos) para a síntese das argilas organofílicas. Após esta etapa foram realizadas trocas catiônicas na bentonita sódica e posteriormente caracterizadas por inchamento de Foster, difração de raios-X, espectroscopia na região do Infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura.

Estes ensaios confirmaram que os materiais possuíam características desejadas para este trabalho.

Posteriormente, foram processados em extrusora dupla rosca os nanocompósitos poliméricos, e estes foram caracterizados de modo a comprovar o aumento da resistência térmica e mecânica dos novos materiais.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Contribuir com os estudos sobre nanocompósitos argila esmectíticas organofílicas/polímeros biodegradáveis utilizando-se uma argila natural, cinco sais quaternários de amônio e dois polímeros biodegradáveis diferentes (Ecovio e Ecobras).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Caracterizar uma amostra de argila esmectítica proveniente da argentina através das técnicas Inchamento de Foster, Difração de Raios-X (DRX),

-
- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG, DTG e DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- 2) Sintetizar argilas organofílicas a partir de cinco sais quaternários de amônio.
 - 3) Caracterizar as amostras organofílicas pelas técnicas de Inchamento de Foster, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG, DTG e DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
 - 4) Incorporar as argilas organofílicas obtidas, em polímeros biodegradáveis (ECOVIO e ECOBRAS) através do processo de extrusão.
 - 5) Caracterizar as amostras de nanocompósito polimérico pelas técnicas de Análise Térmica (TG, DTG e DTA), Teste de Tração, Impacto e Teste de Deflexão Térmica.
 - 6) Estudar a influência da concentração de argilas organofílicas na síntese de nanocompósitos de polímeros biodegradáveis.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTECNOLOGIA NO BRASIL E NO MUNDO

O mercado mundial tem atualmente, cerca de 800 produtos de consumo que utilizam nanotecnologia. São tecidos impermeáveis, tintas resistentes a riscos, cosméticos anti-idade com efeitos estéticos quase milagrosos que resultam da manipulação de partículas 100000 vezes mais finas que um fio de cabelo e diversos tipos de filmes e peças nanocompósitas a partir de argilas e vários tipos de polímeros. A indústria vê na nanotecnologia o futuro do desenvolvimento de muitos de seus novos produtos (GAO, 2004).

Hoje, 80 empresas instaladas no Brasil desenvolvem algum tipo de projeto que utiliza a nanotecnologia, porém pouquíssimas delas conseguem colocar seus produtos no mercado interno, devido simplesmente porque os órgãos reguladores do

governo não conseguem decidir o que é bom ou não para o consumidor (DURAN, *et. al*, 2006).

Entre os vários produtos derivados da nanotecnologia do nosso conhecimento, está a embalagem revestida de partículas de prata que elimina odores e pode elevar o tempo de conservação de alimentos de uma semana para até vinte dias e também as embalagens intercaladas com argilas, melhorando a barreira de gases (AZEREDO, 2009). O material, que pode ser aplicado de pacotes de salgadinhos a potes plásticos, foi criado pela petroquímica Quattor há dois anos - e até agora não foi liberado. "A falta de leis para produtos nano já compromete a competitividade da indústria brasileira", diz Mário Baibich, diretor de políticas e programas temáticos do Ministério da Ciência e Tecnologia.

As nanociências são freqüentemente designadas como ciências transversais ou horizontais, podendo permear virtualmente todos os setores tecnológicos, reunindo diferentes domínios da ciência beneficiando com uma abordagem indisciplinar (DURAN, *et. al*), esperando-se que resultem em inovações que possam contribuir para a resolução de muitos problemas que a sociedade enfrenta atualmente, como por exemplo:

- **aplicações médicas:** meios de diagnóstico miniaturizados que possam ser implantados para um diagnóstico precoce de doenças. Os revestimentos de base nanotecnológica podem melhorar a bioatividade e biocompatibilidade dos implantes. Estruturas de apoio (*scaffolds*) com capacidade de organização autônoma abrem o caminho para novas gerações de materiais biomiméticos e de engenharia tecidual, com potencial a longo prazo para a síntese de órgãos. Estão sendo desenvolvidos sistemas inovadores para administração de medicamentos e recentemente foi possível canalizar nanopartículas para o interior de células tumorais, como forma de tratamento. (YU, *et. al*, 2007, NAYAK, *et. al*, 2010, REIS, *et. al*, 2004, JING, *et. al*, 2011).
- **tecnologias da informação** incluem meios de armazenamento de dados com densidades de gravação muito elevadas (por exemplo, 1 Terabit/ /polegada²) e novas tecnologias de visores plásticos flexíveis. A longo prazo, as atividades da nanoeletrônica molecular da computação quântica poderão abrir

novas vias que ultrapassem as atuais tecnologias de informação e telecomunicações. (DURAN, *et. al*).

- **produção e armazenamento de energia** podem tirar benefícios por novas células de combustíveis ou de sólidos nanoestruturados leves com potencial para um armazenamento eficiente de hidrogênio. Estão sendo desenvolvidas também, células solares fotovoltaicas eficientes de baixo custo (por exemplo, "pintura solar"), visando a economia de energia decorrentes dos avanços em nanotecnologias que permitam um melhor isolamento e transporte, bem como uma iluminação mais eficiente. (DURAN, *et. al*).
- **Pesquisa em alimentos, água e ambiente** podem crescer com os progressos da nanotecnologia, incluindo ferramentas para a detecção e neutralização da presença de microrganismos ou pesticidas. O desenvolvimento de métodos corretivos derivados das podem permitir a reparação de danos ambientais e a despoluição. (DURAN, *et. al*; OKAMOTO, *et. al*, 2003).
- Espera-se que a *segurança* venha a ser melhorada através de novos sistemas de detecção de elevada especificidade que proporcionem um alerta precoce da presença de agentes biológicos ou químicos, até mesmo ao nível da molécula. (DURAN, *et. al*).

Os progressos na ciência dos materiais decorrentes da utilização de nanotecnologias são de grande alcance e espera-se que tenham repercussões em todos os setores. As nanopartículas já são utilizadas para o reforço de materiais. As superfícies podem ser modificadas com a utilização de nanoestruturas, de forma a torná-las, à prova de riscos, impermeáveis, limpas ou estéreis YU, *et. al*, 2007, NAYAK, *et. al*, 2010, AZEREDO, 2009). Espera-se também que as intercalações de moléculas orgânicas por nanoestruturação da superfície tenham repercussões no fabrico de biosensores e dispositivos eletrônicos moleculares, melhorando assim o desempenho dos materiais em condições extremas, fazendo crescer as indústrias automobilísticas, aeronáutica e espacial. (DURAN, *et. al*, 2006).

De forma a ter uma visão sobre os impactos da Nanotecnologia, foi previsto (fonte: *National Science Foundation*) que no ano de 2015 atinjam rendimentos na casa de 1 trilhão de dólares, subdivididos de acordo com o gráfico da figura 3.1.

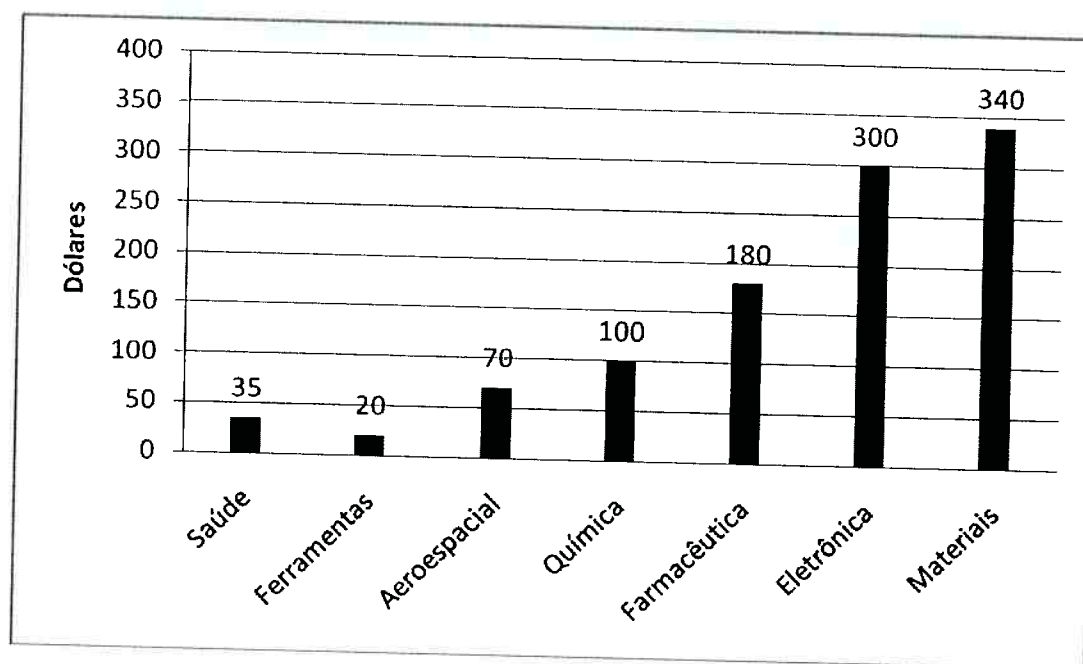


Figura 3. 1: Visão dos impactos da nanotecnologia subdividido em áreas.

3.2 BENTONITAS SÓDICAS

As argilas são constituídas principalmente de partículas cristalinas de argilominerais esmectíticos de granulometria fina, grande parte dela com dimensões coloidais, que podem adsorver água e algumas moléculas orgânicas na sua estrutura tornando-a expansível. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μ m (SANTOS, 1992).

A existência de um elevado número de partículas com dimensões coloidais nas esmectitas dá-lhes áreas específicas normalmente superiores a 60 m²/g (Grim, 1968). Sua estrutura cristalina também permite a adsorção de um grande número de cátions metálicos que podem ser intercambiáveis entre si.

Os efeitos combinados de altas áreas específicas, inserção de algumas moléculas orgânicas ou cátions metálicos trocáveis, tornam as argilas esmectíticas passíveis de possuírem amplas aplicações industriais, tais como: descorantes de óleos vegetais, minerais e animais, aglomerantes de areias de moldagem para fundição, pelletização de finos de minério de ferro, catalisadores, lamas para perfuração rotativa de poços de petróleo, entre outros (MORGADO, 1993).

Podemos considerar como bentonitas as argilas constituídas predominantemente por argilominerais esmectíticos. O argilomineral montmorilonita, por exemplo, têm a fórmula da célula unitária $0,67M^+ (Al_{2,33}Mg_{0,67}Si_8O_{20}(OH)_4)$. Caso, os cátions trocáveis forem predominantemente Na^+ , Li^+ ou Ca^{++} , teremos então, as "bentonitas sódicas", de lítio ou cálcicas (MORGADO, 1998). Se nenhum cation interlamelar for predominante a bentonita é denominada de policatiônica, como são as bentonitas brasileiras.

Um dos métodos para classificar as bentonitas é baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas ou policatiônicas expandem menos ou simplesmente não expandem (MORGADO, 1998).

Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas sódicas adsorvem água, apenas o correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água inchando e aumentando de volume. A adsorção de água, de modo contínuo, para bentonita sódica, provocando um desfolhamento ou delaminação individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos exclusivos típicos e característicos (SANTOS, 1992).

Bentonitas que não incham: são constituídas por argilominerais esmectíticos, cujo cátion adsorvido é o cálcio, podendo ser também, isolado ou conjuntamente, o

magnésio, o hidroxônio, o potássio, o ferro e o alumínio. Expostas à umidade atmosférica, as bentonitas cálcicas adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; o inchamento é pequeno e as partículas se depositam (se precipitam ou flocculam) rapidamente quando em dispersões aquosas, mesmo com agitação mecânica intensa (MORGADO, 1998).

A figura 3.2 representa a estrutura em camadas das esmectitas mostrando o espaço interlamelar, onde se alojam as moléculas de água com os respectivos cátions trocáveis.

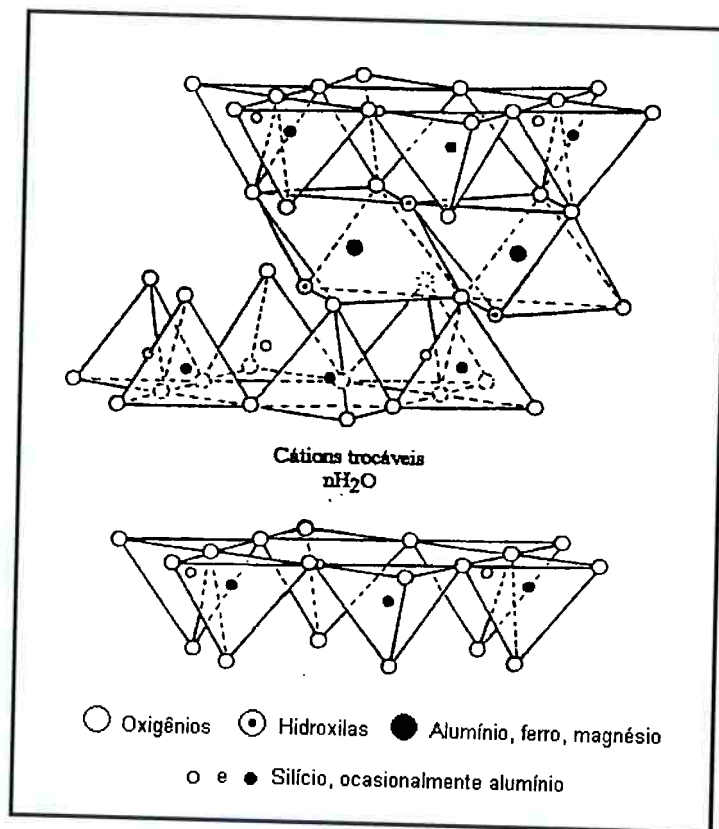


Figura 3. 2: Estrutura cristalina da bentonita.

adaptada de Grim, 1962.

3.2.1 Capacidade de Troca de Cátions

Os argilominerais esmectínicos exibem uma alta capacidade de troca de íons. Isto é, os íons fixados na sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino podem ser trocados numa reação química, por outros íons presentes em uma solução aquosa, sem que isso venha trazer uma modificação de sua estrutura cristalina (ODOM, 1984).

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influenciam grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas (ODOM, 1984). Estes íons trocáveis podem ser orgânicos e/ou inorgânicos (SANTOS, 1975).

A capacidade de troca catiônica nos argilominerais varia de 80 a 150 meq/100g na montmorilonita, de 3 a 15 meq/100 g na caulinita, de 5 a 10 meq/100g na haloisita $\cdot 2H_2O$, de 10 a 40 meq /100 g na haloisita $\cdot 4H_2O$, de 10 a 40 meq /100g na illita ou clorita e de 100 a 150 meq/100 g na vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas pode ter uma capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300 meq por 100 g; as zeólitas e vermiculitas possuem também capacidade de troca de cátions dessa ordem (os dados em meq estão associados com a equivalência das cargas dos íons trocáveis) (SANTOS, 1975).

A substituição isomórfica conforme sugerido por Van Olphen (1977) é a principal fonte de carga negativa observada sobre as partículas de argila. Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção sobre a superfície de cátions monovalentes ou polivalentes que são trocáveis e coordenados por água (SANTOS, 1975).

Os íons trocáveis são geralmente mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais; em alguns casos, particularmente na montmorilonita, nos próprios planos basais. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer; pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer (SANTOS, 1975).

Nas montmorilonitas, a capacidade de troca de cátions deve-se, principalmente, à substituição de Al^{+3} em posições octaédricas por outros cátions,

principalmente Mg^{+2} e por Fe^{+2} , menos freqüentemente, à substituição de Si^{+4} por Al^{+3} em folhas tetraédricas (SANTOS, 1975).

3.3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectitas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

As argilas esmectitas sódicas são hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^{+} intercalados. As argilas organofílicas são dispersáveis em meio orgânico, e, de modo similar às esmectitas sódicas adsorvem compostos orgânicos, esta feição abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila (VALENZUELA-DÍAZ, 1994). Na figura 3.3, a seguir, é ilustrado o comportamento diferenciado quanto á dispersabilidade entre esmectitas sódicas e argilas organofílicas.

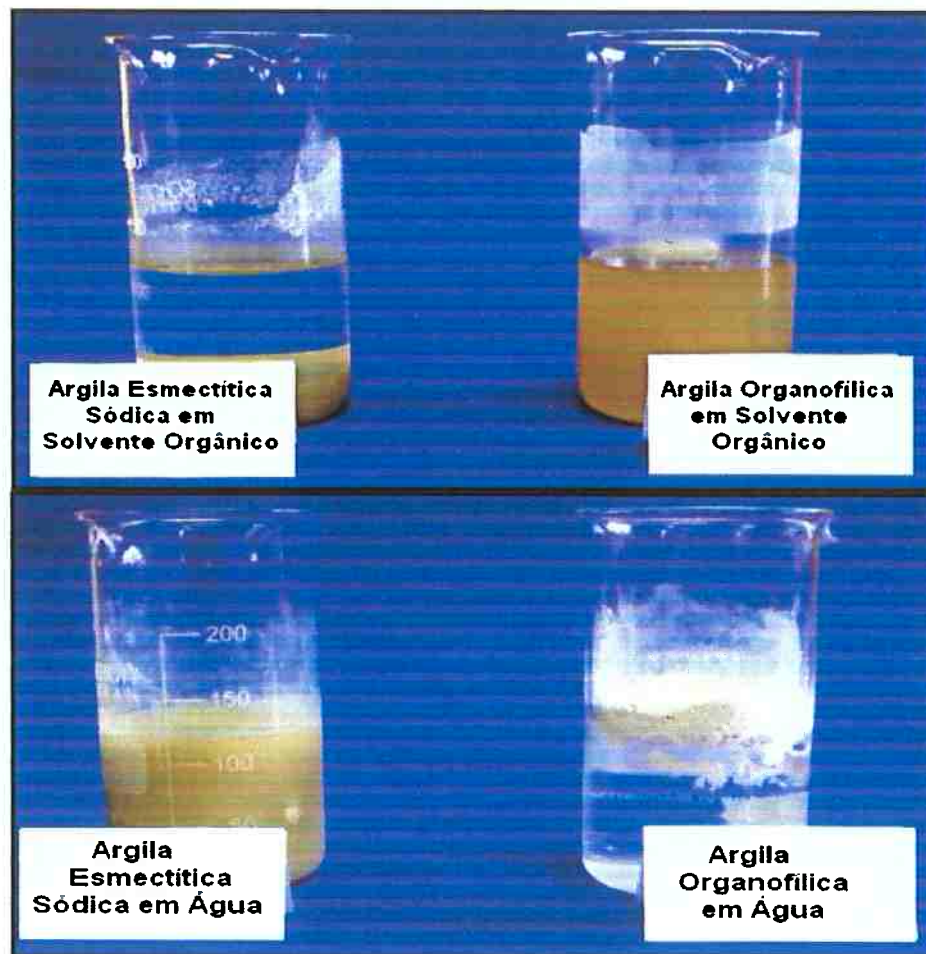


Figura 3. 3: Ilustração da hidrofiliicidade e da hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da organofílica

A bentonita é uma argila composta principalmente por argilominerais esmectíticos, que são um aluminossilicatos do tipo 2:1. As camadas de esmectita possuem uma deficiência de carga positiva resultante das substituições isomórficas, por exemplo: I) Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos; II) do Al^{3+} pelo Mg^{2+} , ou III) do Mg^{2+} pelo Li^+ (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. Esta deficiência de carga é contrabalançada por cátions lamelares (troçáveis) ou intercamadas 2:1 hidratados como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

As diferenças em carga das camadas, sua origem e os cátions interlamelares provocam diferenças em propriedades físicas, químicas e tecnológicas. A capacidade de troca de cátions das esmectitas policatiônicas “puras” varia de 70 a

130 meq(s) / 100 g. Cerca de oitenta por cento da CTC das esmectitas é devida às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20 % devida às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas. O valor do teor dos cátions trocáveis (isto é, medidos como cátions solubilizados pelo acetato de amônio) nas esmectitas puras *in natura* é usualmente menor do que a sua CTC medida pelo acetato de amônio (MORGADO, 1998). Ou seja, a determinação da CTC pelo método de solubilização pelo acetato de amônio e determinada no dispositivo de Kjeldahl é o método mais seguro de avaliação da pureza do mineral esmectítico.

A bentonita tem a capacidade de trocar esses cátions com outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Quando na troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os quaternários de amônio, a bentonita modificada é chamada de organobentonita ou bentonita organofílica (SANTOS, 1972).

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofílicas (introduzem hidrofobicidade). Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

Após ser devidamente secada e moída até uma granulometria adequada, esse argilomineral poderá passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas e tixotrópicas e formarem géis em soluções orgânicas (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

3.3.1 Sais Quaternários de Amônio

Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (VALENZUELA-DIAZ, 1994).

Os métodos de preparação de sais quaternários de amônio são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes (VALENZUELA-DÍAZ, 1994). As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos, os quais são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica; por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido; obtendo assim amina primária, secundária e terciária (BATHINA e RECK).

Segundo RECK, a amina quaternária (sal quaternário de amônio) é obtida pela adição de grupos metil ou benzil; as condições de conversão determinam as aminas quaternárias mono, bi ou trialquílicas produzidas, se o processo visa produzir umas delas, as outras duas sempre se formam como impurezas. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio.

3.3.2 Obtenção de Argilas Organofílicas

A descrição dos processos de obtenção industrial de argilas organofílicas a partir de bentonitas sódicas e sais quaternários de amônio, não se encontra publicado na literatura aberta. Para que estes silicatos sejam úteis na formação dos nanocompósitos, as camadas deverão estar individualizadas ou delaminadas, como ilustrado na figura 3.4. As argilas esmectítica sódicas são hidrofílicas, mas os polímeros tendem a ser hidrofóbicos, devido a isto, apresenta um desafio

interessante de poder dispersar as camadas do silicato em um polímero (AJAYAN *et al.* 2003).

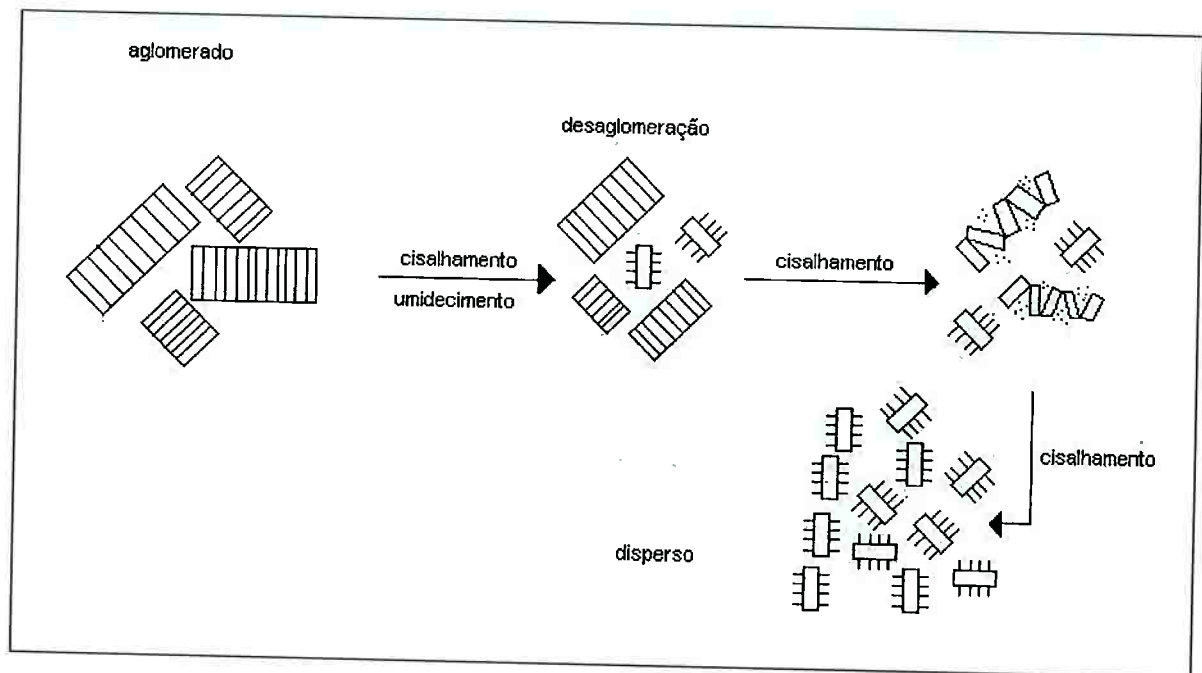


Figura 3.4: Mecanismo de delaminação da argila esmectítica sódica ou organofílica em camadas individualizadas.

(adaptado de Clarke, 1993)

FUKUSHIMA e INAGAKI (1987) demonstraram que uma argila esmectítica organofílica pode ser utilizada em vez da argila esmectítica sódica na formação do nanocompósito polímero-argila organofílica. Devido ao fato da argila organofílica ter um maior espaçamento basal, o suficiente para que o monômero possa ser intercalado entre as camadas, resultando assim o nanocompósito polímero-argila organofílica.

Os trabalhos clássicos sobre a obtenção de argilas organofílicas em laboratório são os de Jordan, onde é preparada uma dispersão aquosa a 3,25% de bentonita sódica, a qual é deixada sedimentar durante 1 hora. O sedimento é

separado e descartado. O produto final é separado por filtração. Após lavagem da "torta", a mesma é secada a 85°C e pulverizada (VALENZUELA-DIAZ, 1994).

Na figura 3.5 está a ilustração da síntese da argila organofílica a partir da argila esmectítica sódica modificada com sais quaternários de amônio.

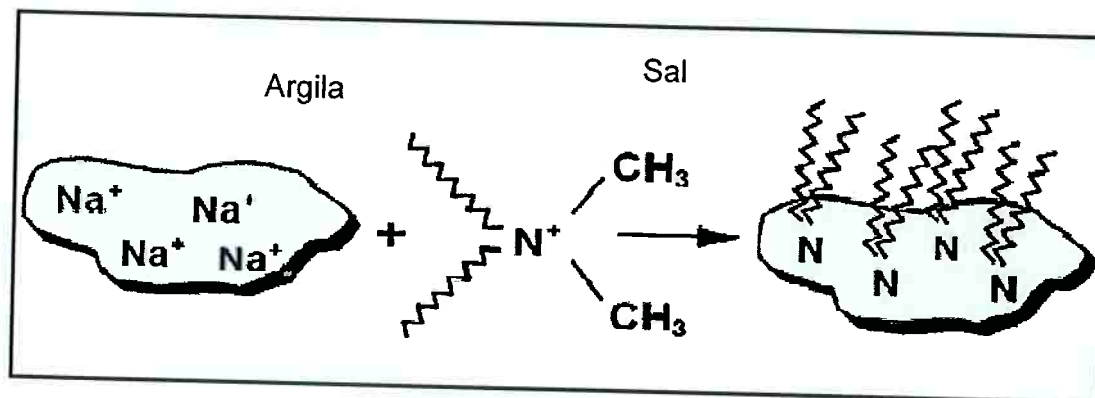


Figura 3.5: Síntese da argila organofílica a partir da esmectítica sódica.

(adaptado de GROßMANN, 2004)

Na figura 3.6 esta ilustrando a diferença no espaçamento basal, e isto se dá de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal. Quanto maior o espaçamento maior a quantidade de carbono existente no sal.

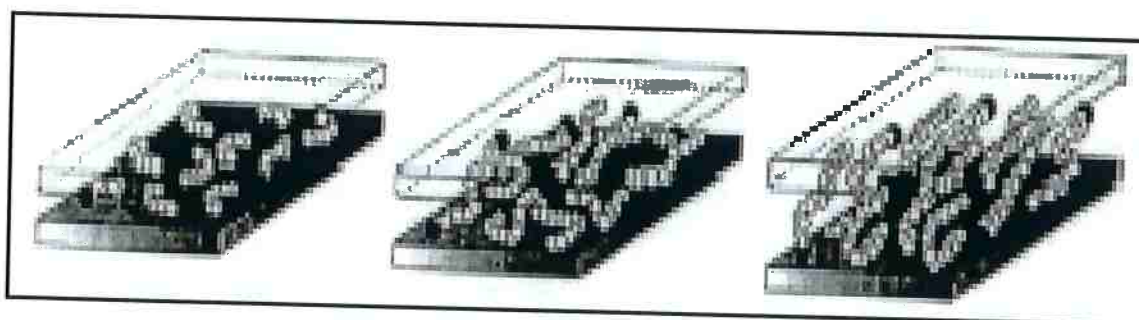


Figura 3.6: Espaçamento basal da argila, após modificação com sal quaternário de amônio.

(adaptado de RAY et al., 2003)

3.3.3 Usos industriais das Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas são utilizadas como carga de polimerização para a formação de materiais nanocompósitos, como aditivos reológicos para fluido de perfuração de poços de petróleo, como aditivo de rações animais, tratamento de água, etc (OKAMOTO, *et. al*, 2003).

Os compósitos constituem uma classe de materiais formados pela combinação de pelo menos duas fases em proporções pré-determinadas, sendo geralmente uma fase contínua e outra dispersa. Estes materiais apresentam propriedades únicas, que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais (DUBOIS, *et. al*, 2000, GIANNELIS, *et. al*, 1999).

Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado de nanocompósito. Como exemplo desses materiais, podemos citar a dispersão de diferentes partículas inorgânicas em polímeros e os revestimentos orgânicos sobre superfícies metálicas (BEAUMONT, 1989).

A síntese de novos materiais com performance e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão na ciência dos materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de nanocompósitos, onde a ordem estrutural dentro do material pode ser controlada em escala nanométrica. A busca de novos métodos para obtenção de materiais nanocompósitos sintéticos tornou-se um objetivo que tem despertado interesse de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo.

Nanocompósitos formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos constituem uma proposta interessante que possibilita o desenvolvimento de materiais com novas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com o método de síntese. Nesse sentido, uma revolução nas pesquisas de novos materiais está ocorrendo na interface da química de materiais orgânicos e inorgânicos. As duas principais sub-áreas da química, antes consideradas desconectadas, agora estão sendo integradas numa nova e muito importante classe de materiais compósitos, com estrutura e composição sem precedentes nas ciências de materiais (MAZUMDAR, 2002; VASILIEV, 2001).

O estudo de materiais nanocompósitos orgânico/inorgânicos tem como objetivos principais a exploração de novas metodologias de síntese, a combinação de diferentes materiais, a funcionalização de materiais nanocompósitos e ainda a modificação desses materiais para aplicações industriais.

Os materiais compósitos e nanocompósitos apresentam um enorme potencial de aplicação em tecnologias avançadas, incluindo os materiais estruturais que são desde matrizes para compósitos de alta performance e materiais funcionais, até suporte para catálise, sensores e vidros ativados. Assim sendo, a relação entre os altos módulos de elasticidades e resistência mecânica de cargas cerâmicas com a tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de novos materiais com propriedades especiais, sendo usados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial BEAUMONT (1989).

Os nanocompósitos apresentam uma série de características que os diferenciam de outros compósitos, como:

- Apresentam interface difusa entre fase orgânica e inorgânica (grande interação entre componentes);
- podem ser usados para fabricação de recobrimentos, fibras, etc (SCHOTTNER, 2001).

Os nanocompósitos baseados na incorporação de nanopartículas na forma de argilominerais, em matrizes poliméricas tem chamado a atenção por produzir materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira (reduzida difusão de espécies gasosa), elevadas propriedades térmicas e mecânicas e baixo custo, entre outras.

Durante o processamento dos nanocompósitos, há a interação das cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais como ilustrado na figura 3.7.

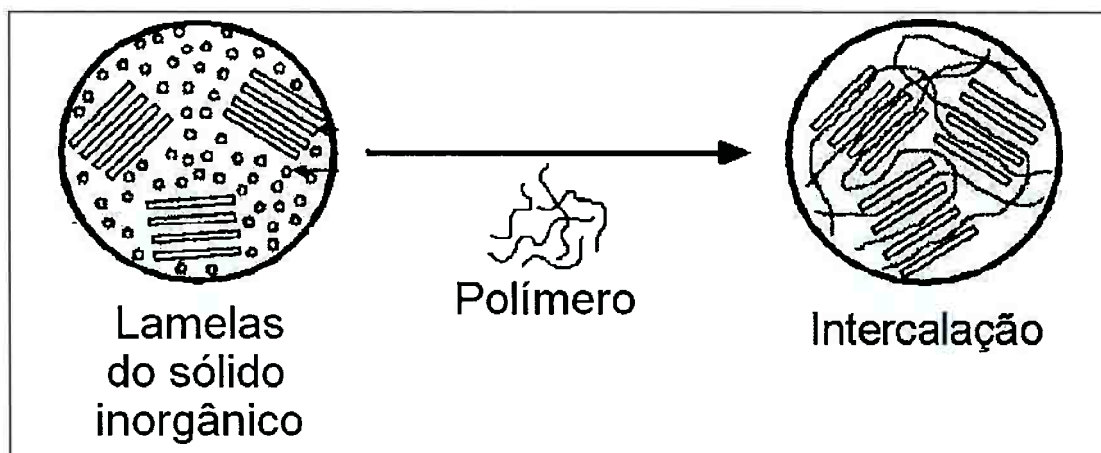


Figura 3.7: Ilustração do Processamento do Nanocompósito

(adaptado de LIRA , 2004)

As nanopartículas possuem uma área de superfície elevada, que quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações em suas propriedades, relacionadas com a interação química existente entre as cargas inorgânicas e o polímero. Segundo estudos, essas interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando melhorias nas suas propriedades físicas, como por exemplo, no comportamento térmico e/ou mecânico (KLABUNDE, 2001).

Uma classe de nanocompósitos muito estudado, sob o ponto de vista de propriedades e facilidade de fabricação são os nanocompósitos de polímero-silicato. Nesses argilominerais da família dos silicatos 2:1 (duas camadas tetraédricas de sílica: uma camada octaédrica de hidróxido de alumínio ou magnésio) recebem um cátion orgânico e são posteriormente incorporados ao polímero. O cátion orgânico, que possui uma cadeia carbônica, funciona como agente de acoplamento entre o polímero e a argila, diminuindo a energia superficial do silicato e aumentando sua molhabilidade com a matriz polimérica, podendo conter grupos funcionais que reajam com o polímero, aumentando a adesão entre a fase inorgânica e a matriz (ESTEVEZ *et al.*, 2004).

Nos nanocompósitos estudados, podem ser usados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica, ou reatividade química. Entre as

cargas mais comuns em compósitos e nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos e os alumino-silicatos, como ilustrado na figura 3.8.

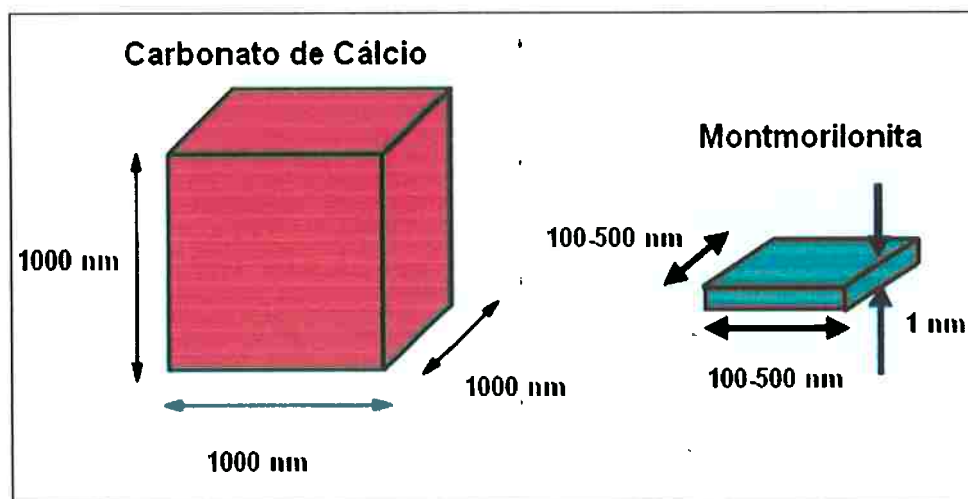


Figura 3.8: Ilustração de carga inorgânica para a formação de compósito e nanocompósito.

