

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Bianca Bottega Michel

**Caracterização de microcápsulas dos nanocompósitos de poli(ácido
lático)/argila brasileira para uso em tratamento de água**

São Paulo
2020

Bianca Bottega Michel

Caracterização de microcápsulas dos nanocompósitos de poli(ácido láctico)/argila brasileira para uso em tratamento de água

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia de Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Dias

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Michel, Bianca Bottega

Caracterização de microcápsulas dos nanocompósitos de poli(ácido láctico)/argila brasileira para uso em tratamento de água / B. B. Michel -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

108 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Microcápsulas 2.Nanocompósito 3.Tratamento de água
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Às mulheres que desafiam o senso comum

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus avós, especialmente a meu avô, o professor José Bottega, por plantar a sementinha da educação tão bem cultivada por meus pais, Leiza Maria Bottega Michel e Edison Ricardo Michel, em cada um de seus cinco filhos. Casas, carros e dinheiro podem ir e vir, mas o conhecimento é o único bem de inestimável valor que nunca poderá ser tirado de mim. Por isso, obrigada por me darem a oportunidade de adquirir o melhor presente que poderiam me dar.

Agradeço aos meus irmãos Ana Laura, Marina, Víctor Augusto e Carlos Eduardo pelos primeiros ensinamentos sobre cooperação, respeito e generosidade, por estarem presentes e me apoiarem desde a alfabetização até a conclusão da pós-graduação, mesmo depois de ultrapassar todos os limites da paciência nos piores dias.

Aos meus orientadores, Prof. Francisco Valenzuela e Profa. Maria das Graças da Silva Valenzuela, por me motivarem e me guiarem na linha de frente do limite do saber e a, quem sabe, ajudarem a empurrá-lo um pouco mais para a frente.

Aos professores e funcionários da Escola Politécnica, principalmente ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT), e da Escola de Educação Física e Esporte da USP por promoverem o ambiente educacional mais rico da América Latina.

Agradeço à Fundação CAPES pela bolsa e por continuar acreditando, mesmo em tempos tão difíceis, que o desenvolvimento do Brasil está diretamente ligado aos investimentos em pesquisa.

Ao Prof. Leonardo de Andrade e Silva do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela ajuda com as análises termogravimétricas e por compartilhar suas experiências na vida acadêmica.

À Profa. Wang Shu Hui da Escola Politécnica da USP pela disponibilização do equipamento de espectroscopia de infravermelho e pelas orientações desde os primeiros estudos sobre polímeros até a minha defesa de mestrado.

Aos técnicos e colegas de laboratório que me auxiliaram durante cada etapa bem e mal sucedida dos experimentos com pequenos conselhos, análises e exemplos de que tudo pode ficar pior e mesmo assim dar certo no final.

Agradeço ao time de Handebol Feminino da Escola Politécnica da USP por me ensinar que sempre é possível se reinventar e reestabelecer os limites do impossível, que o maior valor de uma equipe está em suas diferenças, na valorização da troca e da reflexão. Agradeço por ter me proporcionado a sensação de pertencimento ao longo da última década, espero ter contribuído de alguma forma para que outras atletas tenham sentido o mesmo que eu.

À amiga Laura Bonatti por me ensinar que respeito e admiração devem ser conquistados aos poucos, e só serão possíveis se mantivermos nossa autenticidade e formos perseverantes. Agradeço também pelas dicas acadêmicas, pelas ajudas com a dissertação e por entender minhas piadas nerds.

Agradeço à amiga Heloisa Escudeiro por compreender os motivos pelos quais ingressei nessa aventura, por nunca duvidar que seria bem-sucedida e me acompanhar em cada etapa com conselhos, revisões e hamburgadas.

À amiga Bárbara Elias por sempre acreditar que posso ser melhor, por me instigar a novos desafios, por me ouvir em todos os momentos e estar sempre presente à sua maneira. Grande parte do meu desenvolvimento humano nos últimos anos foi ao seu lado, com seu apoio e paciência. Por ela e todos os outros citados acima me considero uma pessoa de extrema sorte. Obrigada.

RESUMO

A maior parte dos estudos sobre sistemas de liberação controlada envolvem aplicações farmacêuticas, desde tratamentos com quimioterápicos até antibióticos, podem ser, inclusive, utilizados em outros setores da economia como na agricultura. Com o objetivo de explorar esses outros ramos e obter avanços na área de materiais nanocompósitos biodegradáveis, o presente estudo visa sintetizar microcápsulas de poli (ácido láctico) (PLA) reforçadas com argila brasileira em sua forma purificada e modificada (VMF1 e OVMF1) encapsuladas com o sal inorgânico tripolifosfato de sódio (TPF) para uso em tratamento de água. Os nanocompósitos e as microcápsulas foram sintetizados pelos métodos de difusão de solvente e emulsificação-difusão de solvente, respectivamente. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estereomicroscopia, difração de raios X (XRD) e análise termogravimétrica (ATG). As microcápsulas foram submetidas a ensaio de liberação controlada analisado por espectroscopia de UV-visível. Os resultados relatados por DRX, MEV e ATG corroboram que PLA / VMF1 e PLA / OVMF1 formam uma nanoestrutura intercalada de montmorilonita e caulinita capaz de gerar microcápsulas esféricas e homogêneas, com diâmetro médio de 15-25 μm , quando não encapsuladas com TPF, e 5-15 μm quando encapsuladas. De acordo com as análises de ATG e UVs realizadas após ensaio de liberação controlada, a presença de lamelas de argila na matriz polimérica contribuiu para o aumento da biodegradabilidade do material. Os resultados obtidos pelo presente estudo indicaram que os sistemas sintetizados apresentaram significativo potencial para a aplicação em tratamento de água.

Palavras-chave: Microcápsulas, nanocompósito, PLA, tripolifosfato, argila organofílica.

ABSTRACT

Most studies on controlled activation systems involving pharmaceutical applications, from chemotherapy treatments to antibiotics, can even be used in other sectors of the economy such as agriculture. In order to explore these other branches and make advances in the area of biodegradable nanocomposite materials, this study aims to synthesize poly (lactic acid) (PLA) microcapsules reinforced with Brazilian clay in their purified and modified form (VMF1 and OVMF1) containing inorganic sodium tripolyphosphate salt (STPP) for use in water treatment. Nanocomposites and microcapsules were synthesized by solvent diffusion and solvent diffusion methods, respectively. The characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM), stereomicroscopy, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (ATG). The microcapsules were subjected to a controlled release test analyzed by UV-visible spectroscopy. The results reported by XRD, SEM and TGA corroborate that PLA / VMF1 and PLA / OVMF1 form an intercalated montmorillonite and kaolinite nanostructure capable of generating spherical and homogeneous microcapsules with a mean diameter of 15-25 μm when not encapsulated with TPF, and 5 -15 μm when encapsulated. According to ATG analysis and after controlled control tests, the presence of clay blades in the polymeric matrix contributes to the increase of material biodegradability. Results of the present study indicate that the synthesized systems have significant potential for application in water treatment.

Keywords: Microcapsule, nanocomposite, PLA, tripolyphosphate, organoclay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil de liberação de esferas de diferentes dimensões e microcápsulas com membranas de espessuras distintas.	4
Figura 2 - Diagrama esquemático de síntese de microcápsulas pelo método emulsificação difusão de solvente.....	6
Figura 3 - Diagrama esquemático de folhas octaédricas e tetraédricas.	12
Figura 4 - Diagrama esquemático de arranjo das folhas nos grupos Caulim (Camada 1:1) e Esmectita (Camada 2:1).	13
Figura 5 - Diagrama esquemático do processo de organofilização de argilas.	15
Figura 6 - Fórmula química do polímero PLA e dos estereoisômeros D,L- Poli(ácido láctico).	19
Figura 7 - Etapas para síntese de monômero Ácido Láctico.	19
Figura 8 - Rota de síntese de PLA por polimerização com abertura de anel utilizado pela Cargill Dow.	20
Figura 9 - Mecanismo de degradação de PLA por hidrólise.	22
Figura 10 - Diagrama esquemático das estruturas encontradas em nanocompósitos polímero-argila.	25
Figura 11 - Fórmula química do tripolifosfato pentasódico (TPF) e respectiva reação de síntese.	29
Figura 12 - Diagrama esquemático do processo de adsorção de íons metálicos (Me) pelo complexo de TPF com quitosana.	30
Figura 13 - Fotografias dos materiais VMF1 (a), PLA (b) e TPF (c).....	36

Figura 14 - Resultados da análise de DRX e FTIR das argilas VMF1 e OVMF1.	43
Figura 15 - Curvas termogravimétricas das amostras de argila VMF1 e OVMF1.	45
Figura 16 - Micrografias das amostras de argila purificada VMF1	45
Figura 17 - Micrografias de microcápsulas de PLA (a) com aumento de 2.000x, PLA/VMF1 (b) com aumento de 5.000x e PLA/OVMF1 (c) com aumentos de 2.000x.....	46
Figura 18 - Gráfico comparativo dos dados de diâmetro médio e desvio padrão de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.....	47
Figura 19 - Espectros de infravermelho das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.....	47
Figura 20 - Curvas de DRX das amostras do polímero PLA e nanocompósitos PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.....	48
Figura 21 - Curvas termogravimétricas e propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.	51
Figura 22 - Gráfico comparativo das propriedades térmicas das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.....	51
Figura 23 – Resultados das análises de DRX e FTIR da amostra de tripolifosfato de sódio (TPF).	54
Figura 24 - Microscopias de TPF com aumento de 500x e 5000x.....	55
Figura 25 - Micrografia das amostras de PLA (a) e PLA/OVMF1 (b) contendo TPF na proporção AA/FC 3:1, com 1.000x de aumento.....	56
Figura 26 - Comparação dimensional das microcápsulas de PLA e PLA/OVMF1 vazias e com TPF.	57

Figura 27 - Micrografias com aumento de 2.500x das amostras PT-1-31, PT-1-12 e PT-1-15 para análise dos efeitos da alteração da proporção AA/FC sobre a estrutura morfológica das microcápsulas	58
Figura 28 - Micrografias das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 com proporção AA:FC 1:5 e concentrações de tensoativo 1,0% e 2,0%.....	60
Figura 29 - Curvas de DRX das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF.	62
Figura 30 - Espectros de infravermelho de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo o agente ativo.	63
Figura 31 - Gráfico comparativo do diâmetro médio e desvio padrão de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 vazias e contendo TPF.....	64
Figura 32 - Micrografias com 10.000x de aumento das amostras de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 vazias e contendo TPF.	65
Figura 33 - Curvas termogravimétricas e propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF.	67
Figura 34 - Gráfico comparativo das propriedades térmicas das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 com TPF.	67
Figura 35 - Perfil de liberação de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF.	68
Figura 36 - Micrografias com aumentos 5.000x e 20.000x das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF, após ensaio de liberação controlada.	70
Figura 37 - Comparação dos diâmetros médios das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/VMF1 contendo TPF pré e pós ensaio de liberação controlada.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Impactos nas propriedades das microesferas produzidos pela alteração das variáveis do processo de síntese por emulsão-difusão de solvente.	9
Tabela 2 - Propriedades e composição da argila brasileira na sua forma bruta e de suas frações granulométricas.....	16
Tabela 3 - Relação de propriedades dos polímeros L-poli(ácido láctico) (PLLA), D,L-poli(ácido láctico) (PDLLA), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC).	21
Tabela 4 - Período de início e final de degradação sob diferentes temperaturas do PLA em meio aquoso.....	22
Tabela 5 - Limites estabelecidos para valores de pH, Fe e Mn pelas resoluções 357/2005 e 430/2011 da CONAMA para águas doces e lançamento de efluentes em águas naturais.....	32
Tabela 6 - Dados para análise de espectroscopia UV-visível para quantificação de ferro e manganês.	33
Tabela 7 - Descrição de picos de espectroscopia na região do infravermelho, separados de acordo com o grupo referente, presentes nos espectros das argilas VMF1 e OVMF1.	44
Tabela 8 - Propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 submetidas a ATG.....	51
Tabela 9 - Diâmetro médio das microcápsulas sintetizadas com soluções de tensoativo (PVA) 1,0% e 2,0% e de nanocompósito (PLA/OVMF1) 1,0%, 2,0% e 3,0%, aqui denominadas com o prefixo OA.	52
Tabela 10 - Diâmetro médio das microcápsulas de PLA e PLA/OVMF1 contendo TPF preparadas inicialmente	56

Tabela 11 - Descrição das amostras de microcápsulas de PLA sintetizadas para teste de metodologia de encapsulação de TPF.....	58
Tabela 12 - Diâmetro médio das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF, produzidas com solução de tensoativo 1,0% e 2,0% e proporção AA/FC 1:5.	59
Tabela 13 - Propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 submetidas a ATG.....	67

LISTA DE SIGLAS

AA/FC	relação agente ativo e fase contínua
ATG	análise termogravimétrica
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
CHCl ₃	clorofórmio
CTC	capacidade de troca catiônica
DRX	difratometria de raios x
DTG	análise térmica diferencial
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
FeS ₂	sulfeto de ferro ou pirita
FTIR	espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier
K	caulim
MEV	microscópio eletrônico de varredura
MMT	montmorilonita
OVMF1	fração granulométrica vmf1 modificada
PDLLA	d,l-poli(ácido láctico)
PLA	poli(ácido láctico)
PLLA	l-poli(ácido láctico)
PM	perda de massa
PO ₄ ⁻³	fosfato
PP	polipropileno
PVA	poli(álcool vinílico)

PVC	policloreto de vinila
STP	sodium tripolyphosphate
$T_{\text{final dec}}$	temperatura final de decomposição
T_g	temperatura de transição vítrea
T_m	temperatura de fusão
$T_{\text{max PM}}$	temperatura de máxima perda de massa
$T_{\text{PM 5\%}}$	temperatura de perda de massa 5% (inicial de decomposição)
ΔT_{dec}	intervalo de temperatura de decomposição
TPF	tripolifosfato de sódio
UV	ultravioleta
VM	argila brasileira proveniente de vitória da conquista (BA)
VMF1	fração de tamanho de grão de VM

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	MICROCÁPSULAS	3
2.1.1	Síntese	4
2.1.2	Aplicações	9
2.2	ARGILA	11
2.2.1	Estrutura	12
2.2.2	Propriedades	14
2.2.3	Beneficiamento	14
2.2.4	Argilas brasileiras	16
2.3	POLÍMERO.....	16
2.3.1	Propriedades	17
2.3.2	Poli(ácido láctico).....	18
2.4	NANOCOMPÓSITO	24
2.4.1	Síntese	25
2.4.2	Propriedades	26
2.4.3	Aplicações	27
2.5	TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO (TPF)	28
2.6	QUALIDADE DA ÁGUA: POLUIÇÃO POR MINERAÇÃO	30
2.6.1	Ferro e Manganês	31
2.6.2	Determinações Analíticas	32
2.6.3	Alternativas de tratamento.....	33

3	OBJETIVO.....	35
4	MATERIAIS	36
5	MÉTODOS.....	38
5.1	PREPARAÇÃO	38
5.1.1	Organofilização.....	38
5.1.2	Síntese do Nanocompósito	38
5.1.3	Síntese de Microcápsulas	39
5.1.4	Encapsulação de tripolifosfato de sódio (TPF)	39
5.2	CHARACTERIZAÇÃO.....	40
5.2.1	Análise por Difractometria de Raios X (DRX)	40
5.2.2	Análise por Espectrometria Vibracional de Absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	40
5.2.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	40
5.2.4	Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)	40
5.2.5	Análise Espectroscopia UV-Visível.....	41
5.2.6	Ensaio de liberação controlada	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
6.1	ORGANOFILIZAÇÃO.....	43
6.2	SÍNTESE DE MICROCÁPSULAS DE NANOCOMPÓSITOS	46
6.2.1	Análise de variáveis de síntese de nanocompósito	52
6.3	CHARACTERIZAÇÃO TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO (TPF).....	53
6.4	ENCAPSULAÇÃO	55
6.4.1	Efeito proporção agente ativo e fase contínua (AA/FC).....	57

6.4.2	Efeito da concentração de tensoativo (PVA)	58
6.5	LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	61
6.5.1	Composição	61
6.5.2	Morfologia	63
6.5.3	Propriedades Térmicas	66
6.5.4	Perfil de liberação controlada	68
7	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
	APÊNDICE A - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS1	
	APÊNDICE B - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE FOSFATO POR ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	3
	APÊNDICE C - MICROSCOPIA ÓPTICA DE AMOSTRAS DE MICROCÁPSULAS DE PLA/OVMF1	4
	APÊNDICE D - MEV DE MICROCÁPSULAS DO NANOCOMPÓSITO PLA/OVMF1 COM TPF	6
	ANEXO A - ANÁLISE DE EDS DAS ARGILAS VMF1 E OVMF1.....	7
	ANEXO B - ANÁLISE DE EDS DE AMOSTRA DE TPF.....	9

1 INTRODUÇÃO

As argilas são utilizadas há milhares de anos de diversas maneiras: papagaios e outras aves comem terra das encostas dos rios para ajudar a digerir os grãos; humanos usavam para curar ferimentos após as batalhas; e morcegos comem argila das falésias para desintoxicação, são exemplos dessa versatilidade (SLAMOVA et al., 2011). Anos vem e vão e, sem dúvida, a gama de aplicações desse material aumenta e se atualiza, adquirindo novas perspectivas, tais como matéria-prima para nanocompósitos.

A interação matriz-carga dos nanocompósitos promove significativa alteração de propriedades em relação ao material original. No caso das argilas, o que desperta o interesse dos estudos é a viabilidade de melhoria de características pela pequena adição de uma fase dispersa de baixo custo. Dentre os efeitos desta adição podem ser citadas: melhores propriedades de barreira a gases, aumento da estabilidade térmica e da resistência mecânica (FISCHER, 2003)

A preocupação ambiental quanto à escassez e esgotamento das fontes fósseis despertou o interesse da indústria em garantir o futuro de suas produções por meio do investimento em pesquisas sobre biopolímeros, as quais estão vinculadas a nanomateriais que flexibilizam a gama de aplicações. Segundo o *Institute for Bioplastic and Biopolymers* (IfBB) (2016), o mercado de biopolímeros representa cerca de 6% do mercado de plásticos atual e espera-se que atinja 10% nos próximos 5 anos. Ainda, o IfBB afirma que a concorrência pelo uso da terra não será um impeditivo para os números virarem realidade, porque o crescimento não afetará significativamente a quantidade de áreas cultivadas com o objetivo de produção dos bioplásticos interessantes para a economia.

Alguns estudos satisfizeram a necessidade de aliar um baixo custo financeiro a ajustes das propriedades dos biopolímeros pela adição de argila a matriz. Dentre as aplicações possíveis dos novos materiais, é possível destacar a produção de microcápsulas e microesferas como sistemas de liberação controlada de um agente ativo, os quais são utilizados na indústria farmacêutica e para aplicação de pesticidas na agricultura (SUAVE et al., 2006).

Os sistemas de liberação são produzidos a partir da encapsulação de uma substância por um material polimérico, e resultam em uma partícula micrométrica que pode ter o formato de esfera. Sob estímulos específicos, a membrana da partícula degrada e passa a liberar gradualmente o seu conteúdo. As vantagens do uso dessas microcápsulas em tratamentos médicos, por exemplo, é a redução dos efeitos colaterais do medicamento, uma vez que este passará a agir diretamente na região afetada pela doença contribuindo para o decréscimo das dosagens e dos efeitos colaterais.

Motivada pelo crescente interesse da comunidade na aplicação de biopolímeros biodegradáveis e na valorização de recursos nacionais como meio de proteger a fauna e flora, esta pesquisa propõe o desenvolvimento de um método de obtenção de microcápsulas a partir de um nanocompósito constituído de um biopolímero e uma argila brasileira. Ainda, considerando a disponibilidade de água potável como fator relevante a sociedade, os compartimentos serão também aplicados no tratamento de água. Para tanto, é imprescindível desenvolver e refinar a técnica de síntese para garantir eficiência do processo de encapsulação do agente ativo e, posteriormente, efetividade como método de descontaminação.

O presente trabalho visa contribuir para o tratamento de águas contaminadas com os metais Fe e Mn através do tratamento com microcápsulas obtidas a partir de um polímero biodegradável (PLA) reforçado com uma argila brasileira purificada (VMF1) e modificada (OVMF1), materiais nanocompósitos aqui denominados PLA/VMF1 e PLA/OVMF1, respectivamente. As microcápsulas obtidas foram encapsuladas com tripolifosfato (TPF), caracterizadas para avaliação de suas propriedades estruturais e físico-químicas, e de seu perfil de liberação controlada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Microcápsulas

A palavra cápsula, segundo dicionário Aurélio de língua portuguesa, tem origem no latim e é definida como invólucro ou receptáculo análogo a uma caixa que encerra um material. As microcápsulas, portanto, são essas estruturas em escala micrométrica (10^{-6} m), geralmente constituídas por uma membrana polimérica e um núcleo, que contêm a substância ativa de interesse. A membrana atua como um filme protetor de modo que evita a exposição do seu conteúdo ao meio externo (SUAVE et al., 2006; DUBEY; SHAMI; RAO, 2009).

Ainda, as microcápsulas são classificadas em três categorias quanto a sua morfologia:

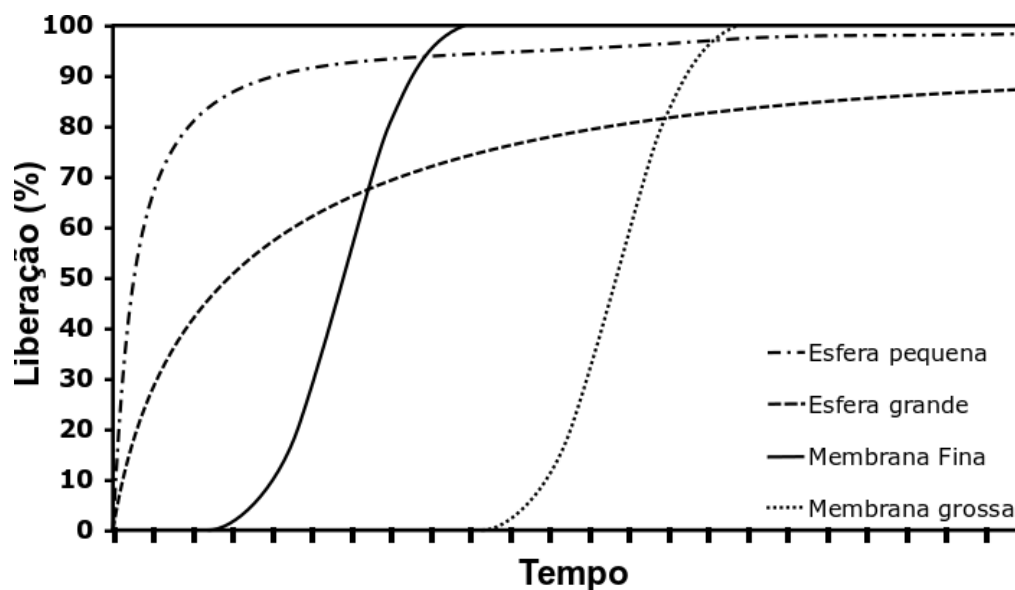
- Microesfera: partícula compacta formada a partir de uma substância ativa distribuída homogeneamente na rede polimérica;

- Microcápsula mononuclear: apresentam um único núcleo da substância ativa revestida por uma camada polimérica;

- Microcápsula polinuclear: contêm em seu interior diversos núcleos, os quais são revestidos por uma única camada polimérica (DUBEY; SHAMI; RAO, 2009).

O arranjo estrutural interno será determinado pela natureza dos materiais e métodos de síntese empregados, sendo estes escolhidos de acordo com as propriedades desejadas. Por exemplo, quanto ao perfil de liberação do agente ativo (Figura 1), estudos sugerem que microesferas apresentam taxa de liberação contínua controlada pelo tamanho da partícula enquanto microcápsulas expõem o conteúdo gradualmente a partir do momento em que a membrana é rompida pelo meio, neste caso a espessura da membrana irá determinar o tempo necessário para liberação. Portanto a morfologia final do produto deverá ser gerada com base no objetivo e necessidade final de tempo de atuação e concentração (BRANDAU, 2002).

Figura 1 - Perfil de liberação de esferas de diferentes dimensões e microcápsulas com membranas de espessuras distintas.



Fonte: adaptado de Brandau (2002).

2.1.1 Síntese

A grande variedade de aplicações de microcápsulas está diretamente relacionada às diversas técnicas utilizadas para sua produção. Portanto, diferentes metodologias provocarão diferentes formas de aprisionamento do agente ativo pelo material que o encapa, logo, tem-se três grupos principais: químicos, físicos e físico-químicos, e sua escolha deverá considerar a natureza das matérias-primas empregadas (SUAVE et al., 2006).

Os métodos químicos empregam uma solução inicial de monômeros, cuja reação entre as unidades funcionais leva à polimerização. Dentre os métodos estão a inclusão molecular e a polimerização interfacial, utilizados, respectivamente, nas indústrias têxtil e farmacêutica (DUBEY; SHAMI; RAO, 2008), e que são capazes de gerar as três categorias de partículas citadas anteriormente.

Nos denominados métodos físicos, embora nenhuma reação química ocorra, apenas alterações da forma de uma solução polimérica com o agente ativo a qual é, por exemplo, atomizada. Nesse caso, as técnicas são *spray drying*, *spray cooling*, pulverização em banho térmico, leito fluidizado, extrusão centrífuga com múltiplos orifícios, co-cristalização e liofilização. Dentre suas aplicações podem ser

mencionados a encapsulação de fragrâncias, óleos e sabores (SUAVE et al., 2006; JYOTI, 2010).

Por outro lado, métodos físico-químicos oferecem uma variedade de processos simples com flexibilidade das propriedades adquiridas por seus produtos, de maneira que despertam a atenção de pesquisas científicas e se tornaram o enfoque deste estudo. Dentre as técnicas mais aplicadas podem ser destacadas a coacervação e emulsificação-difusão de solvente.

2.1.1.1 Coacervação

Coacervação ou separação de fase consiste no fenômeno de dessolvatação de um polímero, seguido de sua separação da solução polimérica em duas fases líquidas, imiscíveis entre si, com diferentes concentrações de polímero. O processo permite a obtenção de microesferas e microcápsulas (SEVERINO et al., 2011).

A preparação se inicia pela produção de uma solução polimérica que contém uma dispersão do agente ativo em que gotas de coacervado são induzidas e depositadas ao redor dos núcleos de princípio ativo. Estas gotas coalescem e solidificam via difusão de solvente ou agente reticulante, compondo a membrana da microcápsula. As estruturas são separadas via filtração ou centrifugação (SUAVE et al., 2006). O mecanismo de separação de fases promove a diferenciação dos métodos industriais aplicados em simples, promovido por um agente de dessolvatação, e complexo, viabilizado pela complexação de polímeros de cargas opostas (JYOTHI et al., 2010). Ambos são amplamente utilizados na indústria farmacêutica para produção de produtos baseados em películas de proteínas, polissacarídeos, etilcelulose e gelatinas (DUBEY; SHAMI; RAO, 2008).

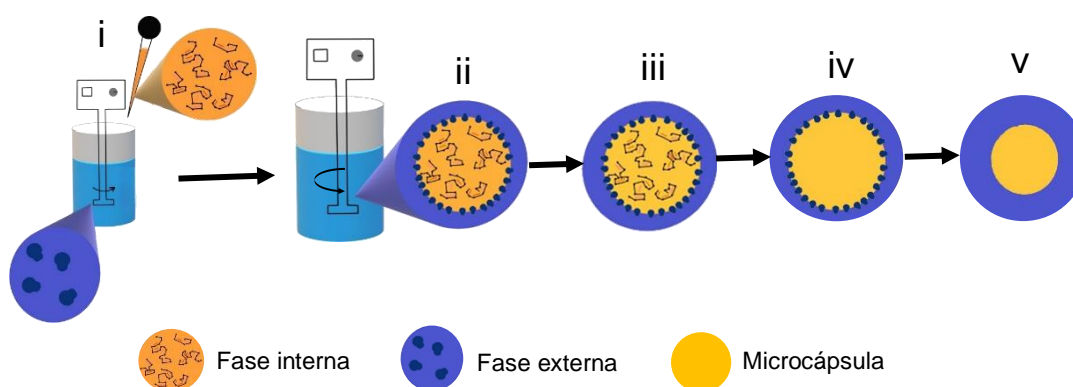
2.1.1.2 Emulsão-difusão de solvente

Emulsão-difusão de solvente ou evaporação de solvente é um dos métodos mais simples e flexíveis para produção de microcápsulas, pois permite realizar modulações nos procedimentos, capazes de gerar produtos diferentes, assim como a

incorporação de agentes ativos hidrossolúveis e lipossolúveis (SEVERINO et al., 2011).

Essa técnica é empregada para síntese de estruturas de polímeros hidrofóbicos, inicialmente dissolvidos em solvente orgânico volátil – tipicamente diclorometano (CH_2Cl_2) ou clorofórmio (CHCl_3) – e no qual é disperso ou dissolvido o agente ativo. A composição solvente orgânico e agente ativo é denominada fase interna. A emulsão é então gotejada em uma solução aquosa de um tensoativo (estabilizante da emulsão), denominada fase externa, sob agitação mecânica (Figura 2i). As microesferas formadas passam por separação, lavagem com água destilada para retirada do tensoativo e secagem (QUITANAR-GUERRERO et al., 1997; JYOTHI et al., 2010).

Figura 2 - Diagrama esquemático de síntese de microcápsulas pelo método emulsificação
difusão de solvente



Fonte: elaborado pela autora.

A polaridade do solvente utilizado determinará o tipo de emulsão obtida: solventes orgânicos polares, como acetonitrila e acetona, formam uma emulsão simples do tipo óleo/óleo; caso seja apolar (diclorometano ou clorofórmio) e o agente ativo lipossolúvel, a emulsão será simples do tipo óleo/água, e caso o agente for hidrossolúvel, se formará uma emulsão múltipla óleo/água/óleo (SEVERINO et al., 2011).

O mecanismo de formação de microcápsulas é atribuído à instabilidade química gerada pela difusão do solvente na fase externa. Ao entrar em contato com a solução, o solvente orgânico se difunde na solução aquosa, realizando o transporte de gotas da emulsão (Figura 2ii). Estas geram regiões supersaturadas em moléculas poliméricas que são estabilizadas pelo tensoativo (Figura 2iii). As solidificações

dessas regiões originam micro ou nanocápsulas (Figura 2iv) que são lavadas para retirada do dispersante depositado na superfície (Figura 2v) (QUITANAR-GUERRERO et al., 1997).

Apesar de ser um método de simples execução, são inúmeras as variáveis capazes de gerar alterações significativas na morfologia, dimensão e eficiência de encapsulação. A seguir estão relacionados os tópicos mais citados na literatura técnica:

Viscosidade da fase interna

A viscosidade da fase interna está relacionada à energia necessária para formação das gotas da emulsão, bem como ao tempo necessário para difusão do agente ativo para a fase aquosa. Para acréscimos da viscosidade, esperam-se alterações dimensionais e morfológicas, além do aumento da eficiência de encapsulação, já que há menor perda da fase dispersa (JYOHTI, 2010). Segundo Sansdrap e Moes (1993) e Brunner et al. (2010), o aumento da concentração de polímero no solvente gera microcápsulas com diâmetro médio mais elevado e amplia a distribuição de tamanho. Ademais, ocorrem alterações na superfície externa das partículas as quais passam a ser mais heterogêneas e chegam a colapsar. As outras vias para alteração da viscosidade são o aumento da concentração da fase aquosa e a modificação de solvente: a primeira opção será discutida adiante. A segunda não costuma ser considerada, porque as propriedades exigidas a aplicação de uma substância como solvente são limitadas, uma vez que é escolhido com base na sua taxa de evaporação, solubilidade em água e toxicidade (LI; ROUAUAD; PONCELET, 2008).

Concentração do tensoativo na fase externa

Segundo Sansdrap e Moes (1995) e Brunner et al. (2010), a quantidade de surfactante presente no processo influencia os parâmetros: diâmetro, distribuição de tamanho e morfologia. Em concentrações mais altas, a taxa de difusão das moléculas do tensoativo até a interface do solvente orgânico aumenta, o que torna possível a estabilização de gotas menores da emulsão e resulta em microesferas com diâmetros inferiores aos obtidos, com distribuição de tamanho mais fina e superfícies mais homogêneas, se comparado com soluções menos concentradas (JEFFERY; DAVIS;

O'HAGAN, 1992; BRUNNER et al., 2010). Contudo a relação não é linear: a adição do agente emulsificante atinge seu limite de ação quando as áreas superficiais das gotículas de óleo estão totalmente carregadas – a partir deste ponto as moléculas de surfactante em excesso se arranjarão na forma de micelas e não afetarão a morfologia das partículas (LI; ROUAUAD; PONCELET, 2008).

Velocidade de agitação

A agitação mecânica empregada nesse método fornece a energia cinética favorável para atingir a máxima divisão da fase orgânica. Portanto, o aumento da taxa de agitação reduz o diâmetro médio das microesferas e refina a distribuição de tamanho (O'DONNELL; MCGINITY, 1997). Esse efeito é previsto pelo modelo empírico de Kolmogoroff e confirmado pela literatura (SANSDRAP; MOES, 1995; QUITANAR-GUERRERO et al., 1997; LI, 2008). A eficiência desse processo pode ser reduzida pelo aumento do volume da fase externa, o que pode levar a efeitos similares ao de uma redução da taxa de cisalhamento, ou seja, um aumento do tamanho das partículas (JEFFERY; DAVIS; O'HAGAN, 1992; SANSDRAP; MOES, 1995).

Razão agente ativo e fase contínua (AA/FC)

Uma quantidade suficiente da fase contínua (polímero) deve estar presente em solução para garantir que a substância dispersa seja completamente envolvida, pois, o contrário, acarretará perdas desta substância ao meio aquoso que alterarão características morfológicas significativas. Segundo Jeffery, Davis e O'Hagan (1992), razões mais altas de agente ativo/polímero (AA/FC) produzem microcápsulas mais heterogêneas e degradadas devido a deposição do material disperso na superfície seguida de sua dissolução na fase externa. Essas modificações também levam a uma redução da eficiência de encapsulação (JYOTHI et al., 2010).

Taxa de extração de solvente

A transferência de massa do solvente orgânico na fase aquosa que leva à sua evaporação está relacionada à solubilidade, temperatura e pressão do sistema. Elevadas taxas de extração levam à redução do tempo até solidificação do polímero, com conseqüente perda inferior de agente ativo por dissolução e cristalização do polímero. Os parâmetros alterados serão a morfologia e a eficiência de encapsulação:

maiores taxas levam a cápsulas mais porosas com menor perda de agente ativo. Não há consenso sobre efeitos acerca das propriedades dimensionais das microcápsulas (LI; ROUAUAD; PONCELET, 2008; JYOTHI et al., 2010). Estudos que consideram alterações de temperatura e pressão demonstraram que temperaturas mais elevadas e pressões reduzidas aumentam as taxas de extração levando às alterações citadas (SAWALHA et al., 2011)

Os impactos de cada uma das propriedades sobre morfologia, dimensão e eficiência de encapsulação das microesferas estão resumidos na Tabela 1. Uma possível alternativa de otimização do método é a utilização de aditivo, como eletrólitos e álcoois, cuja presença modifica parâmetros do mecanismo de formação levando a diferenças morfológicas e dimensionais das partículas finais. Segundo a literatura, os possíveis efeitos sobre a mistura são a redução da solubilidade do agente ativo, aumento da compatibilidade do solvente orgânico na fase aquosa e redução da tensão interfacial. Conseqüentemente, há um aumento da taxa de extração/evaporação do solvente e produção de microcápsulas de diâmetro médio menores, distribuição de tamanho mais fina e superfícies homogêneas menos porosas e cristalinas. O impacto sobre o método dependerá da concentração e do tipo de aditivo utilizado (UCHIDA et al., 1995; JYOTHI et al., 2010; SAWALHA et al., 2011).

Tabela 1 - Impactos nas propriedades das microesferas produzidos pela alteração das variáveis do processo de síntese por emulsão-difusão de solvente.

		Impacto sobre propriedades das microesferas		
		Diâmetro médio	Superfície	Encapsulação
Aumento de	Viscosidade da fase interna	Aumento	Mais lisa	Aumento
	Velocidade de agitação	Redução	-	-
	Concentração do surfactante	Redução	Mais lisa	-
	Razão agente ativo/polímero	-	Degradadas	Redução
	Temperatura	-	Mais lisa	Aumento
	Pressão	-	Mais porosa	Redução

Fonte: elaborado pela autora.

2.1.2 Aplicações

O primeiro produto contendo material microencapsulado a ser comercializado foi o papel de cópia sem carbono, fabricado pela empresa norte-americana *National*

Cash Register (NRC) em 1954. Seu funcionamento é simples: uma fina camada de microcápsulas que contêm o pigmento é disposta no papel. Em seguida, a pressão exercida pela ponta do lápis rompe as microcápsulas, libera a tinta que, em contato com o revestimento ácido na superfície da segunda via, muda de cor em função do pH. Desde esta invenção, as microcápsulas e microesferas cumprem na indústria os mais diversos objetivos, sendo utilizadas para mascarar sabor de fórmulas farmacêuticas, aumentar eficiência de tratamentos médicos e encapsular fragrância em detergentes (SUAVE et al., 2006).

Antes de explorar as demais utilizações, convém compreender como se dá a liberação do material encapsulado. A literatura atribui ao fenômeno três mecanismos possíveis: difusão do agente ativo pela membrana ou matriz polimérica devido ao gradiente de concentração; biodegradação do polímero via hidrólise controlada por diversos fatores, como massa molar e cristalinidade; e ruptura mecânica mediante ação da temperatura e pH do meio. Os mecanismos são responsáveis pela nucleação e crescimento de poros até que a membrana se rompa ou, no caso de microesferas, pela sua dissolução (SUAVE et al., 2006; DUBEY; SHAMI; RAO, 2009). Alguns fatores externos podem afetar a degradabilidade da estrutura, no caso do polímero ácido láctico, por exemplo, a hidrólise das ligações do grupo éster são aceleradas na presença de proteínas como albumina, fibrogênio e γ -globulina (O'DONNELL; MCGINITY, 1997).

A indústria farmacêutica emprega os pequenos compartimentos para armazenar princípios ativos com o objetivo de mascarar sabor – comprimidos de paracetamol e ácido acetilsalicílico (AAS) – e como sistema de liberação controlada aplicados via suspensão injetável, esta última teve grande destaque em recentes pesquisas (SUAVE et al., 2006).

Liang, Wong e Burt (2005) analisaram o efeito de microesferas de poli(ácido láctico) (PLA) contendo um agente ativo destinado ao tratamento de artrose, o metotrexato. As partículas foram injetadas em regiões articulares de ratos e a concentração do medicamento na urina e tecido foram quantificadas e comparadas com amostras obtidas pelo tratamento tradicional. Por ação mecânica, as microcápsulas se romperam e liberaram o composto. Após 6 horas da aplicação os resultados entre os dois grupos foram similares, porém após 24 horas a eliminação

da substância ativa chegou a ser 3 vezes menor pelo tratamento com microcápsulas, cuja liberação se manteve contínua e gradual nos dias subsequentes. Esses dados sugerem um efeito prolongado, mais eficiente e com menores efeitos colaterais. Resultados similares foram realizados para tratamento de diabetes (MAKINO et al., 1990).

Outros exemplos de aplicações são: o tratamento de tecidos para alteração de propriedades de conforto térmico, proteção ultravioleta e química (CHUNG; CHO, 2004; DUBEY; SHAMI; RAO, 2009); controle de pragas na agricultura pela aplicação de pesticidas que levam a menores impactos ao ambiente (KUMBAR; AMINABHAVI, 2002) e no tratamento de água (LAUS et al., 2006).

2.2 Argila

O uso da argila pelo homem data de milhares de anos e, muito embora possua uma interdisciplinaridade significativa, sua primeira definição ocorreu apenas em meados de 1930. Uma das principais definições é a estipulada pela *Clay Minerals Society* (CMS): material de ocorrência natural, composto de partículas de minerais de granulação fina, que é geralmente plástico na presença de certos teores de água e que endurece quando queimado ou seco. Esta definição pode variar segundo a área de aplicação, principalmente quanto ao tamanho de partícula (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Já o termo argilomineral muitas vezes pode gerar confusão, porém é utilizado para se referir especificamente ao grupo dos filossilicatos hidrofílicos responsáveis por conferir plasticidade às argilas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

A aplicação das argilas percorre os mais diversos campos, partindo desde o seu consumo por pássaros para ajudar na digestão (SLAMOVA et al., 2011), absorção de metais pesados em soluções contaminadas (ABOLLINO et al., 2003) até a produção de nanocompósitos voltados para os setores de embalagem e pigmentos (FISCHER, 2003). Para entender a versatilidade desse material natural, abundante e econômico, deve-se compreender algumas de suas características.

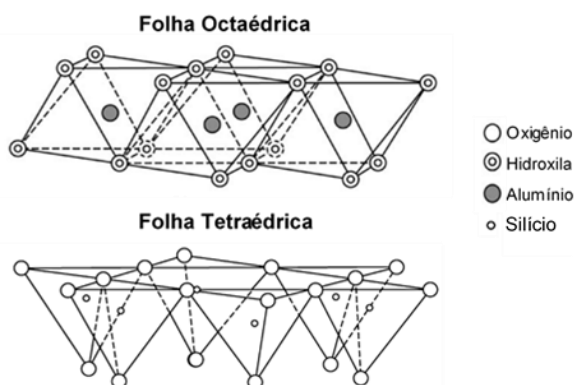
2.2.1 Estrutura

As argilas são compostas por duas unidades estruturais básicas denominadas folhas octaédrica e tetraédrica, cujas composições e ordenações determinam as principais propriedades físicas e químicas desse elemento.

As folhas octaédricas (Figura 3) são compostas por cátions de alumínio, ferro ou magnésio coordenados a átomos de oxigênio ou hidroxilas em posições octaédricas, a folha será formada pelo compartilhamento de arestas entre octaedros vizinhos. Os cátions geram ordenações distintas de acordo com sua valência, o que possibilita uma classificação de acordo com o número de posições intersticiais ocupadas: os cátions trivalentes ocupam dois terços das posições disponíveis, categorizando-se como folha dioctaédrica; enquanto os cátions bivalentes ocupam todas as posições possíveis, constituindo as folhas trioctaédrica. Uma segunda classificação pode ser feita a partir da orientação espacial das hidroxilas: *cis* estão do mesmo lado e *trans* de lados opostos (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; MURRAY 2006).

As folhas tetraédricas (Figura 3) são constituídas majoritariamente por moléculas de sílica, ou seja, a estrutura consiste em um átomo de silício central equidistante de quatro átomos de oxigênio ou hidroxilas dispostos na forma de um tetraedro. Os átomos de alumínio e de ferro também podem ocupar a região central de cada poliedro. O compartilhamento de três vértices entre vizinhos forma a folha que pode se conectar à octaédrica pelo compartilhamento de oxigênios e hidroxilas apicais (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; MURRAY 2006).