(adaptado de GROßMANN, 2004)

3.4 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica pode ser realizada das seguintes formas:

- Polimerização *in situ*;
- Polimerização em suspensão;
- Polimerização em emulsão;
- Polimerização em solução;
- Processamento no estado sólido;
- Processamento no estado fundido.

Esses processos de obtenção de nanocompósitos poliméricos com cargas inorgânicas, pode se obter materiais intercalados ou esfoliados (PINNAVAIA, *et. al.*, 1999; OKAMOTO, *et. al.*, 2003).

No processo de obtenção do nanocompósito no estado fundido, um termoplástico é manualmente misturado com a carga inorgânica (argila organofílica) em elevadas temperaturas e condições termodinâmicas favoráveis, as cadeias do polímero são intercaladas pelas lamelas da argila, podendo até mesmo ocorrer a esfoliação. Isto depende da afinidade química entre o polímero e a argila organofílica (ESTEVES *et al.*, 2004).

Uma das classificações que tem sido muito utilizada baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se:

- Classe I para os compósitos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligação de van der Waals, pontes de hidrogênio ou interações eletrostáticas);
- Classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase inorgânica/orgânica (ligações covalentes).

A fronteira entre as duas classes é, no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias (ESTEVES *et al.*, 2004; CARPENTIER, *et. al.*, 2005).

Quando as partículas de silicatos estão dispersos na matriz polimérica, podem ser obtidos três tipos de nanomateriais:

- *Microcompósito*: quando o polímero não intercala nas camadas da argila. Esses materiais possuem propriedades semelhantes ao compósitos (ESTEVES *et al.*, 2004; PINNAVAIA, *et. al.*, 1999; OKAMOTO, *et. al.*, 2003; BOURBIGOT *et al.* 2004).
- *Estrutura Intercalada*: a interação entre o polímero e a camada do silicato gera uma estrutura organizada de multicamadas nanométricas que se alternam entre camadas poliméricas e camadas da argila organofílica (ESTEVES *et al.*, 2004; PINNAVAIA, *et. al.*, 1999; OKAMOTO, *et. al.*, 2003; BOURBIGOT *et al.* 2004).

- *Estrutura esfoliada*: as camadas da argila se encontram totalmente dispersas na matriz polimérica. Essa estrutura é de bastante interesse pois maximiza as interações entre polímeros e argilas. Geralmente é mais fácil obter estrutura esfoliada ou delaminada quando o quantidade de argila for baixo, pois ao contrario resulta em uma estrutura intercalada (ESTEVES *et al.*, 2004; PINNAVAIA, *et. al.*, 1999; OKAMOTO, *et. al.*, 2003; BOURBIGOT *et al.* 2004).

Estas estruturas estão ilustradas na figura 3.9.

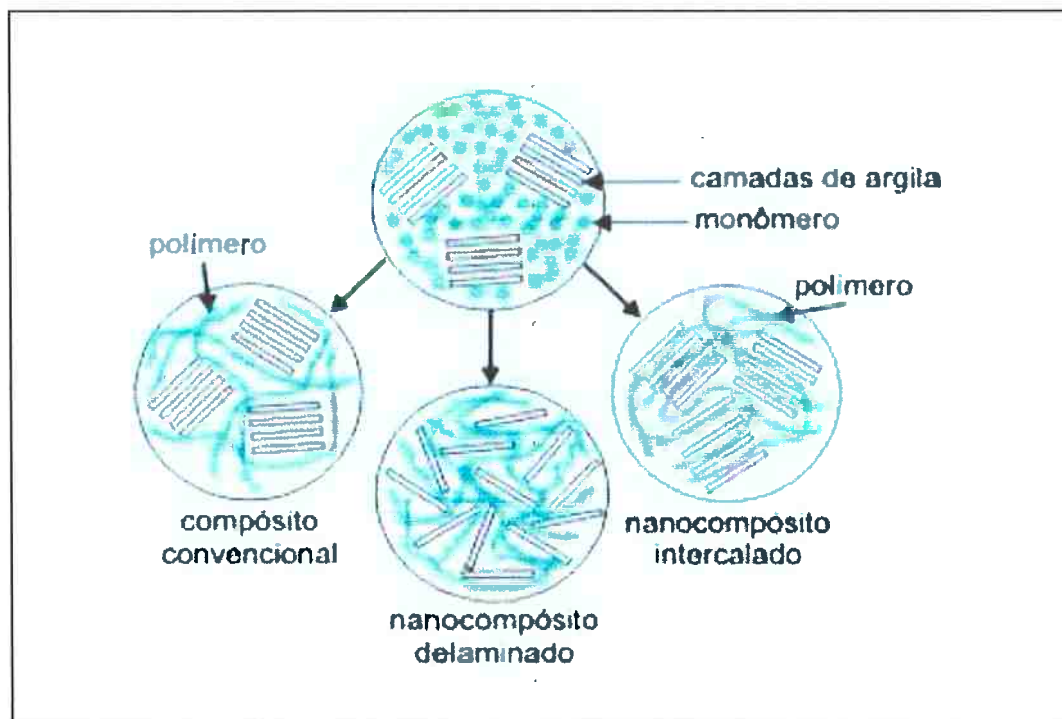


Figura 3.9: Ilustração da morfologia do compósito formado pelo polímero e argila modificada.

O estudo de nanocompósitos com incorporação de argilas organofílicas em polímeros tem aumentado consideravelmente nesses últimos anos. Isto pelo fato de material modificado causar uma melhoria nas propriedades mecânicas, propriedades

de barreira, menor absorção de água e retardante de chama (DUBOIS, *et. al.*, 2000, PINNAVAIA, *et. al.*, 2000).

Muitas propriedades associadas com esse tipo de material são uma função da esfoliação das lamelas da argila, ou seja, as propriedades estão diretamente relacionadas com o grau de esfoliação da argila.

Na figura 3.10 está ilustrada a modificação da argila esmectítica com a intercalação do sal quaternário de amônio nas lamelas da argila. Caso a presença de excesso de um sal solúvel em água, o mesmo é retirado com a lavagem e a filtração da argila. Posteriormente ocorre a polimerização com a total incorporação do polímero nas lamelas da argila.

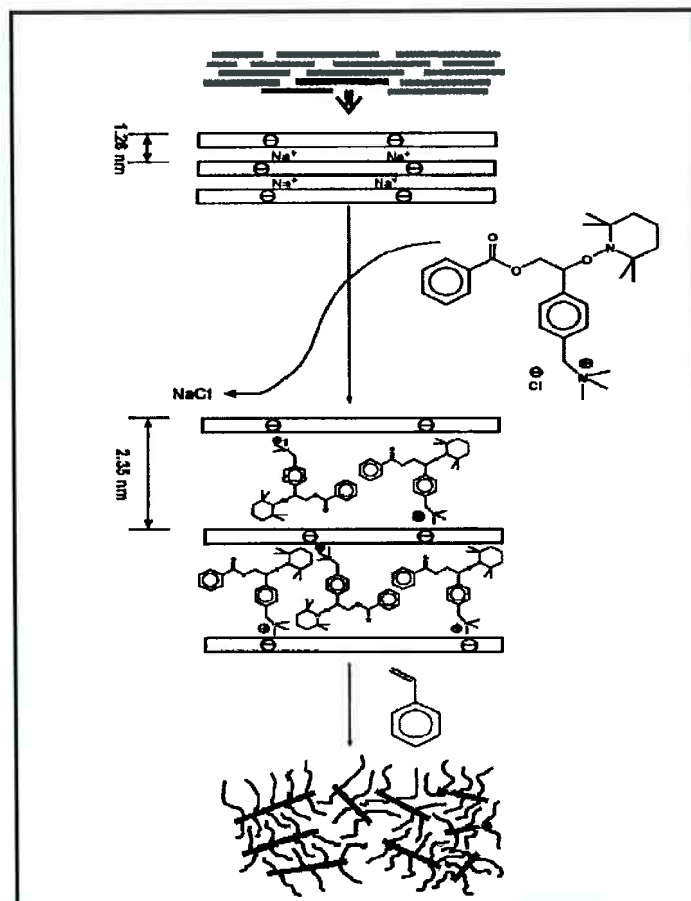


Figura 3.10: Representação esquemática da MMT-Na⁺ tratada com sal quaternário de amônio e produção de PS-MMT.

(adaptado de ALEXANDRE *et al*)

3.5 POLÍMEROS

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) + *meros* (iguais). São macromoléculas formadas pela repetição de unidades químicas iguais, os *meros* ou unidades repetitivas. Portanto, os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (MANO, 1999). As massas molares dos polímeros podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica. Do ponto de vista da nomenclatura, para se denominar um polímero usa-se o nome do monômero que foi usado na sua síntese e não o nome químico da unidade repetitiva do mesmo (MANO, 1999).

Os polímeros são classificados de acordo com a sua forma de processamento, podendo ser divididos em termoplásticos, termofixos, plásticos de engenharia e elastômeros (BILLMEYER, 1984). Os termoplásticos são aqueles que podem ser moldados por aquecimento por diversas vezes. Os termofixos são os polímeros que são moldados na forma de pré-polímero e depois são submetidos a um processo de "cura", assumindo sua forma definitiva sem poder ser moldados, mesmo com aquecimento (PINNAVAIA, *et. al.* 1999).

Os plásticos de engenharia podem ser classificados como materiais poliméricos que podem ser moldados a frio (por usinagem, por exemplo), porém a maioria deles também são moldados como os termoplástico. Os elastômeros, conhecidos também como borrachas, são materiais com alta elasticidade, podendo sofrer grandes deformações sem se romperem. De um modo geral, os elastômeros necessitam passar por um processo químico de reticulação (vulcanização no caso da reação ser feita com enxofre) para serem usados. No entanto, também existem elastômeros que são moldados pelos mesmos processos usados para os termoplásticos, são os chamados "elastômeros termoplásticos" (PAOLI, 2008).

3.5.1 Blendas Poliméricas

A mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre os componentes, é chamada de blenda polimérica. A grande

atenção dada às blendas poliméricas, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas sintéticas. Assim, as blendas poliméricas são uma versátil solução para se obter materiais poliméricos diferentes, com um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse sem haver a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização. (UTRACKI, 1989; ELIAS, 1997).

As redes interpenetrantes, são resultantes da polimerização de dois monômeros simultaneamente, mas de forma independente, de tal forma que a cadeia polimérica fica entrelaçada na outra sem que haja ligação química entre elas (PAOLI, 2008).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. A miscibilidade está relacionada com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita através do número e posição das temperaturas de transição vítrea (T_g) do material que é a temperatura é a temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias têm maior mobilidade (MOTHE; AZEVEDO, 2002).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de T_g , entre os valores das T_g dos polímeros individuais. Nesse tipo de blenda, os polímeros estão dispersos ao acaso e, interações intermoleculares favoráveis, provavelmente ocorrem entre os dois componentes da blenda (AZEVEDO, 2002; CANEVAROLO, 2002).

No caso da blenda imiscível, o grau de interação química entre os seus componentes, a compatibilidade, pode ser controlada usando agentes compatibilizantes, que são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação de uma interfase entre os componentes da blenda (SPERLING, 2001).

A preparação das blendas constituem uma parte importante da ciência dos polímeros, mesmo já serem sido amplamente usadas e estudadas, ainda não são

muito bem compreendidos os efeitos da mistura de polímeros nos processos de degradação e estabilização dos mesmos (Yu, *et al.*, 2007).

O estudo das blendas é uma saída para a modificação das propriedades dos materiais poliméricos. As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas e de processamento melhores que as propriedades de cada um dos polímeros trabalhados isoladamente. Entretanto, as blendas com miscibilidade muito baixa apresentam separação de fases e, neste caso, as propriedades vão depender das propriedades de cada fase (JACOB, 2006).

A escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve, normalmente, obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedades, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamento e necessidade de aditivos (JACOB, 2006).

A interação molecular existente entre as cadeias é a interação intemolecular. Assim, a separação dos polímeros integrantes da blenda polimérica pode ser feita através de processos físicos, como, por exemplo, solubilização e precipitação fracionadas (CANEVAROLO, 2002).

A produção de blendas, formadas a partir de polímeros biodegradáveis, tem a finalidade de melhorar propriedades físicas, químicas e mecânicas, já que uma das limitações do uso dos polímeros biodegradáveis é a fragilidade do material; aumentar a taxa de biodegradação, e reduzir o custo total do material, visto que o alto custo é um dos maiores empecilhos na substituição dos polímeros petroquímicos por polímeros biodegradáveis, na área de embalagens e filmes (ISHIAKU *et al.*, 2002; AZEREDO, 2009).

Os compósitos ou nanocompósitos são outra classe de materiais poliméricos, onde temos uma mistura completamente imiscível de dois ou mais componentes. Exemplos de compósitos são os termofixos ou termoplásticos reforçados com fibra de vidro, os termoplásticos carregados com micro-esferas de vidro ou peças de termoplásticos com cargas inorgânicas (PAOLI, 2008; REN, *et al.*, 2010).

Segundo ULTRACKI (1989), existem técnicas experimentais que podem ser utilizadas para a preparação e caracterização de blendas poliméricas. As técnicas mais usadas nesta preparação são:

- Dissolução dos polímeros em um solvente apropriado, formando filmes por evaporação do solvente (método casting);
- Mistura mecânica através da fusão dos polímeros e posterior prensagem;
- Polimerização interfacial;
- Mistura de látex;
- Entre outros.

3.6 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis constituem um novo campo emergente da ciência e da tecnologia, sendo que recentemente foram sintetizados um grande número desse tipo de material (YU *et al*, 2007). Esses materiais poliméricos biodegradáveis são conhecidos há muitas décadas, ou mesmo séculos, sendo que o conceito de degradação de materiais proveio do fato da amostra de látex de borracha natural levada por Colombo à corte da Espanha ter sofrido “envelhecimento” durante a viagem (PAOLI, 2008).

. A biodegradação é um processo natural onde os compostos orgânicos são convertidos em simples compostos mineralizados e redistribuídos, por meio de mecanismos bioquímicos através do ciclo do carbono, nitrogênio e enxofre. Assim sendo, a biodegradação é o processo intrínseco pelo qual bactérias, fungos, ou seja, microorganismos e suas enzimas consomem a substância como fonte de alimentos, sem gerar resíduos tóxicos (BOUSMINA, *et. al.*, 2005). Em condições normais de umidade, temperatura e pressão, a biodegradação é um processo rápido que não provoca danos ao meio ambiente (SEBIO, 2003; BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

Na figura 3.11 esta ilustrada uma representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica.

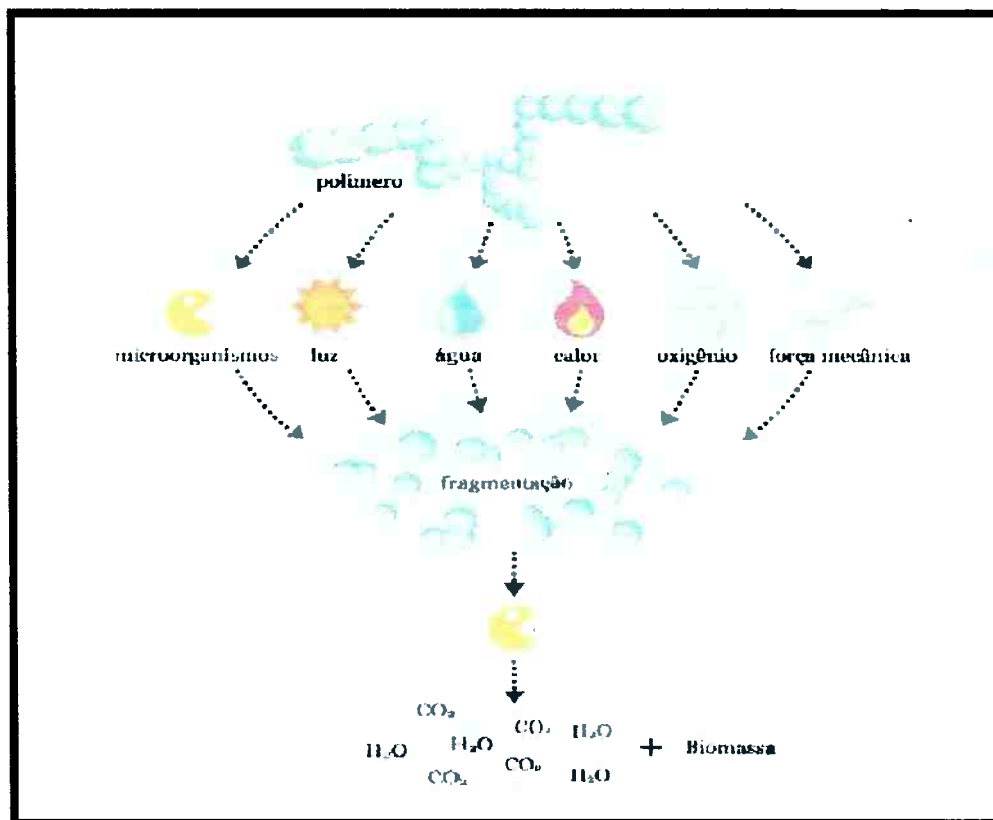


Figura 3.11: Representação da degradação de uma cadeia polimérica

(INNOCENTINI, 2006)

Os plásticos convencionais produzidos a partir de derivados do petróleo, utilizados e descartados de modo incorreto, podem gerar impactos ambientais por não serem biodegradáveis permanecendo no meio ambiente como resíduos sólidos por longo período de tempo (KIJCHAVENGKUL, 2008).

A crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável tem gerado uma atenção da indústria para a produção de biopolímeros derivados de recursos agrícolas renováveis, possibilitando a produção de novos materiais, preservando os recursos não-renováveis, reduzindo o volume de lixo, que seria completamente degradado e biologicamente compostado no ciclo natural, e a proteção do clima através da redução de CO₂ liberado (BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

Com a conscientização ecológica da sociedade, características como alta resistência e lenta deterioração começaram a ser vistas como inconvenientes, já que

tais materiais, quando descartados na natureza, podem levar centenas de anos para serem totalmente destruídos, como mostra a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tempo de decomposição de alguns materiais

| Material | Tempo |
|--|----------------|
| Jornais | 2 a 4 semanas |
| Embalagens de papel | 1 a 4 meses |
| Pontas de cigarro | 1 a 12 anos |
| Chicletes | 5 anos |
| Nylon | 30 a 40 anos |
| Sacos e copos plásticos | 200 a 450 anos |
| Latas de alumínio | 100 a 500 anos |
| Pilhas | 100 a 500 anos |
| Garrafas e frascos de vidro ou plásticos | Indeterminado |

Fonte: [Http://WWW.jornaldomeioambiente.com.br/JMA-Denuncias Ambientais.asp](http://WWW.jornaldomeioambiente.com.br/JMA-Denuncias Ambientais.asp) (2006)

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são formados na natureza durante o ciclo de alguns organismos envolvendo processos catalisados por enzimas e crescimento das cadeias por reações de polimerização (BOUSMINA, *et. al.*, 2005; JING, *et.al.*, 2011). A síntese destes materiais envolve processos metabólicos complexos já que a mesma ocorre dentro de células. São exemplos: amido, celulose e quitina, polipeptídios (gelatina) e poliésteres como o PHB (poli-hidroxi-burirato) (CHANDRA *et al.*, 1998).

Já os polímeros sintéticos podem sofrer hidrólise de sua cadeia principal, tais como poliésteres, policaprolactonas, poliamidas, poliuretanas, poliuréias e polianidridos, dentre outros (CHANDRA et al., 1998; BOUSMINA, *et. al.*, 2005; HÁ, *et.al.*, 2002).

Para os polímeros sintéticos serem biodegradáveis, algumas alternativas são utilizadas, como as modificações na estrutura dos polímeros originais, inserindo grupos funcionais na cadeia principal, especialmente grupo éster e carbonila os quais podem sofrer respectivamente, clivagem da cadeia por hidrólise química e clivagem por reações fotoquímicas. Outra alternativa é adicionar polímeros biodegradáveis aos sintéticos, para que os primeiros sejam degradados por microorganismos, e o segundo fique mais exposto e acelere sua degradação (CHANDRA *et al.*, 1998; PARVAIZ, *et. al.*, 2010) .

Os biopolímeros são uma boa alternativa por apresentarem biodegradabilidade em contato com o ambiente, sendo também biocompatíveis e produzidos a partir de matéria prima renovável, tendo seu potencial poluente muito menor quando comparado aos plásticos petroquímicos (KIJCHAVENGKUL, 2008).

Estes materiais biodegradáveis representam uma nova geração de novos materiais capazes de ser naturalmente degradados, contribuindo para a redução dos impactos ambientais.

Segundo PELLICANO, apenas o fato de um material ser biodegradável não exclui a possibilidade deste material gerar algum problema ambiental, seja por acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente, seja devido ao longo tempo de biodegradação apresentado por alguns destes materiais. Alguns podem gerar metano e H₂S durante seu processo natural de degradação ou devido à presença de aditivos e plastificantes que podem apresentar algum grau de toxicidade ao meio ambiente.

A biodegradação de um determinado material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microorganismos (bactérias, fungos ou algas) existente no meio ambiente onde o material vai ser degradado. Para que esses microorganismos cresçam usando o material como nutriente é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Além disso, é necessário ter as condições

adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (OKADA, 2002).

A velocidade de crescimento da colônia de microorganismos determina a velocidade com a qual o material está sendo biodegradado, onde a escala de tempo na qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas. De um modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses (BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

Alguns conceitos relacionados com a biodegradação de polímeros precisam ser distinguidos e explicados. Existem polímeros naturais que são biodegradáveis e polímeros naturais que levam séculos para biodegradar, há os polímeros sintéticos biodegradáveis, os polímeros que são formulados com catalisadores, aditivos ou cargas biodegradáveis, os polímeros bio-absorvíveis e também há os polímeros sintéticos que não sofrem biodegradação em uma escala de tempo mensurável (PELLICANO, 2008).

Ainda na classe dos polímeros biodegradáveis podemos acrescentar os polímeros hidrobiodegradáveis, onde a macromolécula reage com a água e se hidrolisa em fragmentos menores que podem ser usados como nutrientes pelos microorganismos. Esses polímeros são baseados em macromoléculas de ocorrência natural e que são quimicamente modificadas, como o amido por exemplo. O seu uso é restrito a situações onde não há contato com água (PELLICANO, 2008; PAOLI, 2008).

Para que um polímero sintético seja biodegradável é necessário que ele possa ser usado como nutriente de microorganismos em condições nas quais esses mesmos microorganismos podem se proliferar (BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

Os polímeros formulados com aditivos ou cargas biodegradáveis diferem dos polímeros estudados, devido ao fato da matriz polimérica não ser biodegradável, sendo assim os aditivos dispersos em uma matriz bioestável não sofrerão biodegradação porque a matriz os protegerá do ataque pelos microorganismos. Por esses motivos, esses materiais só sofrerão biodegradação se forem submetidos a algum processo que exponha a sua parte biodegradável ao ambiente, como por exemplo a moagem e mesmo assim, ainda terão que ser expostos às condições

adequadas para que ocorra a biodegradação (PAOLI, 2008; BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

Recentemente, surgiram os chamados plásticos oxo-biodegradáveis, que são plásticos compostos de termoplásticos baseados nas poliolefinas comerciais usuais (polietileno, polipropileno ou poliestireno) contendo aditivos à base de catalisadores que aceleram a sua degradação em determinadas condições específicas de temperatura, umidade e/ou presença de luz. Os fragmentos moleculares menores poderão ser biodegradados se atingirem a faixa de massas molares adequada para serem usados como nutrientes pelos microorganismos. Essa classe de materiais será tratada junto com os polímeros contendo cargas ou aditivos biodegradáveis, porque a matriz polimérica usada para produzi-los não é biodegradável (PELLICANO, 2008).

A outra classe de materiais biodegradáveis são os polímeros bioabsorvíveis. Esses polímeros são usados em aplicações médicas para confeccionar suturas, implantes e fixações ósseas. Eles devem ser absorvidos pelo organismo na mesma escala de tempo em que ocorre a regeneração de um tecido. De um modo geral eles são degradados por hidrólise e não pela ação de microorganismos (BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

O polímero comercial mais usado para essa aplicação é o poli(d,l-ácido láctico), PDLLA. Ele é usado para produzir fixações (parafusos e placas) bioabsorvíveis que são rotineiramente usadas em cirurgias buco-maxilo-faciais. (JING, *et. al.*, 2011)

O conceito de biodegradabilidade é definido por normas reconhecidas internacionalmente, que definem o uso de uma colônia padrão de microorganismos em condições padrão de umidade e temperatura (BOUSMINA, *et. al.*, 2005).

Segundo PAOLI, os microorganismos são seres que produzem enzimas e diferentemente de outros organismos mais desenvolvidos eles se adaptam a outras fontes de nutrientes modificando a enzima que produzem. Os microorganismos mais utilizados para esse fim são:

- Fungos: necessitam de O₂ e pH entre 4,5 e 5,0 e crescem em temperaturas até 45°C, sendo a faixa ótima entre 30 e 37° C.

- Bactérias: podem ser aeróbicas ou anaeróbicas e crescem na faixa de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas.
- Actinomicetas: crescem aerobicamente em valores de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas.

Tipicamente o teste de biodegradabilidade é feito observando-se o crescimento da colônia de microrganismos em um meio de agar-agar. O meio contém todos os nutrientes necessários para a reprodução do microorganismo, exceto uma fonte de carbono (que deverá ser o polímero) (PAOLI, 2008).

O teste é feito a 28 – 30° C com uma umidade relativa de 85 %, durante três semanas onde os materiais são classificados em função da área coberta pelo crescimento da colônia da seguinte maneira:

Tabela 3.2: Classificação do teste de biodegradação em função do crescimento da colônia

| | |
|--------|--------------------|
| Grau 1 | 10 % coberto |
| Grau 2 | 10 a 30 % coberto |
| Grau 3 | 30 a 60 % coberto |
| Grau 4 | 60 a 100 % coberto |

Tabela 3.3: Microorganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros

| | |
|----------------------|---|
| <i>Fungos</i> | <i>Aspergillus Níger, Aspergillus flavus, Chaetomicum globosum, Penicillium funiculosum, Pullularia pullulana</i> |
| <i>Bactérias</i> | <i>Pseudomonas aeruginosa, Bacillus Cereus, Coryneformes bacterium, Bacillus sp</i> |
| <i>Actinomicetas</i> | <i>Streptomicetaceae</i> |

Para que o polímero seja considerado 100% biodegradável eles devem ser enquadrados no grau 4, apresentados na tabela 3.2.

Segundo testes feitos no polímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) grau encontrado foi zero, o que comprovou a não biodegradabilidade do material; testes realizado PVAI (poli(álcool vinílico)) o grau foi 1, caracterizando uma porção muito pequena biodegradável, no PE (polietileno) grau 2, PVC (poli cloreto de vinila) plastificado grau 3 e poliuretanas grau 4. No caso do PVC o crescimento da colônia se deve exclusivamente ao plastificante (BOUSMINA, *et. al.*,2005; JING, *et.al.*, 2011).

Existem inúmeras aplicações para materiais poliméricos biodegradáveis, mesmo apresentando uma resistência térmica e mecânica mais baixa que os polímeros convencionais. Como exemplo de aplicação podemos citar o encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas,

recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão, embalagens descartáveis e liberação de fármacos (HIRT, *et. al.*, 2010).

Os polímeros biodegradáveis possuem baixo desempenho mecânico e alto custo quando comparados com os polímeros sintetizados a base de petróleo, isto se deve à pequena produção e não ao custo do material bruto. Uma exceção a esta limitação é o amido, o qual apresenta alta disponibilidade e renovabilidade. O amido, quando convertido em um material termoplástico, mantém seu caráter biodegradável e constitui uma interessante alternativa para polímeros sintéticos onde longos períodos de usos não se fazem necessários (TEIXEIRA, 2007). Este polímero é relativamente barato e pode ser obtido no mercado com propriedades e custos bem definidos, sendo por esse motivo um dos materiais biodegradáveis que tem recebido maior atenção por parte do meio acadêmico e do setor industrial. A elaboração de amido termoplástico tem sido considerada como uma das opções mais econômicas para a produção de plásticos biodegradáveis (JACOB, 2006).

A produção de polímeros biodegradáveis sintéticos para a área de embalagens descartáveis, por exemplo, implica em obter um material que reúna ao mesmo tempo as propriedades de biodegradabilidade, de processamento pelos métodos utilizados pela indústria de artefatos plásticos que são a extrusão, seguida de sopro com formação de balão, injeção e também o preço competitivo em relação aos polímeros usados rotineiramente para produzir estas embalagens (PELLICANO, 2008).

O polímero sintetizado deve ser compatível com os microorganismos existentes. Como a maioria dos microorganismos tem a enzima hidrolase, o material deve ser hidrolisável para ser biodegradável. Por exemplo, poliésteres aromáticos e ramificados são bioresistentes enquanto que os poliésteres alifáticos ou aromáticos lineares e as poliamidas são razoavelmente biodegradáveis (PAOLI, 2008; PELLICANO, 2008; JACOB, 2006).

Outra estratégia usada para a obtenção de um polímero biodegradável é a incorporação de um co-mônômero biodegradável em um copolímero, como por exemplo: copolimerização de poliamida com um α -aminoácido. Dessa forma diversos polímeros biodegradáveis já foram sintetizados e alguns já são produzidos em grande escala. Um exemplo é o copolímero obtido pela polimerização por

condensação usando: ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e caprolactama. Este polímero, figura 3.12, é produzido pela BASF com o nome comercial de Ecoflex™ e pode ser processado por extrusão seguida de sopro com formação de balão para a produção de filmes finos e transparentes (PELLICANO, 2008)

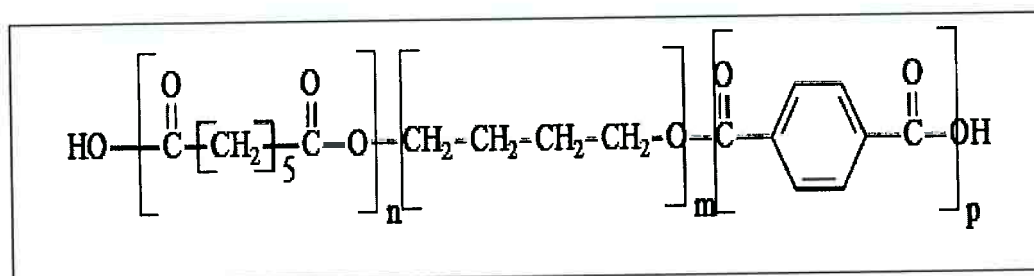


Figura 3.12: Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex™, um filme biodegradável produzido comercialmente pela BASF.

O poli(3-hidroxiбутирато), PHB, é produzido por engenharia genética e pode ser processado pelos métodos usados pelas indústrias de plásticos, no entanto, atualmente os custos envolvidos no processo de produção do polímero ainda não o tornam competitivo no mercado de embalagens descartáveis. Como o PHB apresenta característica quebradiça, ele pode ser copolimerizado com a caprolactama para produzir um material mais flexível e com ponto de fusão mais baixo (PAOLI, 2008).

A Figura 3.13 mostra as estruturas químicas das unidades repetitivas do poli(3- hidroxialcanoato), PHA, e do poli(ácido láctico), PLA, que são alguns dos polímeros biodegradáveis produzidos comercialmente em grande escala.

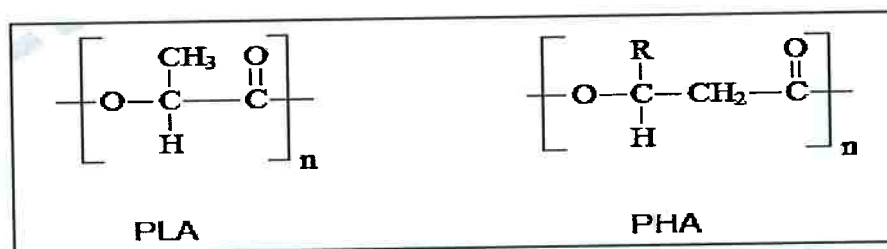


Figura 3.13: Estrutura química das unidades repetitivas dos polímeros biodegradáveis produzidos em escala comercial.

Muitas vezes o biopolímero não apresenta algumas propriedades importantes para sua aplicação, neste caso misturam-se polímeros sintéticos que melhoram suas propriedades para uma determinada aplicação, o que pode diminuir muito seu grau de biodegradabilidade elevando muito o tempo necessário para que seja completamente degradado no ambiente.

3.6.1 Plástico Biodegradável a partir do amido de milho

O uso de amido como base para produção de polímeros biodegradáveis é promissor devido principalmente à disponibilidade natural desse produto, que é extraído de uma fonte renovável de matérias-primas (cereais, raízes, etc.). Laminados de biopolímero podem ser fabricados diretamente a partir de amido de milho comercial, gelatina, água e glicerol (plastificante) (Souza, 1999). A plastificação de pastas contendo amido é possível devido a basicamente três fatores:

- O teor de glicerol e de água relativamente alto, o elevado cisalhamento e a temperatura são fatores que provocam a fusão da matriz polimérica conduzindo à formação de uma massa plástica homogênea e viscosa.
- O alinhamento das moléculas ou agregados poliméricos devido ao escoamento progressivo laminar formando camadas paralelas superpostas.

- O resfriamento da pasta polimérica em uma matriz longa fixa as estruturas geleificadas e dá um formato final plastificado. A expansão é evitada graças a um gradiente de pressão estabelecido entre a entrada e a saída da matriz.

Para a obtenção desses materiais são utilizadas extrusoras de dupla rosca co-rotante e matrizes retangulares com abertura variável. A preparação de vários tipos de compósitos e nanocompósitos biodegradáveis podem ser realizados a partir de três matérias primas principais:

- Biopolímeros tais como amido, Polilactato (PLA), PHB, etc.
- Plastificantes tais como glicerol, sacarose, açúcar invertido, pólios, etanolamina, etc.
- Fibras vegetais tais como fibra de bananeira, bambu, cana de açúcar, celulose microcristalina, fibras de coco, etc.
- Cargas inorgânicas como as argilas organofílicas.

A formação de termoplástico biodegradável a partir do amido envolve ligações inter e intramoleculares cruzadas entre cadeias de biopolímeros para formar uma matriz tridimensional semi-rígida que envolve e imobiliza o solvente. O grau de coesão depende da estrutura das moléculas, processo de fabricação, parâmetros físicos (temperatura, pressão, tipo de solvente, etc.), presença de plastificante e de aditivos reticuladores (PAOLI, 2008).

O processo tecnológico mais apropriado para a industrialização destes polímeros é o processo de extrusão. Esse processo térmico, devido às suas características técnicas de funcionamento tais como alta pressão, intenso cisalhamento mecânico, alta temperatura e tempo de residência curto, tem sido aplicado com sucesso na obtenção de diversos materiais manufaturados a base de polímeros.

Os grupos hidrofílicos OH do amido foram substituídos principalmente pelas moléculas do plastificante, pois são moléculas polares e os amino-grupos da gelatina reduzem a habilidade do amido de interagir com o meio aquoso via ponte de hidrogênio, para se solubilizar. A molécula de glicerol pode acomodar-se no interior das cadeias de mistura polimérica e se estabilizar por pontes de hidrogênio com os grupos reativos de aminoácidos não ionizáveis da gelatina. Ao mesmo, tempo essas

forças intramoleculares formadas tornam-se fracas e susceptíveis ao rompimento sob ação mecânica ou físico-químicos, desencadeando uma desintegração gradativa do laminado em meio aquoso à medida que as concentrações de glicerol e de gelatina aumentam, logo a concentração de glicerol e gelatina deve ser estabelecida criteriosamente em função da aplicação a que se destina o material (PAOLI, 2008).

Os grupamentos hidroxilas (-OH) sendo polares e localizados ao longo das moléculas dos plastificantes desenvolvem as interações tipo plastificante-polímero em substituição às interações polímero-polímero nos biopolímeros. Ademais, com o tratamento térmico, a proteína, no caso a gelatina na matriz, sofre, embora parcialmente, um desdobramento estrutural que facilita também a entrada do glicerol permitindo assim, uma maior interação plastificante-proteína.