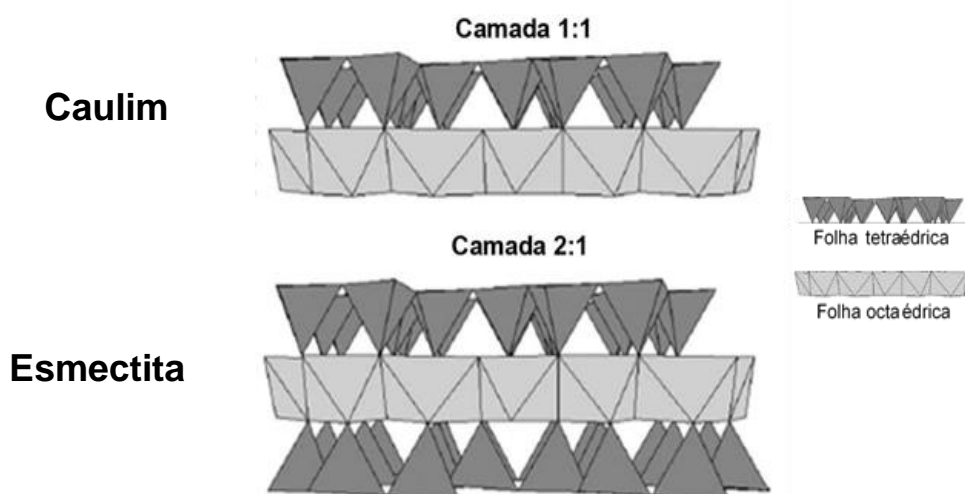
Figura 3 - Diagrama esquemático de folhas octaédricas e tetraédricas.



Fonte: adaptado de MURRAY (2006).

A classificação das argilas em duas categorias se dá pela configuração e composição de suas lamelas. O grupo caulim (Figura 4) dispõe uma folha octaédrica conectada a uma tetraédrica cujos oxigênios e hidroxilas apicais compartilhadas apontam na mesma direção de forma a neutralizar o balanço de carga. Os principais representantes são caulinita e haloisita, com distâncias basais de 7,1 Å e 10,0 Å, respectivamente. A diferenciação ocorre pela maneira como as unidades de camadas de folhas estão dispostas umas acima das outras (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; MURRAY, 2006).

Figura 4 - Diagrama esquemático de arranjo das folhas nos grupos Caulim (Camada 1:1) e Esmectita (Camada 2:1).



Fonte: adaptado de BRIGATTI, GALAN e THENG (2006).

Enquanto o grupo esmectita (Figura 4) ordena uma folha octaédrica entre duas tetraédricas, interligadas pelos átomos da região apical, formando uma estrutura carregada negativamente, geralmente balanceada por moléculas de água e cátions (Mg^{+2} , Na^+ e Ca^{+2}) interlamelares. Os átomos de silício e alumínio podem ser substituídos por outros cátions como magnésio, cálcio e sódio levando a alterações de composição, distância basal e equilíbrio eletrônico das camadas que classificam os subgrupos. Os principais representantes são montmorilonita sódica e cálcica com distâncias basais 12,2 Å e 14,2 Å, respectivamente (MURRAY, 2006).

2.2.2 Propriedades

As propriedades mais populares das argilas e que, inclusive, estão presentes em sua definição, são a plasticidade e granulometria. No entanto, é complexo generalizar, devido à diversidade compositiva e estrutural desses materiais. A aplicação industrial da argila deve considerar as propriedades específicas de cada tipo de mineral: tamanho de partícula, capacidade de troca catiônica (CTC), cor, pH, composição, área de superfície específica, capacidade de adsorção e reologia.

A caulinita é um mineral branco, hidrofóbico e não-abrasivo do grupo caulim. Apresenta uma estrutura compacta, com substituições limitadas de alumínio e silício por outros cátions, o que acarreta uma baixa carga elétrica e, conseqüentemente, reduzida área de superfícies específicas e CTC, capacidades de adsorção e absorção. A composição química teórica desse material é SiO₂ 46,54%, Al₂O₃ 39,50% e H₂O 13,96%, possui temperatura de fusão de 1850°C, é plásticos, quimicamente inerte e possui condutividades térmica e elétrica baixas (MURRAY, 2006).

As esmectitas, por outro lado, apresentam uma estrutura mais aberta de composição química SiO₂ 66,7%; Al₂O₃ 28,3%; e H₂O 5%, com numerosas substituições atômicas, o que acarreta uma deficiência eletrônica neutralizada por cátions trocáveis. Estes serão responsáveis tanto pelo nome dado ao seu mineral quanto pelas propriedades por ele apresentadas. A montmorilonita cálcica e sódica contêm preponderantemente cálcio e sódio como cátion trocáveis, respectivamente, ambas apresentam elevadas superfícies específicas, plasticidade, capacidades de troca catiônica, inchamento, adsorção e absorção, mas diferem quanto às intensidades de cada propriedade: a capacidade de troca da primeira está em torno de 40 a 70 meq/100 g enquanto a segunda está no intervalo de 80 a 130 meq/100 g. Assim, é recomendado avaliar cada um dos minerais separadamente antes de empregá-los em funções específicas (MURRAY, 2006).

2.2.3 Beneficiamento

A heterogeneidade dos depósitos de argila torna mandatória a realização de etapas de beneficiamento antes de aplicá-la na indústria, por meio de processos de

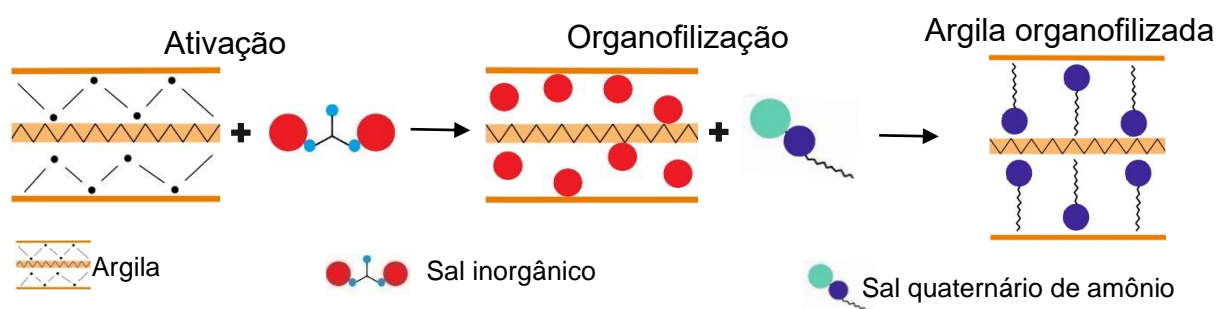
cominuição e/ou purificação. Estes processos podem incluir a adição de reagentes para realizar a decomposição de carbonatos, oxidação de materiais orgânicos, dissolução de hidróxidos e sílica. O último procedimento pode gerar alterações de balanço energético nas estruturas, o que pode alterar propriedades. Por fim, ocorre a separação das frações por peneiramento (CARRADO et al., 2006).

As etapas de modificações estruturais podem ser executadas após a purificação do material, com o objetivo de ajustar propriedades para agregar funcionalidades e expandir áreas de aplicações, são exemplos desses processos a troca catiônica e a organofilização.

A troca catiônica é frequentemente utilizada em argilas bentonitas cálcicas para substituição dos cátions interlamelares de Ca^{+2} por Na^{+} pela ação de carbonato de sódio. O novo íon promove aumento da distância basal e da capacidade de absorção de água (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

A organofilização (Figura 5), por sua vez, troca cátions interlamelares inorgânicos (Na^{+} e Ca^{+2}) por cátions orgânicos, pela ação de um sal quaternário de amônio, o que torna a superfície das lamelas hidrofóbicas. Ocorre também o aumento da distância interlamelar devido a extensão das cadeias carbônicas que passam a ocupar a região basal e afastam as folhas. Nesse caso, uma aplicação de grande interesse à indústria é como carga em nanocompósitos: a modificação reduz a energia do argilomineral, aumenta a compatibilidade com o polímero, o que evita que partículas formem aglomerados, assim facilita a síntese de uma estrutura esfoliada, e potencializa o efeito aditivo de propriedades da matriz (PAIVA et al., 2008; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA NETO, 2009).

Figura 5 - Diagrama esquemático do processo de organofilização de argilas.



Fonte: elaborado pela autora.

2.2.4 Argilas brasileiras

A argila utilizada no estudo é proveniente de Vitória da Conquista no estado da Bahia (Brasil), é classificada como bentonita policatiônica, apresenta coloração verde e é geralmente empregada na construção civil como ligante de areias em moldes para fundição e metais e na extração de óleo e gás. A amostra passou por purificação e originou três frações granulométricas com cores distintas: vermelha com tamanho de partícula $86,26 \pm 33,40 \mu\text{m}$, verde, tamanho de partícula $23,44 \pm 8,32 \mu\text{m}$ e rósea, tamanho de partícula $20,55 \pm 7,09 \mu\text{m}$. A análise das frações revelou a presença tanto do grupo esmectita quanto caulinita, e ausência de quartzo em sua composição (Tabela 2), e que a fração rósea tem a maior concentração do grupo caulinita (SILVA-VALENZUELA et al., 2012, 2018).

Além dessas características estruturais, algumas propriedades físico-químicas são descritas na Tabela 2, onde é possível observar que a fração rósea apresenta a maior capacidade de inchamento e absorção de óleo em relação as demais amostras, porém a verde apresenta CTC ligeiramente maior.

Tabela 2 - Propriedades e composição da argila brasileira na sua forma bruta e de suas frações granulométricas.

Propriedade	Bruta	Rósea	Vermelha	Verde
Esmectita (massa %)	53,7	59,4	62,3	67,3
Caulinita (massa %)	46,3	40,6	37,7	32,7
CTC (cmol/kg)	59,64	66,61	66,95	69,00
Capacidade de inchamento (mL)	4	6	5	2
Absorção de óleo (%)	16	46	33	21

Fonte: SILVA-VALENZUELA et al. (2018).

2.3 Polímero

Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades fundamentais denominadas monômeros, geralmente conectados por ligações covalentes. Os meros são hidrocarbonetos que contêm grupos funcionais como álcool, éster e ácido carboxílico, e são determinantes das características do material, bem como a

morfologia das cadeias, grau de cristalinidade e massa molar estão relacionados a mobilidade no sistema.

Esses materiais podem apresentar quatro estruturas diferentes: linear, ramificada, com ligações cruzadas ou em rede. O número de intersecções entre as cadeias impacta sua mobilidade e, portanto, suas propriedades físico químicas. Por exemplo: o polietileno linear tem temperatura de fusão de 20°C mais alto do que a do polietileno ramificado. As densidades de ligações cruzadas afetam a elasticidade do material – quando esse fator é elevado é mais rígido, quando mais baixo é elástico (YOUNG; LOVELL, 2011).

Os principais métodos de síntese são: por adição, na qual monômeros são inseridos à cadeia pelo uso de um iniciador responsável pela geração de um sítio reativo, que propaga a reação; e a polimerização por condensação, na qual reações químicas entre os grupos funcionais de monômeros ocorrem por etapas e acabam por liberar moléculas de água. O número médio final de meros presentes na estrutura é chamado de grau de polimerização, calculado pela relação entre a massa molar da cadeia e a do mero, a partir daí uma classificação inicial pode ser realizada: altos polímeros são aqueles com elevada massa molar e oligômeros os com baixa (JAHNO, 2005; YOUNG; LOVELL, 2011).

Os monômeros advêm de fontes de naturezas distintas – renováveis ou fósseis, aspecto que associado ao fator de degradação origina a definição de outra categorização que está em alta no mercado: biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. Os primeiros são aqueles produzidos a partir de fontes renováveis como amido, celulose e quitina. Já os polímeros biodegradáveis degradam pela ação de microrganismos de ocorrência natural sob condições adequadas. Por fim, polímeros verdes correspondem aos materiais que outrora eram provenientes de fontes renováveis e passaram a utilizar matéria-prima renovável (BRITO et al., 2011). Nota-se que as categorias não são excludentes.

2.3.1 Propriedades

As diferentes combinações de monômeros amplificam as típicas propriedades químicas e físicas das macromoléculas. A classificação quanto às propriedades térmicas é feita em dois grupos: os termoplásticos apresentam cadeias lineares ou

ramificadas com baixa densidade de ligações cruzadas, o que resulta em materiais semicristalinos e amorfos, capazes de sofrer deformação mecânica repetidas vezes, o que significa que são recicláveis. Os termofixos apresentam cadeias com elevada densidade de ligações cruzadas e completamente amorfos, por conseguinte são mais resistentes ao calor e podem ser conformados apenas uma vez. Uma consequência deste comportamento das cadeias é que apenas termoplásticos semicristalinos apresentam temperatura de fusão, os demais apresentam apenas temperatura de transição vítrea.

O comportamento termodinâmico citado, afeta as propriedades mecânicas levando a materiais rígidos e frágeis a plásticos de fácil deformação. Contudo, algumas limitações enfrentadas incentivam o investimento em pesquisa de blendas, compósitos e nanocompósitos capazes de agregar novas características e expandir a gama de aplicações (GARLOTTA, 2002; BRITO et al., 2011).

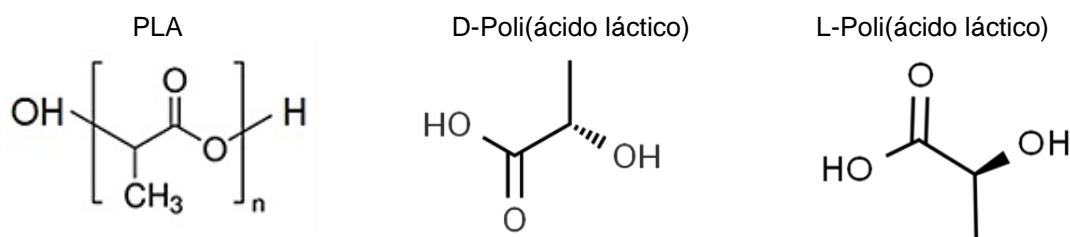
2.3.2 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) é um poliéster alifático sintetizado a partir do monômero ácido láctico proveniente de síntese química ou processos de fermentação de bactérias da espécie *Lactobacillus*. As fontes renováveis predominantes são a cana de açúcar, milho, batata, beterraba e trigo. Portanto o material pode ser classificado como biopolímero e biodegradável (LUNT, 1998; GARLOTTA, 2002; BRITO et al., 2011).

A estrutura desse monômero é bifuncional (Figura 6), ou seja, possui duas funções álcool e ácido carboxílico. Duas consequências dessa característica são a viabilidade de polimerização tanto por adição quanto por abertura de anel, e a existência de isômeros ópticos ativos, L- e D-, cuja proporção determinará a cristalinidade do polímero.

Os monômeros ácido láctico provenientes de fermentação consistem em 99,5% de isômeros levógiros (L-) e 0,5% dextrógiro (D-), a polimerização via sintética é capaz de controlar a pureza do polímero final, o que viabiliza a síntese de cadeias exclusivamente L- (L-poli(ácido láctico) – PLLA) com baixa massa molar, opticamente puro e semicristalino, ou ainda uma mistura D,L-poli(ácido láctico) (PDLLA), um material amorfo (VINK et al., 2003; JAHNO, 2005; MEHTA, 2005; BRITO et al., 2011).

Figura 6 - Fórmula química do polímero PLA e dos estereoisômeros D,L- Poli(ácido láctico).

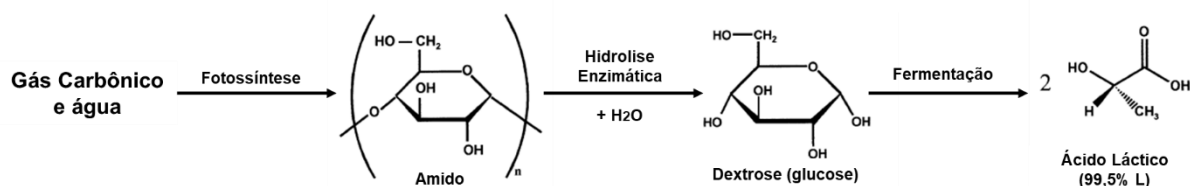


Fonte: LUNT (1998).

2.3.2.1 Síntese

O ciclo de vida do PLA se inicia com a produção de amido por fotossíntese realizada por vegetais como milho, cana de açúcar, beterraba e arroz. Após a separação de outros componentes do alimento, a molécula de amido sofre hidrólise enzimática para formação de dextrose a qual passa por fermentação em pH neutro e resulta em ácido láctico 99,5% do enantiômero L. A Figura 7 mostra as etapas de síntese do monômero (VINK et al., 2003).

Figura 7 - Etapas para síntese de monômero Ácido Láctico.



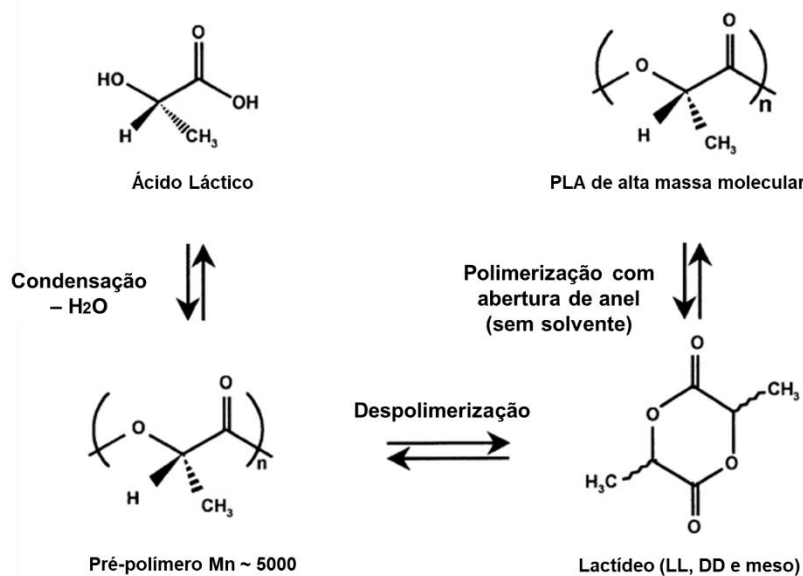
Fonte: adaptado de VINK et al. (2003).

A produção de PLA dispõe de duas rotas de obtenção: polimerização por condensação de monômero ácido láctico e por abertura de anel de um lactídeo. A primeira apresenta algumas desvantagens: capaz apenas de sintetizar moléculas com baixa e média massa molar devido a presença de água e impurezas; processo com etapas adicionais trabalhosas (evaporação, recuperação de solvente, aumento de racemização); e grandes reatores (VINK et al., 2003).

Os polímeros de alta massa molar são sintetizados pela segunda rota, utilizada pela Cargill Dow (Figura 8), constituída por três etapas. A primeira, para remoção de

água sem a utilização de solventes, que resulta em um pré-polímero de baixa massa molar. A segunda, envolve a despolimerização catalítica para formação de uma cadeia cíclica intermediária, denominada lactídeo, que sofre purificação por destilação. Por fim, lactídeo passa por polimerização com abertura de anel sem solvente e por processamento para conformação em *pellets*. Esse método permite a síntese de

Figura 8 - Rota de síntese de PLA por polimerização com abertura de anel utilizado pela Cargill Dow.



cadeias de diversas massas molares, através do controle da pureza do lactídeo utilizado (VINK et al., 2003).

Fonte: adaptado de VINK et al. (2003).

2.3.2.2 Propriedades

As propriedades do Poli(ácido láctico) dependerão de sua composição; massa molar; processo de síntese e temperaturas; que são fatores críticos na determinação da cristalinidade do material. Posto isto, é esperado que seja possível obter PLA com características diferentes apenas com o controle das condições de produção.

Na Tabela 3 estão relacionadas as propriedades da forma semicristalina (PLLA) e amorfa (PDLLA) do PLA. Quanto ao comportamento térmico dos materiais, não há diferenças expressivas, contudo quando se refere ao fator mecânico, em todos os parâmetros analisados o PLLA é mais resistente que o PDLLA, com exceção ao módulo de Young que é apenas 5.4% menor. Esses resultados são compatíveis com o previsto pela diferença de cristalinidade.

O potencial de PLA como substituinte dos polímeros atualmente utilizados como embalagem pode ser analisado pela comparação com PP e PVC (Tabela 3), obtidos a partir de fontes fósseis. O PDLLA é mecanicamente semelhante ao PVC e apresenta temperatura de transição vítrea cerca de 40% menor, o que sugere um menor custo de adaptação do maquinário utilizado para conformação do PVC. O PLLA é o mais resistente a flexão e tração dos quatro relacionados, valores que podem expandir a área de aplicação deste polímero.

Tabela 3 - Relação de propriedades dos polímeros L-poli(ácido láctico) (PLLA), D,L-poli(ácido láctico) (PDLLA), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC).

Propriedade	PLLA	PDLLA	PP	PVC
Tg (°C)	55	50	-20	80
Tm (°C)	175	164	130	190
Módulo de Young (GPa)	3,7	3,9	1,4	3,2
Elongação (%)	7,0	5,4	13,0	24,0
Resistência a tração (MPa)	59	44	14	45
Resistência a flexão (MPa)	106	88	14	87
Tensão de Ruptura (MPa)	70	53	33	8

Fonte: GARLOTA (2002); WYPYCH (2012).

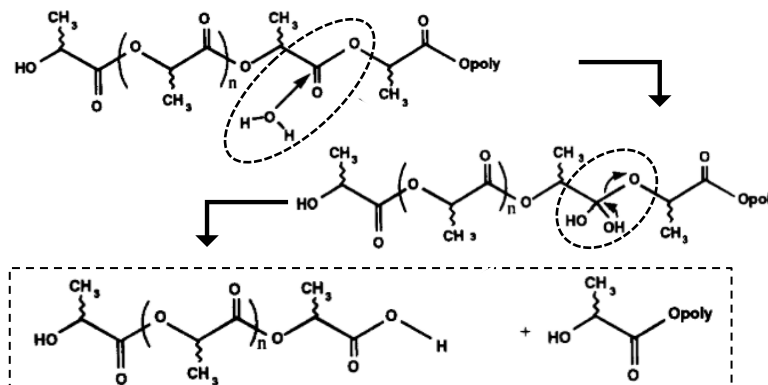
2.3.2.3 Degradação

O PLA é classificado como biodegradável, ou seja, pode ser reabsorvido a partir de processos aeróbios e anaeróbios realizados por microrganismos de ocorrência natural. A degradação em meio aeróbio consiste em duas etapas: uma hidrólise inicial do grupo éster para redução do massa molar da cadeia (Figura 9), seguida de assimilação dos oligômeros de ácido láctico por fungos e/ou bactérias, e liberação de CO₂ para a atmosfera. Trata-se de um processo dependente da temperatura, e que pode levar apenas 3 meses a 55°C - 60°C para completa reação. (KOLSTAD et al., 2012). A hidrólise ocorrerá preferencialmente na região amorfa da cadeia, portanto, ao longo do processo de degradação é esperado aumento da cristalinidade do material (PAUL et al., 2004).

O mecanismo anaeróbio, por sua vez, dependerá de inúmeros outros fatores para ocorrer, posto que a hidrólise inicial não terá condições favoráveis e a microbiota disponível exercerá grande influência sobre a taxa de quebra da cadeia. Estudos

revelam que em temperaturas superiores a 50°C não é possível detectar a ocorrência de degradação do PLA (KOLSTAD et al., 2012).

Figura 9 - Mecanismo de degradação de PLA por hidrólise.



Fonte: adaptado de LUNT (1998).

O fator biodegradabilidade, portanto, varia em função da cristalinidade e condições ambientais. Visando a utilização em água do presente estudo, os períodos de início de fragmentação e bioreabsorção em meio aquoso foram selecionados na literatura para serem utilizados como referências para projeções de experimentos. Na Tabela 4 estão relacionados os intervalos médios correspondente a um poli(ácido láctico) comercial, para temperatura ambiente de 25°C o período equivale a 6 meses para começo das reações de hidrólise e 11,4 meses para total degradação por microrganismos (LUNT, 1998).

Tabela 4 - Período de início e final de degradação sob diferentes temperaturas do PLA em meio aquoso.

Temperatura	Início fragmentação	Bioreabsorção
4°C	64 meses	123 meses
13°C	25 meses	48 meses
25°C	6 meses	11,4 meses
30°C	4,4 meses	8,5 meses
50°C	1,5 meses	2,9 meses
60°C	8,5 dias	16 dias
70°C	1,8 dias	3,5 dias

Fonte: LUNT (1998).

2.3.2.4 Aplicações

Em 2015 a produção de poli(ácido láctico) atingiu 80,3 toneladas, representando cerca de 4% em produção do mercado de biopolímeros segundo o relatório publicado em 2016 pelo *Institute for Bioplastic and Biocomposites*. Ainda, o mesmo relatório prevê um crescimento de 50% para 2020, levando a um total de 123 toneladas. Esse potencial de expansão é justificado pelo caráter substitutivo de polímeros provenientes de fontes fósseis como polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliamida (PA) e polietileno (PE) principalmente no setor de embalagens e indústria têxtil.

A biocompatibilidade do PLA atrai atenção para aplicações biomédicas, especialmente na área ortopédica. Um exemplo é a sua utilização como parafuso de fixação capaz de substituir os produtos metálicos largamente utilizados. A vantagem de uso do polímero é a transferência gradual da tensão ao osso enquanto se biodegrada, o que permite que este se recupere de forma adequada e reduzindo a incidência de osteoporose localizada. Além disso, o parafuso polimérico elimina a necessidade de uma segunda cirurgia para retirada do implante (SUZUKI; IKADA, 2010).

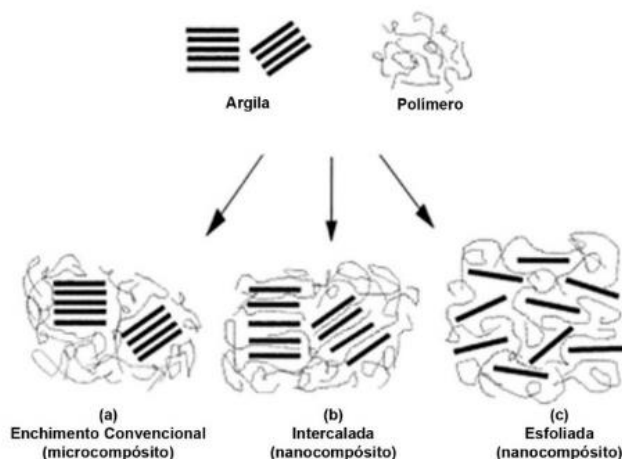
Fan; Hu e Wang (2012) investigaram a utilização do polímero PLA em processo de desnitrificação para tratamento de água, o qual consiste em fornecer um doador de elétrons, geralmente carbono, a fim de reduzir nitrito ou nitrato em gás nitrogênio. O experimento consistiu em comparar o desempenho de um material natural, palha de trigo, e um sintético, PLA em *pellets*, como fontes de elétrons. O perfil de atividade das fontes de carbono foi bem distinto: a palha foi capaz de remover totalmente em 15 dias, enquanto o PLA levou 37 dias para completar a reação. A diferença se justifica, pois a palha é capaz de liberar substâncias orgânicas solúveis que servem como fontes de carbono, o que leva a taxas mais altas de desnitrificação, enquanto o polímero só se torna acessível a ação dos microrganismos após hidrólises iniciais em sua superfície. Os autores também destacam que, apesar da menor taxa de remoção, o PLA tem performance mais estável para usos de longo prazo.

2.4 Nanocompósito

Um compósito é a combinação de dois materiais, dispostos em duas fases – uma dispersa (carga) e outra contínua (matriz) – para geração de um novo material, com propriedades distintas dos originais. Caso a fase dispersa apresente ao menos uma dimensão nanométrica, será chamado de nanocompósito, sendo sua classificação determinada em função do número de nanodimensões: 3-nanodimensões como os reforçados com nanopartículas esféricas de sílica, 2-nanodimensões como nanotubos de carbono e 1-nanodimensão como as lamelas de argila (RUIZ-HITZKY; MEERBEEK, 2006).

Os nanocompósitos polímero-argilas são classificados como 1-nanodimensão e podem apresentar três tipos de estrutura, sendo essas organizadas de acordo com o estado de dispersão da argila e sua interação com a matriz. São chamados de microcompósitos convencionais aqueles em que a fase dispersa se comporta como um enchimento tradicional por permanecer envolvida em pequenos aglomerados pela fase contínua, neste caso, não ocorrem interações significativas que alterem as propriedades da matriz. Caso as cadeias poliméricas encontrem condições termodinamicamente favoráveis, passam a permear a região interlamelar podendo levar a completa delaminação da argila, estado denominado esfoliação. Entretanto, no caso das condições necessárias não serem totalmente atingidas, as lamelas permanecem intercaladas pelas cadeias, e demonstram certa interação umas com as outras. Vale também ressaltar que nanocompósitos esfoliados podem retornar à morfologia intercalada sob certas condições de temperatura, pressão e cisalhamento. As três estruturas estão representadas na Figura 10 (RUIZ-HITZKY; MEERBEEK, 2006).

Figura 10 - Diagrama esquemático das estruturas encontradas em nanocompósitos polímero-argila.



Fonte: adaptado de RUIZ-HITZY e MEERBECK (2006).

2.4.1 Síntese

O desafio da síntese desse novo material é a tendência à aglomeração apresentada pela fase dispersa – quanto mais fina a partícula maior a dificuldade em obter uma dispersão homogênea. Para o sucesso, três elementos devem ser considerados no sistema: argila, polímero e componente interfacial. A completa esfoliação poderá ser atingida pela adição de um surfactante ou alteração superficial da partícula por troca catiônica, que visam o aumento de compatibilidade entre matriz e carga. A homogeneização da dispersão é realizada pela aplicação de forças de cisalhamento por agitação. O aumento da interação entre polímero e argilas e a uniformidade da dispersão potencializam os efeitos aditivos sobre as propriedades do nanocompósito (FISCHER, 2003).

A preparação de nanocompósitos polímero–argila pode ser feita a partir de três métodos: polimerização *in situ*, intercalação por fusão ou direta via solução. Na polimerização *in situ* a argila é previamente inchada por uma solução de monômeros, em seguida, é iniciada a reação de síntese das cadeias poliméricas que realizam a esfoliação das lamelas. O *start* da reação dependerá da polaridade dos monômeros, polaridades baixas exigem prévia modificação de superfície da argila e a adição de um iniciador. Já argilas catiônicas e monômeros de polaridade mais alta podem reagir com o simples aquecimento da mistura (RUIZ-HITZKY; MEERBEEK, 2006).

Intercalação por fusão ou via solução são métodos baseados na interação entre os grupos funcionais presentes na argila e no polímero, principalmente hidroxilas – a diferença está na maneira como os dois componentes entram em contato. Na primeira, uma mistura dos dois é aquecida a temperaturas superiores à de fusão do polímero, ativando a mobilidade das cadeias para que penetrem o espaço interlamelar. Na segunda, um solvente, orgânico ou aquoso, é utilizado como meio de contato associado a uma agitação mecânica responsável pela mobilidade das cadeias (RUIZ-HITZKY; MEERBEEK, 2006).

Os métodos geram diferentes interações entre a matriz e a carga, o que acarreta diferenças sobre as propriedades do novo material (MENEGETTI e QUTUBUDDINN, 2006). Dentre esses métodos, a intercalação por fusão é a mais difundida, em especial devido a sua viabilidade industrial. No entanto, para fins de pesquisa, a intercalação por solução apresenta resultados satisfatórios e exige menor investimento em equipamentos, sendo, portanto, utilizada no presente estudo.

2.4.2 Propriedades

A lamelas de argila dispersas na matriz agem como pontos de restrição de mobilidade da cadeia, portanto, quanto mais homogênea a distribuição e intensidade de interação, maior será o impacto sobre as propriedades. Considerando as distâncias interlamelares das duas categorias de argilas, é possível prever que a probabilidade de obter uma esfoliação mais uniforme com esmectitas (12 Å) é maior do que com caulim (7 Å).

As alterações de propriedades mecânicas foram extensamente analisadas pela literatura e, de modo geral, atribuem os efeitos sobre o aumento de módulo de cisalhamento, de Young, resistência à fratura e alongação, à restrição de mobilidade das cadeias gerada pelas lamelas dispersas, principalmente da região amorfa. Tal comportamento é dependente da concentração da carga e do seu tratamento, da massa molar da matriz e das condições de processamento, de maneira que se manifesta de forma mais expressiva em temperaturas superiores à de transição vítrea (LEE et al., 2002; LEE et al., 2003; RAY; OKAMOTO, 2003; MENEGETTI; QUTUBUDDIN, 2006; RUIZ-HITZKY; MEERBEEK, 2006; GIBSON, 2010).

A permeabilidade a gases de nanocompósitos de argila é descrita pelo modelo de Nielsen denominado “caminho tortuoso”, o qual considera as lamelas dispersas como bloqueios à difusão e relaciona sua dimensão à propriedade final do material. As MMT sódicas são as mais eficientes na redução da permeabilidade do oxigênio. Tan e Thomas (2017) analisaram o efeito combinado da cristalinidade e concentração de MMT na permeabilidade a vapor de água, constataram que os valores são diretamente proporcionais à concentração de carga quando a matriz é amorfa, e inversamente caso seja semicristalina.

As partículas agem na estrutura como catalisadores das reações de degradação desencadeadas por hidrólise da cadeia polimérica. As argilas têm caráter hidrofílico devido à presença de filossilicatos, ou seja, apresentam atração a moléculas de água, cuja difusão no material será facilitada. Portanto, é razoável concluir que as lamelas dispersas serão regiões de nucleação, teoria que é corroborada pelos resultados dos experimentos realizados por Paul et al. (2005) e Zhou e Xanthos (2008) com poli(ácido láctico). Ademais, a biodegradabilidade do material será aumentada em relação a matriz (RAY; OKAMOTO, 2003).

As consequências diretas dos mecanismos de “caminho tortuoso”, agentes nucleantes e aumento da cristalinidade são as alterações de propriedades térmicas e biodegradabilidade. A presença das lamelas apresentará uma dualidade quanto à temperatura de início de degradação que será mais alta (MENEHETTI; QUTUBUDDIN, 2006; RAY; OKAMOTO, 2003) ou mais baixa (LEE et al., 2003) dependendo da estrutura do polímero. Contudo, em ambos os casos promoverá o aumento do intervalo de degradação devido à redução da permeabilidade, o que torna a reação mais lenta. Segundo Tan e Thomas (2017), no caso do PDLLA, a adição de MMT e ausência de tratamento térmico, reduz a temperatura inicial de degradação e a permeabilidade a vapor de água.

2.4.3 Aplicações

Os concorrentes à produção em grande escala de nanocompósitos de argila não são apenas os materiais clássicos como ligas metálicas e cerâmicas avançadas, mas também nanocompósitos com cargas tradicionais – entre eles mica, fibra de vidro, talco e carbonato de cálcio. A principal vantagem da argila frente ao desafio de

se tornar um candidato potencial para substituições desses materiais é a habilidade de promover alterações nas propriedades em concentrações inferiores a 5% em massa, o que reduz significativamente o custo do produto e a densidade do produto.

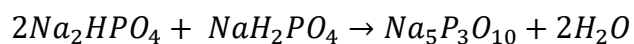
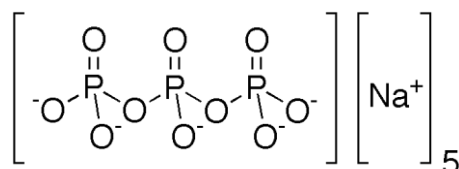
O primeiro nanocompósito de argila para aplicação automotiva foi fabricado em 1986 pela Toyota Motor Company: *Nylon 6-day hybrid* (NCH), sintetizado por polimerização *in situ* o que viabilizou a conformação por extrusão e sua utilização como correia dentada. Mais tarde, a mesma empresa alterou o método para tornar a argila mais compatível à matriz, ação que homogeneizou a dispersão e a fim de tornar o processo mais eficiente (GARCÉS et al., 2000). Outra aplicação é a adição de partículas de argila a pigmentos por interações iônicas, relação que aumenta a resistência da tinta à temperatura, oxidação e resistência a UV (FISCHER, 2003).

Uma contribuição relevante à multiplicação de produtos com selos verdes é obtida pela adição de argila a biopolímeros biodegradáveis na área de embalagens. Um exemplo é o produto de Avella et al. (2005): um filme de nanocompósito sintetizado por fusão a partir de um polímero a base de amido de batata e uma MMT purificada. O novo material foi capaz de atingir os patamares de resistência mecânica que atendessem às demandas europeias para embalagens de supermercado, tornando-se um material econômico e de fácil processamento com potencial para substituir os tradicionais produtos à base de derivados de petróleo.

2.5 Tripolifosfato de sódio (TPF)

O tripolifosfato de sódio ou pentasódico é um sal inorgânico comercializado em forma de pó branco e inodoro, com fórmula química ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (Figura 11). Sua síntese é realizada a partir do aquecimento de uma mistura estequiométrica de Na_2HPO_4 e NaH_2PO_4 , a partir do qual é possível obter três isômeros do íon $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, o que gera leves diferenças de propriedades do material, a reação é mostrada na Figura 11 (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012).

Figura 11 - Fórmula química do tripolifosfato pentasódico (TPF) e respectiva reação de síntese.



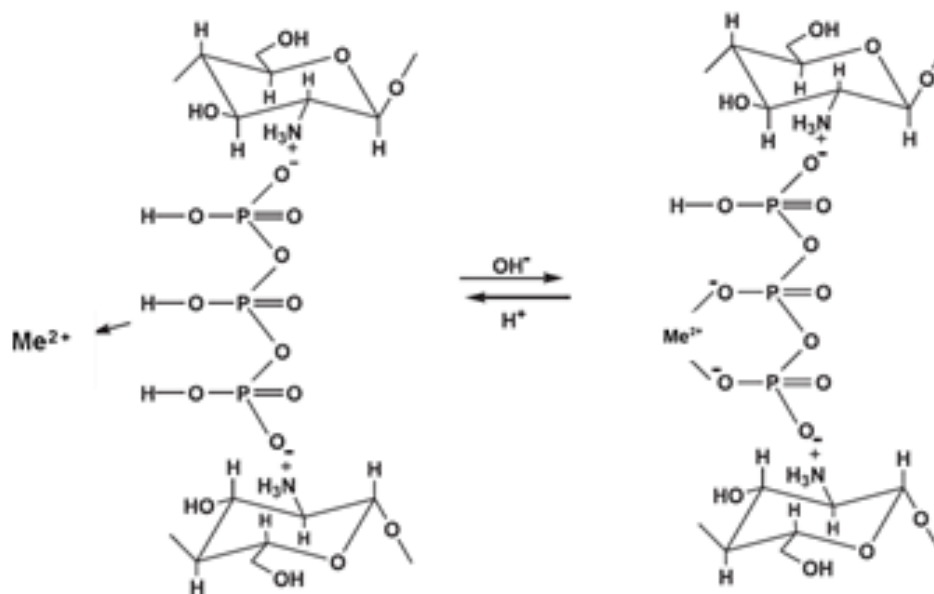
A introdução desse material na indústria ocorreu na década de 1940, como componente de detergentes e sabão em pó, especialmente devido à sua capacidade de aumentar a eficiência do surfactante e da adsorção de peptídeos e íons metálicos. Também é aplicado como agente de dispersão em suspenções de argila utilizadas na extração de óleo e gás, e como aditivo em cimentos e tijolos (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012).

Estudos recentes utilizaram o tripolifosfato na forma de um complexo com quitosana em membranas e microesferas para uso como sistemas de liberação controlada em tratamento de água que pode ser realizado em coluna ou batelada (LEE et al., 2002; LAUS et al., 2006; HSIEH et al., 2008; GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA; OSTROWSKA-CZUBENKO, 2010). O TPF apresenta pH 9,5, em soluções aquosas a 1% em volume, o que torna a sua adição ao sistema capaz de remover metais com solubilidades reduzidas em meios mais básicos. Outra forma de ação é pela adsorção: as ligações hidroxilas presentes na região correspondente ao TPF do complexo, ionizam íons metálicos como Cu^{2+} e Mn^{2+} , retirando-os da solução (Figura 12). Entretanto, quando em meio ácido, este processo compete com o mecanismo de quelação do íon pela quitosana cujos grupo amino e hidroxila passam a reagir com os íons metálicos em solução (LEE et al., 2002).

A determinação analítica do TPF é realizada pelo método colorimétrico do fosfato em solução por espectroscopia de UV-vis. Em solução, o TPF se dissocia em íon sódio (Na^+) e fosfato (PO_4^{-3}), sendo que este último pode ser classificado em três categorias: ortofosfatos, fosfatos condensados e orgânicos. A quantificação deste elemento exige a conversão de todas as formas naquela que é reativa ao reagente (ortofosfato), portanto é necessária uma etapa inicial de conversão que deverá ser selecionada segundo o intervalo de concentração estimada para a amostra. Dentre os

métodos disponíveis, o selecionado pelo estudo foi o ácido vanado-molibdato fosfórico (APHA, 2017).

Figura 12 - Diagrama esquemático do processo de adsorção de íons metálicos (Me) pelo complexo de TPF com quitosana.

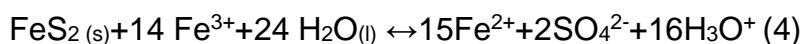
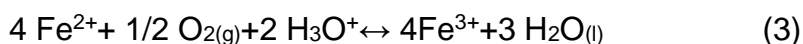
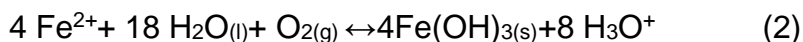
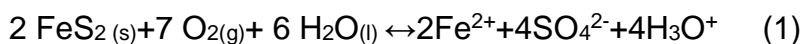


Fonte: adaptado de Laus et al. (2006)

2.6 Qualidade da água: poluição por mineração

A mineração de carvão na região sul do país produz impactos ambientais tão relevantes quanto os causados pelo acidente na cidade de Mariana (MG) em 2015 e Brumadinho (MG) em 2017, desde distúrbios do solo, poluição do ar e contaminação da água. Esta última ocorre mesmo após a cessão de atividades, via oxidação do material piritoso nos depósitos de rejeito (POMPÊO et al., 2004).

Os rejeitos se tornam contaminantes pela ação de processos erosivos e lixiviação do solo, características de um fenômeno denominado drenagem ácida. Esta consiste em oxidar a pirita em contato com ar ou água, liberar íons ferrosos em solução, e posteriormente oxidá-los a íons férricos, que em contato com a pirita libera acidez adicional. As reações são descritas a seguir:



Os metais presentes na solução são transferidos via cadeia alimentar por plantas e bactérias ou incorporados por animais bentônicos por meio da ingestão de sedimentos. O efeito de bioacumulação é um mecanismo de seleção natural em que organismos capazes de realizar adaptações fisiológicas passando a se beneficiar da substância se proliferarão, enquanto outros entrarão em extinção. Esse fenômeno pode ser mais bem identificado pela investigação de plantas da região, sendo que pesquisas já apontam para os efeitos da presença de rejeitos em regiões de extração (CORRÊA, 2006).

2.6.1 Ferro e Manganês

O ferro e o manganês apresentam comportamento semelhante nas águas: podem estar presentes em dois estados iônicos em solução, são eles Fe^{2+} (ferroso), Fe^{3+} (férico), Mn^{2+} e Mn^{4+} . Os cátions bivalentes são mais solúveis e, por conseguinte, os principais responsáveis pelos inconvenientes trazidos por concentrações superiores às estabelecidas por lei (PIVELLI; KATO, 2006b). O ferro no estado ferroso é instável na presença de ar, o que leva à sua oxidação a íon férrico que por sua vez é insolúvel em água alcalina ou fracamente ácida ($\text{pH} > 4,5$) (CARVALHO, 2004). Já o íon bivalente de manganês é a forma utilizada pelos organismos vivos para realizar suas funções vitais e apenas sofrerá oxidação e precipitação em valores de pH superiores a 8,5 (LAUS et al., 2006).