Os plásticos biodegradáveis em futuro próximo terão praticamente um impacto zero no ambiente em grande parte de suas possíveis formas de aplicação e podem virar adubo ou ração para gados ou peixes, pois são bioassimiláveis e biofragmentáveis haja vista que são metabolizáveis em qualquer organismo dos seres vivos pelas enzimas biopolimerases naturais, isto que justifica uma produção limpa (PAOLI, 2008).

O alto cisalhamento provocado pela extrusora dupla-rosca é capaz de promover o rompimento dos grânulos de amido, dando origem a uma matriz polimérica mais homogênea. Durante o processamento destes materiais em extrusora dupla-rosca, o torque desenvolvido fica na faixa de 20 Nm, quando a rotação dos parafusos é mantida em 40 rpm. Um torque elevado é necessário, tendo-se em vista que o rompimento dos grânulos de amido em presença de pequena quantidade de água é dificultado e necessita maior energia para ser realizado, enquanto a presença de água é um requisito importante devido a sua função como co-plastificante, dependendo do tipo de material a ser obtido sua proporção na massa processada pode tornar-se um fator crítico.

O estudo do processo de gelatinização do amido de milho indica que os grânulos de amido sofrem inchamento e se rompem mais facilmente quando em presença de teores de água superiores a 40%, e que há necessidade de aplicação de temperaturas mais elevadas quando o teor de água é mais baixo. O

processamento em extrusora mono-rosca, normalmente em condições normais de processamento, não favorece o rompimento de todos os grânulos de amido.

Com o amido também podemos obter filmes biodegradáveis e comestíveis para embalagem ou proteção de alimentos, e ainda na forma de sacos para doses únicas de detergentes, utilizados na lavagem de roupas, sendo colocados diretamente na máquina de lavar, sumindo com o processo de lavagem, que libera o produto. O filme de amido ou fécula de mandioca tem a mesma aparência dos filmes de PVC comercializados nos mercados e usados para embalar alimentos. Em um ambiente com umidade controlada o filme obtido a partir de fécula pode apresentar até 60% de alongamento em relação ao filme de PVC comercial. No entanto, o filme de amido perde umidade muito facilmente para o meio ambiente, o que o torna quebradiço quando exposto a ambientes secos e sofre hidrólise em ambientes com alto teor de umidade e baixo PH, pesquisas estão sendo realizadas em diversas instituições na busca de aditivos que minimizem esta característica, visto o enorme potencial dos filmes produzidos a base de amido (PAOLI, 2008).

Os compósitos termoplásticos de amido incorporados a cargas naturais têm apresentado maior estabilidade as variações ambientais este fato tem incentivado novas pesquisas nesta direção.

Os Biopolímeros de maior importância na atualidade são :

- polilactato (PLA)
- polihidroxialcanoato (PHA)
- polímeros de amido (PA)
- Gomas xantana (Xan)

3.6.2 AMIDO

O amido é um produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais como grãos e frutas. A fécula é a fração amilácea encontrada em partes

subterrâneas dos vegetais, como por exemplo, as raízes e tubérculos (VEIGA *et al.*, 1994).

O amido é encontrado em grandes concentrações na natureza, e estão presentes em plantas como grãos, tubérculos, raízes e leguminosas. A amilose e amilopectina são os dois componentes macromoleculares do amido. Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostos de macromoléculas lineares e ramificadas arranjadas na direção radial (VANDEPUTTE *et al.*, 2003).

Alguns fatores interferem para o aproveitamento do amido, são elas a sua origem botânica, o grau de cristalinidade, a forma física e as interações ocorridas entre esta substância e outros substratos dos alimentos. (VANDEPUTTE *et al.*, 2003).

Os amidos podem ser derivados do milho, arroz, mandioca, feijão, batata, trigo, entre outras fontes vegetais. É uma matéria-prima de baixo valor no mercado e muito abundante.

Na tabela 3.4 estão caracterizadas os tipos de grânulos de amido em diversas fontes naturais.

Tabela 3.4: Características dos diversos tipos de grânulos de amido

| Vegetal | Tipo | Forma do Grânulo | Diâmetro do grânulo (μm) |
|-----------------|------------------|----------------------------|---|
| <i>Milho</i> | <i>Cereal</i> | <i>Circular, poligonal</i> | <i>5-26</i> |
| <i>Batata</i> | <i>Tubérculo</i> | <i>Circular, oval</i> | <i>15-100</i> |
| <i>Mandioca</i> | <i>Raiz</i> | <i>Circular, poligonal</i> | <i>5-25</i> |
| <i>Trigo</i> | <i>Cereal</i> | <i>Circular</i> | <i>2-10 e 20-35</i> |
| <i>Arroz</i> | <i>Cereal</i> | <i>Poligonal, angular</i> | <i>3-8</i> |

Fonte: Valdeirão; Jason (1996)

3.6.2.1 Propriedades do amido

O amido possui as propriedades de gelatinização, fusão, gelificação e retrodegradação. A gelatinização, por exemplo, ocorre quando a suspensão de amido com excesso de água sofre um aquecimento, sendo definida como o colapso das ordenações moleculares dentro do grão do amido com concomitantes mudanças irreversíveis nas propriedades, assim como inchamento do grão, fusão cristalina, perda da birrefringência, modificação do padrão de difração de raios-X, desenvolvimento da viscosidade e solubilização do amido (Jarowenko, 1971). A temperatura de gelatinização depende do tipo e da concentração do amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento durante o aquecimento (Van Soest, 1996).

O processo de fusão é definido como o inchamento dos grãos devido a absorção das moléculas de água, seguida pela fusão dos domínios cristalinos e das estruturas helicoidais, à medida que se observa a perda da ordenação de curto alcance (Souza, 1999; Shogren, 1992).

A gelificação ocorre após a gelatinização, quando a pasta é submetida ao resfriamento e armazenamento, aumentando a turbidez, a viscosidade e a rigidez, formando-se um gel opaco. Nas etapas da gelificação, ocorre uma separação de fases, com altas concentrações de amido (Van Soest, 1996).

A retrogradação é um processo onde o amido amorfo, independente do teor de água, começando a se reassociar em um estado mais ordenado (Putaux *et al.*, 2000; Van Soest, 1996).

3.7 FORMAS DE PROCESSAMENTOS DE POLÍMEROS

Todo polímero tem que passar por uma ou mais fases de processamento para chegar no seu formato final para ser usado. Durante o processamento ele está sujeito à temperatura, esforço de cisalhamento e maior ou menor exposição a oxigênio.

O comportamento do material durante o processamento também vai depender das suas propriedades reológicas (PAOLI, 2008). De um modo geral, podemos classificar o processamento de termoplásticos nas seguintes formas:

- termoformagem,
- moldagem por compressão,
- calandragem,
- extrusão,
- extrusão e sopro,
- injeção,
- injeção seguida de sopro
- rotomoldagem.

Estas formas de processamento se aplicam a termoplásticos e elastômeros termoplásticos. Durante o processamento os termoplásticos estarão sujeitos a aquecimento, pressão e cisalhamento. O tempo e o grau de aplicação de cada um destes efeitos dependem do método de processamento e está exemplificado na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Efeitos sobre a massa polimérica nos diversos modos de processamento.

| Processamento | Tempo | Pressão | Aquecimento | Cisalhamento | Presença de O ₂ |
|---------------------------------|-------|---------|-------------|--------------|----------------------------|
| Termoformagem | ++ | + | ++ | -- | ++ |
| Modelagem por compressão | ++ | ++ | ++ | -- | ++ |
| Calandragem | + | -- | + | -- | ++ |
| Extrusão | -- | + | ++ | ++ | - |
| Injeção | -- | + | ++ | ++ | - |
| Retomoldagem | ++ | -- | ++ | -- | ++ |

("++" = forte, "+" = moderado, "-" = fraco e "--" = quase inexistente.)

Esses efeitos do processo poderão iniciar as reações de degradação. Para o processamento o efeito do tempo é conhecido como “tempo de residência”, que é o tempo que a massa polimérica leva para ser transportada da alimentação até a saída da matriz em uma extrusora. A presença de oxigênio influenciará diretamente na disponibilidade deste gás para causar reações de oxidação (PAOLI, 2008).

A moldagem por compressão é talvez o método mais antigo e simples para conformar uma peça de plástico. É semelhante ao método usado em estamparia de chapas metálicas a frio (MATTHEWS, *et.al*, 1994). São usados prensas e moldes tipo macho/fêmea.

De um modo geral os moldes são dotados de pinos de extração, onde a diferença básica do caso da moldagem de chapas metálicas é o aquecimento do material polimérico antes da prensagem. Uma diversificação deste método é a moldagem por transferência, onde a massa de polímero aquecida é transferida para um molde bipartido por meio de pressão. Os ciclos de produção são longos e há a necessidade de usar um desmoldante para facilitar a remoção da peça do molde (MATTHEWS, *et.al*, 1994; MAZUMDAR, 2002).

A termoformagem consiste basicamente na conformação à quente de uma chapa de material termoplástico dentro de um molde tipo macho ou fêmea. No processamento por calandragem o material fundido passa por diversos rolos aquecidos (geralmente quatro formando um Z) e girando a diferentes velocidades de rotação de modo a formar uma manta ou um filme. A distância entre os rolos e a velocidade relativa de rotação definirá a espessura final da manta e a textura da sua superfície. As cadeias poliméricas também podem passar por um processo de alinhamento, podendo haver um aumento da cristalinidade do material (PAOLI, 2008).

A exposição a altas temperaturas por um período de tempo relativamente longo e na presença de oxigênio do ar pode iniciar a degradação térmica oxidativa do material.

O método de processamento usado em maior escala pelas indústrias de transformação é a extrusão. A extrusora é basicamente um sistema de bombeamento para fluidos viscosos, composta de uma rosca dentro de um cilindro,

também chamado de canhão, e um cabeçote com uma matriz, como mostrado na figura 3.14.

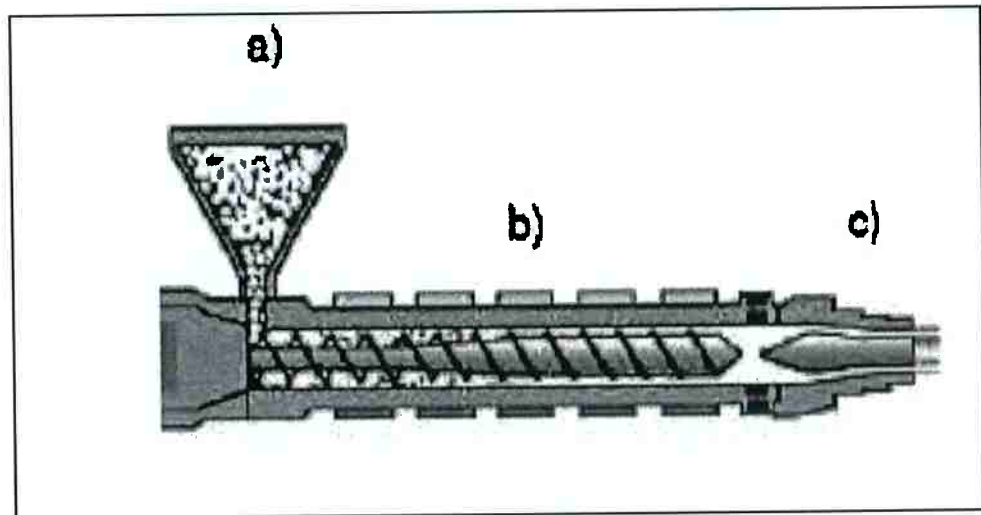


Figura 3.14: Esquema simplificado de uma extrusora mono-roscas: a) alimentação, b) rosca e canhão e c) cabeçote e matriz.

Ela tem diversas zonas de aquecimento ao longo da rosca e no cabeçote que contem a matriz. A rosca pode ter diversas zonas: transporte, mistura e dosagem. O seu desempenho depende do seu desenho. Uma das principais características da rosca é o chamado L/D (L = comprimento da rosca e D = diâmetro). Quanto maior o L/D, maior será o tempo de residência e a ação de mistura. As roscas são projetadas especificamente para cada tipo de material e de produto.

A extrusão é usada para produzir semi-acabados, como compostos na forma de *pellets* ou chapas, ou acabados, como: perfis, espaguetes, tubos, revestimentos de cabos, etc.

Também existem as extrusoras de duas roscas, extrusora dupla-roscas, que são muito usadas quando o processo de mistura precisa ser mais eficiente. A extrusão é um dos métodos de processamento mais usado em todo o mundo. Basicamente o processamento por extrusão consiste em alimentar na parte inicial da

rosca o material sólido. Durante o processo de mistura a resina polimérica já é submetida a esforços mecânicos e ao cisalhamento. Depois da alimentação, o material se aquece, pelo efeito simultâneo do cisalhamento e do aquecimento do canhão, até o ponto onde a sua viscosidade é suficiente para ele ser transportado pela rosca (para materiais de alto grau de cristalinidade considera-se o ponto de fusão)(MAZUMDAR, 2002).

O transporte e a fluidez do material dentro da extrusora vão depender da temperatura, da velocidade de rotação e do desenho da rosca. Ao sair da matriz no cabeçote, de um modo geral, o material é resfriado em um banho de água. No caso de *pellets*, o espaguete primeiro é resfriado para depois passar por um picotador (MAZUMDAR, 2002).

Nas grandes extrusoras usadas para peletização de polímero virgem, o material fundido é picotado diretamente na saída da matriz e sob um fluxo de água (processo chamado de "corte na cabeça"). Na produção de materiais acabados também é feito o resfriamento, com banho de água ou com ar comprimido.

No processamento por injeção o material fundido é injetado sob pressão dentro de um molde, figura 3.15. Antes de ser injetado, o material polimérico passa por uma rosca e um canhão semelhante ao da extrusora. Depois, o material passará por canais de injeção para entrar no molde. Estes são distribuídos de forma a promover o enchimento uniforme e rápido do molde.

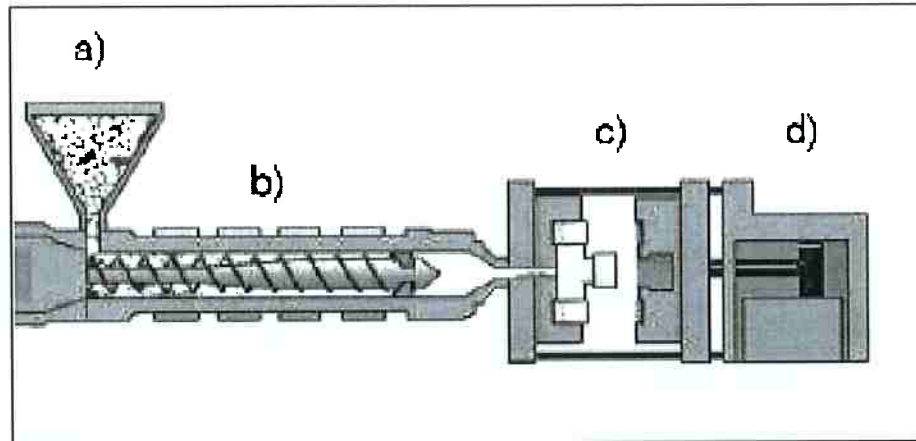


Figura 3.15: Representação esquemática de uma injetora: a) alimentação, b) sistema de injeção com rosca recíprocante, c) molde aberto e d) sistema de acionamento do molde.

Durante o resfriamento se produzirá dentro do molde um gradiente de temperatura e uma frente de solidificação que poderão produzir uma distribuição heterogênea dos componentes da formulação ou um gradiente de grau de cristalinidade. Se houver migração dos aditivos para certas regiões específicas da peça, as outras regiões ficarão desprotegidas. Tanto a injetora como o desenho do molde são fatores determinantes para a qualidade da peça injetada (MAZUMDAR, 2002).

No caso do processamento por injeção e sopro, a primeira etapa é a injeção de uma “pré-forma”. Esta pré-forma é transportada para um equipamento de sopro. No equipamento de sopro esta pré-forma é aquecida sem fundir, colocada dentro de um molde, estirada e expandida por injeção de ar comprimido quente, adquirindo o formato do molde.

No processamento por rotomoldagem o material polimérico é colocado dentro do molde na forma de pó. Os moldes podem ser constituídos de 2 ou mais peças que são abertas para a desmoldagem. Este molde é colocado dentro de um forno aquecido a temperaturas muito superiores às usadas nos outros métodos de processamento e durante um tempo maior do que os tempos típicos de processamento por extrusão ou injeção. Depois de completado o recobrimento da face interna do molde com o polímero, o molde é resfriado e a peça é desmoldada.

3.8 DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os plásticos são materiais que têm como seu componente principal um tipo de macromolécula denominada polímero. Hoje em dia, esses materiais poliméricos são essenciais para a manutenção da nossa qualidade de vida, pois são utilizados para confeccionar artefatos plásticos, elastoméricos ou compostos (MANO, 1985); tendo uma durabilidade limitada, que é definida por processos de degradação, muitas vezes mais curta ou mais longa do que o desejado (PAOLI, 2008).

Segundo PAOLI, a degradação é qualquer reação química que altere a característica de um material polimérico ou composto polimérico, como por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, a resistência térmica, etc. Já a estabilização é uma operação que inibe o processo específico de degradação, ou seja, para cada tipo de material polimérico é necessário uma maneira específica de inibir essa degradação.

A alteração das propriedades de um polímero ou mesmo a degradação é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra- ou intermoleculares. Existem várias formas de abordar a degradação desses polímeros (PAOLI, 2008):

- Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: quebra de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização
- Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*

Vendo por outro ângulo, qualquer que seja a forma de degradação, a primeira etapa da degradação, ou seja a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela

propagação do processo que, na maioria dos casos, são os radicais livres (BOUSMINA, *et al.*, 2005).

A geração destas espécies, ou seja a iniciação, pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (PAOLI, 2008).

Para simplificar, explicaremos a degradação térmica, mecânica e termo-mecânica.

3.8.1 Degradação Térmica

Do ponto de vista da estabilidade térmica os polímeros orgânicos se comportam de maneira muito diferente de materiais inorgânicos como silicatos, por exemplo, que são estáveis até 2000 a 3000^o C (PAOLI, 2008). Os polímeros orgânicos têm temperaturas de utilização muito mais baixas, na faixa de 100 a 200^oC, no máximo.

As interações inter e intra moleculares irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso está relacionado à forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja à sua condutividade térmica (PAOLI, 2008).

Outro fator que afeta a dissipação de energia térmica é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou enovelamento. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. O maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas (PAOLI, 2008).

Como os polímeros em geral são bons isolantes térmicos (ou seja, tem baixa condutividade térmica), o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercerão um efeito marcante na sua

estabilidade térmica. Quando o polímero estiver no estado fundido, durante o processamento, o tempo de residência será uma variável importante para definir se haverá ou não degradação térmica durante o processamento (PAOLI, 2008).

3.8.2 Degradação Mecânica e Termo-mecânica

A iniciação da degradação de polímeros por esforço mecânico, ou por aplicação de uma tensão mecânica, é uma questão com um sentido bastante amplo, pois compreende desde os fenômenos de fratura, o processamento, até as modificações químicas induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química (extrusão reativa). Na fratura a frio o material é submetido apenas a tensão mecânica. No processamento o esforço mecânico é aplicado ao mesmo tempo que o aquecimento, ou seja é aplicado ao polímero amolecido ou fundido (PAOLI, 2008).

Na extrusão reativa associamos o aquecimento, a tensão mecânica e um reagente químico. Vamos procurar discutir cada um desses tipos de degradação mecânica separadamente para poder entender melhor o processo.

A resposta de um polímero à aplicação de uma tensão mecânica dependerá da sua estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da tensão, da temperatura e da história de processamento do polímero.

O comportamento mecânico dos polímeros é discutido usando o modelo visco-elástico. A viscoelasticidade é um comportamento ou resposta à deformação, ocorrendo simultaneamente comportamento viscoso e comportamento elástico. Segundo S. Manrich, “toda a matéria flui sob a influência de uma força ou de uma tensão, que é a energia externa aplicada sobre essa matéria. Quando aplicamos uma força ou uma tensão sobre a água à temperatura ambiente, por exemplo, ela flui imediatamente, pois possui um tempo de relaxação muito pequeno”.

De um modo geral, existem três tipos de deformações que podem ser aplicadas a materiais poliméricos:

- Por cisalhamento simples, deformação pela mudança de forma, sem alterar o volume.
- Por compressão ou dilatação, ocorre a variação do volume e não da forma.
- Combinação dos efeitos anteriores há alteração da forma e do volume por aplicação simultânea de tensões tangenciais e normais.

Quando houver aquecimento para aumentar a fluidez do polímero teremos os efeitos termo-mecânicos que ocorrem principalmente durante o processamento por extrusão e injeção.

No caso do processamento por extrusão, por exemplo, também é esperado que se formem macrorradicais como consequência do cisalhamento imposto pela rosca (PAOLI, 2008)

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a descrever as idéias dos equipamentos, metodologias e reagentes utilizados neste trabalho, dividiu-se este capítulo em quatro partes: a primeira descreve a purificação da argila esmectítica sódica. Além disso, fizemos neste material as devidas caracterizações através da DRX e inchamento micelar de Foster. A segunda parte descreve a determinação da troca catiônica (CTC) da argila natural; na terceira parte apresenta a síntese da argila organofílica com os diferentes sais quaternários de amônio e a descrição das técnicas de caracterização; na quarta parte descreve a incorporação da carga inorgânica modificada em matriz polimérica e a metodologia da análise realizada nesta etapa.

4.1 SÍNTESE DA ARGILA ORGANOFÍLICA

Neste estudo foi utilizada argila esmectítica sódica (MMT- Na^+) importada da argentina com CTC (capacidade de troca catiônica) de 108 meq/100g e inchamento em água em torno de 18,5mL/g. Sua modificação foi feita utilizando cinco sais quaternários de amônio, codificados como B, D, D1, D2 e M.

Na tabela 4.1 estão descritos os nomes comerciais e as descrições químicas dos sais quaternários utilizados na síntese das argilas organofílicas.

Tabela 4.1: Descrição dos Sais Quaternários Utilizados na Síntese de Argilas Organofílicas

| Amostras | Nome comercial | Descrição Química |
|----------|-------------------|--|
| B | Quatercap BLM | Blenda de tensoativos catiônicos e não iônicos |
| D | Quatercap DBD-800 | Cloreto de alquilamidopropil dimetil benzil amônio + cloreto de didecil dimetil amônio |
| D1 | Quatercap DDD-800 | Cloreto de didecil dimetil amônio |
| D2 | Quatercap DM-80 | Cloreto de alquil amidropropil dimetil benzil amônio |
| M | Barquat MB-80 | Cloreto de alquil dimetil benzil amônio |

As argilas organofílicas foram preparadas pela troca catiônica do Na^+ com o radical orgânico do sal quaternário de amônio. Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa, ligados diretamente a um átomo de nitrogênio que é onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argila esmectitas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis. Desta forma, os cátions quaternários de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral esmectítico, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica (VAIA et al, 1994).

Para a síntese da argila organofílica foi feita primeiramente, uma dispersão a 2% em massa de argila esmectítica sódica em água destilada. Em agitador mecânico sob forte agitação foi adicionado à massa de argila o sal quaternário de amônio. O sistema em reação ficou em agitação por 2 horas, utilizando um agitador mecânico da marca Tecnal TE 039.

Após esta etapa, a argila foi deixada em repouso por 24 horas, lavada por duas vezes, a fim de retirar todo o excesso de sal e filtrada a vácuo e deixada em estufa por 24 horas à temperatura em torno de 65°C . A amostra seca foi moída em um almofariz, até passagem completa em malha ABNT nº 200 (abertura de 74 micrometros).

Para a caracterização das argilas organofílicas, as amostras foram submetidas ao teste de inchamento de Foster, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (IR), análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura.

4.2 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL COM ARGILA ORGANOFÍLICA.

Primeiramente foi escolhido um tipo de argila organofílica, codificada como AOD e sintetizada na primeira parte do trabalho. Em seguida foram preparados

nanocompósitos de polímeros biodegradáveis da BASF e CORN products: Ecovio e Ecobras.

O ECOVIO é a combinação do ECOFLEX (polímero biodegradável a base de poliéster) e 45% de ácido polilático (PLA). A adição do ECOFLEX, que foi testado e comprovado a sua biodegradação, a essa blenda auxiliou no processamento melhorando as propriedades do material final.

Na tabela 4.2 estão citadas as informações do polímero ECOVIO.

O ECOBRAS é um polímero de fonte renovável e compostável a base de milho. Por ter 50% de matéria-prima de fonte renovável, o ECOBRAS ajuda no ciclo do carbono ao equilibrar o tempo de produção do plástico com seu tempo de consumo. Na tabela 4.3 estão expostas propriedade do ECOBRAS.

Tabela 4.2: Propriedades do ECOVIO

| Propriedades | Umidade | Método | ECOVIO | PEDB |
|------------------------|--|------------|-----------|-------------|
| Densidade | g/cm ³ | ISO 1183 | 1,24-1,26 | 0,922-0,925 |
| MFR 190 °C, 2,16kg | g/10min | ISO 1183 | <2,5 | 0,6-0,9 |
| MFR 190 °C, 2,16kg | ml/10min | ISO 1183 | — | 0,8-1,2 |
| MFR 190 °C, 5,0kg | ml/10min | ISO 1183 | 3,0-6,5 | — |
| Temperatura de fusão | °C | DSC | 110-120 | 111 |
| | °C | DSC | 140-155 | — |
| Dureza Shore D | — | ISO 868 | 59 | 48 |
| VICAT VST A/50 | °C | ISO 306 | 68 | 96 |
| Haze | % | ASTM D1300 | 58 | — |
| Taxa de permeabilidade | | | | |
| Oxigênio | cm ³ /(m ² .d.bar) | DIN 53380 | 600 | — |
| Vapor de água | g/(m ² .d) | DIN 53122 | 92 | — |

Fonte: Ficha técnica - BASF

Tabela 4.3: Propriedades do ECOBRAS

| Propriedades | Umidade | Método | ECOVIO | PEDB |
|------------------------|-------------------|-------------|---------|-------------|
| Densidade | g/cm ³ | ISO 1183 | 1,32 | 0,922-0,925 |
| MFR 190 °C, 2,16kg | g/10min | ISO 1183 | 2,7-4,9 | 0,6-0,9 |
| Temperatura de fusão | °C | DSC | 116-122 | 111 |
| Módulo de Elasticidade | MPa | ASTM D638 | 300 | 260 |
| VICAT VST A/50 | °C | ISO 306 | 66 | 96 |
| Resistência à tração | MPa | ASTM D13000 | 13 | 26 |

Fonte: Ficha técnica - BASF

Para a preparação do nanocompósito foram feitas misturas com as composições citadas na tabela 4.4, as quais foram preparadas através de pesagem dos materiais e mistura manual para homogeneização das mesmas. Na tabela 4.5 estão listadas diferentes concentrações de argilas organofílicas utilizadas como cargas no polímero biodegradável (ECOBRAS), com a finalidade de avaliar a influência da concentração da carga inorgânica no nanocompósito.

O material granulado foi processado em uma extrusora dupla rosca da Haake, modelo Rheomix PTM16/25D com L/D 26 com temperatura em torno de 160°C em todas as zonas de aquecimento.

Após a passagem do nanocompósito por todas as zonas de aquecimento, o material é expelido pela matriz saindo na forma de fio e entrando na zona de resfriamento em um banho de água a temperatura ambiente. Esse fio é orientado até o moinho adaptado para que o material seja cortado em grânulos.

Como o material extrudado teve contato com a água, este foi levado para estufa para a retirada da umidade. A temperatura da estufa foi de 60^oC, durante um período de 12 horas aproximadamente. Concluída esta etapa o material foi injetado para obtenção de corpos de prova para estudo de ensaio dos materiais.

Para o processo de moldagem dos corpos de prova, foi utilizada uma injetora Demag Ergotech pro 35-115, com diâmetro de rosca de 25 mm e L/D de 20. O material foi colocado no funil de alimentação passando pelo parafuso que realiza o carregamento na zona de dosagem e plastificação sendo injetado por um pistão hidráulico no molde de corpos de prova.

Os parâmetros de trabalho da injetora foram escolhidos experimentalmente, após várias tentativas de injeção dos corpos de prova. Os mesmo parâmetros de temperatura utilizados para a injeção do polímero biodegradável foram utilizados para o nanocompósito formado, uma vez que ambos apresentam comportamentos semelhantes.

Para a caracterização dos nanocompósitos foram utilizadas técnicas de DRX, análises térmica, teste de tração, HDT e impacto.

Tabela 4.4: Formulação dos nanocompósitos processados.

| Amostra | Ecovio Puro (%) | Ecovio +10% Argila Organofílica (%) | Ecovio + 20% Argila (%) | Nano ⁽¹⁾ (%) | Branco ⁽²⁾ (%) |
|---------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| A | 90 | ***** | ***** | 10 | ***** |
| B | 50 | ***** | ***** | 50 | ***** |
| C | ***** | ***** | ***** | 100 | ***** |
| D | 80 | ***** | ***** | 10 | 10 |
| E | 90 | ***** | ***** | ***** | 10 |
| F | 100 | ***** | ***** | ***** | ***** |
| G (M1) | ***** | 100 | ***** | ***** | ***** |
| H (M2) | ***** | ***** | 100 | ***** | ***** |
| I | ***** | 90 | ***** | 10 | ***** |
| J | ***** | ***** | 90 | 10 | ***** |
| K | ***** | 50 | ***** | 50 | ***** |
| L | ***** | ***** | 50 | 50 | ***** |

⁽¹⁾Ecobras + 10% Argila Organofílica

⁽²⁾Ecobras + 10% CaCO₃

Tabela 4.5: Polímero Biodegradável ECOBRAS com diferentes concentrações de Argila organofílica

| Amostra | Quantidade de Argila Organofílica |
|----------------|--|
| Bio 00 | 0% |
| Bio 05 | 5% |
| Bio 10 | 10% |
| Bio 15 | 15% |
| Bio 20 | 20% |
| Bio 30 | 30% |
| Bio 50 | Não foi possível o processamento |

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS E NANOCOMPÓSITOS

4.3.1 Teste de Inchamento de Foster

Para a medida do inchamento de Foster, ilustrado na figura 4.1, foi utilizada uma proveta graduada de 100mL de volume. Um grama de argila esmectítica sódica seca, passada em peneira malha ABNT#200, foi adicionada lentamente e, em pequenas quantidades individuais na proveta graduada contendo os 100mL de água. A adição de argila entre uma porção e outra é repetida em intervalos de 5 minutos até que toda a argila tenha sido adicionada. A massa de argila adicionada na proveta é deixada em repouso por 24 horas e assim, observa-se seu inchamento em unidade de mL/g (FOSTER, 1953).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e

Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP)

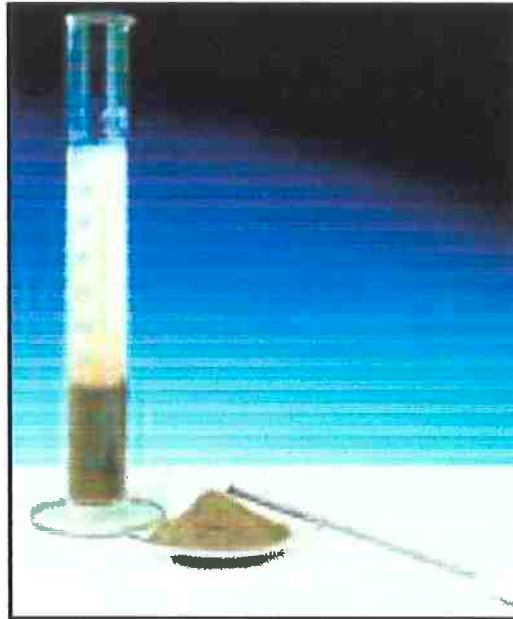


Figura 4.1: Sistema para a realização do inchamento de Foster

4.3.2 Difração de Raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados no equipamento da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, pertencente ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os ensaios de espectroscopia na região do infravermelho foram efetuados utilizando-se comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400cm^{-1} , usou-se o método da reflectância difusa, através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, do Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LPC/PMT/EPUSP).

4.3.4 Análise Térmica

As análises térmicas foram realizadas em equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da TA Instruments, modelo SDT Q600 do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EPUSP) e as condições de realização da análise foram:

- Gás de purga: Nitrogênio.
- Vazão do gás: 100mL/min.
- Taxa de aquecimento: 10°C/min.
- Temperatura final: 1000°C.

4.3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento DSC Seiko 6200 do Laboratório de Ensaios Físico e Químicos em Polímeros do Senai Mario Amato, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até atingir a temperatura de 200 °C (1º aquecimento) e 300 °C (2º aquecimento) em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂).

Esta análise foi realizada somente no estudo da concentração de argilas organofílicas no polímero biodegradável ECOBRAS.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LabMicro/PMT/EPUSP). As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador e fixada no porta amostra por uma fita adesiva de carbono.

4.3.6 Ensaio de tração

Nos testes de tração, a amostra é deformada, geralmente até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova.

O módulo de elasticidade (módulo de tração) e a ductilidade em termos do alongamento percentual são determinados para os polímeros da mesma maneira que para os metais.

A resistência à tração foi determinada pela norma da American Standards for Testing Materials ASTM D638. O objetivo do ensaio é descrever o comportamento de um material quando este é submetido a forças que tendem a puxá-lo separadamente (opostamente), e determina a extensão em que o material estava antes da ruptura. O módulo de elasticidade sob tração é uma indicação da rigidez relativa de um material, sendo determinado pelo diagrama tensão versus deformação.

Foram utilizados corpos de prova do tipo “borboleta” com as dimensões em milímetros (mm) especificadas na figura 4.2.

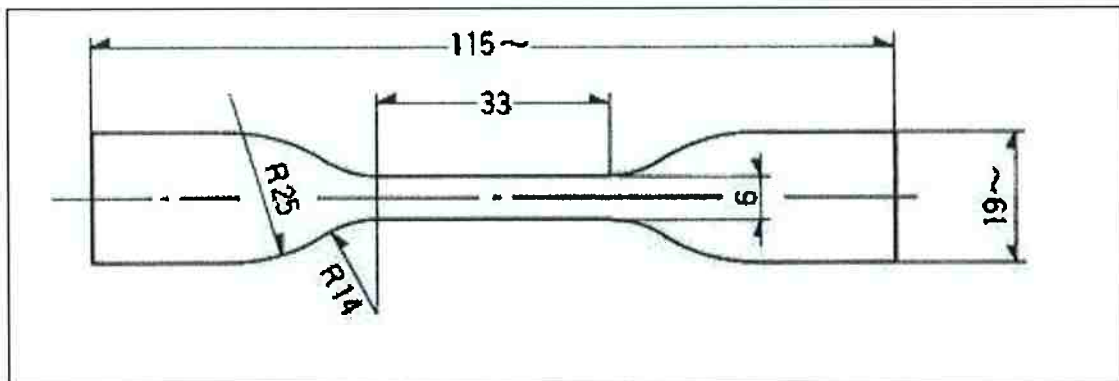


Figura 4.2 Ilustração do corpo de prova utilizado no teste de tração com as dimensões

Os resultados obtidos representaram a média aritmética dos resultados de seis corpos de prova.

4.3.7 Ensaio de resistência ao Impacto

A resistência ao impacto foi determinada pela norma ASTM D256, utilizando para ensaio de impacto IZOD, corpos de prova com entalhe. O objetivo deste ensaio foi medir a energia necessária para quebrar um corpo de prova padrão à carga de impacto de um peso na extremidade de um pêndulo. Os resultados foram expressos em termos de energia cinética consumida pelo pêndulo para quebrar o corpo de prova.

A energia requerida para quebrar o corpo de prova foi a soma das energias necessárias para deformá-lo, para iniciar sua fratura, para propagar a fratura através de sua secção transversal, e a energia para alcançar sua destruição final.

A energia perdida através de fricção e vibração do aparelho deve ser mínima e geralmente desprezada.

Os corpos de prova utilizados foram injetados na forma de barras retangulares, segundo a norma, apresentando as seguintes dimensões: (64 x 12,7 x 3,2)mm.

O teste foi realizado pelo Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos em Polímeros do SENAI Mario Amato

4.3.8 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica

O ensaio de HDT é de fundamental importância porque revela a temperatura na qual o material cede, sob calor, a uma determinada tensão. As temperaturas de deflexão ao calor e de amolecimento são temperaturas de interesse técnico, servindo como referências para o processamento de polímeros ou para seus usos.

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D648, onde os corpos de prova apresentaram na forma de barras retangulares nas dimensões de 127 x 12,7 x 6,4mm.

O corpo de prova foi colocado sobre dois apoios e imerso em óleo e sobre a parte central foi aplicada uma força fletora. Após a montagem do aparato, a temperatura foi aferida a uma velocidade constante e após o corpo de prova fletir em 0,25 mm, a temperatura de deflexão ao calor foi lida. Foram fixados os seguintes parâmetros para o ensaio: aquecimento de 3^o C por minuto e massa empregada para realizar a força de flexão de 315,6g.

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos em Polímeros do SENAI Mario Amato.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo foi dedicado à exposição dos resultados obtidos com os testes, bem como à discussão das características e comportamentos relevantes que se fizerem necessários. Uma vez que o objetivo central deste trabalho é o estudo da síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em matriz polimérica; os testes e análises foram focados nestes dois pontos, dando ênfase aos tratamentos da argila com os sais quaternários de amônio e com a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos.

5.1 ARGILA ORGANOFÍLICA

5.1.1 Inchamento de Foster

Conforme o procedimento descrito no item 4.1, foram efetuados os inchamentos de Foster em água na amostra de argila esmectítica sódica como recebida. Posteriormente à síntese das organofílicas repetimos o teste de Foster nas amostras de argilas organofílicas em compostos orgânicos, além da água. Este procedimento é para discriminar entre argilas hidrofílicas (esmectitas sódicas) dispersáveis em água das argilas esmectíticas organofílicas hidrofóbicas dispersáveis em compostos orgânicos.

Na figura 5.1 está ilustrado o gráfico com o resultado dos inchamentos de cinco tipos de argilas organofílicas em diferentes compostos orgânicos: estireno, metacrilato de metila, nitrobenzeno, anilina, clorofórmio e tolueno.

Os resultados do inchamento da argila organofílica, conforme a figura 5.1, comprovam a hidrofobicidade da argila organofílica sintetizada, pois esta se dispersou e inchou em compostos orgânicos. Por outro lado, as argilas organofílicas não apresentaram inchamento ou dispersabilidade em água. Consequentemente, um alto resultado de inchamento, além da dispersabilidade mostra a afinidade da argila organofílica com compostos orgânicos.

Segundo o gráfico de inchamento de Foster, o maior resultado obtido foi em nitrobenzeno, composto orgânico com radical benzênico, apesar de ter apresentado afinidade também, a outros compostos orgânicos.

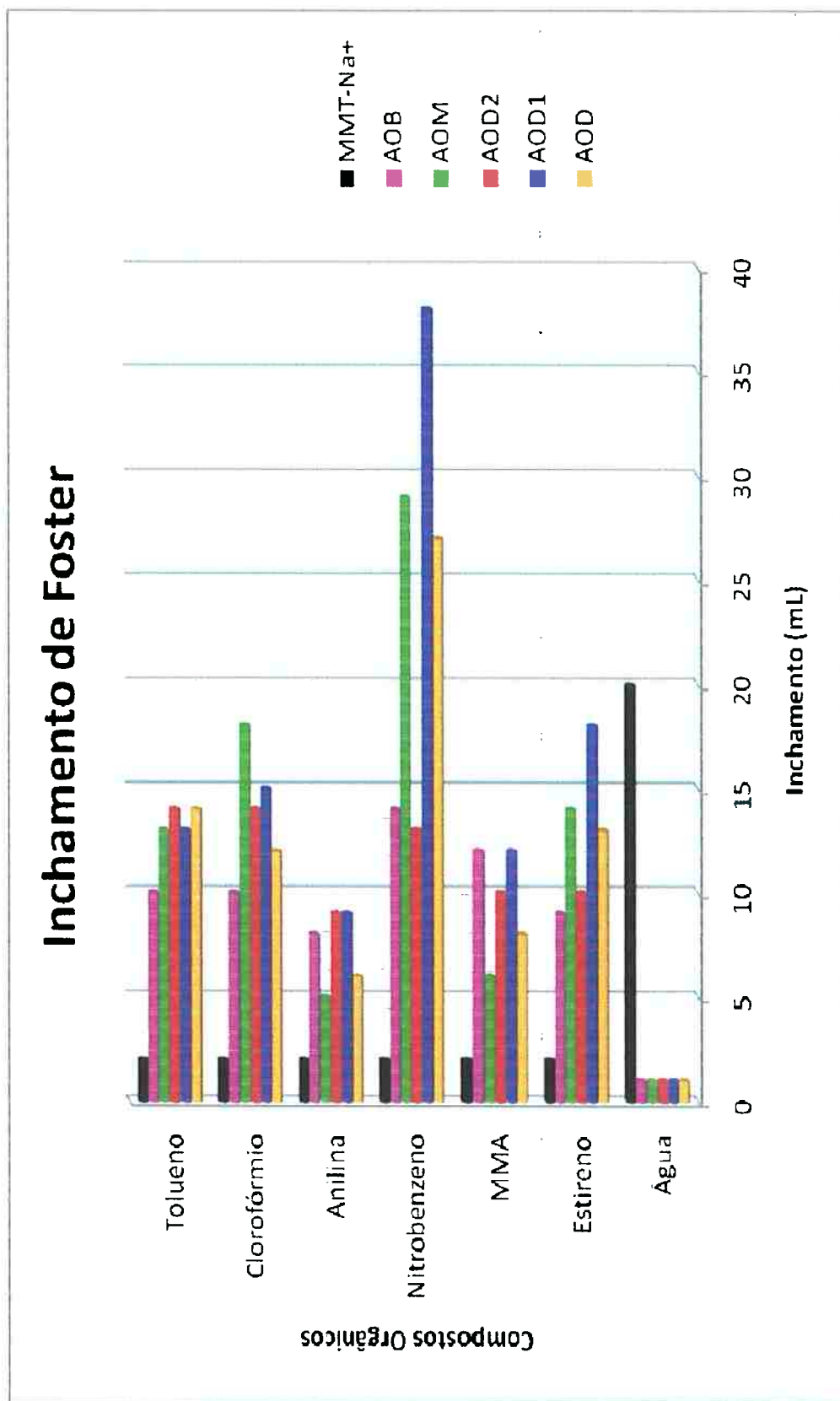


Figura 5.1: Inchamento de Foster

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região de luz infravermelha (IR) da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas resultantes do tratamento com sais quaternários de amônio, estão ilustrados na figura 5.2.

Nos espectros de infravermelho da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas modificadas, verifica-se o aparecimento de novas bandas de IR nestas últimas:

- bandas na faixa de 3700 cm^{-1} indicam a presença de vibrações de estiramento do grupo NH;
- Bandas na faixa de 2800 cm^{-1} correspondem as vibrações de estiramento do grupo CH_3 ;
- bandas compreendidas na faixa de 1500 cm^{-1} indicam vibrações do grupo CH_2 .

A presença das respectivas bandas devidas aos grupos NH, CH_3 , CH_2 nos espectros de infravermelho das argilas organofílicas resultantes do tratamento com sais quaternários de amônio, comprovam que houve a intercalação do cátion quaternário de amônio provenientes dos sais nos espaços interlamelares da esmectita sódica, como é comprovado pelos resultados de difração de raios X.

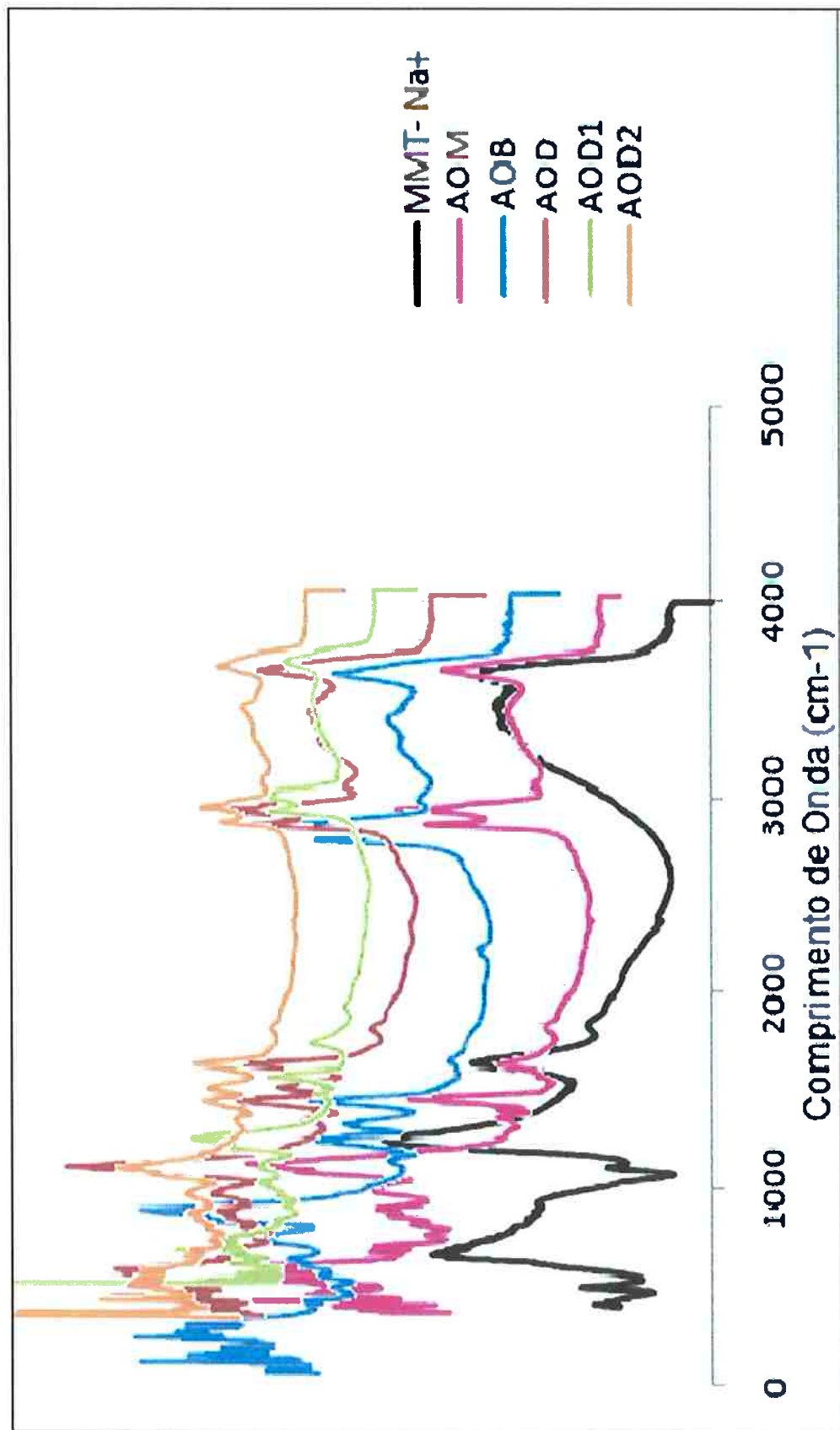


Figura 5.2: Infravermelho da argila esmectita sódica e das organofílicas

5.1.3 Difração de Raios-X

As amostras de argilas organofílicas modificadas com os diferentes sais quaternários de amônio foram caracterizadas por difração de raios-x para identificar se ocorreu o aumento no espaçamento basal.

A figura 5.3 mostra os difratogramas da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas tratadas com os sais quaternários de amônio AOB, AOD, AOD1, AOD2 e AOM.

Na tabela 5.1 estão indicados os resultados das amostras de argilas organofílicas e da argila esmectítica sódica.

Tabela 5.1: Resultados da Difração de raios-X

| Amostras | 2 θ | Espaçamento basal d_{001} (Å) |
|---------------------|------------|---------------------------------|
| MMT-Na ⁺ | 7,5 | 11,8 |
| AOB | 5,3 | 18,1 |
| AOD | 4,8 | 21,0 |
| AOD1 | 5,2 | 20,5 |
| AOD2 | 5,1 | 19,6 |
| AOM | 5,0 | 17,4 |

O aumento do espaçamento d_{001} basal no DRX, para as amostras de argilas organofílicas, em relação à sódica, mostram que os cátions dos sais quaternários de amônios intercalaram entre as lamelas das argilas, fazendo com que houvesse a modificação, formando assim as argilas organofílicas.

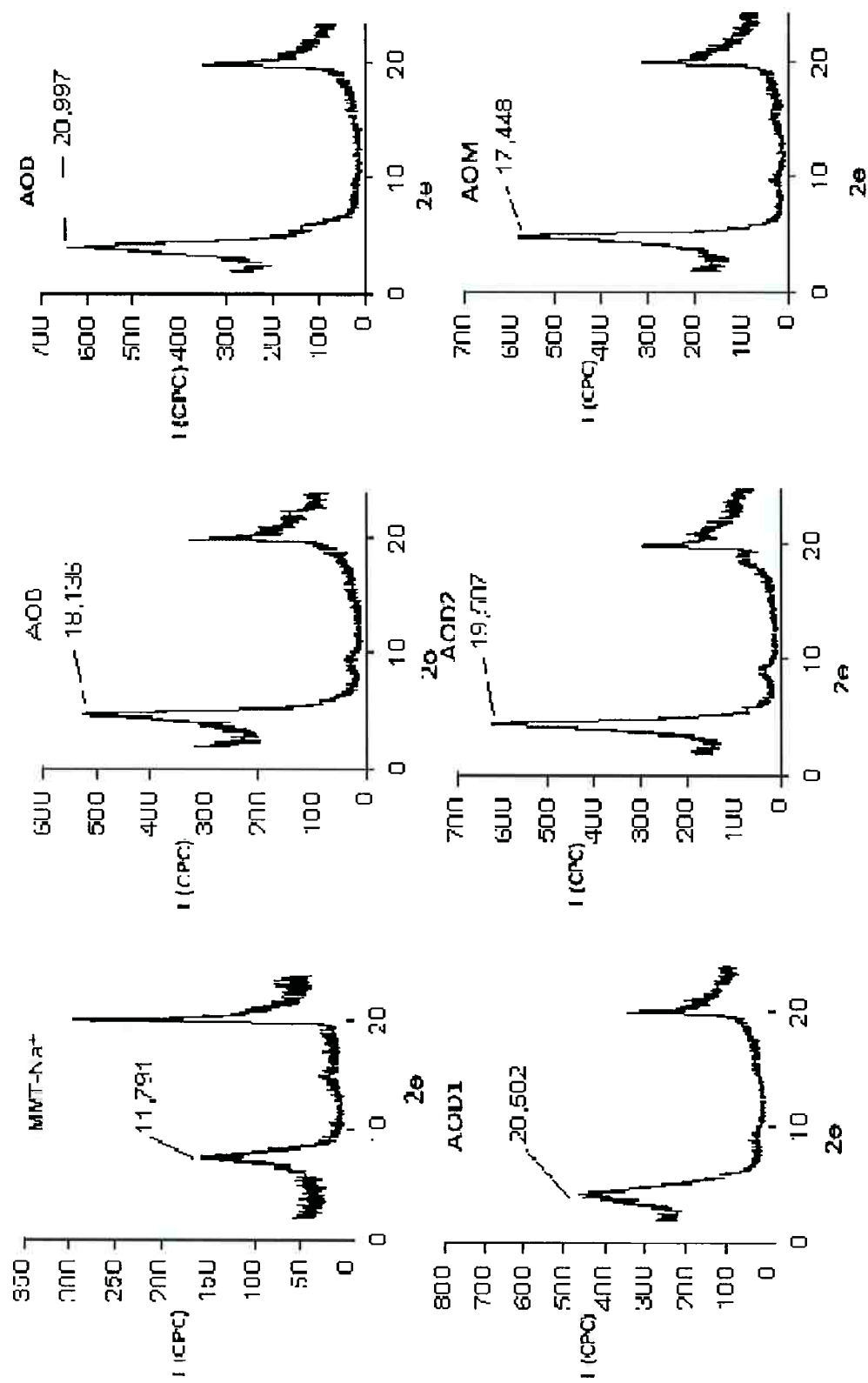


Figura 5.3 Difratoogramas da argila esmectítica sódica e das argilas organofílicas.

5.1.4 Análise Térmica

A Figura 5.4 mostra as curvas TG, DTG e DTA da argila esmectítica natural sódica importada da argentina.

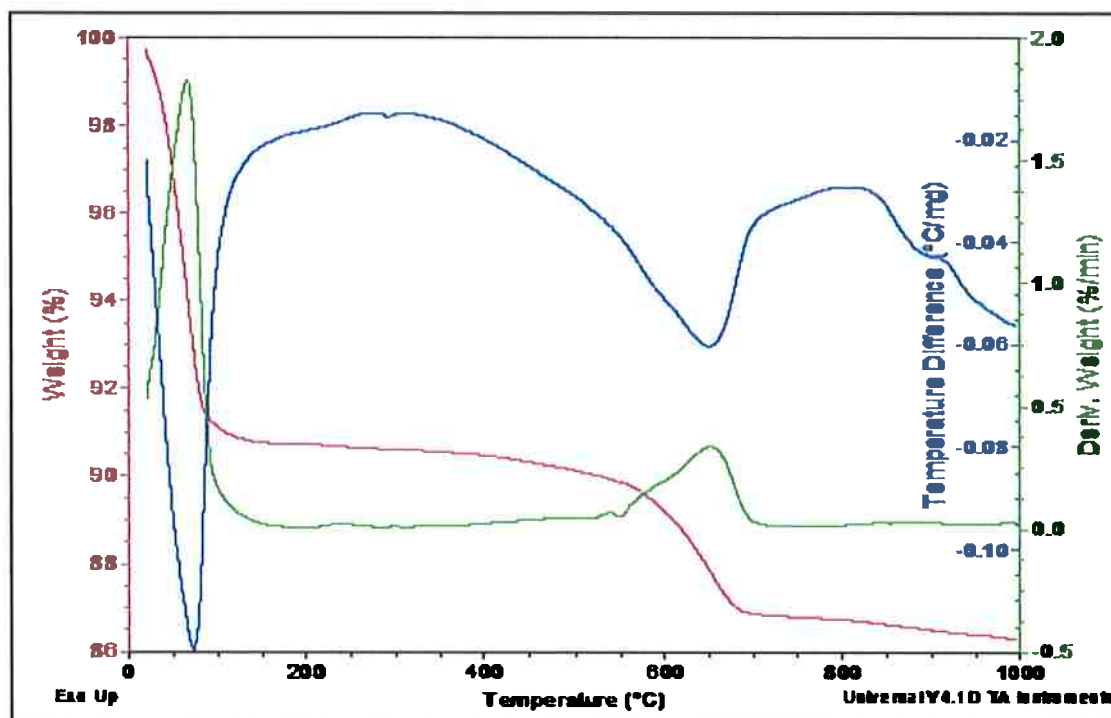


Figura 5.4: Curva TG, DTG e DTA da argila esmectítica sódica (MMT-Na⁺).

A curva de análise térmica diferencial da argila apresentou pico endotérmico entre 25 – 130 °C, com máximos aproximadamente em 75 °C relacionados à perda de água livre, coordenada e adsorvida. Observou-se também banda endotérmica entre 550 – 700 °C, provavelmente associada à desidroxilação dos argilominerais. Notou-se ainda um pico endotérmico por volta de 850 – 910 °C possivelmente relacionado à destruição da estrutura cristalina seguido de um pico exotérmico em torno de 910 °C possivelmente relacionado à nucleação de α - ou β - quartzo ou de mulita, apresentando semelhança às outras amostras de argilas esmectíticas estudadas (SOUZA, 1992).

A curva de termogravimetria mostrou que a argila apresentou perda de massa em torno de 13%. Observaram-se duas faixas de temperaturas com grandes perdas de massa, a maior delas ocorre entre 30 – 120 °C atribuída à perda de massa de água livre, coordenada e/ou adsorvida e a segunda que ocorre entre 500 – 700 °C associada à perda de massa por desidroxilação dos argilominerais.

Nas Figuras 5.5 a 5.12 estão apresentadas curvas de DTA ,TG e DTG das cinco argilas organofílicas sintetizadas a partir de diferentes sais quaternários de amônio.

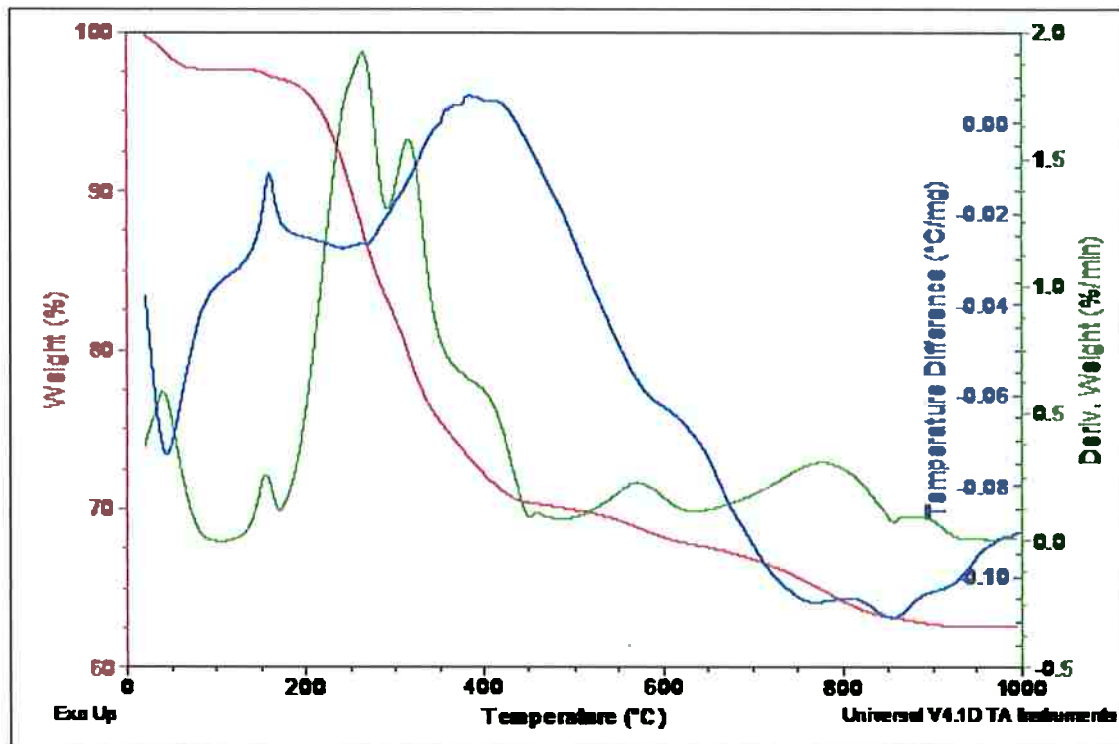


Figura 5.5: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOB

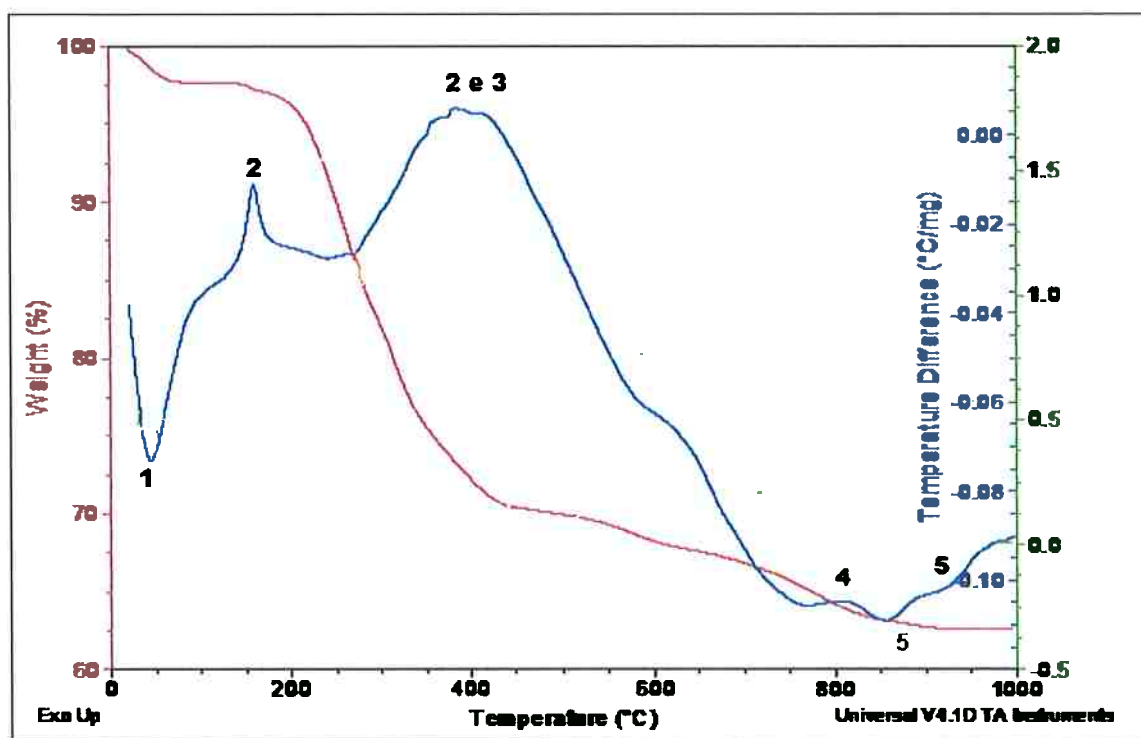


Figura 5.6: Curva TG e DTA da argila organofílica AOB

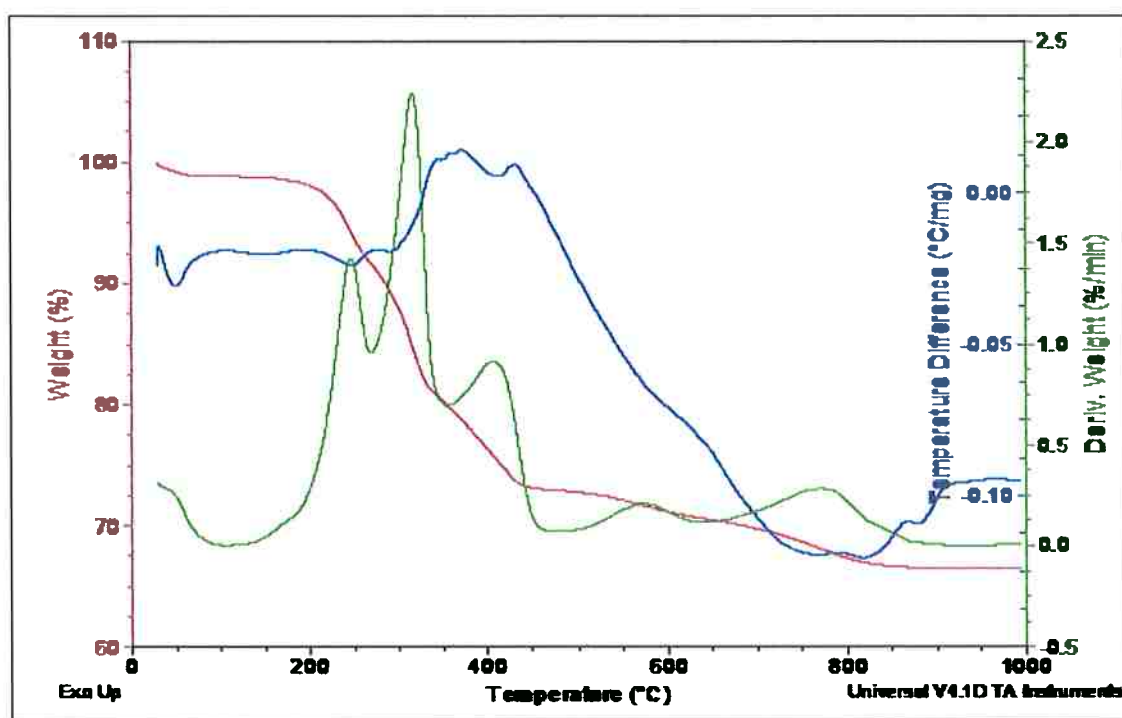


Figura 16: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOD

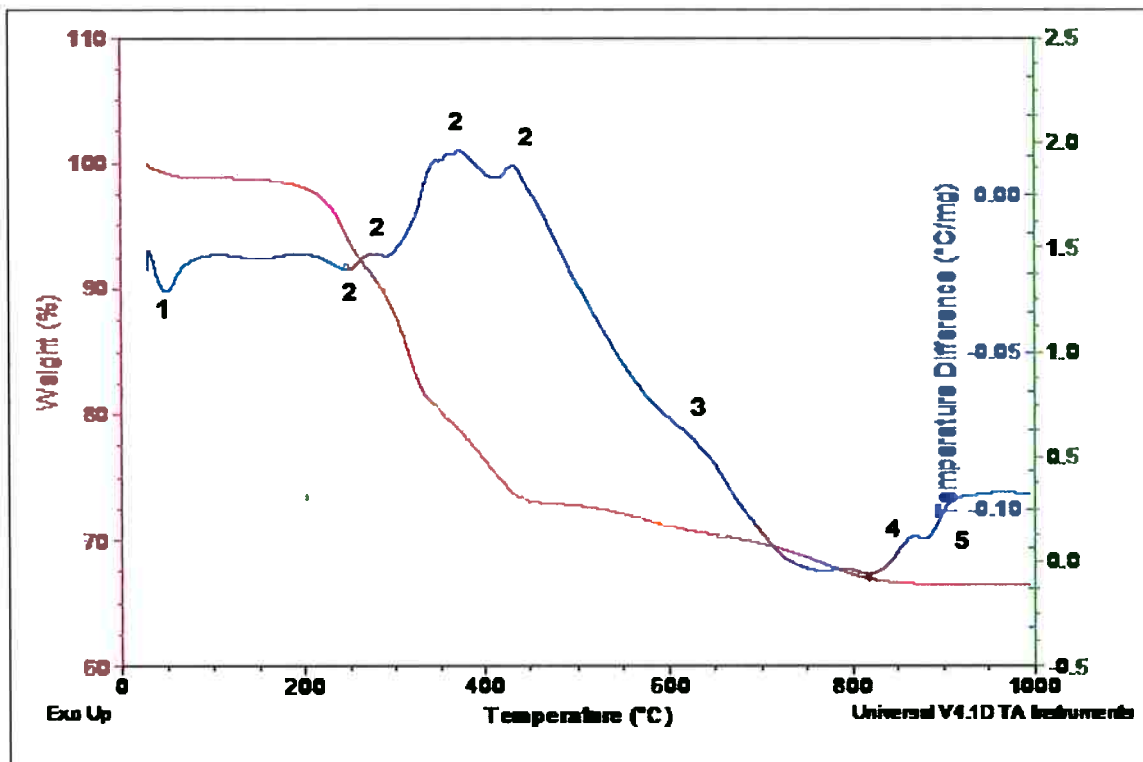


Figura 5.8: Curva TG e DTA da argila organofílica AOD

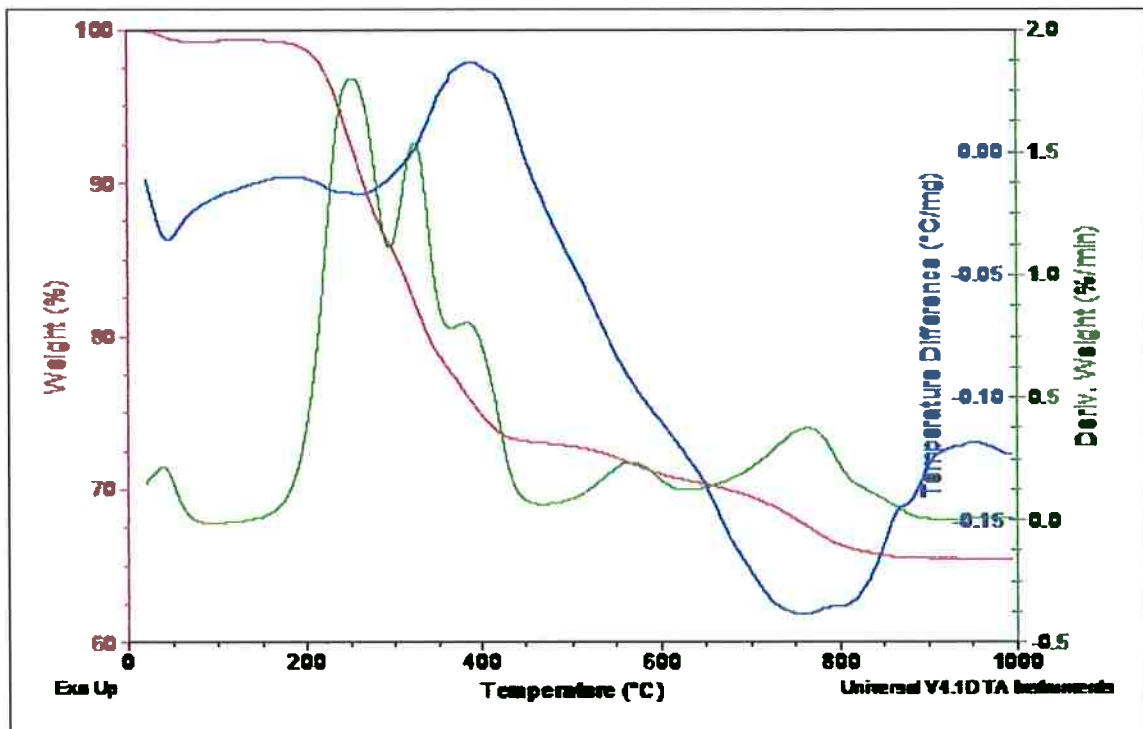


Figura 5.9: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOD1.

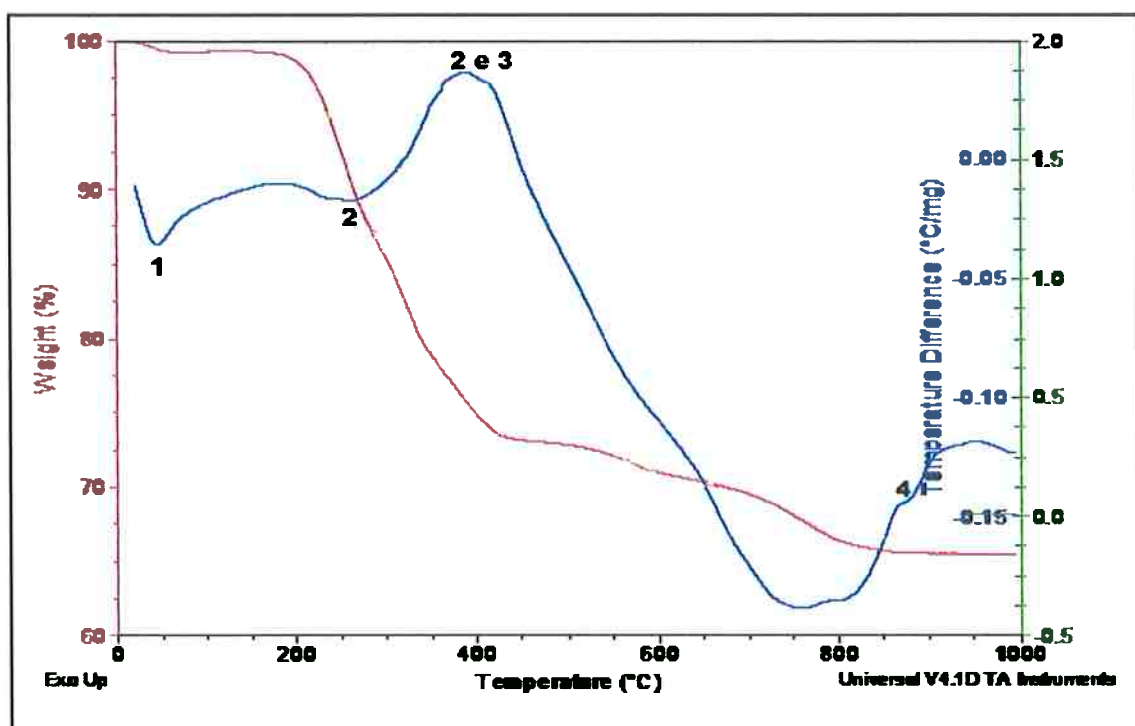


Figura 5.10: Curva TG e DTA da argila organofílica AOD1.