Alguns dos efeitos da presença de ferro e manganês nas águas são a conferência de cor e sabor; depósito de seus óxidos nos leitos de rios e canalizações; influência nas etapas de floculação e coagulação nas estações de tratamento; e aumento da atividade de ferro-bactérias (PIVELLI; KATO, 2006b). Embora não sejam considerados tóxicos, padrões acima dos estabelecidos pela legislação brasileira

(Tabela 5), podem provocar sinais de vômito, diarreia, rigidez muscular, tremores e impotência, segundo o Ministério da Saúde.

Tabela 5 - Limites estabelecidos para valores de pH, Fe e Mn pelas resoluções 357/2005 e 430/2011 da CONAMA para águas doces e lançamento de efluentes em águas naturais.

Categoria	Definição	pH	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Classe 1 e 2	Abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado ou convencional e recreação de contato primário	6,0 a 9,0	0,3	0,1
Classe 3	Abastecimento para consumo humano após tratamento avançado, recreação de contato secundário, irrigação e pesca	6,0 a 9,0	5,0	0,5
Classe 4	Destinadas a navegação e harmonia paisagística	6,0 a 9,0	-	-
Lançamento de efluentes	-	5,0 a 9,0	15,0	1,0

O pH representa a atividade do íon hidrogênio na água resultante da dissociação da própria molécula, acrescida de outras fontes como sulfetos, na forma logaritmizada. O impacto da concentração de íons hidrogênios na água atinge a fisiologia de espécies, a precipitação de metais pesados e a solubilidade de nutrientes, motivo pelo qual é fundamental considerá-lo durante o tratamento de água (PIVELLI; KATO, 2006a).

2.6.2 Determinações Analíticas

A espectrofotometria UV-visível é utilizada para quantificação das concentrações de Fe e Mn em águas, sendo que em ambos os casos é necessário o pré tratamento para redução das espécies mais oxidadas e a adição de um reagente de complexação. Os tratamentos iniciais utilizam solução de hidroxilamina em meio ácido sob aquecimento e nitrato de prata (AgNO_3), por exemplo, para redução das espécies Fe^{3+} e Mn^{4+} , respectivamente. Os agentes de complexação são ortofenantrolina ($1, 10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$) para o ferro produzindo solução avermelhada, e um oxidante como o periodado de potássio (KIO_3) para o manganês, que adquire cor

violeta. As leituras de comprimento de onda são 510 nm e 530 nm (Tabela 6) (PIVELLI e KATO, 2006b; BRANDHUBER et al., 2013).

Tabela 6 - Dados para análise de espectroscopia UV-visível para quantificação de ferro e manganês.

	Fe	Mn
Reagente de complexação	Ortofenantrolina	Periodato de potássio
Cor adquirida	Avermelhada	Violeta
Número de onda	510 nm	530 nm

A metodologia se baseia na lei de Beer-Lambert, a partir da qual se analisa a quantidade de luz incidida na amostra que é absorvida pela mesma, e para a qual se faz uso da Equação 1, para que sejam determinadas as concentrações dos elementos. Previamente à análise, uma curva de calibração deve ser levantada para cada espécie.

Equação 1 - Lei de Beer-Lambert.

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

Legenda:

A	absorbância	ε	absorbtividade molar
I_0	Intensidade de luz incidente	c	concentração da substância (mol/L)
		L	caminho óptico

2.6.3 Alternativas de tratamento

Os tratamentos convencionais dos metais ferro e manganês se baseiam na característica insolúvel de suas formas oxidadas, ou seja, processos de oxidação são aplicados para promover a precipitação a óxido de ferro e manganês, respectivamente. As usinas de tratamento tradicionais utilizam aeradores em cascata, tabuleiros e bocais com a possível adição de polieletrólitos e oxidantes fortes (a exemplo do hipoclorito de sódio) para aumentar a eficiência. Além disso, vale salientar que os compostos aditivos de cloro em excesso são tóxicos e justamente por esse motivo podem exigir etapas adicionais para o processo (PIVELLI e KATO, 2006b).

Formas complementares de tratamento ocorrem por manipulação dos valores de pH da amostra, uma vez que precipitação de Fe ocorre em valores superiores a 4,5 e do manganês a 8,5, seguido de procedimento de coagulação e filtração; ou ainda pela adsorção de manganês por membranas contendo óxidos (BRANDHUBER et al., 2013).

Alterações do valor de pH empregam soda caustica (hidróxido de sódio) ou cal hidratada para aumento de ácidos minerais como o clorídrico e o sulfúrico para redução. Recentemente, a aplicação de gás carbônico se intensificou na indústria como forma mais econômica e diminuição de riscos presentes no processo (PIVELLI e KATO, 2006a).

Estudos recentes analisaram métodos alternativos de tratamento a partir da liberação controlada de agentes flocculantes, é o exemplo dos trabalhos realizados a partir de complexos quitosana-tripolifosfato de sódio na forma de microesferas como os realizados por Lee et al. (2002) e Laus et al. (2006), ou membranas por Gierszewska-Drużyńska e Ostrowska-Czubenko (2010). Resultados apontam para a restauração do valor de pH a patamares neutros e a adsorção de Cd(II), Cu(II), Fe(II) e Mn(II). Ademais, algumas pesquisas investigam a capacidade de bentonitas sódicas na adsorção de metais pesados e relatam que esta é alterada por condições do meio (pH, íons metálicos, ligantes) (ABOLLINO et al., 2003).

3 OBJETIVO

O objetivo geral do presente estudo é sintetizar e caracterizar microcápsulas de nanocompósitos formados pelo polímero poli (ácido láctico) (PLA) e por argila verde proveniente de Vitória da Conquista (BA), nas formas purificada (VMF1) e organofilizada (OVMF1), visando determinar seu uso potencial na liberação controlada com tripolifosfato de sódio (TPF).

Os objetivos específicos são:

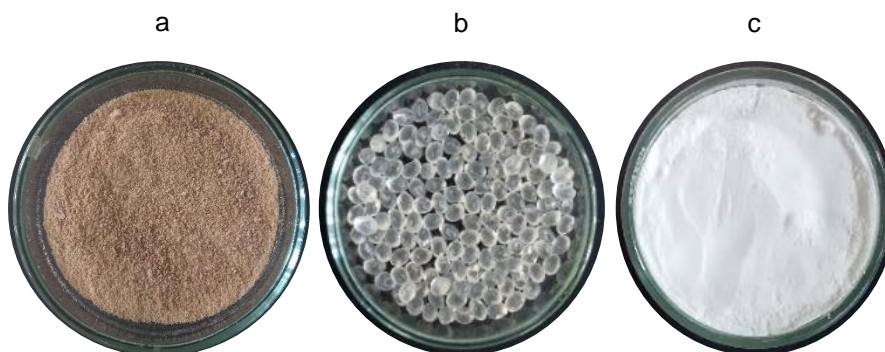
1. Organofilizar a argila VMF1 para obtenção de OVMF1;
2. Caracterizar estrutural e de propriedades de VMF1 e OVMF1;
3. Desenvolver a metodologia para a síntese de microcápsulas do polímero PLA e nanocompósitos PLA/VMF1 e PLA/OVMF1;
4. Desenvolver a metodologia de encapsulação de TPF;
5. Caracterizar a estrutura e as propriedades das microcápsulas sintetizadas;
6. Estudar a liberação controlada das microcápsulas encapsuladas com TPF em água.

4 MATERIAIS

A argila utilizada no projeto, VMF1, é a fração granulométrica rósea, obtida após a purificação, de uma bentonita policatiônica proveniente de Vitória da Conquista (Bahia/BA) denominada, em nosso laboratório, como VM. VMF1 (Figura 8a) apresenta como composição mineralógica de 59,4% de MMT e 40,6% de K, e seu diâmetro médio de partícula é $20,55 \pm 7,09 \mu\text{m}$

O polímero utilizado foi o poli(ácido láctico) de nome comercial INGEO™ 4060d (Figura 13b) produzido pela Nature Works®. Apresenta densidade de $1,24 \text{ g/cm}^3$, contém, em massa, 12% de D-lactato, com temperaturas de transição vítrea entre 55°C - 60°C e é caracterizado como amorfo (dados fornecidos pelo fabricante). INGEO™ 4060d foi abreviado como PLA, cuja fórmula química é mostrada na Figura 6.

Figura 13 - Fotografias dos materiais VMF1 (a), PLA (b) e TPF (c).



O agente ativo encapsulado foi o sal inorgânico tripolifosfato de sódio PA ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), comercializado na forma de pó branco inodoro (Figura 13c) e fornecido pela Synth®. A fórmula química é exibida na Figura 11 e apresenta densidade de 1 g/cm^3 , temperatura de fusão de 622°C , solubilidade em água a 25°C de 20 g/100 mL e pH 9,5 em solução aquosa, contendo 1% em massa do mesmo, a 25°C (dados fornecidos pelo fabricante). A nomenclatura utilizada para esse sal no trabalho será TPF.

Outros materiais utilizados nos experimentos incluem: diclorometano P.A. (CH_2Cl_2), molibdato de amônio P.A. ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de potássio

monobásico P.A. (KH_2PO_4) fornecidos pela empresa Química Moderna; poli (álcool vinílico) P.A. (PVA) fornecido pela Vetec Química Fina; carbonato de sódio P.A. (Na_2CO_3) fabricados pela empresa F Maia Indústria e Comércio Ltda; sal quaternário cetil trimetil amônio P.A. ($\text{C}_9\text{H}_{42}\text{NCl}$) fornecido pela Polytechno Indústrias Químicas Ltda; metavanadato de amônio (NH_4VO_3) P.A. fornecido pela Neon Comercial; ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4) fornecido pela Casa Americana de artigos para laboratório. Utilizou-se água destilada em todos os procedimentos.

5 MÉTODOS

5.1 Preparação

5.1.1 Organofilização

O processo de organofilização é a troca do cátion interlamelar pela molécula de um sal quaternário a fim de aumentar o espaçamento entre as folhas de argila. O primeiro passo consiste na preparação de uma dispersão de 20 g de VMF1 em 480 mL de água destilada sob agitação mecânica em duas etapas: primeira a 1.500 rpm por 20 min e segunda a 14.000 rpm por 5 min. A seguir, (em volume), sob agitação mecânica (1.500 rpm) por 20 min. Em seguida, 42,6 mL da solução aquosa de sal quaternário cetil trimetil amônio $C_{18}H_{42}NCl$ 50% (em volume) foi adicionado lentamente à dispersão, sob agitação mecânica (1.500 rpm) que foi mantida por 30 min. Por fim, a dispersão foi deixada em repouso por 12 h para então sofrer processo de lavagem com 2 L de água destilada sob filtração a vácuo e, a seguir, secagem em estufa a 60°C.

A argila organofilizada obtida foi peneirada a 200 mesh e armazenada em recipiente fechado para utilização nos experimentos deste estudo.

5.1.2 Síntese do Nanocompósito

A síntese do nanocompósito foi realizada pelo método de dissolução em solvente. Assim, foram previamente preparadas uma solução polimérica de PLA-1,5%, em volume, e uma dispersão de argila organofilizada OVMF1- 0.5% (em volume) em diclorometano (CH_2Cl_2) sob agitação magnética por 20 minutos. Após dissolução total do polímero, a solução foi transferida lentamente à dispersão, mantendo-se a agitação por 3 horas e em seguida, deixada em repouso por 12 horas. O mesmo procedimento foi realizado para síntese do nanocompósito de PLA/VMF1.

A solução de nanocompósito, na proporção mássica 1:10 (Argila: PLA), foi armazenada em recipiente fechado até sua utilização na etapa seguinte do projeto para evitar evaporação do solvente. Todos os procedimentos foram realizados em capela.

5.1.3 Síntese de Microcápsulas

As microcápsulas foram sintetizadas pelo método de emulsificação-difusão de solvente (QUITANAR-GUERRERO et al., 1997), no qual 30 mL da dispersão sobrenadante do nanocompósito foi gotejada com auxílio de uma pipeta em 150 mL da solução aquosa dispersante de 1,0% de poli (álcool vinílico) (PVA) sob agitação mecânica. Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação por 90 minutos adicionais, para promover a evaporação total do solvente diclorometano (CH_2Cl_2). Após 30 minutos de repouso para completa deposição das microesferas no fundo do béquer, o sobrenadante foi removido e o processo de lavagem em três etapas com 200 mL de água destilada foi realizado. Por fim, as microcápsulas secaram ao ar, a temperatura ambiente, em recipiente de porcelana sobre agitador gangorra. As amostras foram armazenadas em recipiente fechado até que fossem feitas as análises para caracterização.

5.1.4 Encapsulação de tripolifosfato de sódio (TPF)

A microencapsulação do TPF foi realizada pelo método emulsificação-difusão de solvente água/óleo/água (SEVERINO et al., 2011). Inicialmente, uma solução contendo o agente ativo foi preparada: adicionou-se 4 g de tripolifosfato de sódio (TPF) à solução aquosa de ácido acético de 2,5% (em volume) sob agitação magnética até dissolução total. Um volume de 8,5 mL desta solução foi adicionado a 25 mL da solução de nanocompósito em diclorometano, sob agitação magnética por 2 minutos, obtendo-se uma solução água/óleo.

Em seguida, foi realizado o processo de síntese de microcápsulas: a emulsão anterior foi gotejada em 300 mL de PVA 1,0% (em volume) sob agitação mecânica, formando uma emulsão do tipo água/óleo/água, que permaneceu sob agitação por 90 minutos. Na sequência, a mistura foi centrifugada, as microcápsulas ficaram no fundo do tubo de centrifugação enquanto a solução de PVA ficou no sobrenadante, o qual foi retirado e as microcápsulas foram lavadas pela adição de 300 mL de água

destilada. O processo de lavagem foi repetido três vezes. As microcápsulas foram transferidas para recipientes de porcelana e secas ao ar em agitador gangorra.

5.2 Caracterização

5.2.1 Análise por Difratometria de Raios X (DRX)

A composição química e cristalinidade das amostras foram estudadas por difratometria de raios X, método de pó, por meio de um difratômetro marca Rigaku, modelo miniFlex600, tubo de cobre. As condições de análise foram faixa angular de 3-50°, passo angular 0,02° e com velocidade 0,02°/min.

5.2.2 Análise por Espectrometria Vibracional de Absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Os espectros vibracionais das amostras foram obtidos por meio de um espectrômetro Nicolet Thermo IS5, no intervalo de 4000-400 cm⁻¹. As amostras não sofreram tratamento prévio.

5.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia e a composição química das microcápsulas foram investigadas por meio de análise em microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo INSPECT F50, com aumentos no intervalo de 500x a 10.000x. As amostras sofreram recobrimento metálico prévio com ouro.

5.2.4 Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

Os dados a respeito de propriedades térmicas dos materiais foram levantados pela análise termogravimétrica realizada no equipamento da marca NETZSCH e modelo STA 449 F1 Júpiter, na faixa de temperatura de 30°C - 500°C, sob uma vazão de argônio purgativo e protetivo de 20 mL/ min e taxa de aquecimento de 10°C/ min.

5.2.5 Análise Espectroscopia UV-Visível

Quantificação de fosfato presente em solução foi realizada em espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV-2600, no comprimento de onda de máxima absorvância em 470 nm.

5.2.5.1 Determinação de fosfato

As amostras sofreram tratamento prévio segundo o método colorimétrico de ácido vanadomolibdadofosfórico publicado pela *American Public Health Association* (APHA, 2017). Inicialmente foram preparadas três soluções:

- i. Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5N;
- ii. Reagente Vanadato-Molibdato: solução A foi preparada pela adição de 25 g de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em 300 mL de água destilada. Solução B: 1,25 g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) foi dissolvido em 300 mL de água fervente, e, após resfriamento, adicionou-se 330 mL de H_2SO_4 . Por fim, solução A foi vertida em B e diluída em balão volumétrico de 1 L;
- iii. Solução padrão de fosfato: dissolução de 220 mg de fosfato monobásico em 100 mL de água destilada.

A etapa de desenvolvimento de cor consiste em adicionar 1 mL do reagente vanadato-molibdato a cada 3,5 mL da amostra e aguardar 10 minutos ou mais para estabilização da cor amarelada.

A curva de calibração envolveu inicialmente a preparação de soluções de fosfato de concentrações conhecidas, seguida de sua análise em espectrofotômetro UV-vis, no comprimento de onda de 470 nm. A curva de calibração e respectiva equação podem ser estimadas a partir dos dados de absorvância para cada concentração. Essa etapa é realizada em triplicata para melhor precisão. O resultado é apresentado no Apêndice B.

5.2.6 Ensaio de liberação controlada

O perfil de liberação controlada do agente ativo (TPF) foi estimado pelo seguinte procedimento: 0,3 g de microcápsulas foram adicionadas a 80 mL de água destilada a temperatura ambiente, a solução foi mantida sob agitação mecânica por dez dias. A cada 24 h, uma alíquota de 3 mL foi retirada para medição de pH e quantificação da concentração de fosfato em espectrofotômetro UV-visível.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

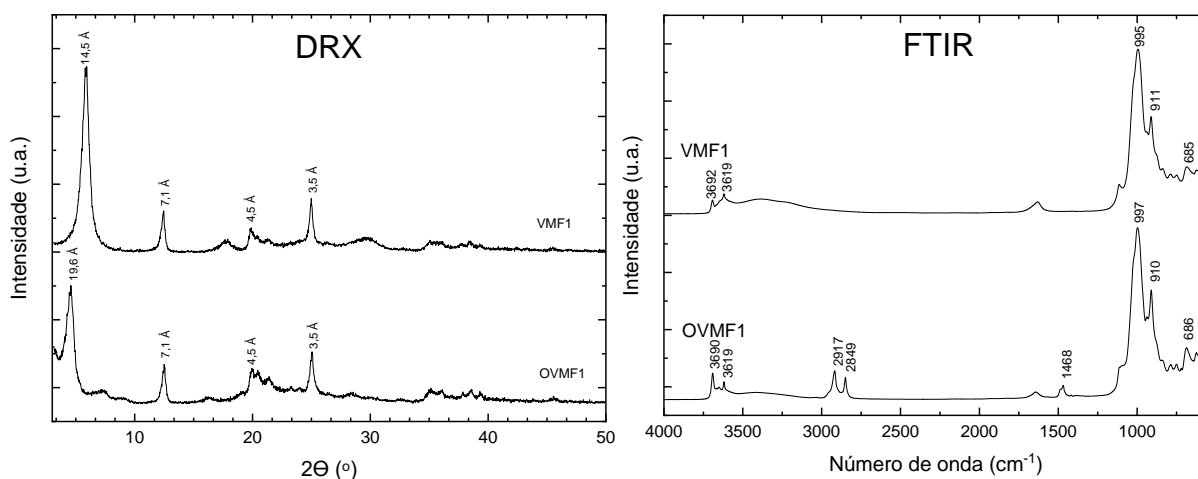
A nomenclatura utilizada para as amostras sintetizadas é apresentada no Apêndice A para uso como referência.

6.1 Organofilização

A identificação da efetividade do processo de organofilização ocorreu por meio de análises comparativas de DRX, FTIR e ATG das amostras de argila purificada (VMF1) e modificada (OVMF1), cujos resultados são apresentados nas Figura 14 e Figura 15.

Previamente, constatou-se que as curvas de DRX tanto de VMF1 quanto de OVMF1 exibem picos em $d_{001} = 14,5 \text{ \AA}$ referente as estruturas cristalinas do grupo montmorilonita (MMT) e em $d_{001} = 7,1 \text{ \AA}$ do grupo caulinita (K), indicando a manutenção da composição relatada por Silva-Valenzuela et al. (2018). Os espectros de infravermelho, da mesma forma, são semelhantes, exibindo máxima intensidade a 3.690 cm^{-1} e 3.620 cm^{-1} devido aos grupos hidroxilas da superfície da folha octaédrica do componente caulinita e picos em 990 cm^{-1} e 910 cm^{-1} correspondente ao estiramento das ligações entre silício e oxigênio da sílica contidos no grupo MMT (MANDEJOVÁ; KOMADEL, 2001).

Figura 14 - Resultados da análise de DRX e FTIR das argilas VMF1 e OVMF1.



O estudo comparativo das curvas do DRX sugere o aumento da distância interlamelar do grupo MMT de $14,5 \text{ \AA}$ para $19,6 \text{ \AA}$ e conservação estrutural do grupo

K. Portanto, o método foi capaz de promover a modificação desejada pela interação do sal quaternário com a fração MMT da argila. Ademais, outros indícios do aditivo são atestados pela presença de picos nos números de onda de 900 cm^{-1} e 2.850 cm^{-1} , no espectro de FTIR de OVMF1, correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações CH_2 presentes na molécula do sal (MANDEJOVÁ; KOMADEL, 2001; PAIVA et al., 2008). Na Tabela 7 estão relacionados os principais espectros às suas típicas ligações moleculares de VMF1, OVMF1 e do sal quaternário utilizado no processo de organofilização.

Tabela 7 - Descrição de picos de espectroscopia na região do infravermelho, separados de acordo com o grupo referente, presentes nos espectros das argilas VMF1 e OVMF1.