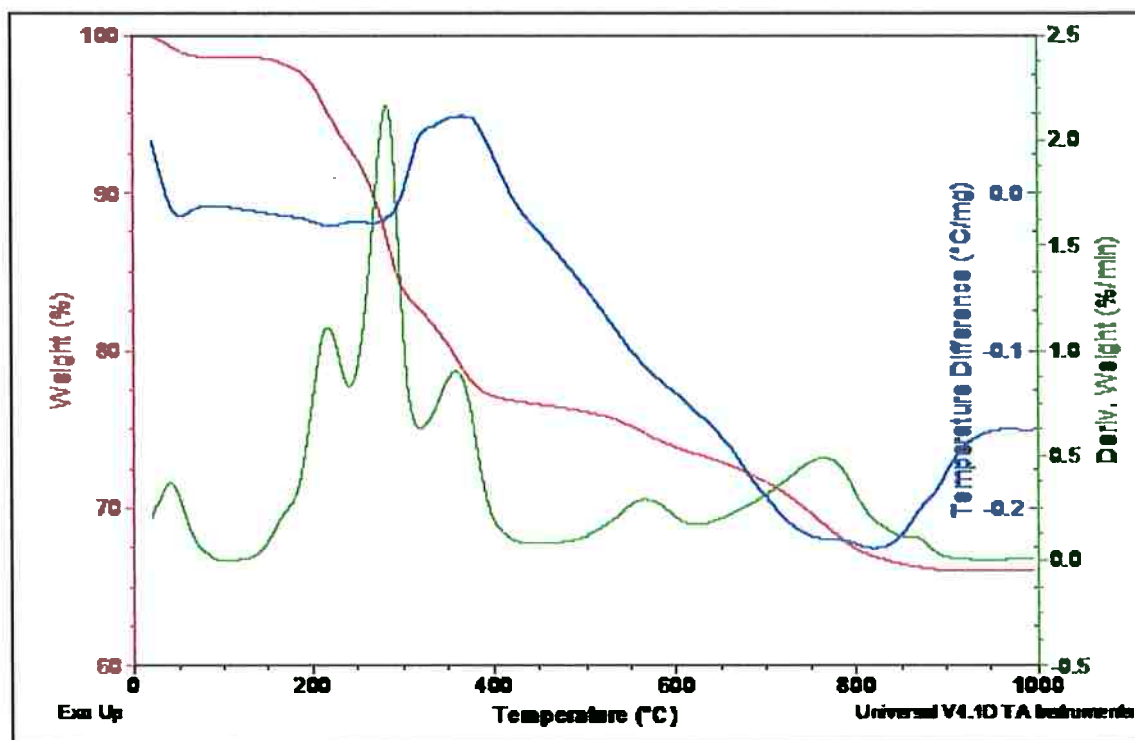


Figura 5.11: Curva TG, DTG e DTA da argila organofílica AOD2.

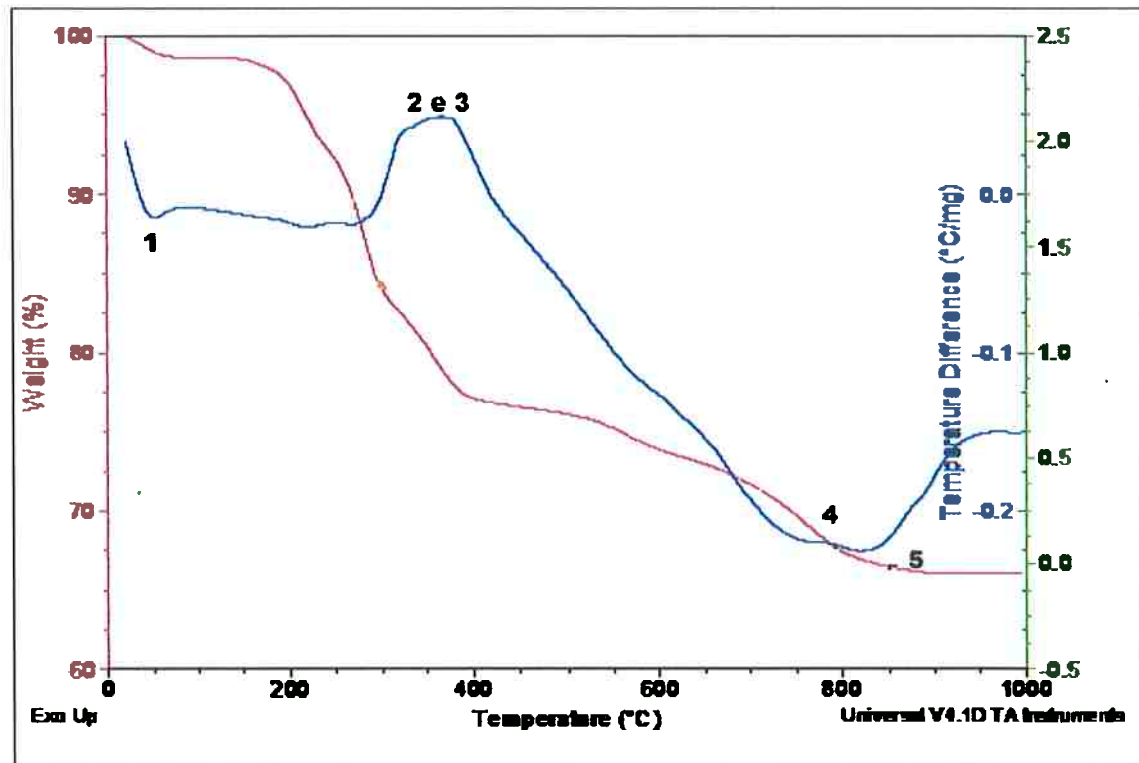


Figura 5.12: Curva TG e DTA da argila organofílica AOD2.

Segundo estudos de Yariv e Cross (2002), foram apontadas como principais diferenças encontradas no comportamento térmico de argilas organofílicas comparadas às argilas naturais a seguintes características:

- a curva de TG das argilas organofílicas mostram menor perda de água livre, coordenada e adsorvida que a argila natural, bem como novos estágios de perda de massa devido à combustão da matéria orgânica, caracterizado(s) por pico(s) exotérmico(s) na curva DTA. As curvas de análises térmicas das argilas organofílicas geralmente apresentam três regiões principais.
- Região de secagem e desidratação, onde a água livre, combinada e/ou adsorvida é perdida, caracterizada por pico endotérmico na DTA, que ocorre no mesmo intervalo de temperatura na qual a argila natural é seca e desidratada, geralmente abaixo de 200 °C.

- Região de pirólise da matéria orgânica, usualmente acima dos 200 °C, cujo efeito térmico mostrado pela curva DTA depende do tipo de gás de purga e das características dos orgânicos presentes na argila organofílica. Em atmosfera inerte usualmente apenas picos endotérmicos são mostrados nas curvas DTAs, devido à volatilização e/ou decomposição durante a pirólise.
- A terceira região mostra a desidroxilação da estrutura, a qual é caracterizada por pico endotérmico na curva DTA, ao qual usualmente seguem-se picos exotérmicos, devido às etapas de incineração do material carbonoso residual formado no estágio prévio da pirólise dos orgânicos (Yariv, 2004).

Ainda, a perda de massa total da argila organofílica é maior, refletindo a inserção do sal quaternário de amônio na estrutura da argila.

Notou-se que as curvas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) das argilas organofílicas estudadas (Figuras 5.2 a 5.12) são típicas de argilas organofílicas.

Foram observadas nas curvas de DTA, picos endotérmicos entre 50 – 160°C característicos da perda de água livre, coordenada e/ou adsorvida (pico 1) e picos endotérmicos em aproximadamente 280 °C referentes ao início da combustão da matéria orgânica presente na argila (pico 2).

A presença de picos exotérmicos entre 350 – 410 °C (pico 3) pode ser conferida à decomposição do sal quaternário de amônio. Ainda, a perda de hidroxilas estruturais das argilas organofílicas é identificada por picos endotérmicos entre 550 – 780 °C, presentes em todas as argilas (pico 3). Finalmente, os picos exotérmicos 430 – 860 °C podem ser atribuídos à decomposição de resíduo carbonoso resultante da queima anterior da parte orgânica (pico 5).

Observou-se também, que a perda de matéria orgânica foi atribuída a mais de um pico, provavelmente correspondendo as cadeias dos sais quaternários de amônio que se distribuíram em mais de uma posição no interior da argila.

Na tabela 5.2, estão definidos os pontos citados nos gráficos de análise térmica.

Tabela 5.2: Definição dos pontos citados na análise térmica

| | |
|---------|-----------------------------|
| Ponto 1 | Perda de Umidade |
| Ponto 2 | Queima da material organico |
| Ponto 3 | Desidroxilação |
| Ponto 4 | Queima de carbono residual |
| Ponto 5 | Endo-exotérmica >850 °C |

Na Tabela 5.3 estão apresentadas as principais temperaturas de transições para as argilas organofílicas.

Tabela 5.3: Temperaturas das transições das DTA das argilas organofílicas AOB, AOD, AOD1, AOD2.

| Argila Organofílica | Faixa 1 (°C) | Faixa 2 (°C) | Faixa 2-3 (°C) | Faixa 4 (°C) | Faixa 5 (°C) |
|---------------------|--------------|---------------|----------------|--------------|--------------|
| AOB | 50,1 | 180,2 | 273,5 - 650,0 | 810,2 | 855,0 |
| AOD | 53,3 | 249,0 - 548,0 | 550,0 - 703,8 | 850,0 | 820,5 |
| AOD1 | 51,0 | 178,5 | 245,6 - 653,9 | 858,0 | ----- |
| AOD2 | 50,9 | 224,2 | 246,4 - 700,0 | 796,0 | 810,0 |

Nas figuras 5.13 a 5.16 estão apresentadas exclusivamente a análise de termogravimetria das argilas organofílicas sintetizadas com os diferentes sais quaternários de amônio.

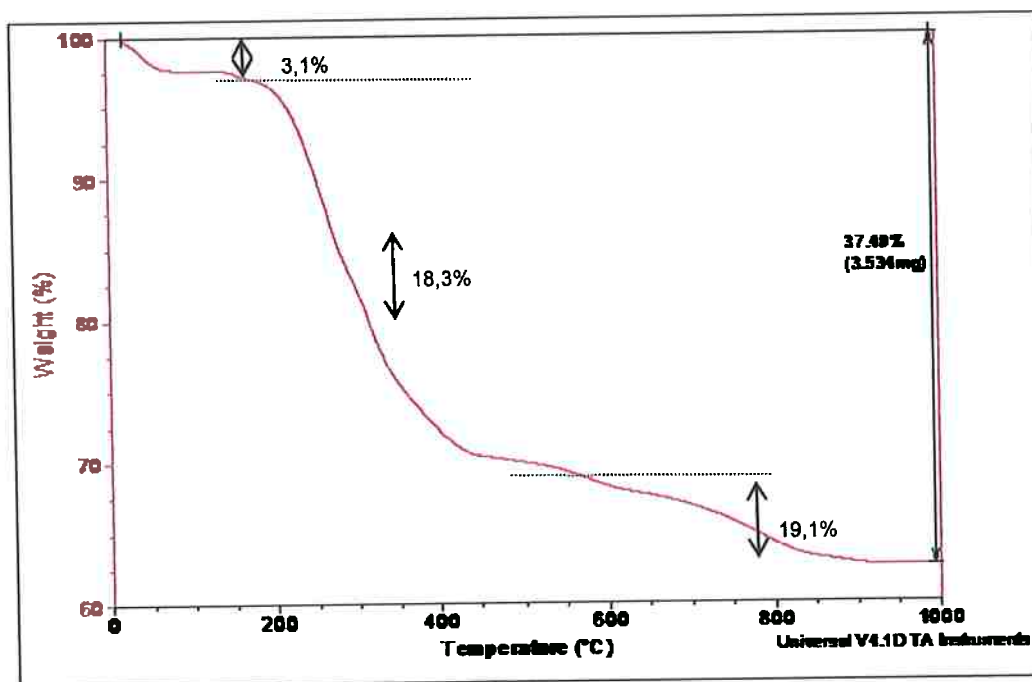


Figura 5.13: Curva TG da argila organofílica AOB.

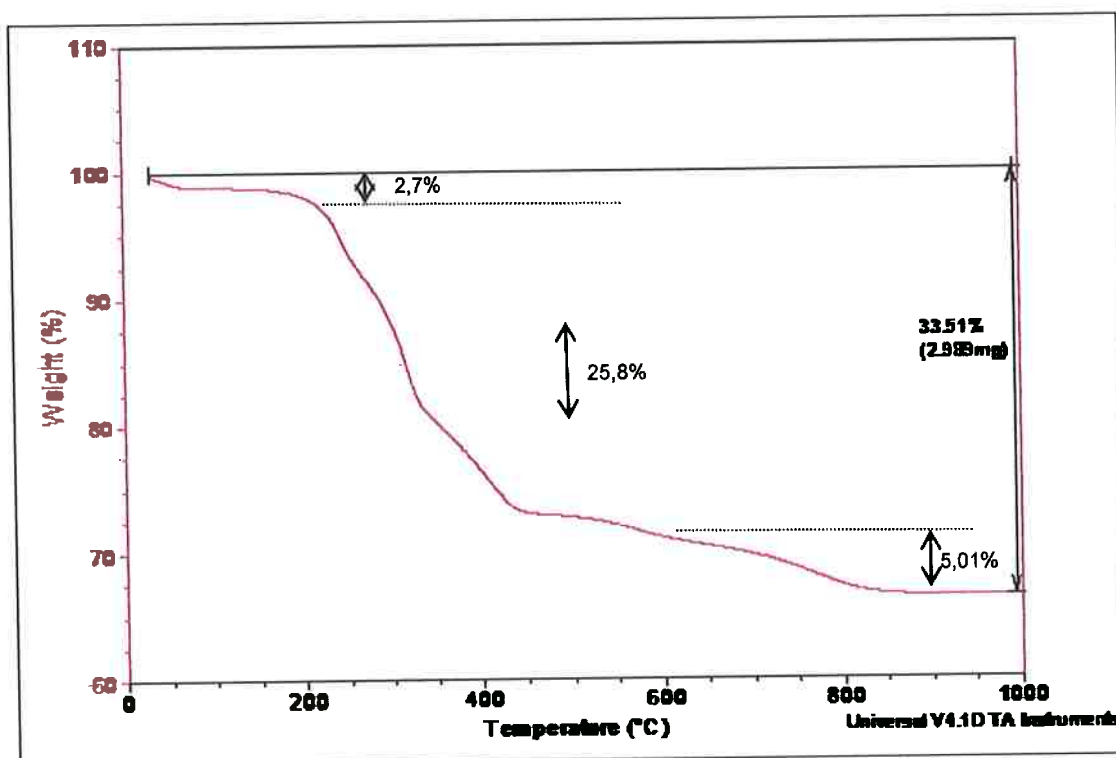


Figura 5.14: Curva TG da argila organofílica AOD..

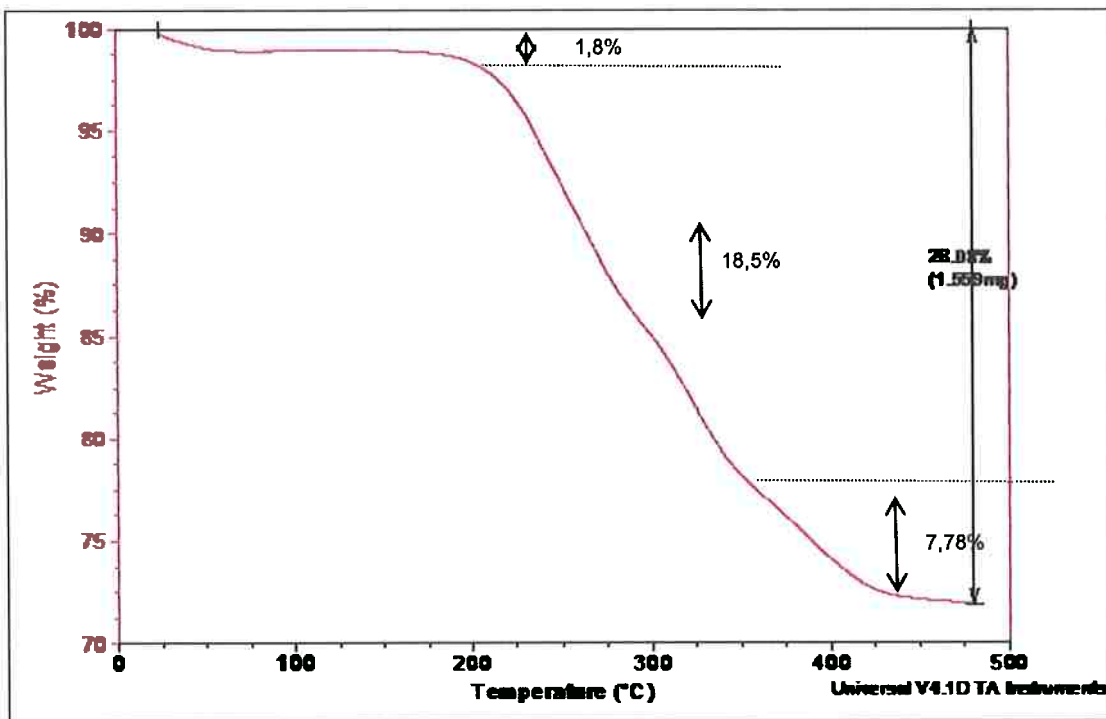


Figura 5.15: Curva TG da argila organofílica AOD1.

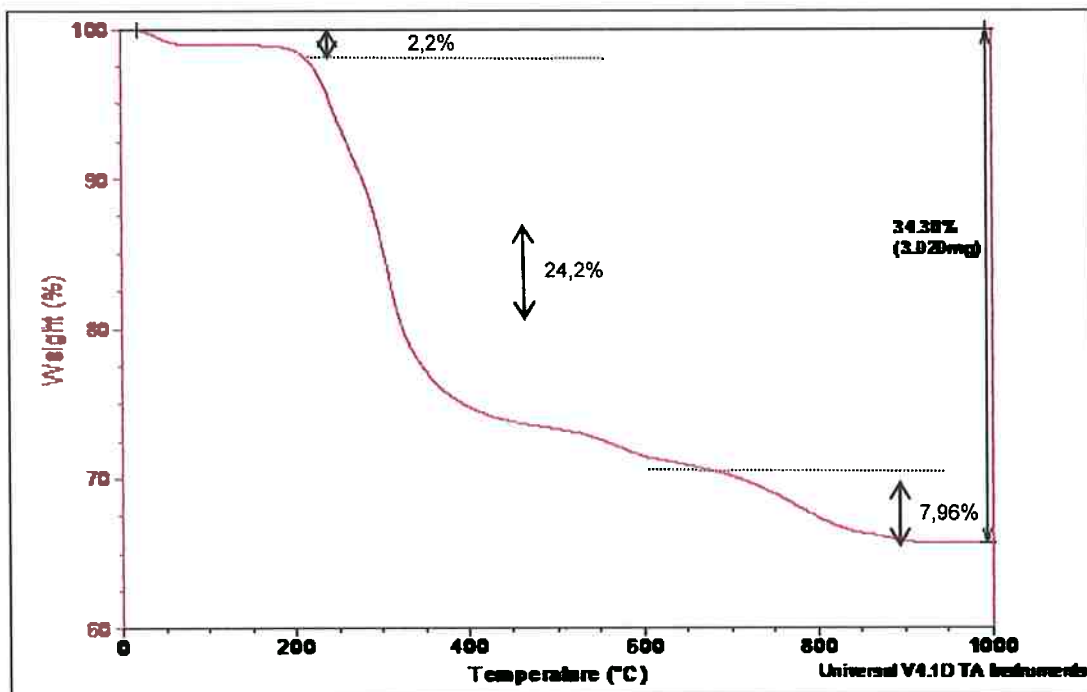


Figura 5.16: Curva TG da argila organofílica AOD2.

Verificaram-se três perdas de massa nas curvas termogravimétricas das argilas tratadas com os sais quaternários de amônio. A primeira é atribuída à água livre, coordenada ou adsorvida, a segunda é atribuída à combustão da parte orgânica do sal quaternário de amônio e a terceira à perda das hidroxilas estruturais das argilas organofílicas.

Na Tabela 5.4 estão apresentados os valores aproximados de massa perdida nos três estágios de decomposição das argilas organofílicas.

Tabela 5.4: Perdas de massa observada a partir da TG das argilas organofílicas.

| Argila Organofílica | Estágio 1 (%) | Estágio 2 (%) | Estágio 3 (%) | Total (%) |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|-----------|
| AOB | 3,10 | 18,30 | 19,10 | 37,40 |
| AOD | 2,70 | 25,08 | 5,01 | 33,51 |
| AOD1 | 1,80 | 18,50 | 7,78 | 28,08 |
| AOD2 | 2,20 | 24,20 | 7,96 | 34,36 |

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas micrografias, observaram-se diferenças existentes entre a argila esmectítica sódica (MMT-Na⁺) e às argilas organofílicas sintetizadas (AOB, AOD, AOD1, AOD2, AOM).

Através da comparação das micrografias das argilas organofílicas com a micrografia da argila sódica natural, observou-se que aquelas modificadas com

os sais quaternários de amônio apresentaram uma diminuição no tamanho dos aglomerados, encontrando-se assim, os grãos mais dispersos, devido a inserção do sal quaternário nas camadas da argila natural.

As figuras 5.17 a 5.22 com as micrografias das argilas organofílicas mostraram que as lamelas, continuaram apresentando formas irregulares, bem como, um aumento na quantidade de microporos resultante da separação entre as camadas da argila, surgindo delaminações entre as lamelas das esmectitas.

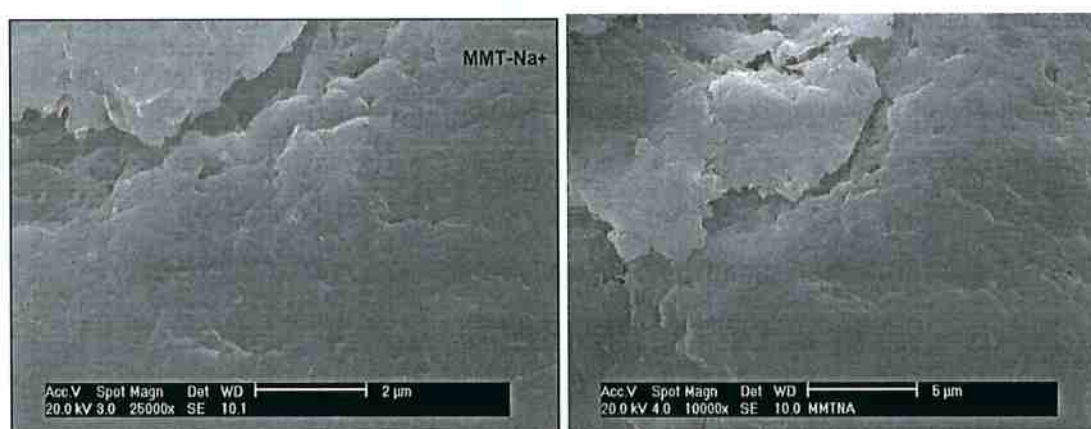


Figura 5.17: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Esmectítica sódica (MMT-Na⁺), tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm).

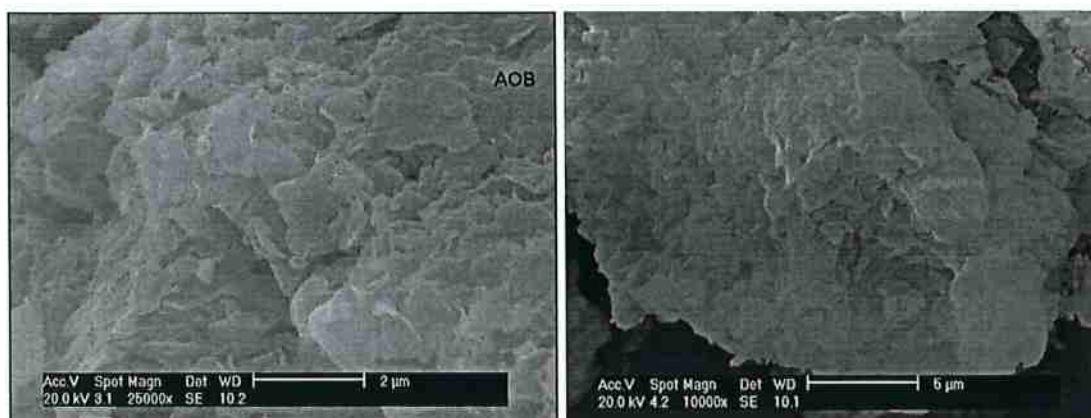


Figura 5.18: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOB, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm).

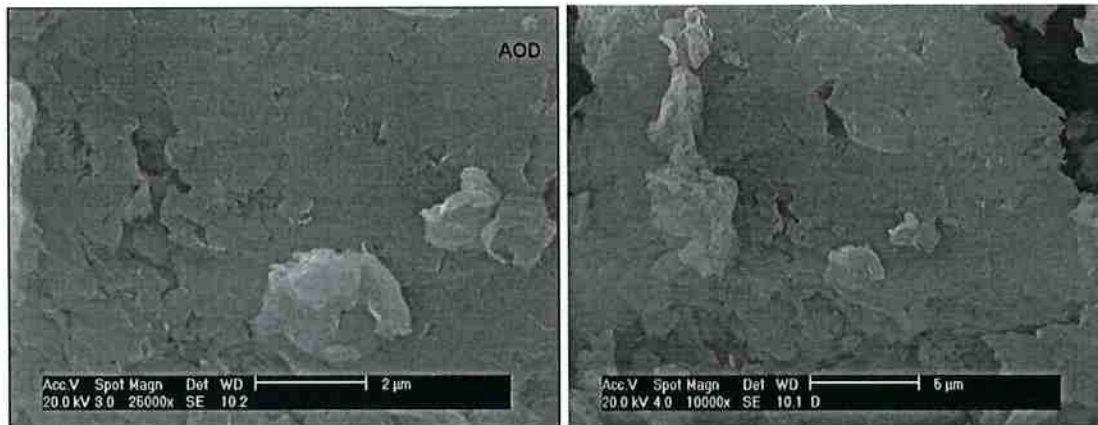


Figura 5.19: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOD, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm)

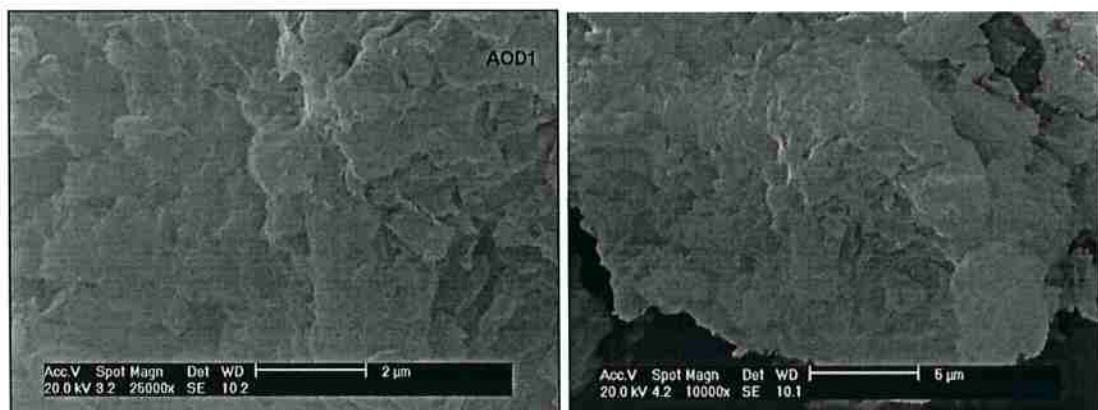


Figura 5.20: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOD1, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm).

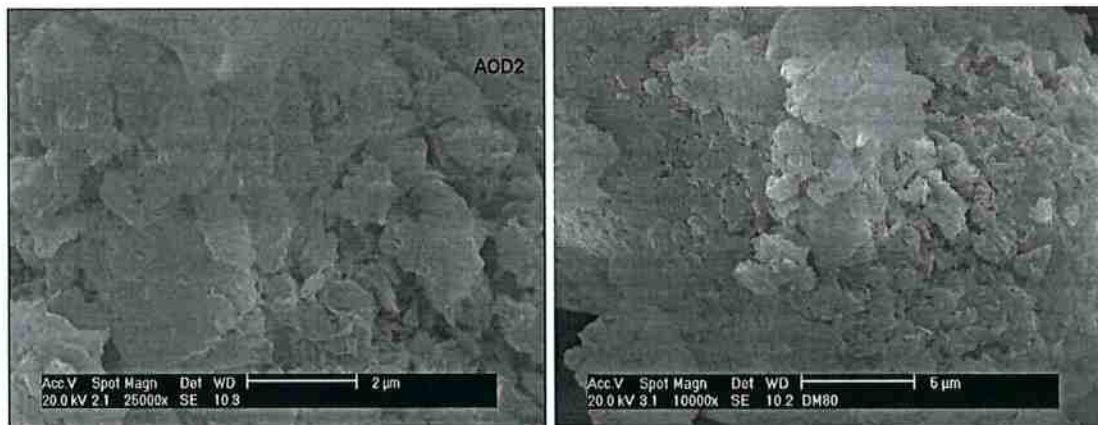


Figura 5.21: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOD2, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm)

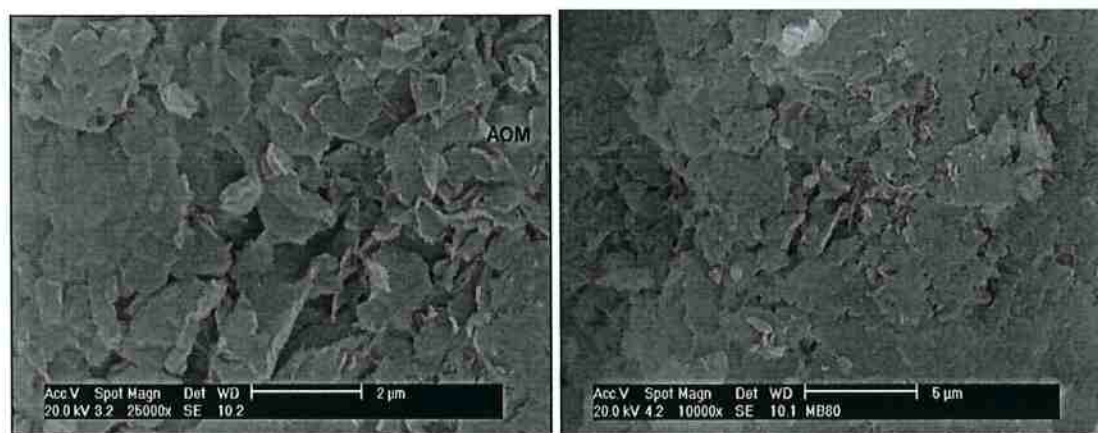


Figura 5.22: Microscopia Eletrônica de Varredura: Argila Organofílica AOM, tomadas com aumento de 25000 e 10000 vezes (escalas de 2 e 5µm)

5.2 NANOCOMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL COM ARGILA ORGANOFÍLICA AOD1

5.2.1 Análise Térmica

As figuras 5.23 a 5.27 mostram as análises térmicas comparativas das amostras dos dois polímeros biodegradáveis puros estudados (Ecovio e Ecobras) e dos seus respectivos nanocompósitos com a argila organofílica, bem como as blendas resultantes da mistura entre Ecovio e Ecobras.

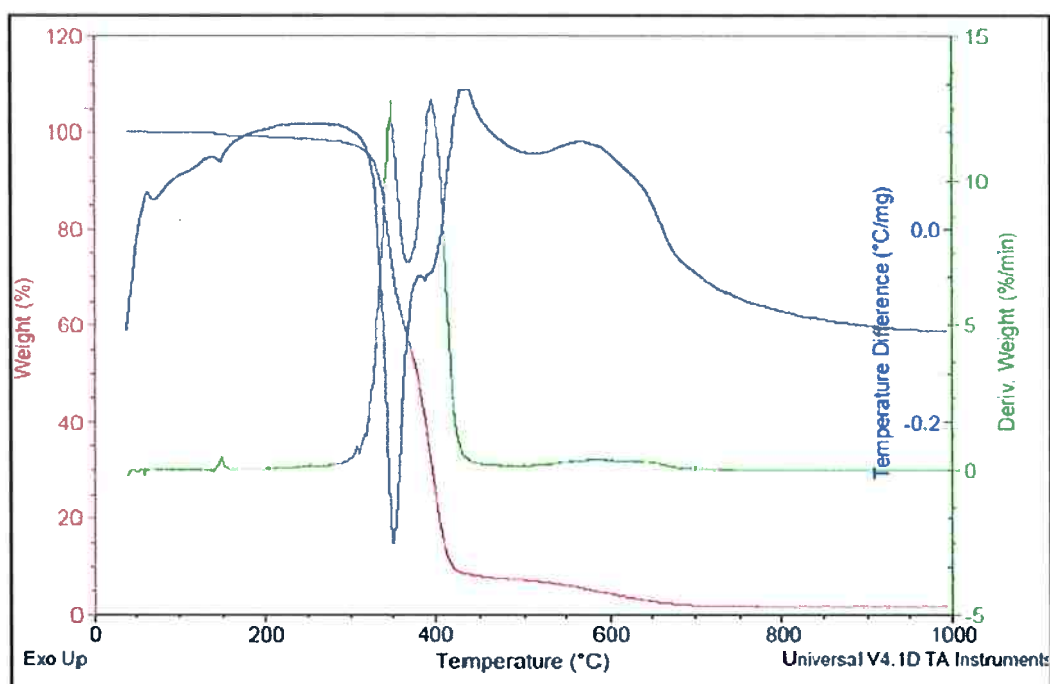


Figura 5.23: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito A (90% Ecovio puro + 10% Nano⁽¹⁾).

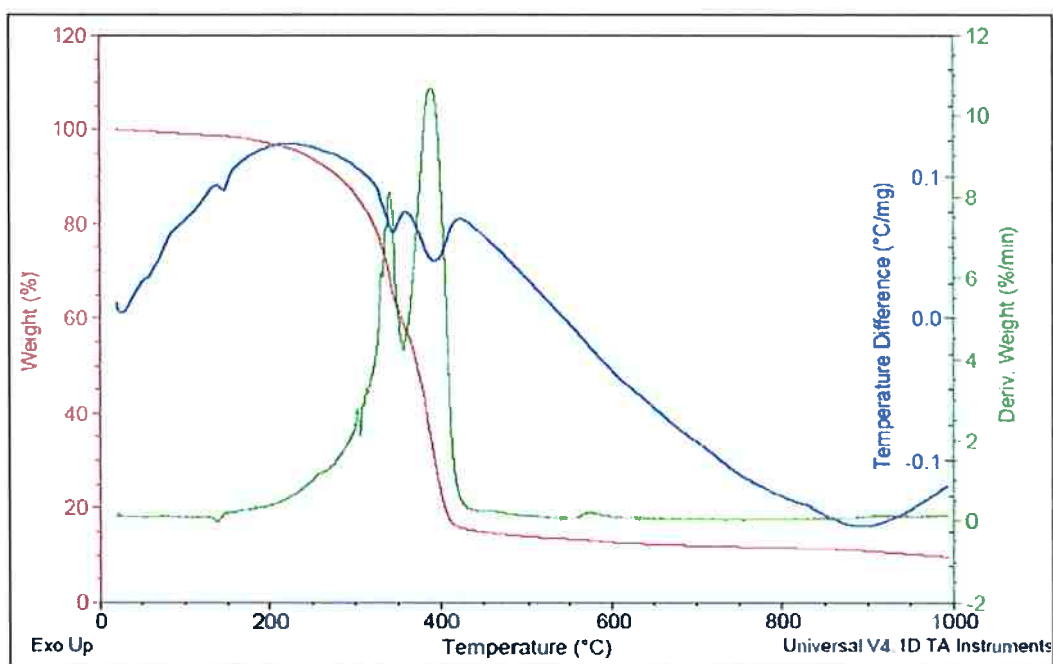


Figura 5.24: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito B (50% Ecovio puro + 50% Nano⁽¹⁾).