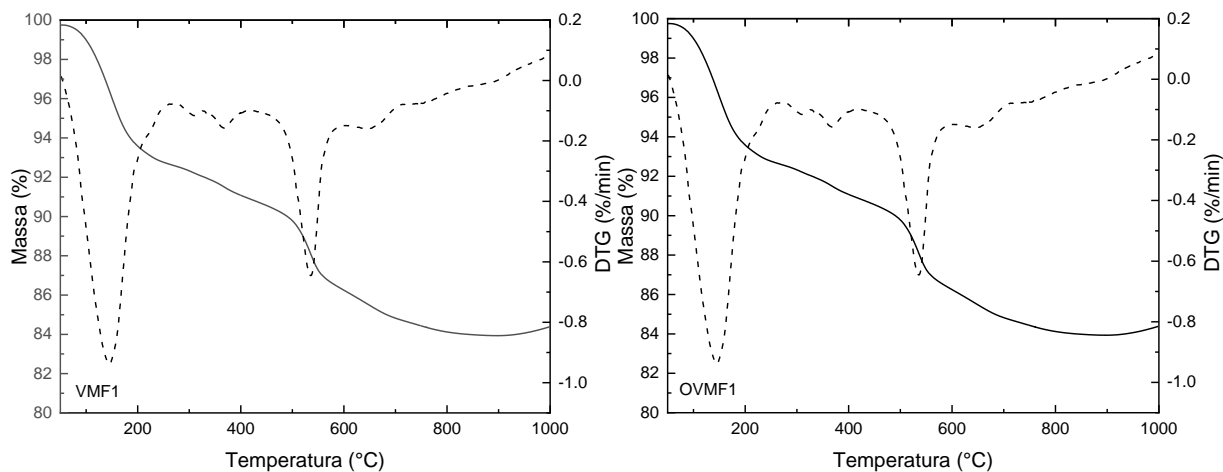
VMF1 (cm^{-1})	OVMF1 (cm^{-1})	Montmorilonita	Caulinita	Sal Quaternário
3.686	3.687	-	Estiramento grupos hidroxilas internos	-
3.616	3.618	Estiramento de grupos hidroxilas estruturais	Estiramento grupos hidroxilas internos	-
-	2.914	-	-	Estiramento simétrico e assimétrico CH_2
-	2.847	-	-	Estiramento simétrico e assimétrico CH_2
988	991	Deformação ligação Al_2OH	Deformação de grupos hidroxilas internas	-
911	908	Deformação ligação Al_2OH	Deformação de grupos hidroxilas internas	-
845	840	Deformação ligação de hidróxidos Fe e Al	-	-
689	674	Deformação ligações sílica	-	-

O estudo comparativo dos espectros de EDS das amostras de VMF1 e OVMF1 (Anexo A) mostrou o surgimento de fração referente ao carbono após o processo de modificação, indicando uma composição mássica média: VMF1 47,7% de oxigênio, 27,8% de silício, 16,5% de alumínio, 4,4% de ferro e 3,1% de magnésio; enquanto OVMF1 contém 32,5% de oxigênio, 25,0% de silício, 19,0% de carbono, 14,0% de alumínio, 6,4% de ferro e 1,6% de magnésio.

As curvas termogravimétricas de 50°C a 1000°C das argilas VMF1 e OVMF1, mostradas na Figura 15, são bem semelhantes. Inicialmente, no intervalo de 50°C - 200°C ocorre a desidratação de moléculas de água adsorvidas aos átomos de Na^+ e

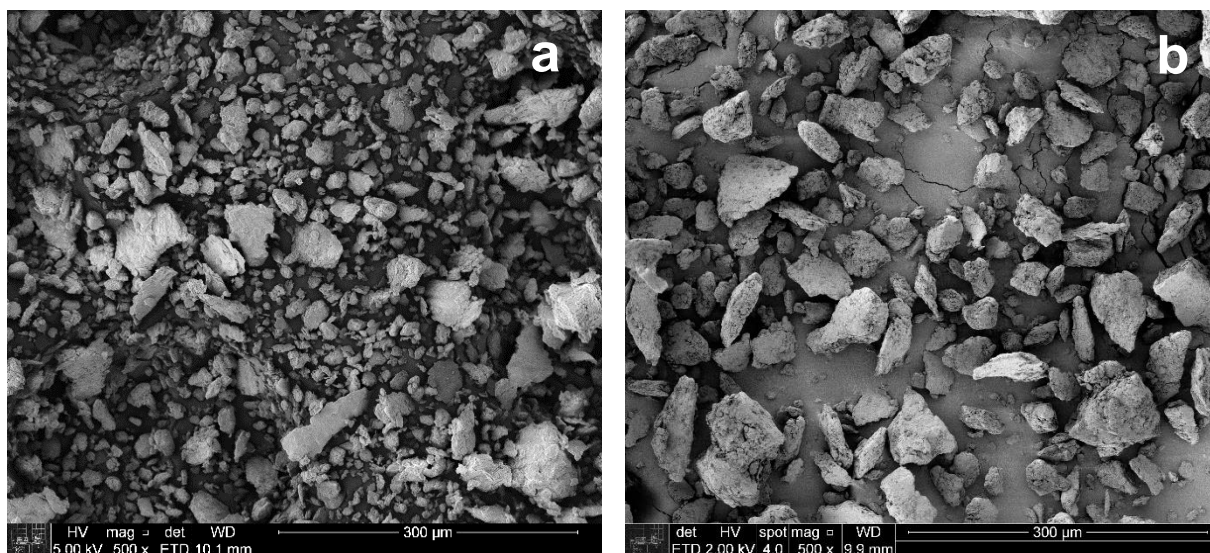
Ca⁺, totalizando a perda de massa de cerca de 6,6%. O segundo evento é indicado pelo pico a 535°C da curva DTG e aponta a desidroxilação da fração MMT presente nas argilas. A perda de massa total na faixa de temperatura estudada é, aproximadamente, 15,5% para as duas amostras. A análise das propriedades térmicas não revelou diferenças significativas.

Figura 15 - Curvas termogravimétricas das amostras de argila VMF1 e OVMF1.



Uma análise complementar por microscopia eletrônica de varredura (Figura 16) sugeriu que partículas da amostra de OVMF1 apresentam granulometria aparente superior à de VMF1.

Figura 16 - Micrografias das amostras de argila purificada VMF1

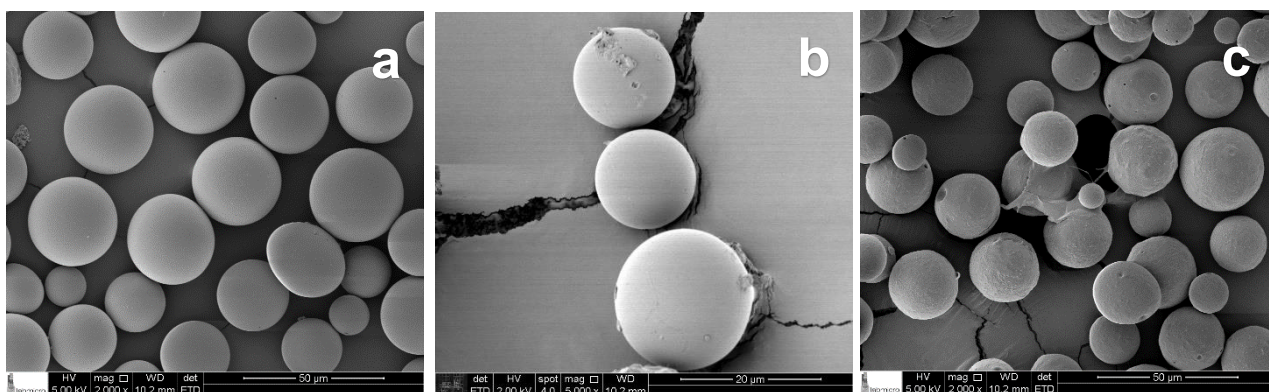


Os resultados obtidos pelas investigações por DRX, FTIR, EDS e MEV corroboram a ocorrência da modificação estrutural da fração MMT de VMF1, portanto é possível inferir que houve aumento do seu potencial para ser completamente esfoliada pela matriz polimérica.

6.2 Síntese de Microcápsulas de Nanocompósitos

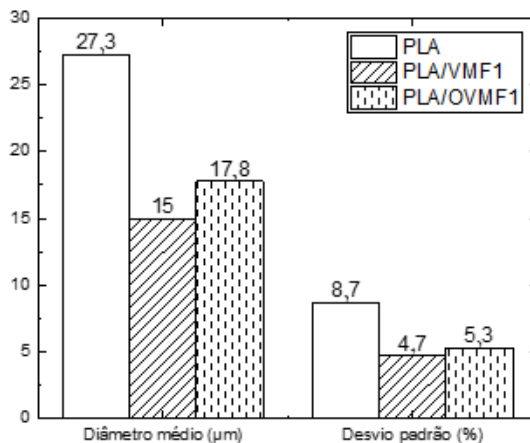
A investigação morfológica e dimensional das microcápsulas, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de PLA (Figura 17a), exibiu microcápsulas esféricas homogêneas com superfície lisa e diâmetro médio de $27,3 \mu\text{m} \pm 8,7 \mu\text{m}$. Ainda, microcápsulas do nanocompósito PLA/VMF1 (Figura 17b) são esféricas, sua superfície apresenta pequenos poros e, com certa regularidade, resíduos de lamelas de argilas aderidas, seu diâmetro médio é de $15,0 \mu\text{m} \pm 4,7 \mu\text{m}$. Por fim, estruturas do nanocompósito PLA/OVMF1 (Figura 17c) são esféricas, possuem depressões circulares em sua superfície e poros maiores em relação à do material com argila não modificada, seu diâmetro médio é de $17,8 \mu\text{m} \pm 4,3 \mu\text{m}$.

Figura 17 - Micrografias de microcápsulas de PLA (a) com aumento de 2.000x, PLA/VMF1 (b) com aumento de 5.000x e PLA/OVMF1 (c) com aumentos de 2.000x.



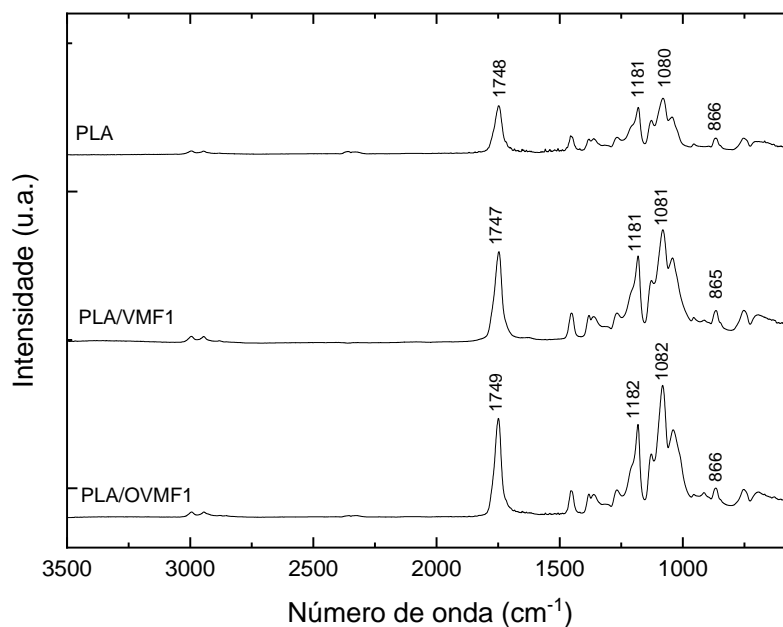
Na Figura 18 é mostrada uma análise comparativa dos dados dimensionais, e sugere que a adição da argila contribuiu para significativa redução dimensional das microcápsulas, chegando a valores superiores a 45% para o sistema PLA/VMF1. Ademais, foi capaz de refinar a distribuição do diâmetro em pelo menos cerca de 40% para o sistema PLA/OVMF1.

Figura 18 - Gráfico comparativo dos dados de diâmetro médio e desvio padrão de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.



Os espectros de FTIR de amostras de microcápsulas obtidas a partir dos sistemas PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 são similares (Figura 19) e apresentam dois picos intensos nas regiões dos números de onda 1.748 cm^{-1} e 1.181 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações C=O e C-O do grupo ácido carboxílico da cadeia polimérica. Outra banda de destaque é o pico próximo a 1.081 cm^{-1} do estiramento assimétrico da ligação C-O. Os demais picos de baixa e média intensidade são relacionados a estiramentos, dobramentos e torções de ligações C-H (SOCRATES, 2001; GONÇALVES; COUTINHO; MARRUCHO, 2010).

Figura 19 - Espectros de infravermelho das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.

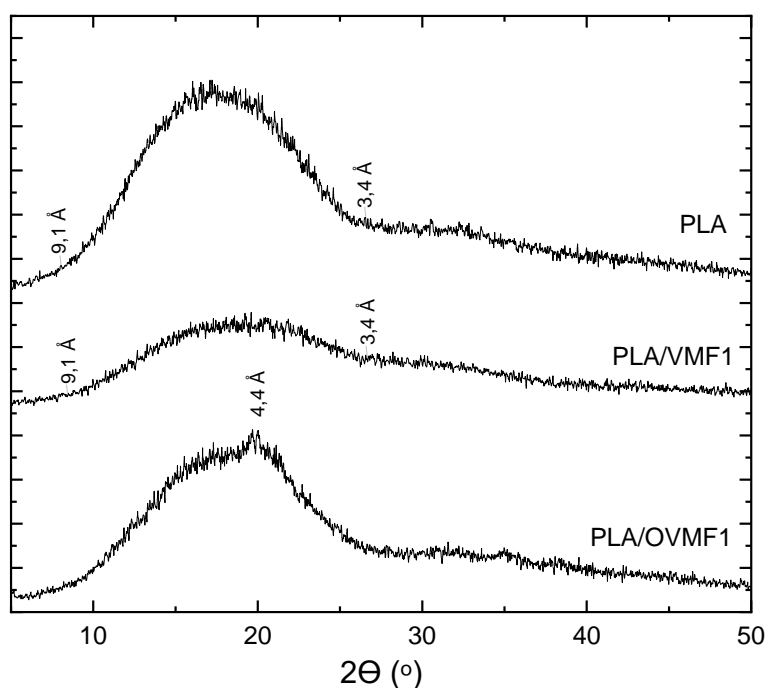


A identificação da formação das estruturas dos nanocompósitos pode ser realizada por um estudo comparativo entre os espectros da matriz, do novo material e da respectiva argila adicionada. Nos dois casos, não foi possível identificar alterações provocadas nos modos vibracionais associados às deformações das ligações presentes nas argilas, mesmo nas regiões de picos mais intenso, referente as deformações de hidróxido de alumínio (990 cm^{-1}), e nos números de onda relacionados ao sal quaternário (2.900 cm^{-1} e 2.850 cm^{-1}).

A ausência de sinais das ligações hidroxilas nos espectros de infravermelho das microcápsulas dos nanocompósitos PLA/VMF1 e PLA/OVMF1, sugerem que as cadeias poliméricas foram capazes de penetrar a região interlamelar das argilas e separá-las, o que levaria à síntese de estruturas esfoliadas.

A avaliação de DRX de amostra de OVMF1 e microcápsulas de PLA e PLA/OMVF1 (Figura 20), assim como FTIR, revelaram as características estruturais dos materiais. As curvas obtidas são típicas de materiais amorfos, pois não apresentaram picos acentuados, apenas bandas largas na região próxima aos ângulos 7° a 27° , referente as distâncias interlamelares $9,1\text{ \AA}$ e $3,4\text{ \AA}$, respectivamente. A diferença entre elas consistiu na intensidade da banda e na

Figura 20 - Curvas de DRX das amostras do polímero PLA e nanocompósitos PLA/VMF1 e PLA/OVMF1



presença de um pico de baixa intensidade em $d_{001} = 4,4 \text{ \AA}$, provavelmente referente a caulinita.

O estudo comparativo entre as curvas da argila OVMF1 e do nanocompósito PLA/OVMF1, indica que o pico presente na curva PLA/OVMF1 é referente as lamelas do grupo caulim que não sofreram alterações estruturais promovidas pelas cadeias poliméricas e permaneceram dispersos na matriz. O mesmo não ocorre para a parcela montmorilonita, cujo pico característico em $d_{001} = 19,2 \text{ \AA}$ desapareceu quase completamente, o que é uma evidência da obtenção de um nanocompósito esfoliado (RAY, 2010).

O efeito da adição das argilas sobre as propriedades térmicas da matriz polimérica foi avaliado por análise termogravimétrica, cujo resultado é mostrado nas Tabela 8, Figuras 21 e 22. A temperatura de 5% de perda de massa (PM) foi adotada como inicial de decomposição, para fins de análise.

O nanocompósito com argila modificada apresentou temperatura de início de decomposição de 255°C , valor 15 % menor que seu polímero matriz (300°C), enquanto com argila purificada é apenas 3% menor (290°C). A temperatura de máxima perda de massa segue o comportamento, passando de 335°C para matriz e 322°C para os nanocompósitos. Estes resultados corroboram com aqueles encontrados por Lee et al. (2003) e Tan e Thomas (2017), e ocorre graças ao papel das lamelas da argila na estrutura do nanocompósito que atuam como sítio de nucleação para reações de hidrólises das ligações ésteres da molécula.

O efeito sobre o intervalo de degradação não foi uniforme: o nanocompósito de PLA/OVMF1 sofreu um acréscimo de 36°C (69%) e o de PLA/VMF1 um decréscimo de 7°C (13%) em relação a matriz (52°C). As lamelas dispersas na matriz aumentaram a distância a ser percorrida pelos gases emitidos durante o aquecimento que passam a levar mais tempo para sair da estrutura e reduzir a massa da amostra. A heterogeneidade de resultados e a perda de massa de PLA/OVMF1 significativamente menor (92,2%) que PLA/VMF1 (97,2%) sugerem que um percentual menor da argila VMF1 foi capaz de interagir com o polímero, promovendo alterações mais relevantes no material que contém a argila modificada. Vale destacar que a diferença de PM

entre a matriz e o nanocompósito ocorreu devido a matéria inorgânica contida na argila.

Figura 21 - Curvas termogravimétricas e propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.

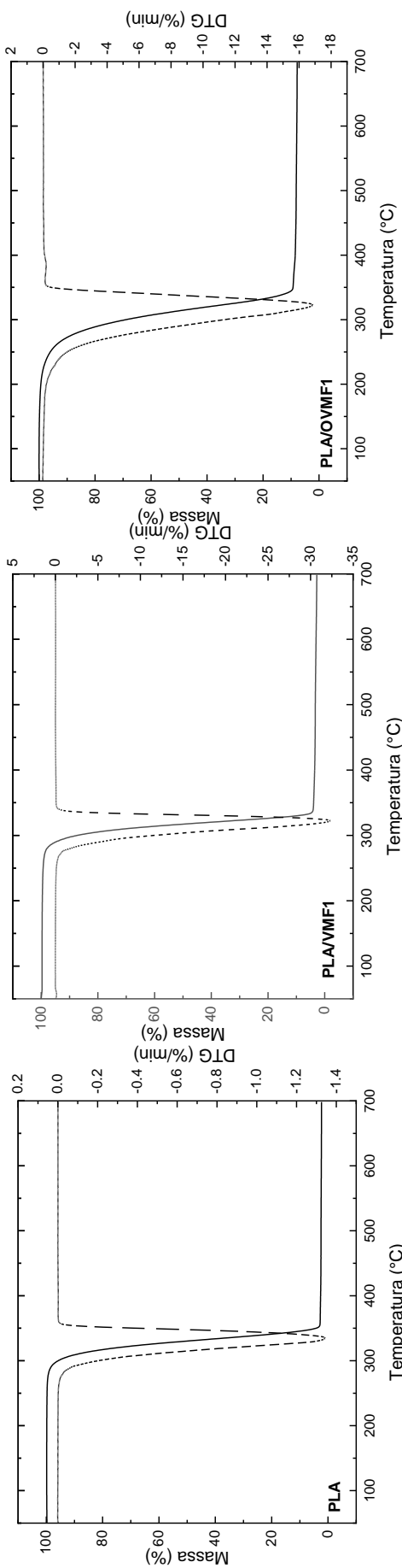


Figura 22 - Gráfico comparativo das propriedades térmicas das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1.

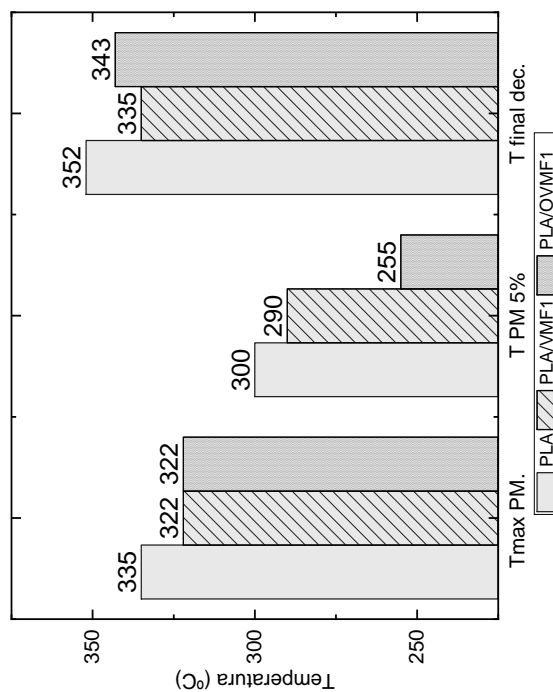


Tabela 8 - Propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 submetidas a ATG.

Variável	PLA	PLA/VMF1	PLA/OVMF1
T_{max PM} (°C)	335	322	322
T_{PM 5%} (°C)	300	290	255
T_{final dec.} (°C)	352	335	343
ΔT_{dec.} (°C)	52	45	88
PM total (%)	97,7	97,2	92,2

Os resultados obtidos por FTIR, DRX, ATG e MEV permitem inferir que houve formação das microcápsulas de nanocompósitos de PLA/VMF1 e de PLA/OVMF1, em que a cadeia polimérica foi capaz de esfoliar parcialmente as lamelas de argila e promover alterações dimensionais, morfológicas e de propriedades térmicas em relação a matriz. Além disso, foi possível sintetizar microcápsulas esféricas e homogêneas com superfícies mais porosas e rugosas em relação à matriz.

6.2.1 Análise de variáveis de síntese de nanocompósito

As concentrações de tensoativo (PVA) e de polímero (PLA) na solução do nanocompósito (PLA/OVMF1) e sua influência sobre as propriedades morfológicas das microcápsulas, foram analisadas para definição de valores utilizados nas etapas subsequentes do trabalho. Para tanto, foram sintetizadas microcápsulas com concentrações mássicas de tensoativo 1,0% e 2,0% e solução polimérica 1,0%, 2,0% e 3,0%, como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Diâmetro médio das microcápsulas sintetizadas com soluções de tensoativo (PVA) 1,0% e 2,0% e de nanocompósito (PLA/OVMF1) 1,0%, 2,0% e 3,0%, aqui denominadas com o prefixo OA.

Amostra	Concentração PVA (%)	Concentração PLA/OVMF1 (%)	Diâmetro médio (μm)
OA-1-1	1,0	1,0	24,5 \pm 8,2
OA-1-2	1,0	2,0	41,4 \pm 15,0
OA-1-3	1,0	3,0	98,5 \pm 76,8
OA-2-1	2,0	1,0	18,5 \pm 7,3
OA-2-2	2,0	2,0	24,1 \pm 6,6
OA-2-3	2,0	3,0	21,7 \pm 7,0

Análises visuais e de microscopia (Apêndice C) mostraram que o incremento da concentração de tensoativo utilizado foi proporcional a intensidade de formação de película de filme superficial à solução. O resultado sugere que existe uma quantidade ideal de tensoativo para determinada solução polimérica, de forma que as moléculas em excesso de PVA coalescem durante o processo de secagem e formam uma fase sólida de espessura fina.

Aglomerações de microcápsulas ocorreram em todas as amostras, diferindo apenas quanto ao grau de intensidade. A unanimidade indica que esse parâmetro pode não estar relacionado as variáveis definidas para análise, mas a uma outra etapa da metodologia. A hipótese, nesse caso, é que ocorra durante o processo de secagem ao ar.

O diâmetro médio encontrado para cada amostra estão descritos na Tabela 9 descreve. Os resultados sugerem que a variação de tensoativo exerce influência sobre a dimensão das microcápsulas: houve redução média de 50% do diâmetro médio associada a um refinamento da distribuição, indicada pela redução de pelo menos 10%. do desvio padrão. O resultado está relacionado ao aumento da taxa de difusão das moléculas do tensoativo até a interface do solvente, o que torna possível estabilizar gotas menores e mais homogêneas (JEFFERY; DAVIS; O'HAGAN, 1992; BRUNNER et al., 2010).

Os valores encontrados para as amostras OA-1-1, OA-1-2 e OA-1-3 (solução PVA 1,0% e nanocompósito 1,0%, 2,0% e 3,0%, respectivamente) demonstraram a formação de microcápsulas maiores e distribuição de tamanho mais larga, devido à presença insuficiente de tensoativo para estabilizar gotas e ao acréscimo de viscosidade que pode gerar desvios da velocidade de agitação mecânica (SANS DRAP; MOES, 1993; BRUNNER et al., 2010).

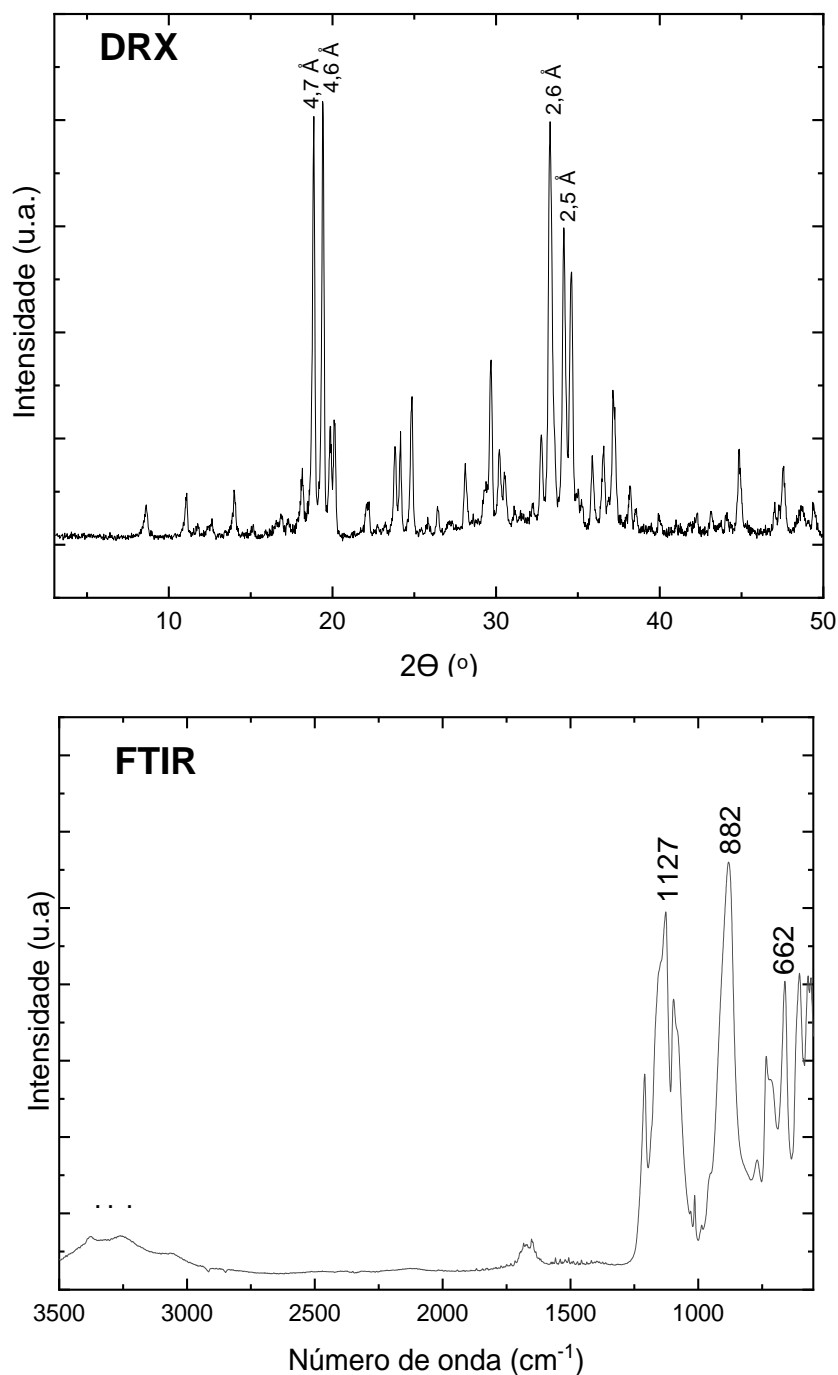
Análise comparativa dos resultados de valor de diâmetro médio, formação de filme superficial e agregados, serviu como base para um novo experimento utilizando solução de nanocompósito 1,5% e de PVA 1,0%. As microcápsulas obtidas utilizando-se essas variáveis apresentaram diâmetro médio de $17,8 \mu\text{m} \pm 5,3 \mu\text{m}$, com pouca formação de filme e agregados. Portanto, se tornaram base para o experimento de encapsulação.

6.3 Caracterização Tripolifosfato de Sódio (TPF)

A caracterização do tripolifosfato de sódio, utilizado no projeto como agente ativo, foi realizada por meio de DRX, FTIR, TGA e MEV. O intuito dessa etapa era obter repertório para ser usado em comparações subsequentes.

A curva de DRX (Figura 23) indicou a presença de distâncias interatômicas de cerca de 4,7 Å e 2,6 Å, equivalentes a interações entre P-O e Na-O, respectivamente (CORBRIDGE, 1960). O espectro de FTIR de TPF (Figura 23) apresentou picos na região de 1350 – 1150 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações P=O conectados aos substituintes eletronegativos (O^-), e na região de 1025 – 870 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações O-P-O (SOCRATES, 2001).

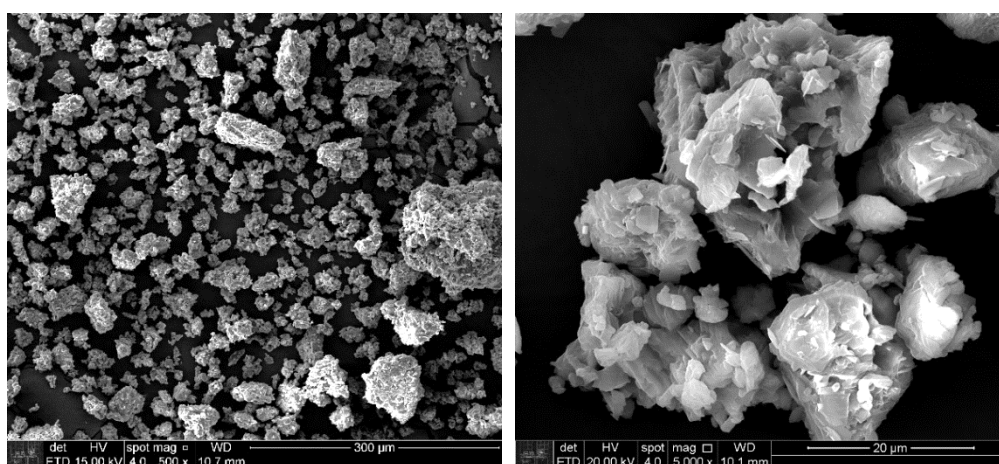
Figura 23 – Resultados das análises de DRX e FTIR da amostra de tripolifosfato de sódio (TPF).



A análise complementar por EDS (Anexo B) indicou uma composição mássica média de 42,5% de oxigênio, 25,5% de fósforo e 32,0% de sódio. Os resultados obtidos conferem com o esperado para a molécula do composto analisado, cuja fórmula química é apresentada na Figura 11.

A morfologia do TPF é mostrada na Figura 24: aglomerados de distribuição granulométrica uniforme, composto por lamelas de espessura fina distribuídas de forma aleatória.

Figura 24 - Microscopias de TPF com aumento de 500x e 5000x.

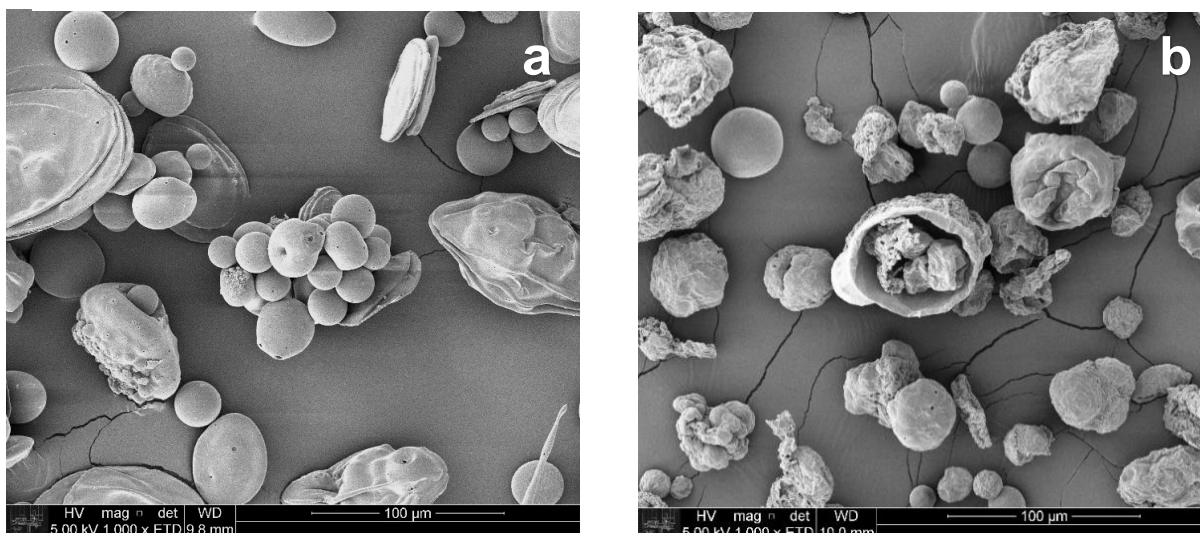


6.4 Encapsulação

O principal desafio desta etapa da pesquisa foi obter microcápsulas morfologicamente estáveis e uniformes contendo TPF em seu interior, de maneira a garantir maior eficiência de encapsulação. As amostras iniciais foram produzidas com soluções de PLA e PLA/OVMF1 1,5%, proporção agente ativo e fase contínua (AA/FC) 3:1 e concentração de tensoativo 1,0% via processo de emulsificação-difusão de solvente água/óleo/água, são estas, respectivamente, PT-1-31 e OT-1-31.

A caracterização preliminar por MEV das microcápsulas com TPF revelou alguns defeitos morfológicos das microcápsulas: microscopia de PLA contendo TPF (Figura 25a) exhibe formas achatadas em forma de discos e esferas homogêneas; da mesma forma, imagens das de nanocompósito de PLA/OVMF1 como material encapsulante (Figura 25b) mostram corpos de superfície heterogênea, arredondados e aspecto murcho, além de algumas esferas homogêneas.

Figura 25 - Micrografia das amostras de PLA (a) e PLA/OVMF1 (b) contendo TPF na proporção AA/FC 3:1, com 1.000x de aumento.



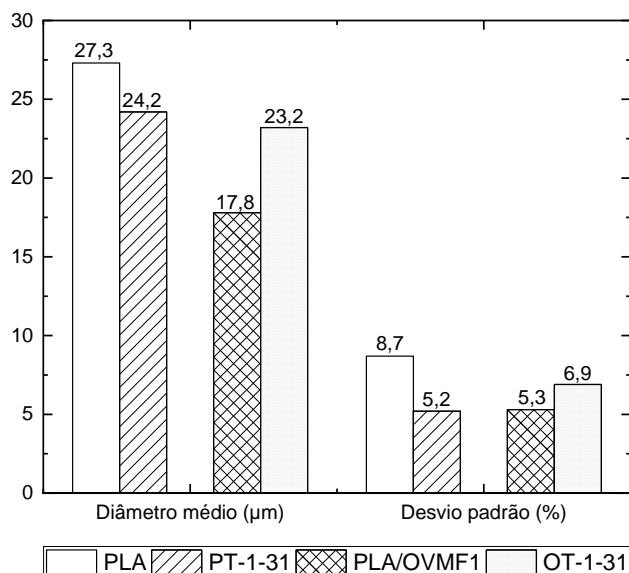
O diâmetro médio das microcápsulas esféricas das amostras foi calculado e apresentado na Tabela 10. Um estudo comparativo com aquelas sem agente ativo (Figura 26) sugere alterações dimensionais pouco significativas, porém um expressivo refinamento de distribuição, chegando a uma redução superior a 40% do desvio padrão da amostra de polímero PLA. Uma hipótese para o resultado, é o colapso das microcápsulas quando adquirem dimensões superiores a cerca de 40 µm.

Tabela 10 - Diâmetro médio das microcápsulas de PLA e PLA/OVMF1 contendo TPF preparadas inicialmente

Amostra	Concentração de PVA (%)	Proporção AA/FC (m/m)	Diâmetro médio (µm)
PT-1-31	1,0	3:1	24,2 ± 5,2
OT-1-31	1,0	3:1	23,2 ± 6,9

Brunner et al. (2010) afirmaram que a concentração de tensoativo possui efeitos expressivos sobre a morfologia e a dimensão das microcápsulas. Seus experimentos relataram decréscimos superiores a 50% do diâmetro médio quando aumento da concentração para 2,0% é realizado. Ainda, superfícies se tornaram mais homogêneas e ocorre um menor percentual de deformações.

Figura 26 - Comparação dimensional das microcápsulas de PLA e PLA/OVMF1 vazias e com TPF.



A relação mássica entre o agente ativo e a fase contínua (AA/FC) gerou impactos sobre a eficiência de encapsulação e propriedades da superfície. Em quantidades elevadas de agente ativo, não há fase contínua o suficiente para envolvê-lo, o que leva a sua deposição na superfície da esfera e posterior dissolução na fase aquosa externa. Por conseguinte, microcápsulas se tornaram mais porosas e chegaram a colapsar em alguns casos (JEFFERY; DAVIS; O'HAGAN, 1993).

A partir da correlação entre a literatura e os resultados obtidos, as hipóteses levantadas para justificar a qualidade das microcápsulas obtidas foram: presença insuficiente de surfactante (PVA) e quantidade excessiva de agente ativo (TPF). Uma etapa complementar à encapsulação foi realizada para validação desses questionamentos.

6.4.1 Efeito proporção agente ativo e fase contínua (AA/FC)

A metodologia de síntese de encapsulação de TPF foi repetida para os materiais PLA e PLA/OVMF1, mantendo a concentração de surfactante 1,0% e variando AA/FC em 3:1, 1:5 e 1:2. O comportamento em ambos os materiais foi semelhante; dessa maneira, foi selecionado como representativo para análise dos resultados o grupo de amostras referentes ao PLA (Tabela 11), cuja denominação é precedida da sigla PT. As micrografias das amostras de PLA/OVMF1 são exibidas e analisadas no Apêndice D.

Tabela 11 - Descrição das amostras de microcápsulas de PLA sintetizadas para teste de metodologia de encapsulação de TPF.

Amostra	Fase Contínua	Concentração PVA (%)	Proporção AA/FC (m/m)
PT-1-31	PLA	1,0	3:1
PT-1-12	PLA	1,0	1:2
PT-1-15	PLA	1,0	1:5

O efeito da redução da proporção AA/FC sobre a morfologia das microcápsulas pode ser verificado pelas micrografias de PT-1-31, PT-1-12 e PT-1-15 com aumento 2.500x (Figura 27). As menores proporções de TPF/PLA levaram a um ajuste da quantidade de formas de disco que, embora ainda presentes em PT-1-12, foram substituídas por corpos rugosos e murchos em PT-1-15. Ainda, uma comparação mais minuciosa da superfície sugeriu uma aparente redução da porosidade.

Figura 27 - Micrografias com aumento de 2.500x das amostras PT-1-31, PT-1-12 e PT-1-15 para análise dos efeitos da alteração da proporção AA/FC sobre a estrutura morfológica das microcápsulas



Os resultados corroboraram com aqueles previamente levantados pela literatura (JEFFERY; DAVIS; O'HAGAN, 1993; JYOTHI et al., 2010; BRUNNER et al., 2011). Portanto, a relação AA/FC para as etapas seguintes foi fixada em 1:5, pois se mostrou mais eficiente quanto a ajustes morfológicos e de porosidade da superfície.

6.4.2 Efeito da concentração de tensoativo (PVA)

As microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF foram sintetizadas com proporção AA/FC 1:5 e concentrações do tensoativo PVA 1,0% e 2,0%. Os parâmetros definidos para a comparação dos resultados são: diâmetro médio, distribuição de tamanhos, morfologia e porosidade aparente. A nomenclatura

utilizada para cada amostra e os respectivos dados dimensionais encontrados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Diâmetro médio das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF, produzidas com solução de tensoativo 1,0% e 2,0% e proporção AA/FC 1:5.

Amostra	Fase Contínua	Proporção TPF/FC (m/m)	Concentração PVA (%)	Diâmetro médio (μm)
PT-1-15	PLA	1:5	1,0	67,6 \pm 62,4
PT-2-15	PLA	1:5	1,0	9,8 \pm 5,3
VT-1-15	PLA/VMF1	1:5	1,0	44,8 \pm 52,0
VT-2-15	PLA/VMF1	1:5	2,0	10,9 \pm 6,8
OT-1-15	PLA/OVMF1	1:5	1,0	10,4 \pm 4,0
OT-2-15	PLA/OVMF1	1:5	2,0	8,2 \pm 3,7

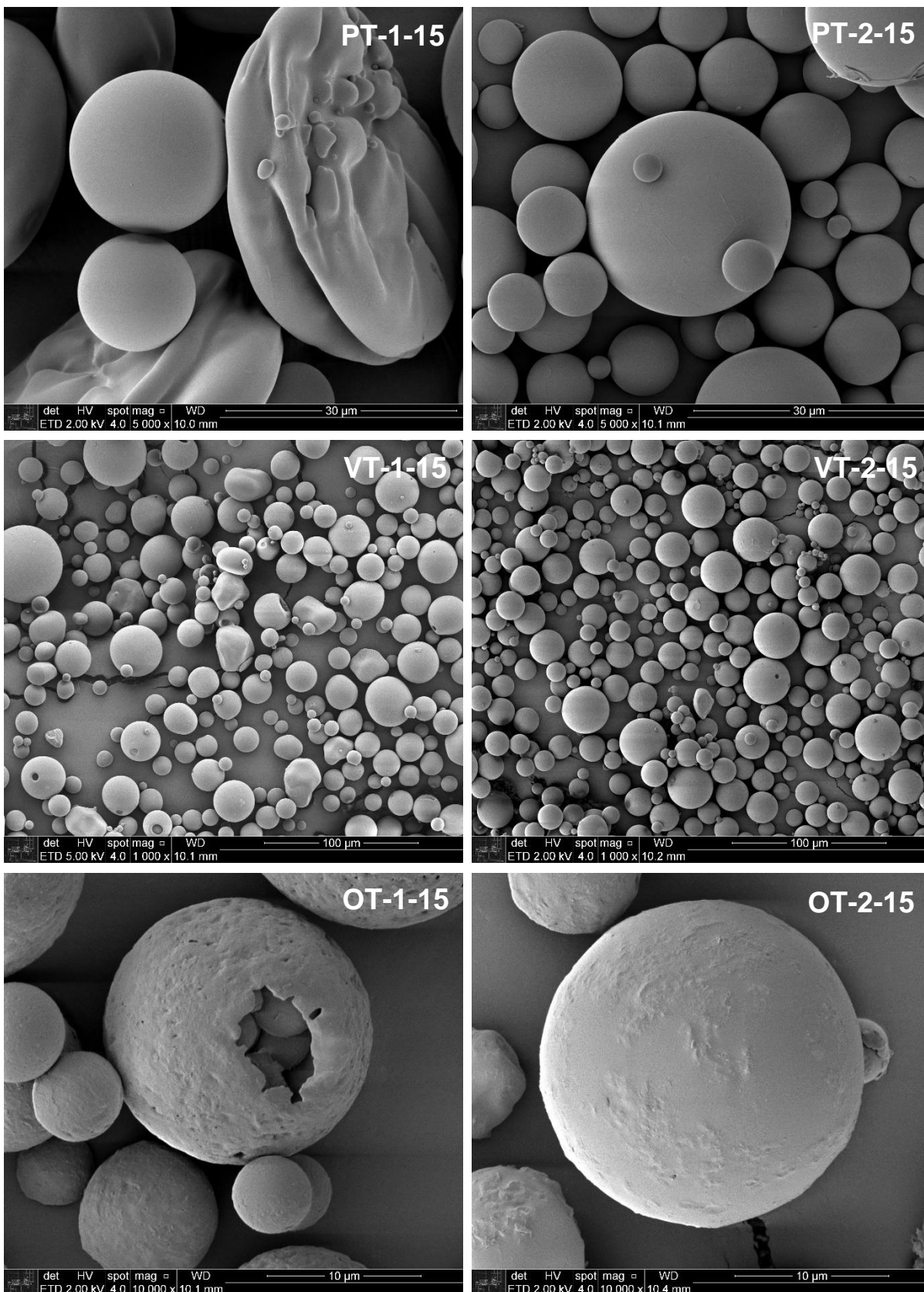
A análise dimensional permitiu aferir que o efeito do aumento da concentração de tensoativo é evidente no caso das fases contínuas PLA e PLA/VMF1, em que ocorre redução de pelo menos 75% do tamanho e cerca de 90% do desvio padrão, ou seja, o incremento de PVA levou a síntese de microcápsulas menores e mais homogêneas. Por outro lado, o efeito sobre o nanocompósito com argila modificada (PLA/OVMF1) é mais discreto: redução de 20% do diâmetro médio e 6% do desvio.