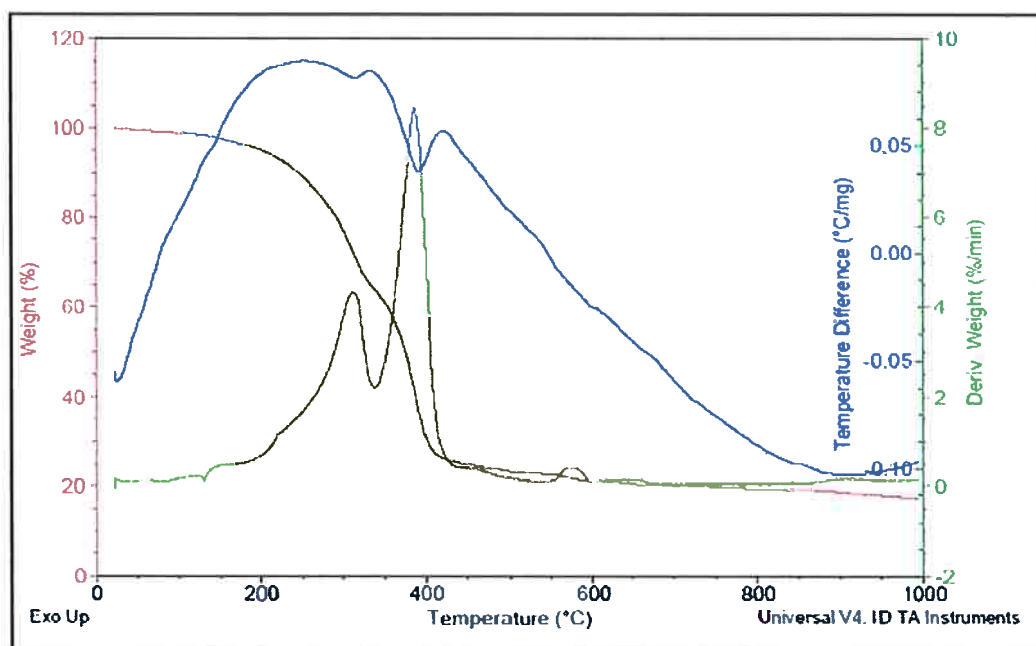


Figura 5.25: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito C (100% Nano⁽¹⁾).

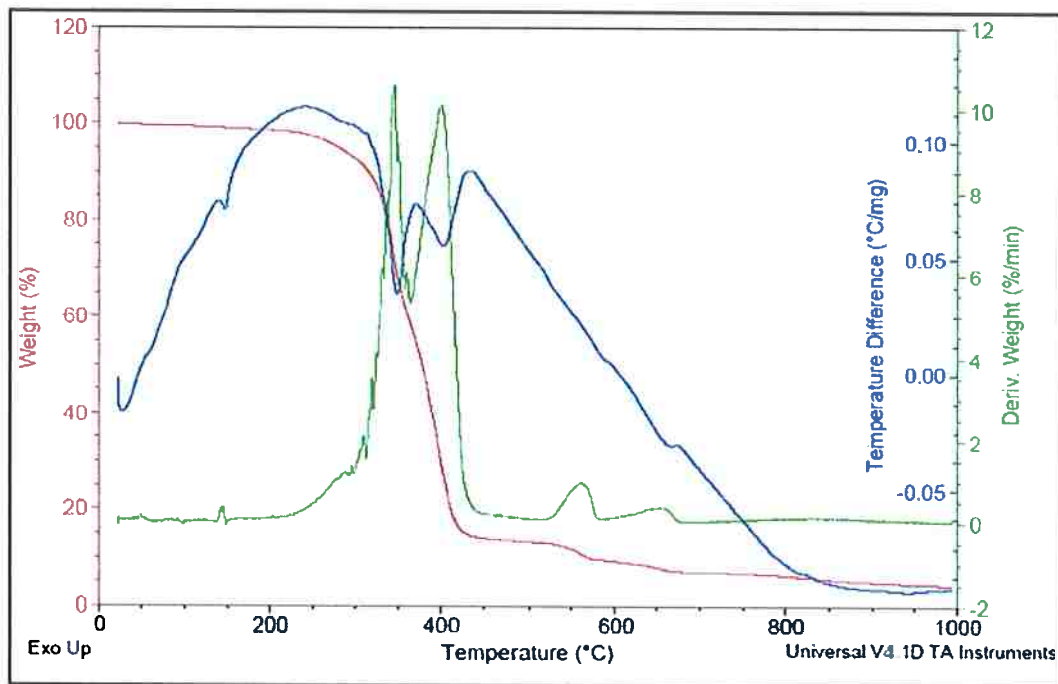


Figura 5.26: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito D (80% Ecovio puro + 10% Nano⁽¹⁾+ 10% Branco⁽²⁾).

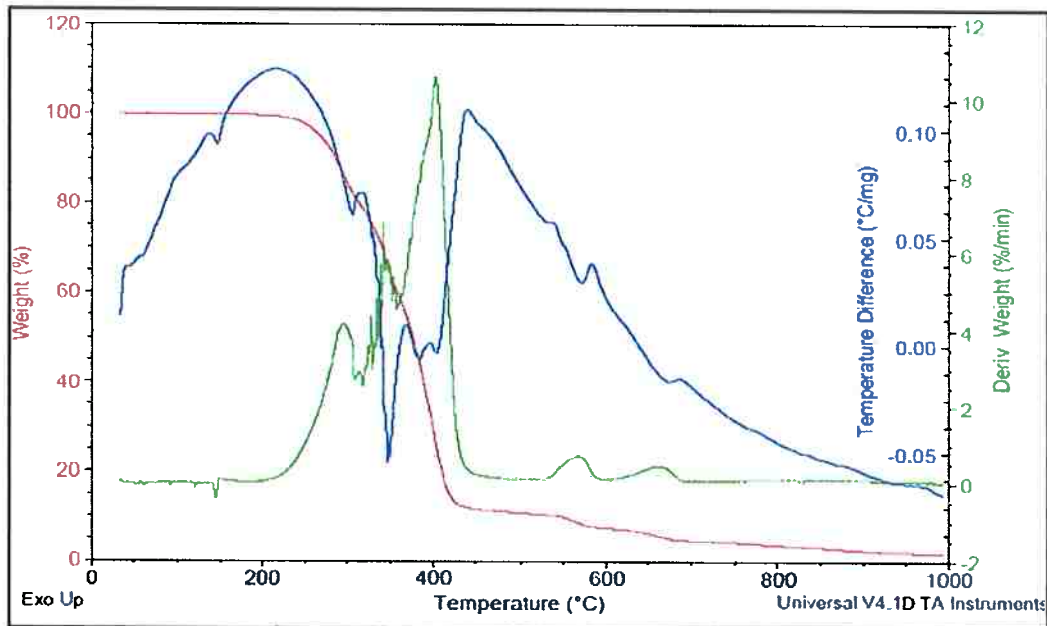


Figura 5.27: Curva TG, DTG e DTA do nanocompósito E (90% Ecovio puro + 10% Branco⁽²⁾).

A tabela 5.5 mostram as misturas obtidas para a realização da análise térmica.

Tabela 5.5: Composição de cada mistura de argila organofílica e polímeros biodegradáveis

| Amostras | Ecovio Puro (%) | Nano ⁽¹⁾ (%) | Branco ⁽²⁾ (%) |
|----------|-----------------|-------------------------|---------------------------|
| A | 90 | 10 | ----- |
| B | 50 | 50 | ----- |
| C | ----- | 100 | ----- |
| D | 80 | 10 | 10 |
| E | 90 | ----- | 10 |

⁽¹⁾Ecobras + 10% Argila Organofílica

⁽²⁾Ecobras + 10% CaCO₃

Para as curvas de análise termogravimétrica (TGA), foram obtidos os seguintes resultados mostrados na tabela 5.6 e ilustrados no gráfico de barras na figura 5.28. Sendo T1 a temperatura onde o material começa a perda de massa e T2 a temperatura onde ocorre a maior perda de massa.

Tabela 5.6: Resultados de TGA para os nanocompósitos de polímeros biodegradáveis e argilas organofílicas.

| Amostra | TGA | |
|---------|---------|---------|
| | T1 (°C) | T2 (°C) |
| A | 349,8 | 423,9 |
| B | 252,8 | 406,7 |
| C | 163,7 | 399,2 |
| D | 288,4 | 418,6 |
| E | 251,3 | 408,2 |

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram resultados satisfatórios com relação a adição de argilas organofílicas em sistemas de polímeros biodegradáveis. A amostra codificada como "A" apresentou maior estabilidade térmica quando comparada com as amostras compósitas "D" e "E" e com o polímero biodegradável a base de amido de milho (ECOBRAS).

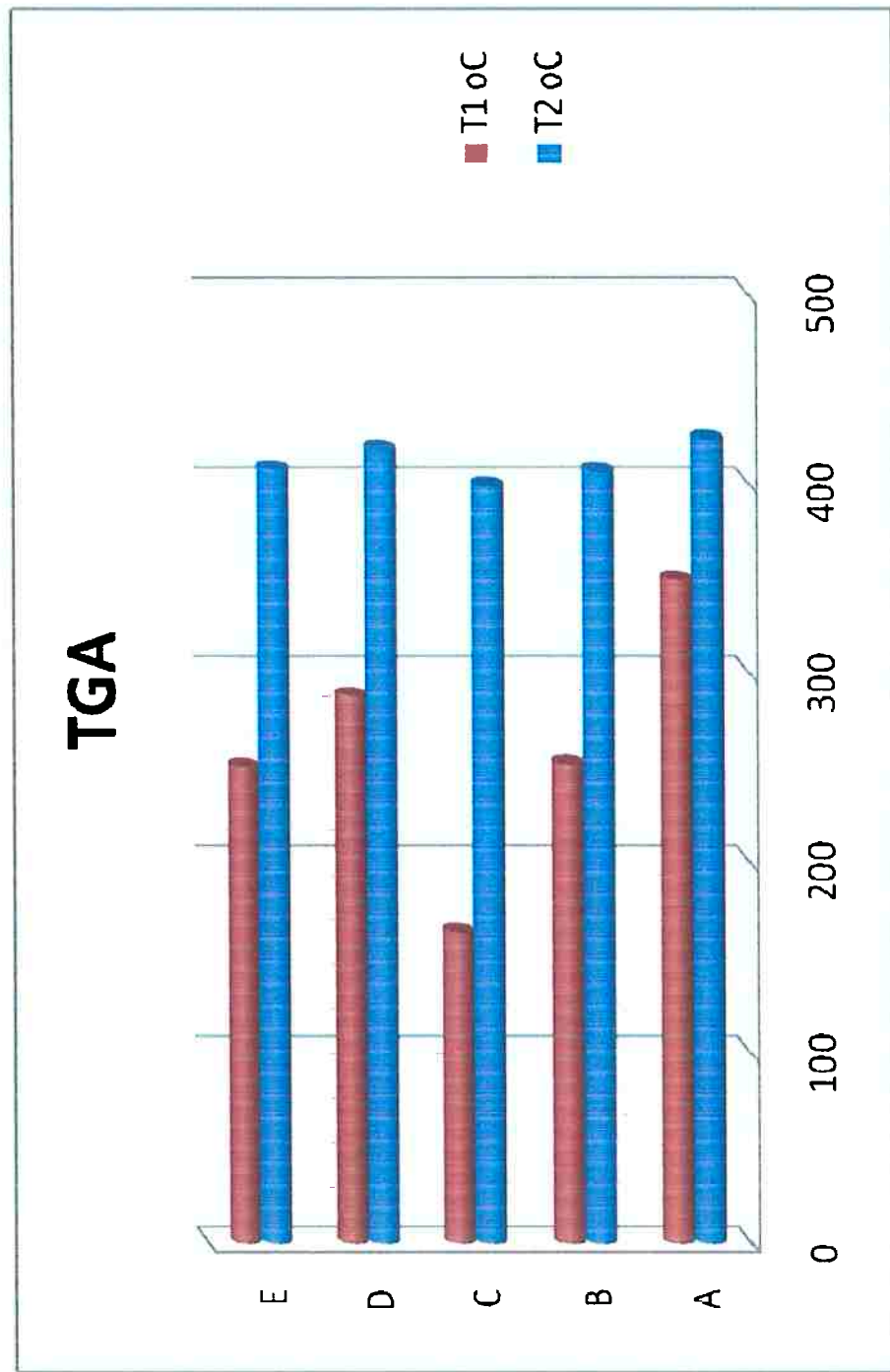


Figura 17: Gráfico de barras das análises de TGA dos nanocompósitos polímero biodegradável/argilas organofílicas. (T1 e T2 em °C)

5.2.5 Ensaio de Tração

Usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais. Uma amostra é deformada até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova.

O módulo de elasticidade (módulo de tração) e a ductilidade em termos do alongamento percentual são determinados para os polímeros da mesma maneira que para os metais. A resistência à tração foi determinada pela norma da American Standards Testing Materials ASTM D638.

Abaixo estão expostos os resultados de tração realizados nos corpos de provas dos nanocompósitos de polímeros biodegradáveis e argila organofílica, bem como a comparação dos resultados de cada amostra ilustrada nas figuras 5.29 e 5.30.

Teste de tração - Polímero Biodegradável

| Amostra A | | | | Amostra B | | | | Amostra C | | | |
|--------------|--------------------|--|-----------------|--------------|--------------------|--|-----------------|--------------|--------------------|--|-----------------|
| Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) |
| A5 | 71 | 1.62 | 197.15 | B1 | 55 | 1.26 | 25.13 | C1 | 31 | 0.7 | 6.24 |
| A6 | 78 | 1.78 | 158.28 | B2 | 51 | 1.14 | 19.73 | C2 | 28 | 0.62 | 5.27 |
| A7 | 61 | 1.4 | 225.75 | B4 | 46 | 1.03 | 39.41 | C3 | 28 | 0.63 | 5.37 |
| A8 | 60 | 1.37 | 137.85 | B5 | 30 | 0.67 | 56.7 | C4 | 31 | 0.7 | 5.48 |
| A9 | 76 | 1.74 | 208.29 | B6 | 45 | 1.01 | 50.15 | C5 | 29 | 0.66 | 6.04 |
| A10 | 75 | 1.72 | 222.68 | | | | | C6 | 27 | 0.61 | 5.24 |
| Media | 70.16667 | 1.605 | 191.6667 | Media | 7.83333 | 0.851667 | 31.85333 | Media | 29 | 0.553333 | 5.606667 |

| Amostra D | | | | Amostra E | | | | Amostra F | | | |
|--------------|--------------------|--|-----------------|--------------|--------------------|--|-----------------|--------------|--------------------|--|-----------------|
| Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) |
| D1 | 74 | 1.68 | 41.24 | E2 | 63 | 1.43 | 170.15 | F1 | 72 | 1.62 | 237 |
| D2 | 68 | 1.53 | 145.25 | E3 | 61 | 1.4 | 152.89 | F2 | 64 | 1.44 | 227 |
| D3 | 68 | 1.49 | 45.11 | E4 | 65 | 1.47 | 173.71 | F3 | 64 | 1.43 | 229 |
| D4 | 70 | 1.53 | 108.69 | E5 | 64 | 1.42 | 141.23 | F4 | 59 | 1.34 | 201 |
| D5 | 63 | 1.43 | 42.42 | E6 | 70 | 1.57 | 180.24 | F5 | 67 | 1.48 | 209 |
| D6 | 72 | 1.64 | 125.04 | E7 | 68 | 1.54 | 195.39 | F7 | 63 | 1.43 | 216 |
| D7 | 60 | 1.36 | 121.77 | | | | | | | | |
| D8 | 61 | 1.4 | 161.08 | | | | | | | | |
| Media | 67 | 1.5075 | 98.825 | Media | 65.16667 | 1.471667 | 168.94 | Media | 64.83333 | 1.456667 | 219.84 |

| Amostra G (M1) | | | | Amostra H (M2) | | | | Amostra I (M3) | | | |
|----------------|--------------------|--|-----------------|----------------|--------------------|--|-----------------|----------------|--------------------|--|-----------------|
| Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) |
| M1-2 | 64 | 1.47 | 207 | M2-1 | 65 | 1.47 | 7 | M3-1 | 68 | 1.58 | 61 |
| M1-4 | 82 | 1.89 | 267 | M2-2 | 65 | 1.49 | 6 | M3-2 | 65 | 1.51 | 81 |
| M1-5 | 70 | 1.56 | 206 | M2-3 | 69 | 1.58 | 17 | M3-3 | 57 | 1.32 | 119 |
| M1-6 | 70 | 1.57 | 203 | M2-4 | 63 | 1.44 | 25 | M3-4 | 65 | 1.52 | 54 |
| M1-7 | 78 | 1.76 | 241 | M2-5 | 63 | 1.42 | 12 | M3-5 | 61 | 1.42 | 51 |
| Média | 74.16667 | 1.685 | 224.8 | M2-6 | 61 | 1.36 | 11 | M3-6 | 67 | 1.57 | 48 |
| | | | | Media | 64.33333 | 1.46 | 13 | Media | 63.83333 | 1.486667 | 69 |

| Amostra K (M4) | | | | Amostra J (M5) | | | | Amostra L (M6) | | | |
|----------------|--------------------|--|-----------------|----------------|--------------------|--|-----------------|----------------|--------------------|--|-----------------|
| Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) | Codigo | Força Maxima (kgf) | Limite de resistência (kgf/mm ²) | Alongamento (%) |
| M4-1 | 42 | 0.96 | 47 | M5-1 | 50 | 1.15 | 18 | M6-1 | 34 | 0.78 | 23 |
| M4-2 | 41 | 0.94 | 40 | M5-2 | 62 | 1.41 | 9 | M6-2 | 34 | 0.79 | 28 |
| M4-3 | 40 | 0.91 | 46 | M5-3 | 60 | 1.37 | 17 | M6-3 | 35 | 0.8 | 42 |
| M4-4 | 40 | 0.92 | 42 | M5-4 | 59 | 1.34 | 15 | M6-4 | 25 | 0.58 | 10 |
| M4-5 | 38 | 0.87 | 36 | M5-5 | 59 | 1.34 | 6 | M6-5 | 40 | 0.91 | 24 |
| M4-6 | 42 | 0.95 | 51 | M5-6 | 59 | 1.34 | 8 | M6-6 | 34 | 0.79 | 42 |
| Média | 40.5 | 0.925 | 43.66667 | Media | 58.16667 | 1.325 | 12.16667 | Media | 33.66667 | 0.775 | 28.16667 |

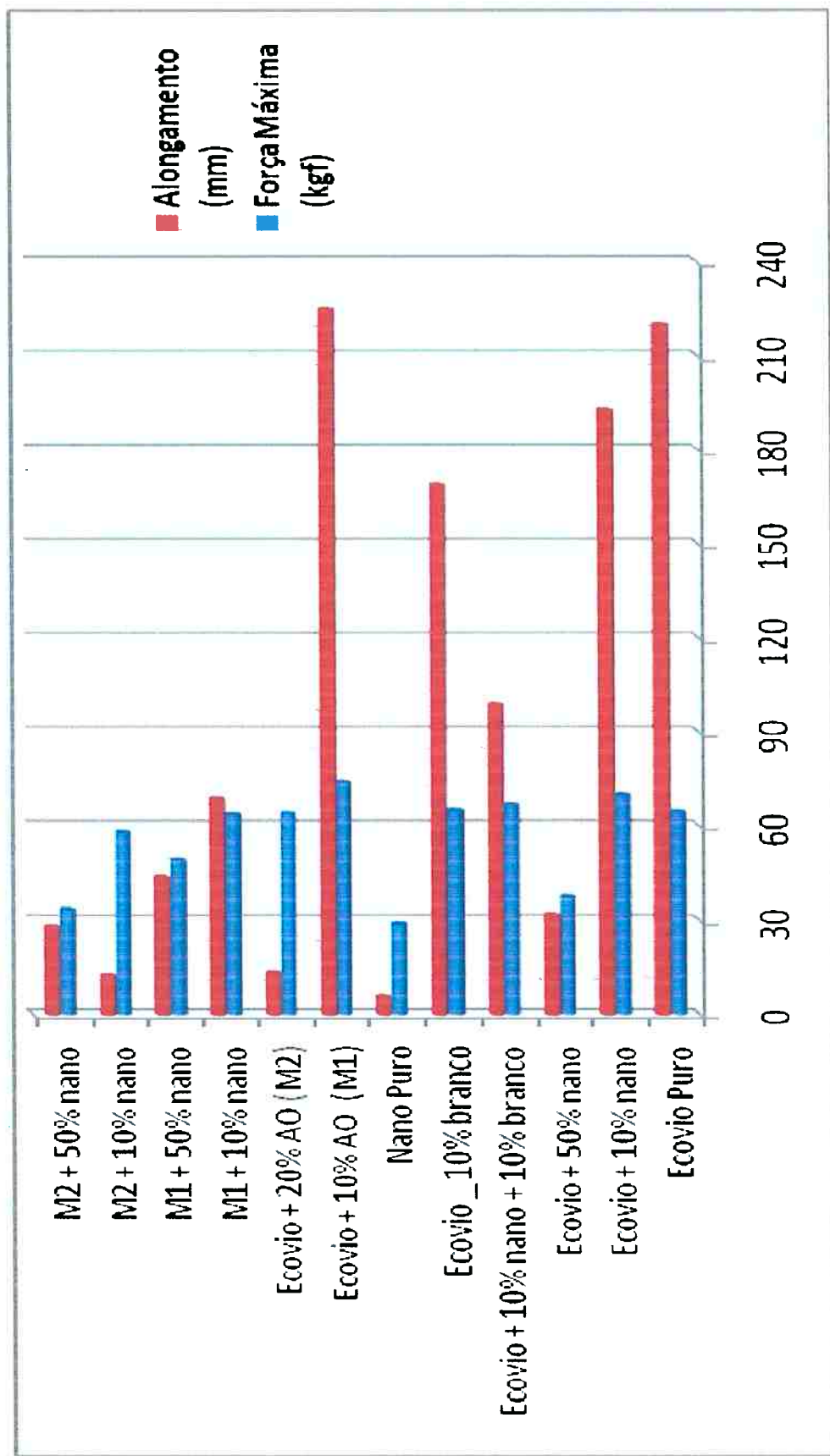


Figura 5.29: Gráfico de barras do teste de tração do polímero biodegradável estudado: Alongamento(mm) X Força Máxima(kgf)

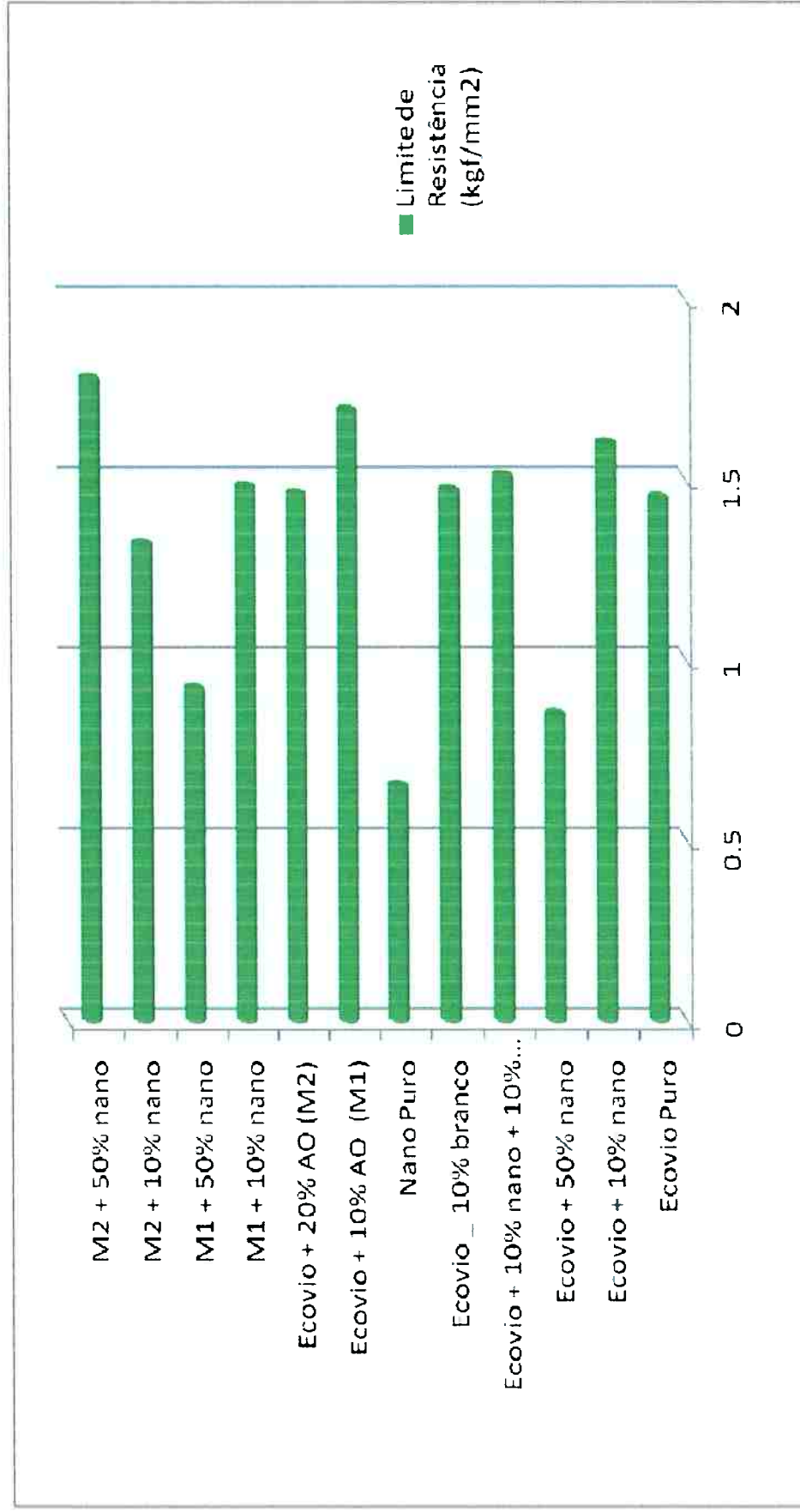


Figura 5.30: Gráfico de barras do limite de resistência (kgf/mm²) do polímero biodegradável estudado.

Na figuras 5.29 e 5.30, estão apresentados os resultados do teste de tração para as amostras de nanocompósito processados com argilas organofílicas, bem como suas blendas e também compósito com carbonato de cálcio.

A partir dos gráficos pode-se observar um aumento de aproximadamente 13% no nanocompósito com 10% de argila organofílica, quando comparados a outras amostras processadas, isto se deve ao fato da interação intermolecular dessa nanoargila com o polímero biodegradável.

Foi observado também, que com a adição da argila organofílica ocorreu uma diminuição no alongamento do material polimérico, já que este apresenta enorme elasticidade, produzindo um material mais rígido que o material de origem.

Através desses resultados, pode-se concluir que a argila organofílica atuou como uma carga de reforço aumentando a rigidez e a resistência do sistema quando comparada ao material puro e ao compósito de carbonato de cálcio.

5.2.6 Resistência ao Impacto Izod

Foram realizados ensaios de impacto Izod com entalhe para os polímeros e para as blendas nanocompósitas. Para cada amostra houve uma repetição de vinte (20) vezes, sendo feito um ajuste de dados considerando a média \pm o desvio padrão.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.7 e na figura 5.31.

Tabela 5.7: Resultados do ensaio de impacto.

| Ensaio de Resistência ao Impacto Izod | |
|---------------------------------------|-----------------|
| Amostra | Resultado (J/m) |
| A | 746,09 ± 81,88 |
| B | 498,15 ± 87,72 |
| C | 52,74 ± 6,042 |
| D | 516,71 ± 40,55 |
| E | 158,99 ± 25,94 |
| F | 784,14 ± 89,42 |
| G | 110,27 ± 19,52 |
| H | 37,45 ± 14,67 |
| I | 107,25 ± 43,82 |
| J | 26,24 ± 6,90 |
| K | 64,65 ± 36,69 |
| L | 76.10 ± 31,39 |

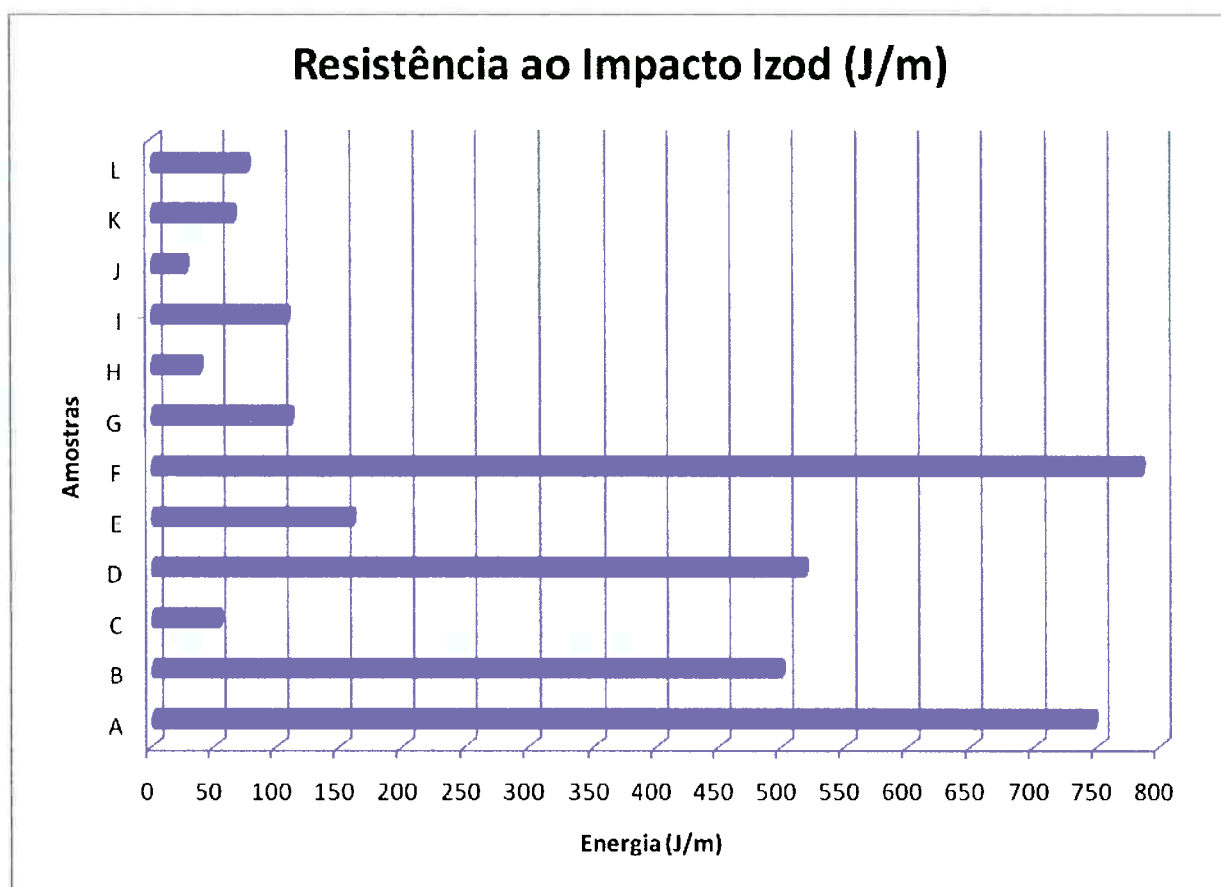


Figura 5.31: Gráfico de barras dos Ensaios de Resistência ao Impacto

De acordo com os resultados ilustrados no gráfico 5.31, podemos observar que com a adição da argila organofílica (amostra A) o resultado do teste de impacto diminui, quando comparado com a amostra pura (amostra F). Isso deve-se ao fato da argila produzir um material mais quebradiço e menos elástico; característica também comprovada no teste de tração.

5.2.4 Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

O ensaio de deflexão térmica tem como objetivo registrar o comportamento da amostra à deformação sob flexão quando submetida ao aquecimento a uma

taxa constante. O amolecimento do material sob ação do calor reduz a sua capacidade de suportar a carga constante aplicada. Sendo assim, sua deformação sob tensão torna-se mais acentuada à medida que a temperatura é aumentada.

Na tabela 5.8 estão os resultados do HDT para amostras de polímeros biodegradáveis e suas respectivas blendas.

Tabela 5.8: Resultados de HDT

| Ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) | |
|---|----------------|
| Amostra | Resultado (°C) |
| A | 53,8 ± 0,6 |
| B | 53,2 ± 0,8 |
| C | 53,1 ± 0,4 |
| D | 52,5 ± 0,5 |
| E | 53,7 ± 0,6 |
| F | 51,2 ± 0,8 |
| G | 62,7 ± 0,7 |
| H | 55,2 ± 1,0 |
| I | 53,5 ± 0,6 |
| J | 52,0 ± 0,4 |
| K | 49,5 ± 1,4 |
| L | 49,0 ± 0,5 |

Os resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica sob carga (HDT) apresentados na figura 5.32, apresentou um aumento de aproximadamente 18% na rigidez do nanocompósito com 10% de argila organofílica quando comparado com o polímero biodegradável puro (ECOVIO) e com compósito formado com carbonato de cálcio (D, E).

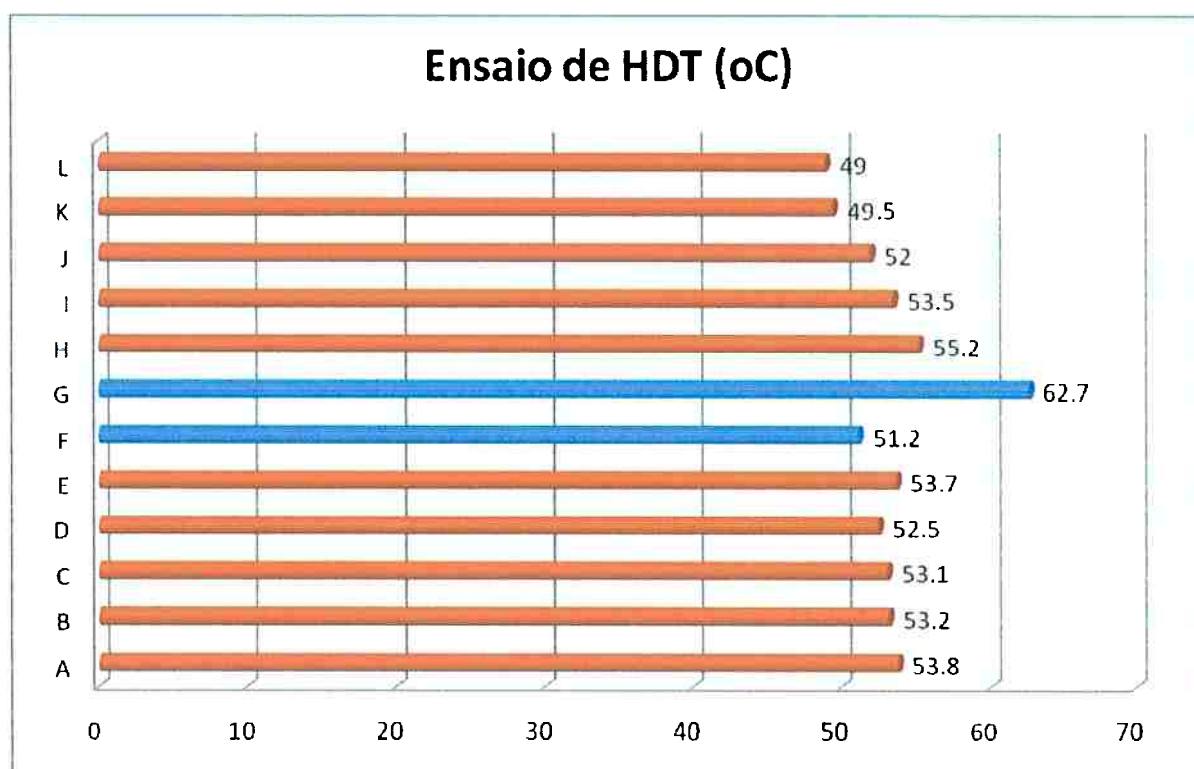


Figura 5.32: Resultados do ensaio de deflexão térmica para as amostras de polímero biodegradável.

Apesar de ser um aumento modesto, implicou numa melhoria dessa propriedade, onde este aumento pode ser atribuído ao fato de ter ocorrido uma dispersão das camadas da argila na matriz do polímero biodegradável, fazendo com que se eleve os resultados das propriedades mecânicas e termomecânicas (ALEXANDRE, 2000).

5.2.5 Estudo comparativo da concentração de argila organofílica em polímero biodegradável (ECOBRAS)

Nesta etapa da pesquisa, o polímero biodegradável ECOBRAS foi processado em extrusora dupla rosca com diferentes concentrações de argilas organofílicas (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 50%), a fim de avaliar a concentração ideal para a formação do nanocompósito polimérico.

Após o processamento, foram realizadas análises mecânicas (Teste de tração, impacto, HDT) e térmica (DSC), como apresentados nas figuras 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36.

Nas tabelas 5.9 à 5.12 estão representados a média dos resultados de tração, impacto e HDT realizadas nas amostras de polímeros biodegradáveis com diferentes concentrações de argilas organofílicas.

Tabela 5.9: Resultados do Ensaio de Tração para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas

| Ensaio de Tração | |
|------------------|-----------------|
| Amostra | Resultado (MPa) |
| BIO 00 | 7,6 |
| BIO 05 | 9,4 |
| BIO 10 | 11,46 |
| BIO 15 | 8,176 |
| BIO 20 | 6,779 |
| BIO 30 | 6,774 |

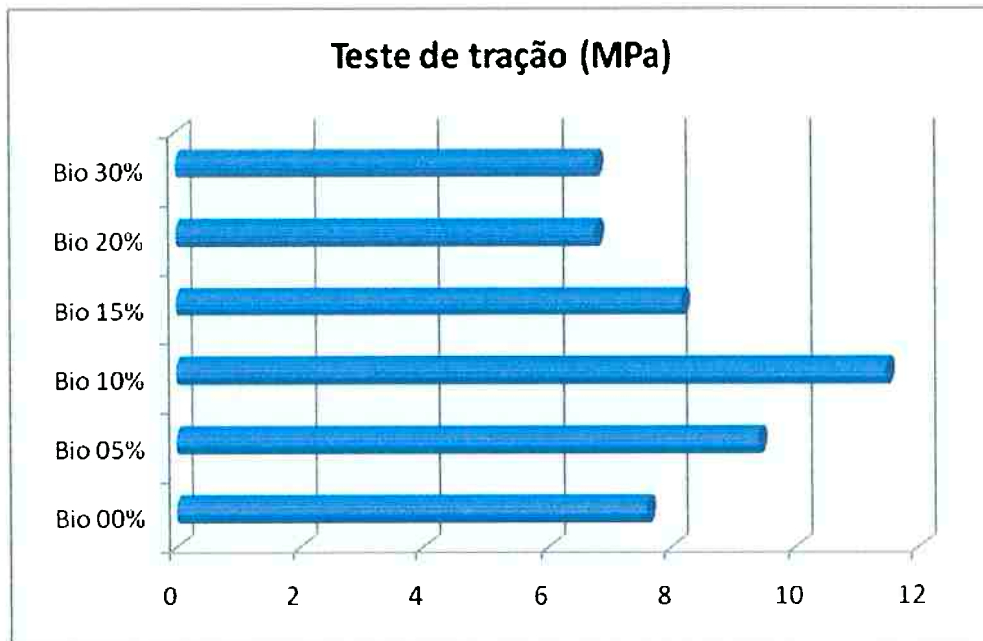


Figura 5.33: Representação do resultado de tração para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas

Tabela 16: Resultados do Teste de Impacto para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas

| Teste de Impacto | |
|------------------|-----------------|
| Amostra | Resultado (J/m) |
| BIO 00 | 197,12 |
| BIO 05 | 213,81 |
| BIO 10 | 219,79 |
| BIO 15 | 211,58 |
| BIO 20 | 216,93 |
| BIO 30 | 203,03 |

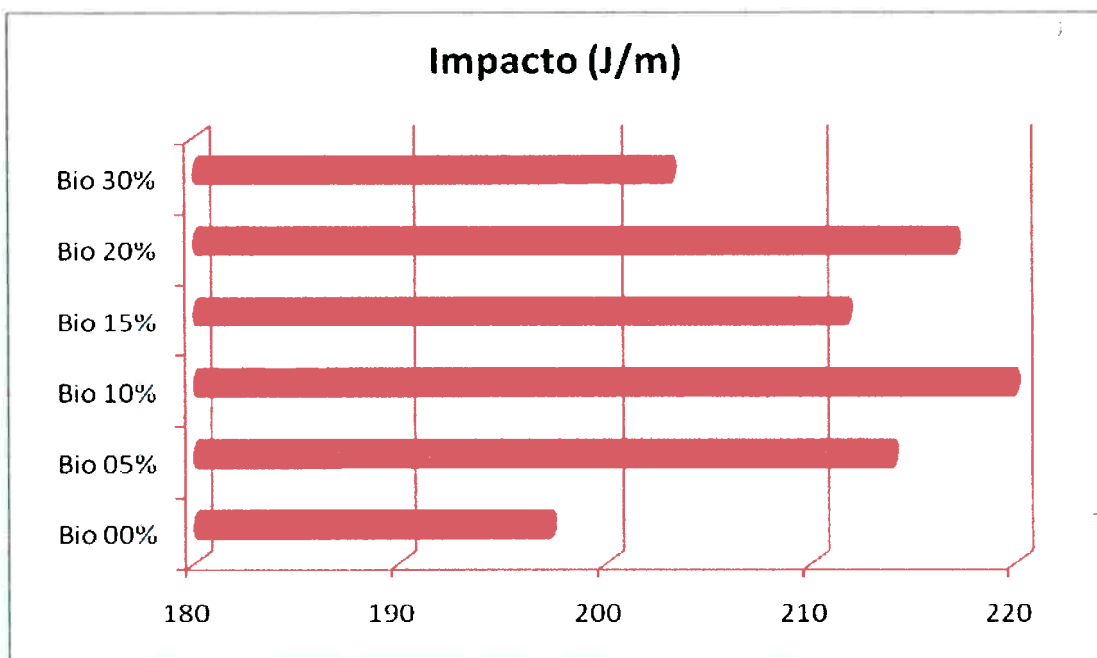


Figura 5.34: Representação do resultado de impacto para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas

Tabela 17: Resultados do HDT para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas

| HDT | |
|---------|----------------|
| Amostra | Resultado (°C) |
| BIO 00 | 33,0 |
| BIO 05 | 39,2 |
| BIO 10 | 53,2 |
| BIO 15 | 43,8 |
| BIO 20 | 39,9 |
| BIO 30 | 203.03 |

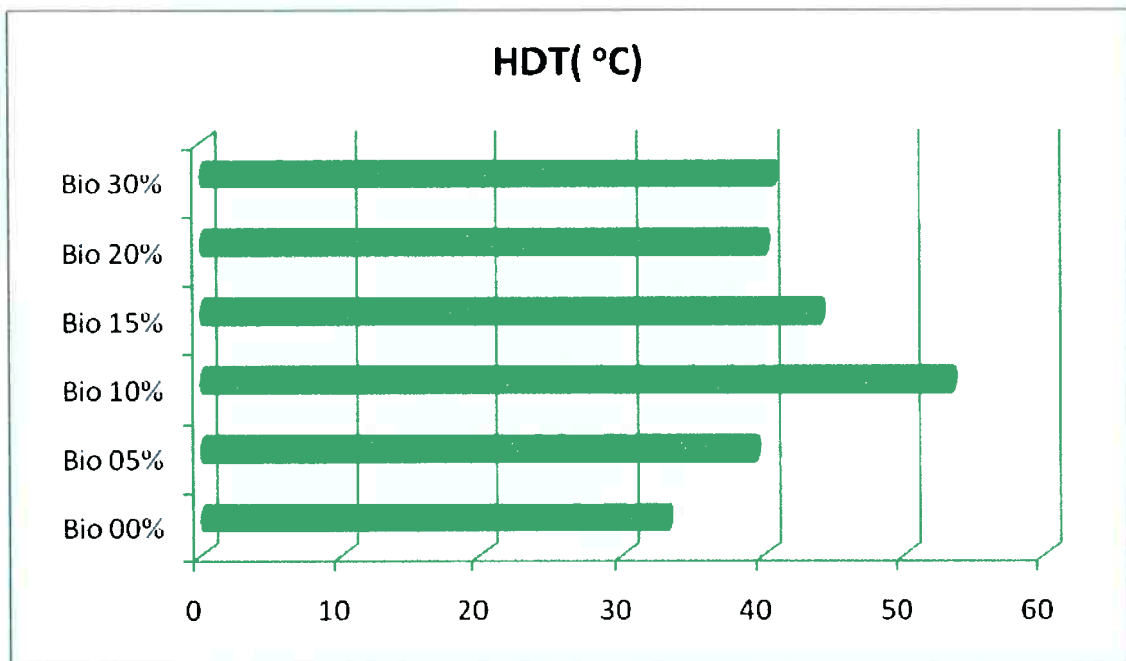


Figura 5.35: Representação do resultado HDT para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas

Tabela 18: Resultados do HDT para as diferentes concentrações de Argilas Organofílicas

| DSC | | |
|----------|-----------------|-------|
| Amostras | Resultados (°C) | |
| | T1 | T2 |
| BIO 05 | 147,2 | 111,6 |
| BIO 10 | 139,1 | 112,6 |
| BIO 15 | 146,4 | 121,5 |
| BIO 20 | 143,1 | 111,8 |
| BIO 30 | 143,9 | 112,3 |

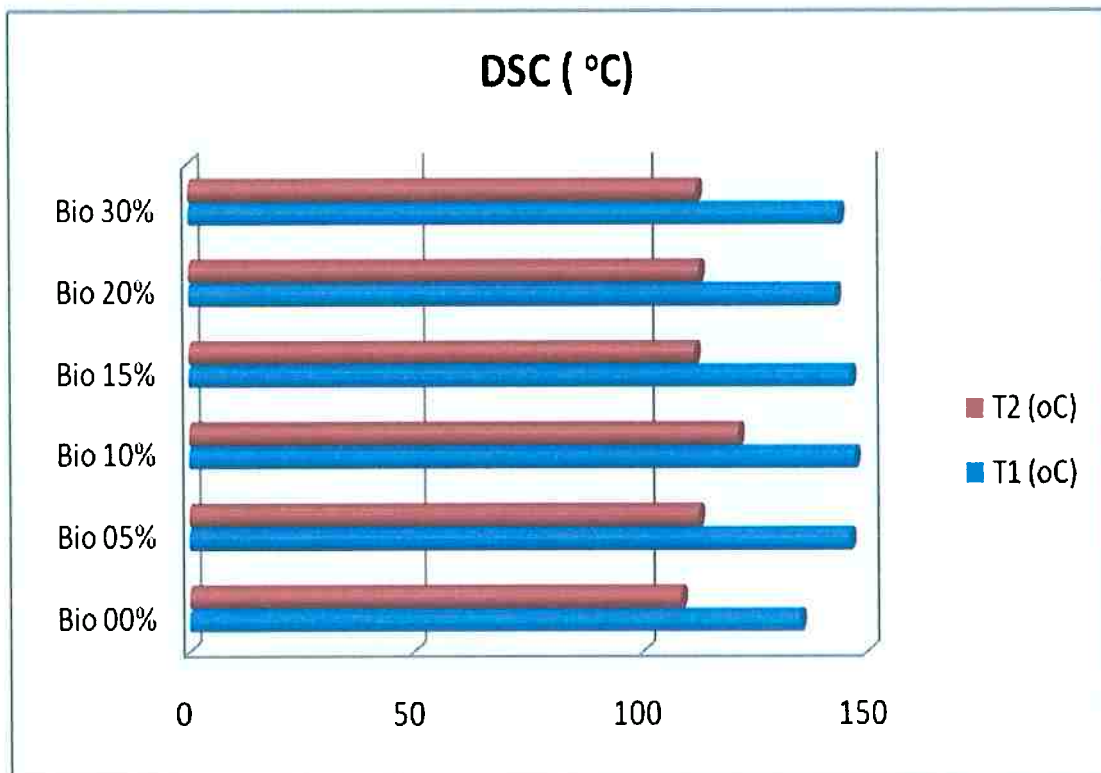


Figura 5.36: Representação do resultado de DSC para nanocompósito com diferentes concentrações de argilas organofílicas

Segundo os resultados de tração, impacto, HDT e DSC, verificamos que o nanocompósito com 10% de argila organofílica, apresentou melhor resultado quando comparado às outras concentrações, bem como um melhor processamento.

Para os resultados de DSC, o nanocompósito com 10% de argila apresentou uma menor diminuição na temperatura quando este foi passado pelo segundo aquecimento (T2), apresentando uma estabilidade térmica maior, evidenciando assim uma menor degradação quando comparada às outras composições.

As curvas do DSC podem ser visualizadas no anexo deste trabalho. Nesses resultados, podem ser vistos que os comportamentos das curvas foram bastante similares, havendo apenas variações não tão significantes.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

Este trabalho, embora prospectivo, foi possível chegar a algumas conclusões a respeito da incorporação de argilas organofílicas em polímeros biodegradáveis.

Os resultados apresentados nesta tese referem-se à síntese de argilas organofílicas, utilizando como matéria-prima uma argila esmectítica sódica proveniente da Argentina e cinco diferentes sais quarternários de amônio (Quatercap BLM, Quatercap, DMD-800, Quatercap DDD-800, Quatercap DM-80 e Barquat MB-80) e sua incorporação em polímeros biodegradáveis, bem como suas blendas através do processo de extrusão.

A escolha da argila natural ocorreu devido ao seu alto inchamento em água e à elevada troca catiônica (CTC), o que nos resulta em uma argila organofílica muito apropriada para nanocompósitos poliméricos.

A síntese da argila organofílica a partir da esmectítica sódica foi comprovada conforme os resultados apresentados na análise de Espectroscopia na região do infravermelho, Difração de Raios-X e Inchamento de Foster, mostrando a hidrofobicidade da argila modificada.

Nanocompósitos de polímeros biodegradáveis (Ecovio e Ecobras) com montmorilonita organicamente modificada foram obtidos via processo por intercalação do fundido em extrusora dupla-rosca. As propriedades térmicas e mecânicas, bem como o processamento dos nanocompósitos apresentaram, mesmo que discreta, uma melhoria.

6.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a degradação do nanocompósito de polímero biodegradável e argila organofílica;
- Estudo da degradação térmica desses nanocompósitos;
- Análise da termodegradação dos nanocompósitos de polímeros biodegradáveis;

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., "Polymer-layered silicate nanocompósitos: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials science and engineering*, 28 (2000), 1-63.

AZEREDO, H. M.C.; "Nanocomposites for food packaging applications.", *Fortaleza, Food research international* 42 (2009) 1240-1253.

BILLMEYER, Jr. F. W. *Textbook of Polymer Science*. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

CANEVAROLO Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2004.

CANEVAROLO, S. V. *Ciências dos Polímeros*. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2002. 183p.

CARPENTIER, J.F.; ILINCA, S.; GROHENS, Y.; BRUZAUD, S.; "Syndiotatic Polystyrene/organoclay Nanocomposites: Synthesis via In Situ Coordination-

Insertion Polymerization and Preliminary Characterization.” France, Macromolecular Materials and Engineering (2005) 290, 1106-1114.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. Prog. Polym. Sci 23:1273-1335, 1998.

CHEN, X.; MA, J.; XIE, Y.; YAN, S.; YIN, J.; YU, Z.; “Biodegradable poly(L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization”. China. Polymer 48 (2007) 6439-6447.

CHEREMISINOFF, N. P., “Advanced Polymer Processing Operations”, Noyes Publications, New Jersey, 1998.

CHO, W.J.; LI, X., KANG, T.; LIM, H.; PARK, H.M.; LEE, S.R.; “Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites.” Korea, Polymer 43 (2002) 2495-2500.

CRANDALL, B.C. Nanotechnology. London: MIT Press. 1997

DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M.; “ Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.” Belgium, Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63.

DURAN, N. ; CAPPARELI H. ,L ; MORAIS C.,P ; Nanotecnologia ; Artliber Editora; 2006.

ELIAS, H.G., “An Introduction to Polymer Science”, VCH, Weinheim (1997).

FOSTER, M.D.; “Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite.” Amer. Mineral, p.38-994, 1953.

GAO, F.; “Clay/polymer composites: the story.” United Kingdom, Elsevier Ltd., School of Biomedical and Natural Sciences, 2004.

GRIM, R. E. Applied clay mineralogy. New York, McGraw-Hill Book Co., 1962.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. McGraw-Hill Book Co., New York, 1953.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. McGraw-Hill Book Co., New York, 2nd ed., 1968.

GROßMANN, J.;" New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers" Süd-Chemie AG, Moosburg, Germany, 2004.

INNOCENTNI, M. L. H.; MARIANI, P. D. S. C. "Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis." PADs. 2005. 27p.

ISHIAKU, U.S.; PANG, K. W.; LEE, W. S.; ISHAK, Z. A. MOHD. "Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(-caprolactone)." European Polymer Journal, v.38, p.393-401, 2002.

JACOB, Ricardo Frascischetti. "Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural." São Carlos, 2006. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-químicas). Instituto de Química de São Paulo da Universidade de São Paulo.

JAROWENKO, W., "Starch". In: MARK, H. F., GAYLORD, N. G. (eds.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 12, pp. 787-856, New York, USA, John Willey & Sons, Inc., 1971.

JING, X.; CHEN, X.;ZHUANG, X.; TANG, Z.;TIAN, H.; "Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application." China, Progress in Polymer Science (2011).

JORDAN, J. W.; "Organophilic Bentonites: Swelling in Organic Liquids" Mellon Institute, Pittsburgh, 1948.

JORDAN, J. W.; "Organophilic clay-base thickeners", In. Proc. Conf. Clays and Clay Minerals, 10th Pergamon, Oxford, United Kingdom, pp 299-308, 1950.

KLABUNDE, K. J.; "Nanoscale Materials in Chemistry", John Wiley & Sons, Inc, 2001.

LIRA, L. M.; Avaliação de sistemas nanoparticulados baseados em bentonita sódica purificada como incrementadores de dissolução em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas Universidade Federal do Rio de Janeiro , Julho 2004.

MANIAS, E.; KRISHNAMOORTI, R.; GIANNELIS, E.P.; "Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confirmed polymers and polymer brushes." USA, *Advances in Polymer Science*, vol 138, 1999.

MANO, E. B., 1985, *Introdução a Polímeros*, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP.

MATTHEWS, F. L., RAWLINGS, R. D., "Composites Materials: engineering and science. London, Chapman & Hall, 1994

MAZUMDAR, S. K.; "Composites Manufacturing: Materials, Product, And Process Engineering", New York, 2002.

MORGADO, A. F., "Caracterização e Preparo de uma Argila do Grupo das Montmorilonitas para usos industriais", II Congresso Ítalo-Brasileiro de Engenharia de Minas, São Paulo, 1993.

MORGADO, A. F., "Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmeclítica de Santa Catarina", Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1998.

MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D., *Análise Térmica de Materiais*. Escola de Química/UFRJ. Ieditora, São Paulo, 2002.

MURRAY, H. H.; "Fillers and coatings: clay minerals – in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol3, p. 1752, Pergamon Press, Oxford, 1986.

NAYAK, P.L.; NANDA, R.; SASMAL, A.; "Preparation and characterization of chitosan –polylactide composites blended with Cloisite 30B for control release of the anticancer drug paclitaxel." India: Carbohydrate Polymers 83 (2011), 988-994.

OKAMOTO, M.; RAY, S.S.; " Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing." Japan, Advanced Polymeric Materials Engineering, 2003.

PAOLI, M. A.; *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Campinas: Chamekeys, 2008.

PARVAIZ, M.R.; NAYAK, S.K., MOHANTY, S.; KUMAR, M.; "Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites." India, Bioresource Technology 101 (2010) 8406-8415.

PINNAVAIA, T.J.; WANG, Z.; LEBARON, P.C.; "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview."USA, Applied Clay Science 15 (1999) 11-29.

PRADELLA J. G. C., "Biopolímeros e Intermediários Químicos", Relatório Técnico no 84396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. SP, Brasil, p.1-6, 2006.

PELLICANO, M.; *Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex® e suas modificações com amidos*. Dissertação (mestrado em Engenharia de materiais, UFSCAR), 2008.

PUTAUX, J.L., BÚLEON, A., CHANZY, H., "Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM", *Macromolecules*, v. 33, pp. 6416-6422, 2000.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M.; "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21 st century materials world." Canada Research Chair on Polymer Physics and Nanomaterials, 2005.

REINHART, T. J.; CLEMENTS, L. L.; "Engineered materials handbook", v.1, Composites. p. 27-34. Ohio, ASM International, 1987

REIS, R.L.; GOMES, M.E.; "Biodegradable polymers and composites in biomedical applications: from catgut to tissue engineering Part 1: Available systems and their properties." Portugal, International Materials Review 2004, vol 49 n°5.

SEBIO, L. Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. 2003. 158 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SHOGREN, R. L., "Effect of Moisture on the Melting and Subsequent Physical Aging of Cornstarch", Carbohydrate Polymers, v. 19, pp. 83-93, 1992.

SCHOTTNER, G.; "Híbrido sol-gel-derived polymers: Applications of multifunctional materials" Chem. Mater, V. 13, p.3422-3435, 2001
SOUZA S., P.; "Tecnologia de Argilas", vol 1, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1975).

SOUZA S., P.; "Tecnologia de Argilas", vol 2, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1992)

SOUZA S., P.; "Tecnologia de Argilas", vol 3, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1992)

SOUZA, R. C. R., "Amidos Termoplásticos: Investigação do Processamento e das propriedades Físicas Resultantes da Incorporação de Alginato de Sódio". Tese de M.Sc., IMA/UFRJ, RJ, Brasil, 1999.

SPERLING, L. H.; Polymeric Multicomponent Materials — An introduction, 1.ed., John Wiley & Sons: New York, 2001.

UTRACKI, LA, Polymer and blends: thermodynamics and rheology", 1 ed., Hanser Publishers, New York (1989).

VAIA, R. A.; RACHEL, K. T.; GIANNELIS, E. P. Interlayer and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. Chemistry of Materials, v. 6, p. 1017-1022, 1994.

VAIA, R. A., TEUKOLSKY, R. K., GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates (Chem. Mater. 1994).

VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papelreira. O papel, agosto, p.50-61, 1996.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQARD 2HT-75. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC (1999) 43201-43213.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial v.42 (1992) 33-37.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas. São Paulo, 1994. 256 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica de São Paulo.

VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. Polymer, v.37, n.16, p.3543-3552, 1996.

VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M.P. Possíveis usos da fécula de mandioca: critérios de qualidade, p. 25. Botucatu: Centro de raízes e amidos tropicais – Universidade Estadual Paulista, 1994.

VOLZONE, C. Síntesis y Caracterización de Esmectitas Con Pilares de Cr (Cr PILCs)., Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.N.L.P. - Argentina, Tese de doutorado (1997).

YARIV, S.; CROSS, H. Organo-Clay Complexes and Interactions. Marcel Dekker, New York (2002).

ANEXO

<< DSC >>

Data Name: 1609-001-09.003

Date: 9/8/17 10:04

Sample: BIO 00

Reference: vazio

7.3 mg

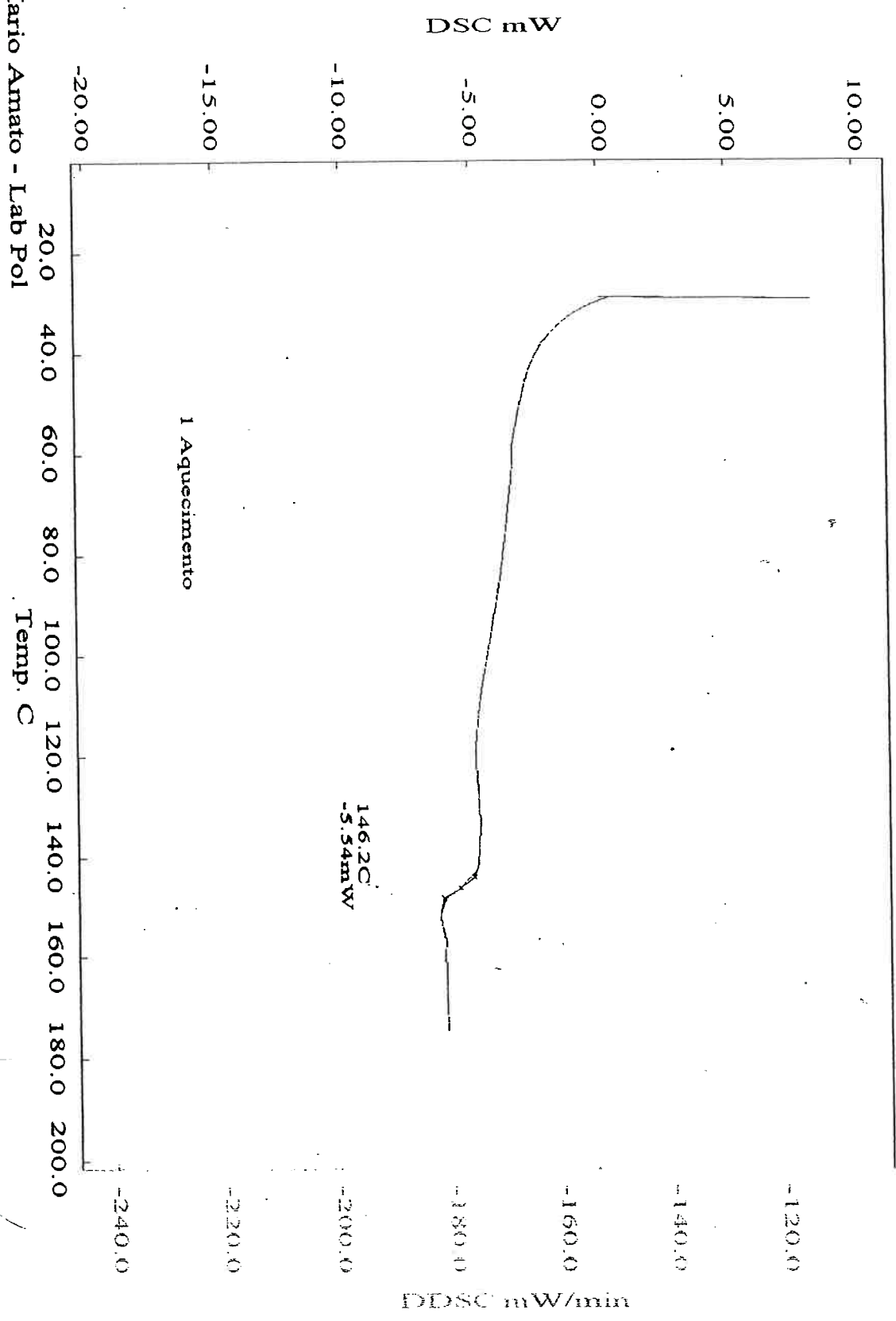
0 mg

Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 200 20 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Caracterizacao de Material



SENAI Mario Amato - Lab Pol

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-001-09.004

Date: 9/8/17 10:41

Sample: BIO 00

Reference: vazio

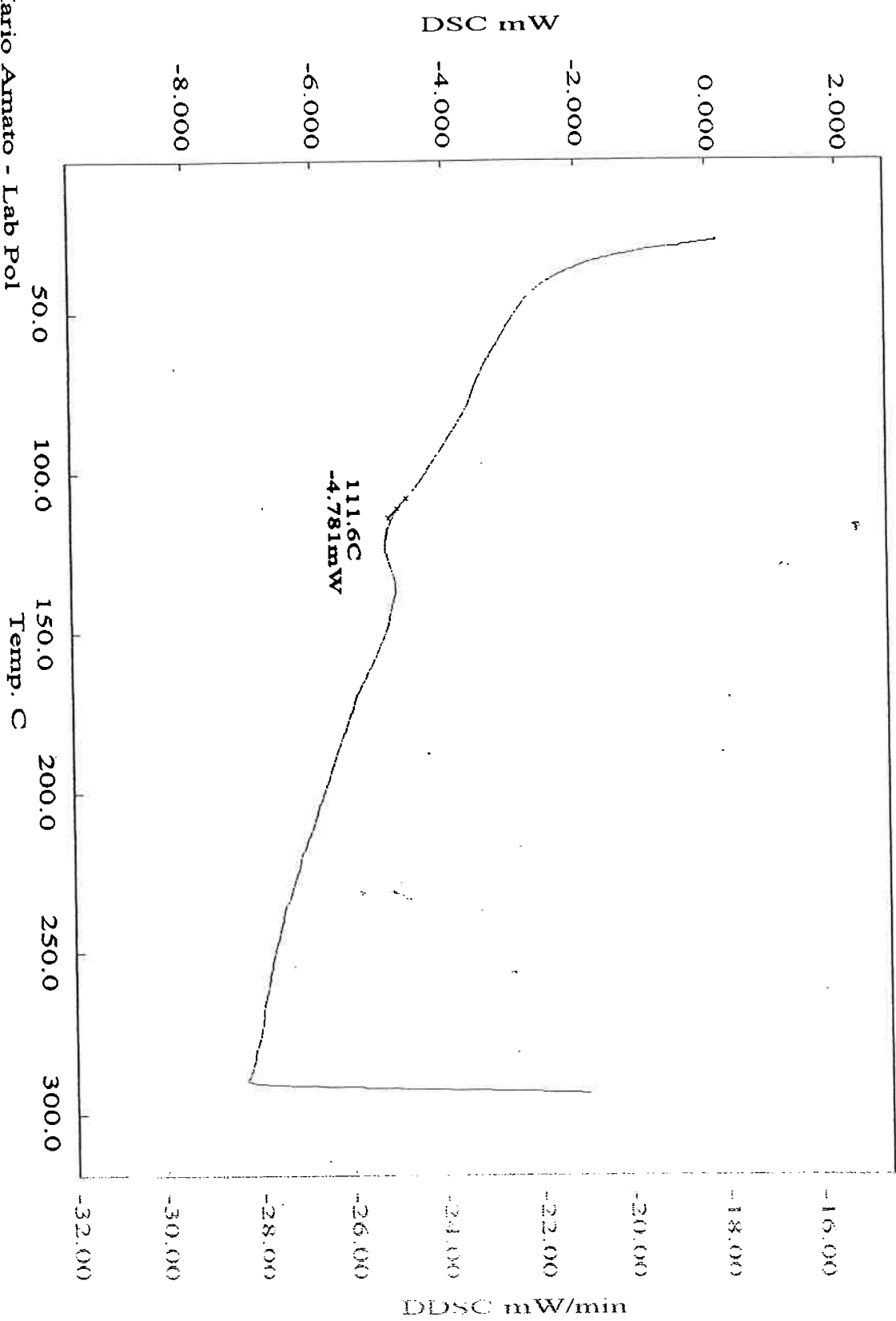
7.3 mg
0 mg

Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 300 20 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Characterizacao de Material



SENNAI Mario Arnato - Lab Pol

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-002-09.001

Date: 9/8/17 11:22

Sample: BIO 05

Reference: vazio 5 mg

0 mg

Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]

1* 20 - 200 20 1

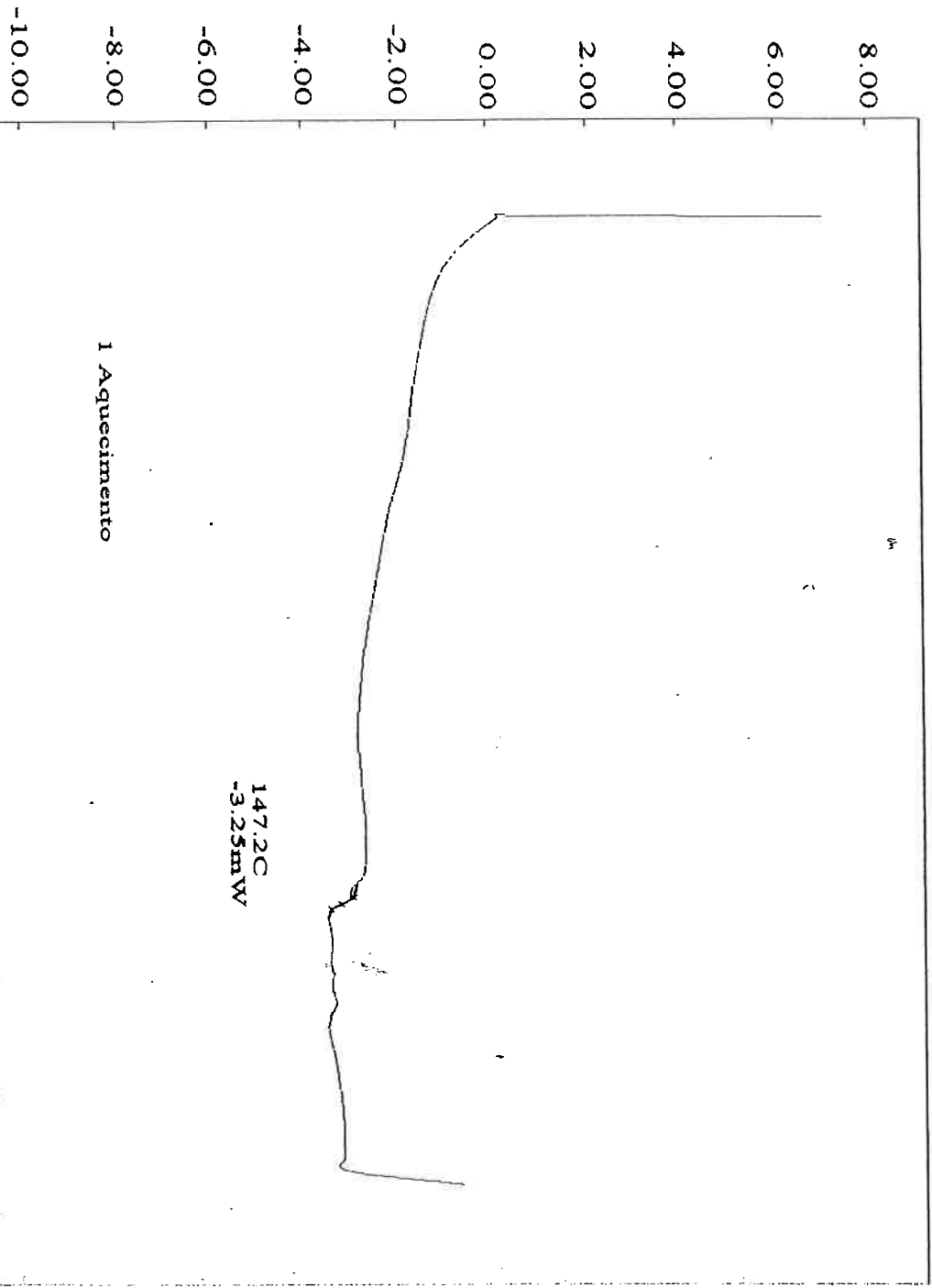
0.5

Comments:

Operator Darlene

Caracterizacao de Material

DSC mW



SENNAI Mario Amato - Lab Pol

Temp. C

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-002-09.002

Date: 9/8/17 12:00

Sample: BIO 05

Reference: vazio

Temperature Program:

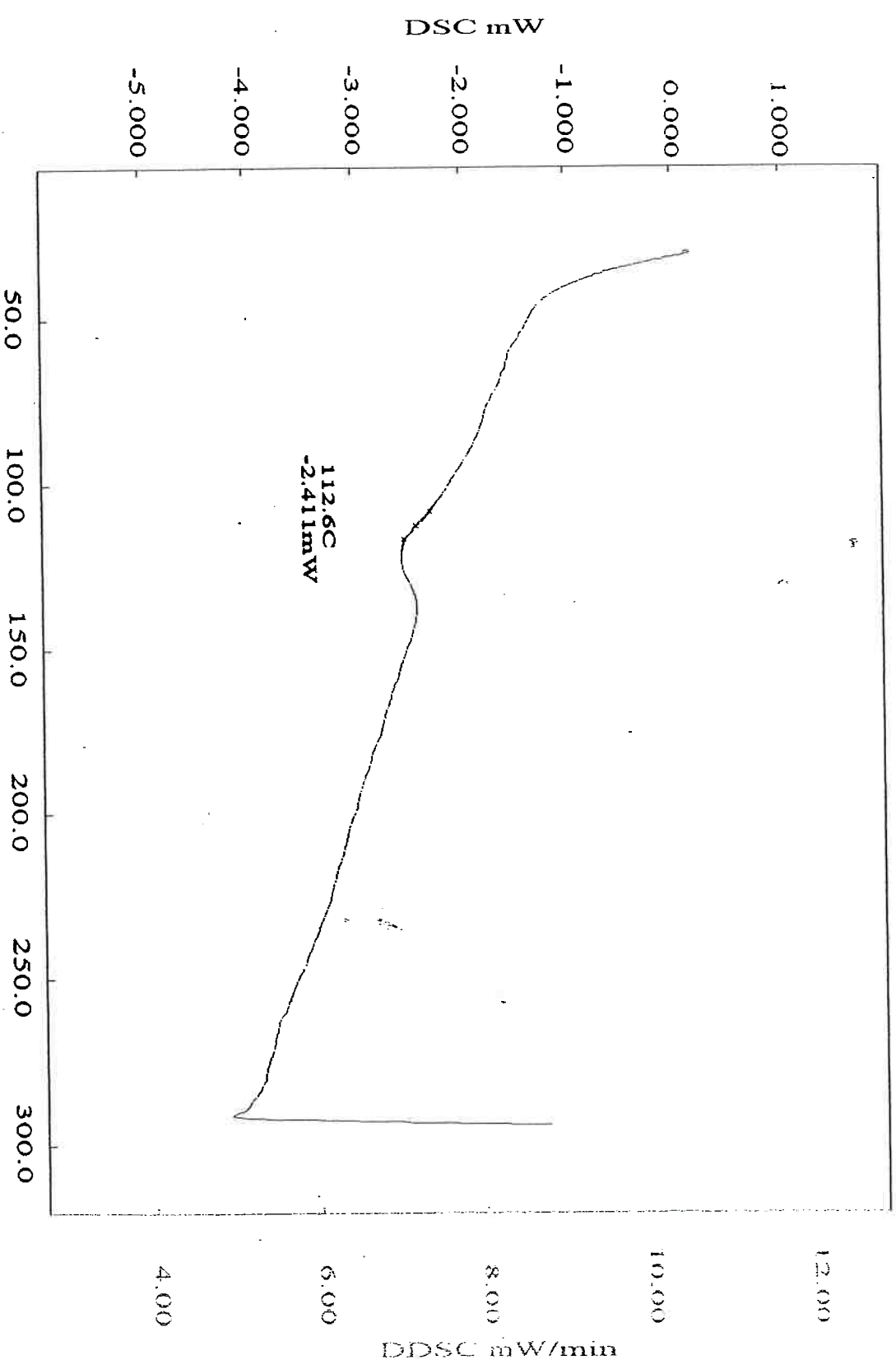
1* 20 - 300 20 1 0.5

Comments:
Operator Darlene
Caracterizacao de Material

5 mg
0 mg

SENNAI Mario Arnato - Lab Pol

Temp. C



| | | | |
|-------|---------------|----------|------|
| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-003-09.003

Date: 9/8/18 9:37

Sample: BIO 10

10.7 mg

Reference: vazio

0 mg

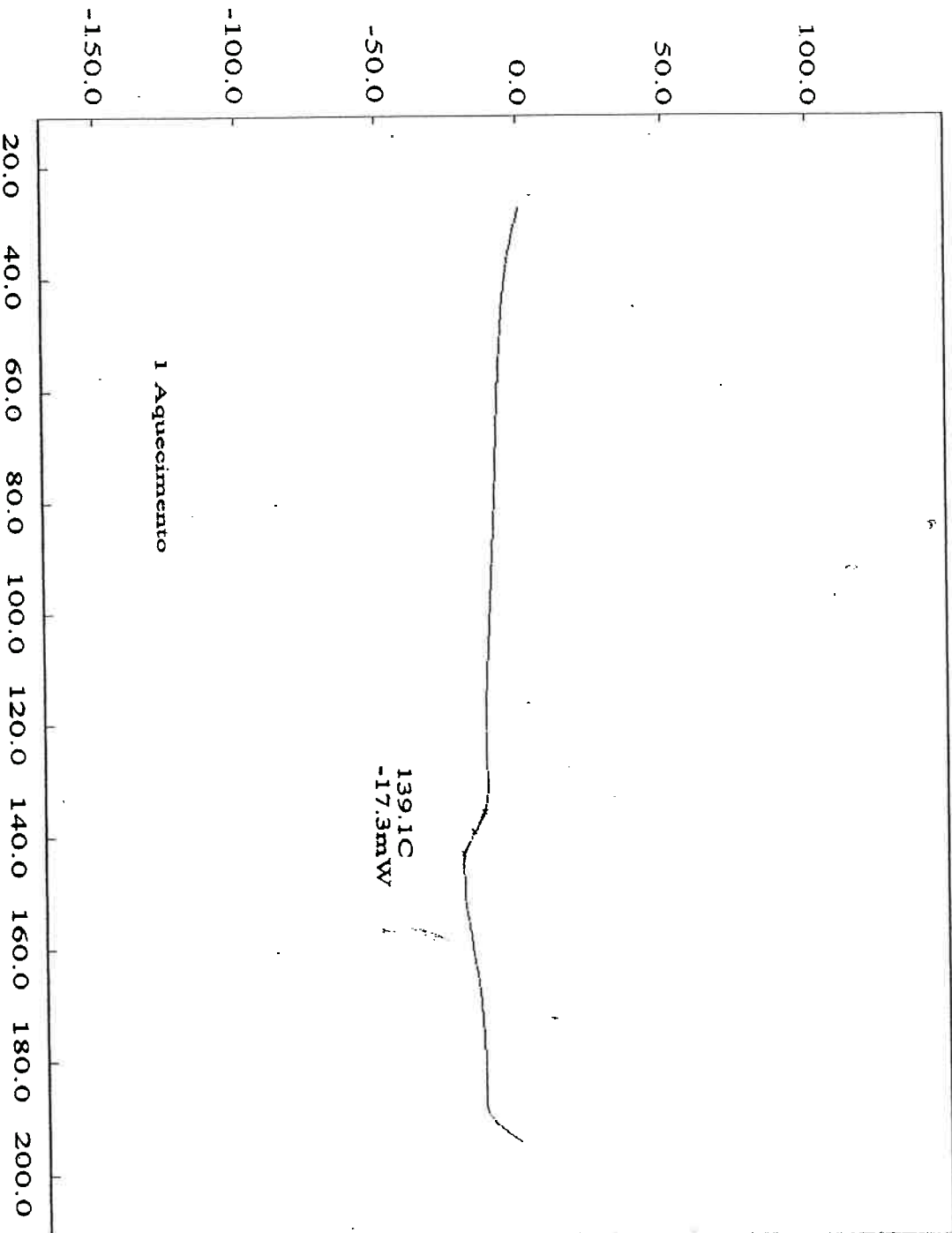
Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 200 40 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Caracterizacao de Material

DSC mW



DDSC mW/min

SENNAI Mario Amato - Lab Pol

Temp. C

| | | | |
|-------|---------------|----------|------|
| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-003-09.004

Date: 9/8/18 11:19

Sample: BIO 10

Reference: vazio

0 mg

10.7 mg

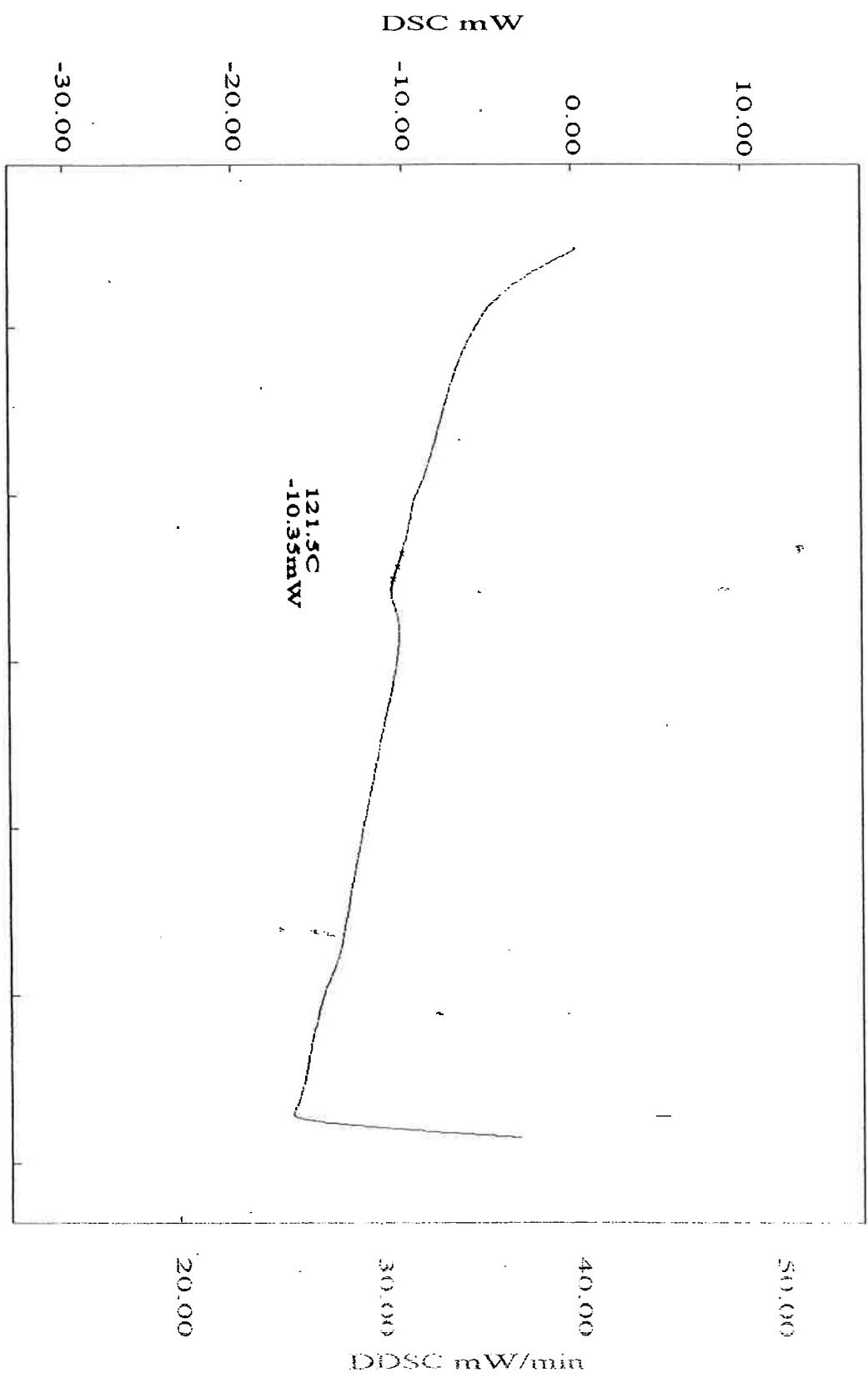
Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 300 40 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Caracterizacao de Material

SENNAI Mario Arnato - Lab Pol



| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-004-09.001

Date: 9/8/17 15:14

Sample: BIO 15

6.2 mg

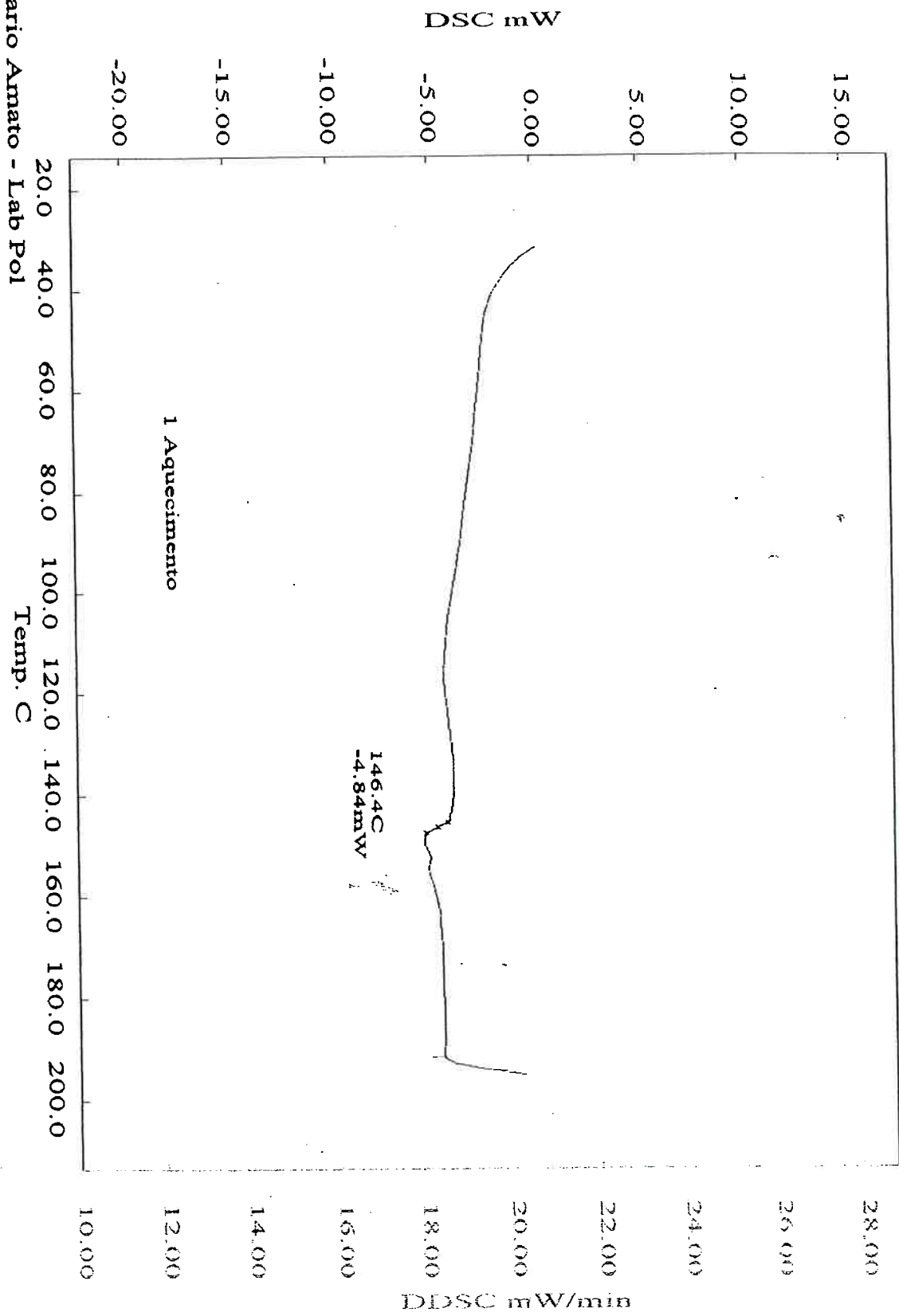
Reference: vazio 0 mg

Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 200 20 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Caracterizacao de Material



SENNAI Mario Amato - Lab Pol

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-004-09.002

Date: 9/8/17 15:45

Sample: BIO 15

Reference: vazio

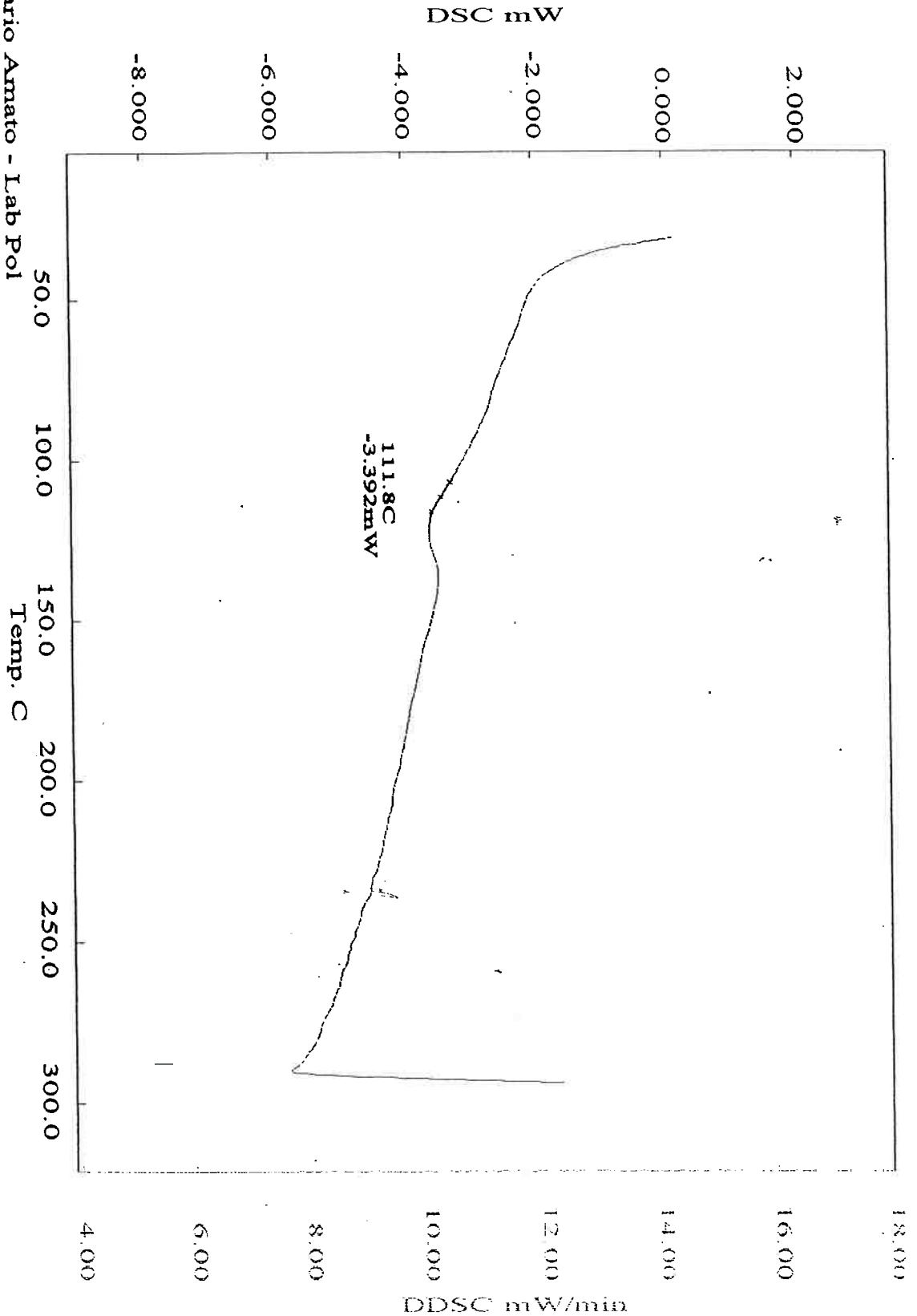
Temperature Program:

1* 20 - 300 20 1 0.5

Comments:
Operator Darilene
Caracterizacao de Material

6.2 mg

0 mg



SENNAI Mario Arnato - Lab Pol

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-005-09.001

Date: 9/8/18 8:18

Sample: BIO 20

8.8 mg

Reference: vazio 0 mg

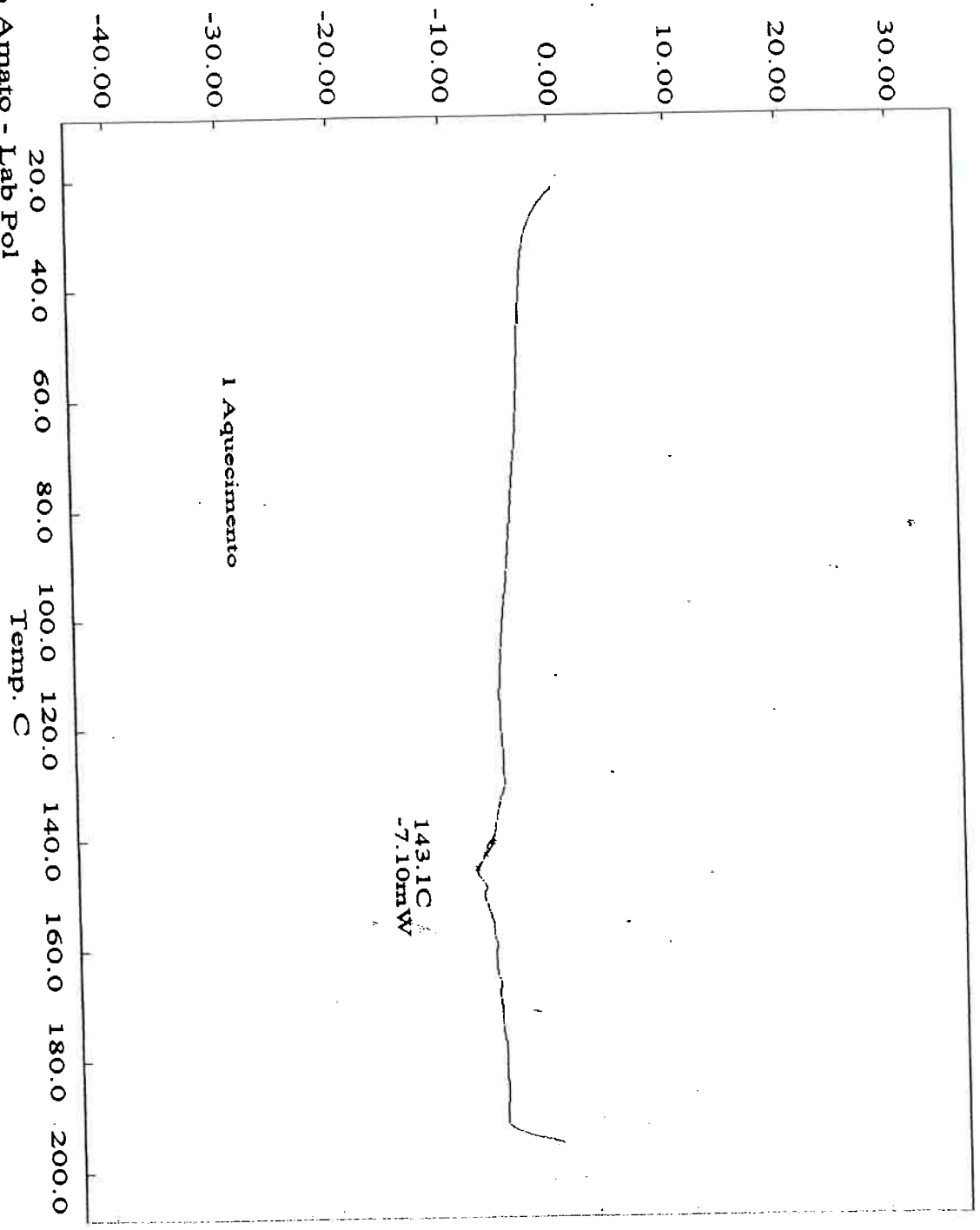
Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 200 20 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Caracterizacao de Material

DSC mW



DDSC mW/min

| DDSC mW/min |
|-------------|
| 8.00 |
| 10.00 |
| 12.00 |
| 14.00 |
| 16.00 |
| 18.00 |
| 20.00 |
| 22.00 |
| 24.00 |

SENNAI Mario Arnato - Lab Pol

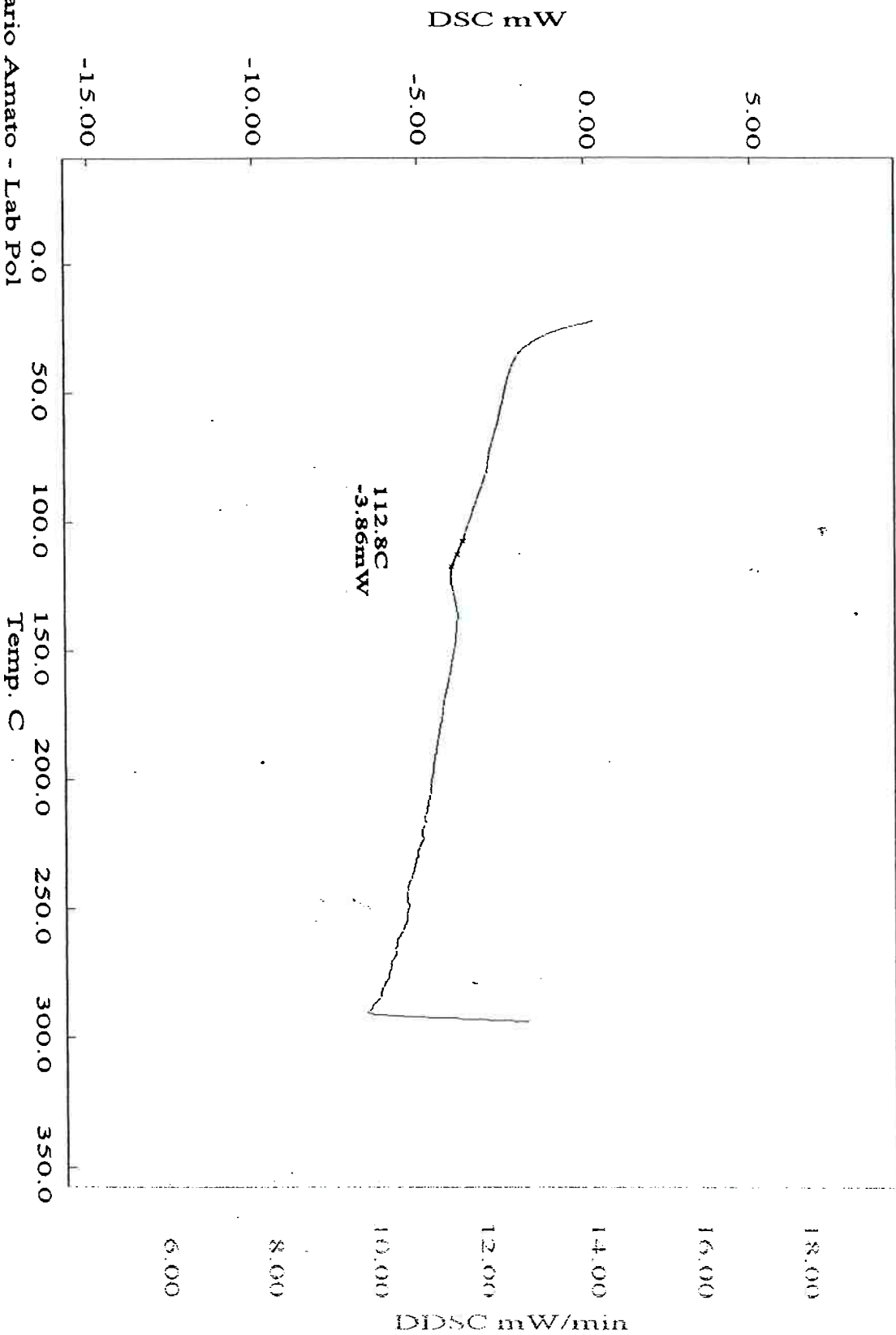
| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
| | | | |

<< DSC >>

Data Name: 1609-005-09.002
Date: 9/8/18 8:48
Sample: BIO 20
Reference: vazio

Temperature Program:
[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 300 20 1 0.5

Comments:
Operator Darlene
Caracterizacao de Material



SENNAI Mario Amato - Lab Pol

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-006-09.001

Date: 9/8/18 9:14

Sample: BIO 30

8.5 mg

Reference: vazio

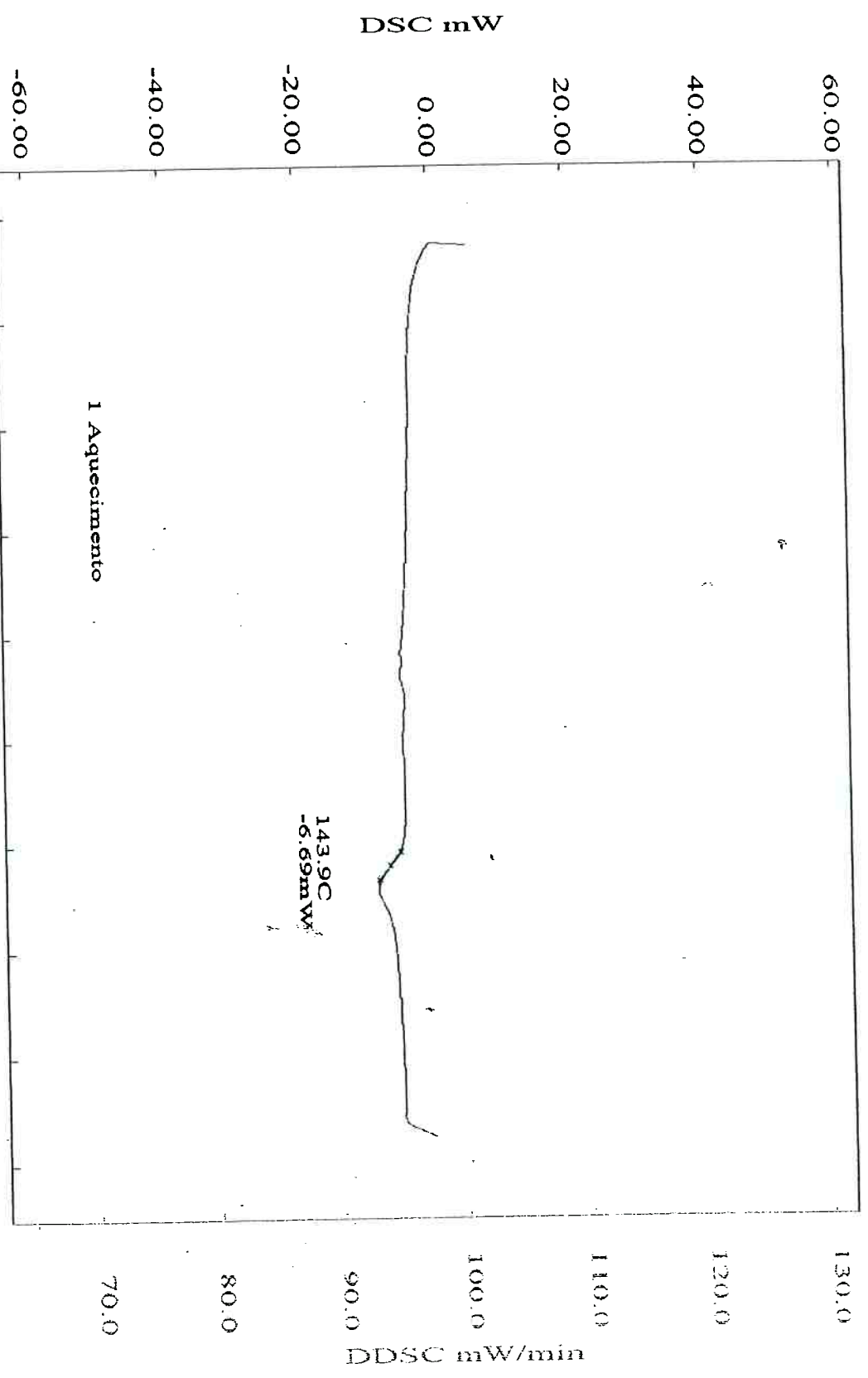
0 mg

Temperature Program:

[C] [C/min] [min] [sec]
1* 20 - 200 20 1 0.5

Comments:

Operator Darlene
Caracterizacao de Material



SENNAI Mario Arnato - Lab Pol

| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|
|-------|---------------|----------|------|

<< DSC >>

Data Name: 1609-006-09.004

Date: 9/8/19 14:27

Sample: BIO 30

9.3 mg

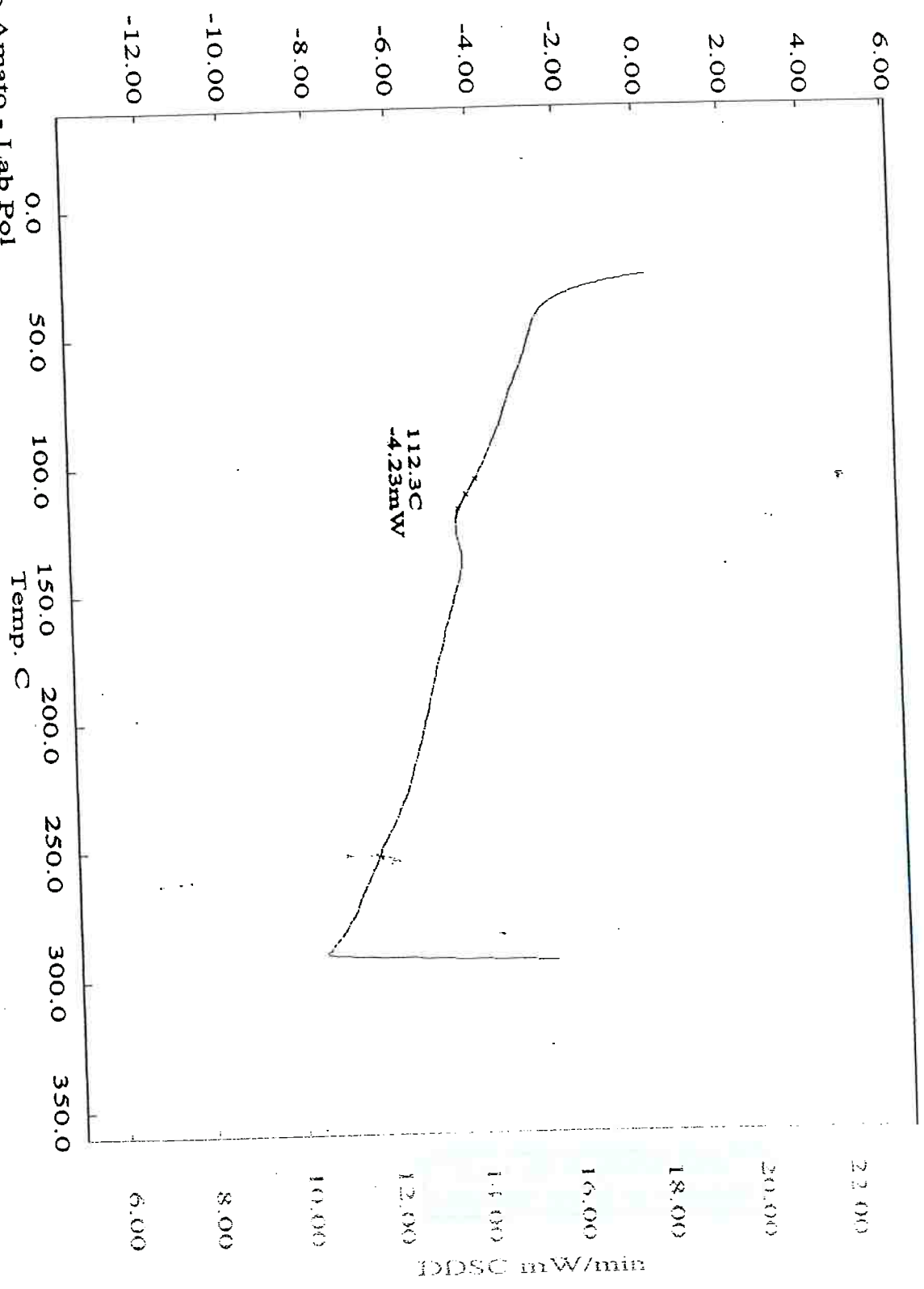
Reference: vazio 0 mg

Temperature Program:

1* 20 - 300 20 1 0.5

Comments:
Operator Darlene
Caracterizacao de Material

DSC mW



SENAI Mario Amato - Lab Pol

| | | | |
|-------|---------------|----------|------|
| Anexo | Nº Sequencial | Aprovado | Data |
|-------|---------------|----------|------|