A correlação dos dados dimensionais das microcápsulas vazias com as do processo de encapsulação, utilizando uma solução de tensoativo de mesma concentração (PVA 1%), indica que a adição de TPF produziu microcápsulas maiores e com distribuição granulométrica grosseira, ou seja, variam significativamente de tamanho. Posto isto, o incremento da concentração de PVA tornou-se uma via para atenuar o efeito do sal inorgânico, sendo capaz de sintetizar as microcápsulas mais homogêneas.

A comparação das micrografias (Figura 28) das microcápsulas de PLA e PLA/VMF1 permitiu aferir que houve redução da quantidade de formatos cônicos, elipsoides e achatados. Ademais, a análise da superfície daquelas sintetizadas a partir dos nanocompósitos sugere um decréscimo da porosidade superficial aparente. Outro

aspecto interessante é que as cápsulas rompidas demonstram conter partículas esféricas homogêneas em seu interior.

Figura 28 - Micrografias das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 com proporção AA:FC 1:5 e concentrações de tensoativo 1,0% e 2,0%.



O acréscimo da concentração de PVA foi suficiente para aumentar sua taxa de difusão até a interface do solvente, viabilizando a estabilização de microcápsulas menores e com menor variação dimensional. Além disso houve o incremento da viscosidade da fase aquosa, responsável pela redução da taxa de difusão do TPF a fase externa, conseqüentemente, as superfícies aparentam ser menos porosas, o que pode significar aumento da quantidade de TPF encapsulado pelo processo.

Os ajustes promovidos à metodologia permitiram a síntese de microcápsulas esféricas, homogêneas e de superfície lisa, como já era sugerido pela literatura (JEFFERY; DAVIS; O'HAGAN, 1993; SANDSTRAP; MOES, 1995; JYOTHI et al., 2010; BRUNNER et al., 2011), evidenciando a importância das variáveis estudadas anteriormente. Nesse contexto, novas microcápsulas foram produzidas para a caracterização e ensaio de liberação controlada, fixando as variáveis AA/FC, concentração volumétrica de PVA e solução polimérica em 1:5, 2,0% e 1,5%, respectivamente.

6.5 Liberação Controlada

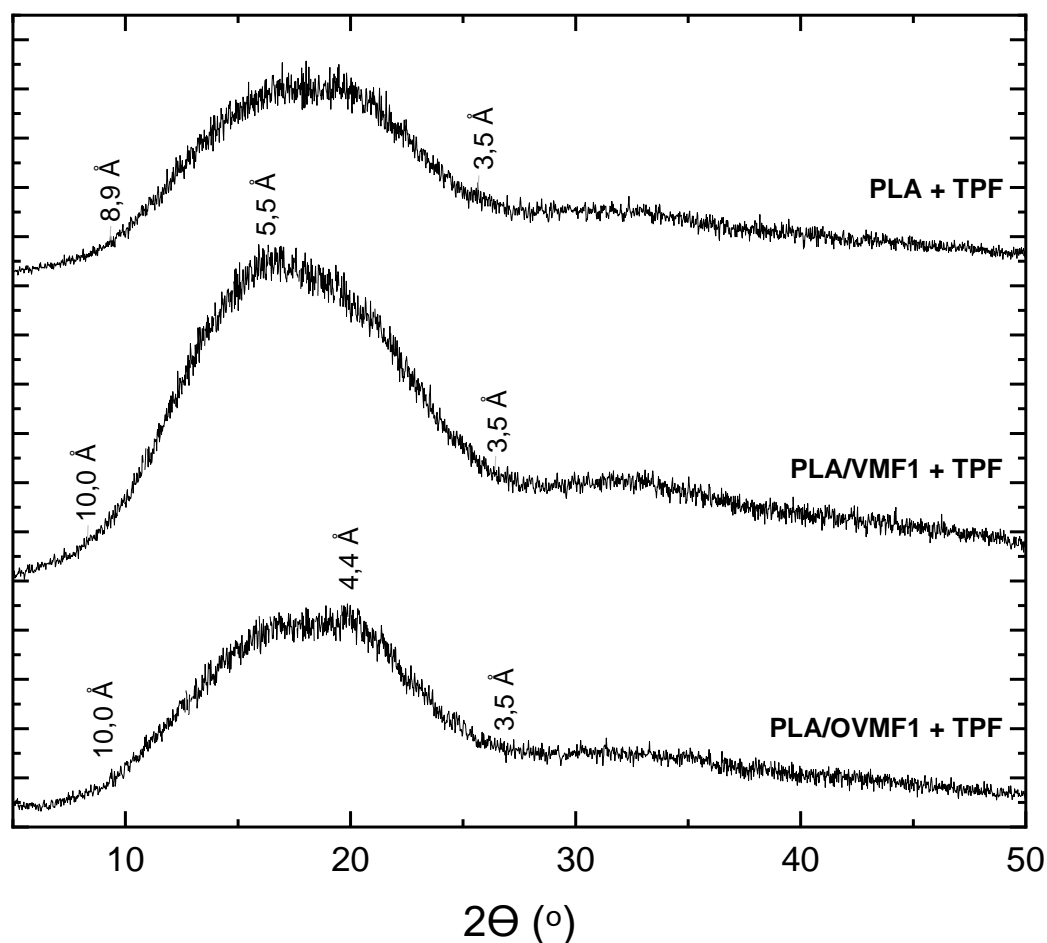
Novas amostras de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF foram sintetizadas pelo método de emulsificação-difusão de solvente água/óleo/água, com solução de PVA 2,0% e proporção de AA/FC 1:5. As caracterizações morfológica, dimensional e de composição foram realizadas por DRX, FTIR, TGA e MEV, antes da realização do ensaio de liberação controlada.

6.5.1 Composição

As curvas de DRX das microcápsulas contendo TPF (Figura 29), assim como aquelas vazias (Figura 20), apresentam um comportamento típico de material amorfo com uma banda larga entre as distâncias 10,0 Å e 3,5 Å. As distâncias interatômicas de cerca de 4,7 Å e 2,6 Å, equivalentes a interações entre P-O e Na-O do TPF, estão ausentes. A curva do nanocompósito PLA/OVMF1 apresenta um pico pouco acentuado em 4,4 Å de lamelas da fração MMT da argila. A curva de PLA/VMF1

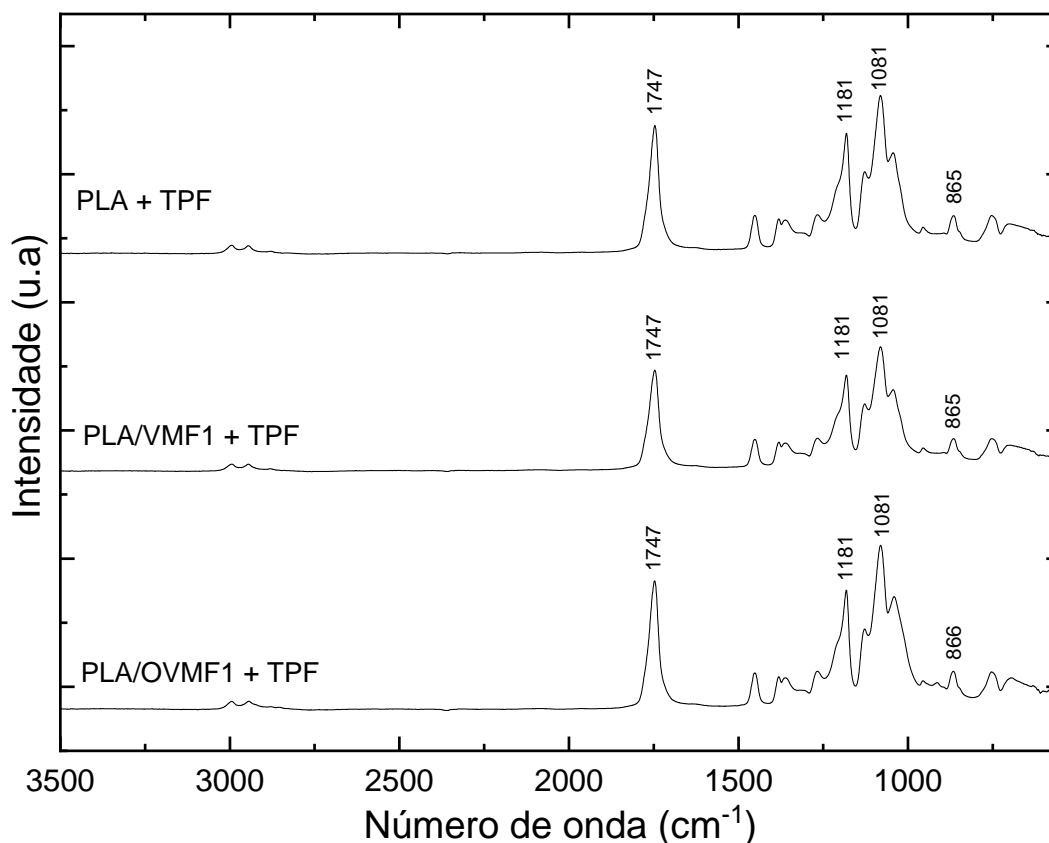
apresenta alteração significativa de intensidade da banda e um leve deslocamento em direção a distância 5,5 Å, sugerindo que houve alteração das interações atômicas.

Figura 29 - Curvas de DRX das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF.



A correlação entre os espectros de infravermelho das microcápsulas vazias (Figura 19) e contendo TPF (Figura 30) mostra que a estrutura molecular de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 foi conservada, visto que houve a manutenção de picos de intensidade alta e média nos números de onda 1748 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} e 865 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações C=O e C-O do grupo ácido carboxílico, estiramento assimétrico de C-O e deformações de C-H, respectivamente. Os picos referentes às ligações P=O (1127 cm^{-1}) e O-P-O (882 cm^{-1}) estão ausentes no espectro, o que sugere que a quantidade de substância presente está abaixo do limite de detecção do equipamento.

Figura 30 - Espectros de infravermelho de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo o agente ativo.

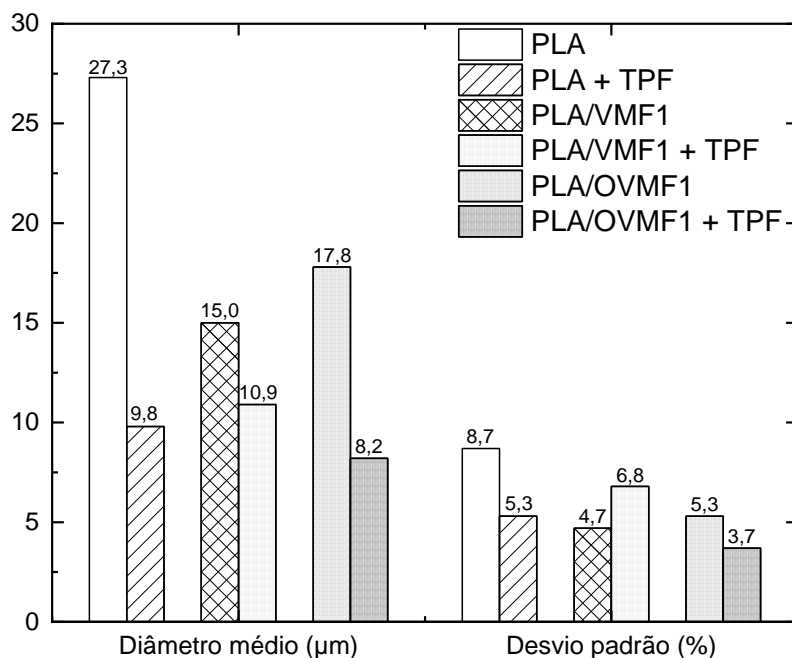


6.5.2 Morfologia

Os dados dimensionais das amostras de microcápsulas vazias e com TPF (PT-2-15, VT-2-15 e OT-2-15– descrição da composição das amostras mostradas na Tabela 12) são correlacionados na Figura 31. O processo de encapsulação de TPF utilizando solução de PVA 2% produziu microcápsulas com diâmetro médio pelo menos 25% menor e com distribuição de tamanho 30% mais estreita, com exceção do nanocompósito PLA/VMF1. As alterações estão relacionadas aos efeitos do incremento de concentração do surfactante e utilização de ácido acético para estabilização da emulsão, que promovem o aumento da taxa de difusão do PVA até a interface do solvente, capaz de estabilizar as microcápsulas menores, e de promover aumento da extração do solvente orgânico que reduz o tempo para solidificação da membrana. Recipientes menores, entretanto, podem resultar em menor eficiência de

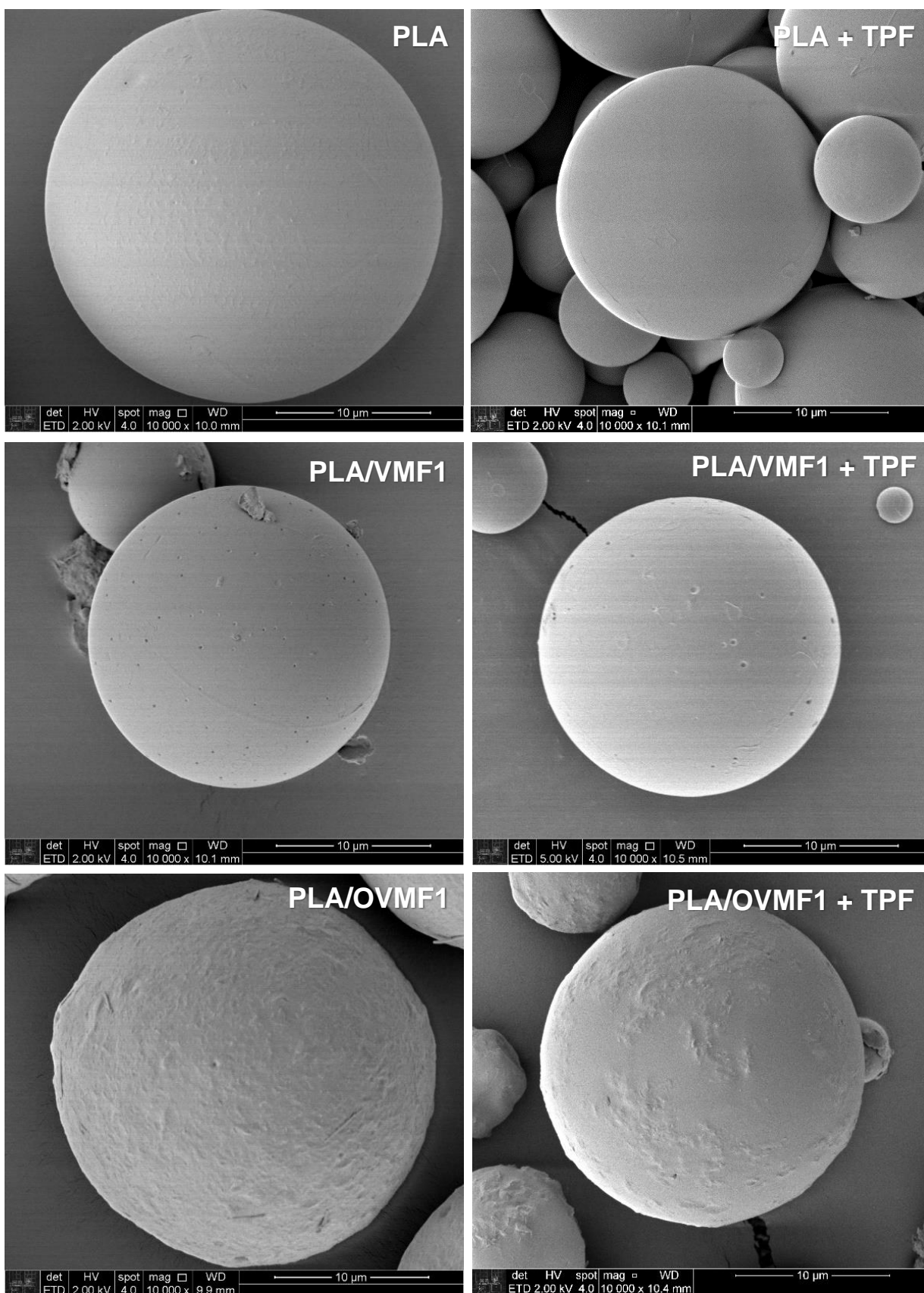
encapsulação (JEFFERY; DAVIS; O'HAGAN, 1992; BRUNNER et al., 2010; UCHIDA et al., 1995; JYOTHI et al., 2010; SAWALHA et al., 2011)

Figura 31 - Gráfico comparativo do diâmetro médio e desvio padrão de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 vazias e contendo TPF.



As imagens obtidas por MEV das microcápsulas vazias e contendo TPF com aumento de 10.000x são apresentadas na Figura 32 mostra. De modo geral, as alterações de concentração da solução de surfactante e da proporção TPF:FC permitiram a síntese de estruturas muito semelhantes à estrutura vazia: as estruturas de PLA são lisas e homogêneas, de PLA/VMF1 são homogêneas e apresentam poros distribuídos uniformemente em sua superfície, e, por fim, de PLA/OVMF1 são rugosas o que leva a formatos esféricos não tão homogêneos entre si como as microcápsulas dos demais materiais citados. A única diferença relevante é quanto à dimensão, pois o incremento de PVA e adição de ácido acético viabilizou a estabilização de gotas menores e menor tempo para solidificação da membrana, reduzindo, dessa forma, a perda de agente ativo para o meio externo.

Figura 32 - Micrografias com 10.000x de aumento das amostras de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 vazias e contendo TPF.



6.5.3 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas das microcápsulas foram investigadas via análise termogravimétrica, cujos resultados são apresentados na Tabela 13 e nas Figuras 33 e 34. A temperatura de 5% de perda de massa (PM) foi adotada como a inicial de decomposição, para fins de análise. As três amostras apresentaram parâmetros semelhantes, com desvios pouco significativos, porém a uniformidade não se mantém quando relacionados aos respectivos sistemas dos nanocompósitos sem TPF.

As curvas termogravimétricas das microcápsulas de PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 sem agente ativo (Figura 21) mostram as temperaturas de máxima perda de massa (PM) de 322°C, passando a cerca de 335°C na presença de TPF. O mesmo ocorreu para o início de decomposição e intervalo de degradação: valores retornam a patamares próximos aos da matriz polimérica (PLA).

Conforme a expectativa, a perda de massa aumentou em relação ao sistema sem agente ativo, fração referente a parcela de TPF que entra em combustão a cerca de 630°C. A variação, entretanto, é maior para PLA/OVMF1.

Figura 33 - Curvas termogravimétricas e propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF.

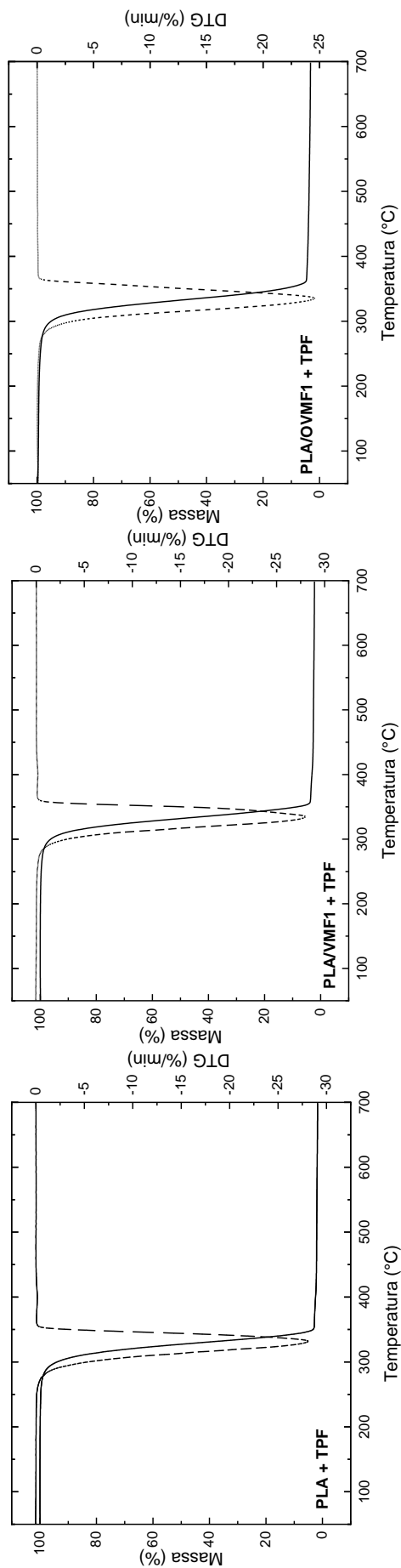


Figura 34 - Gráfico comparativo das propriedades térmicas das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 com TPF.

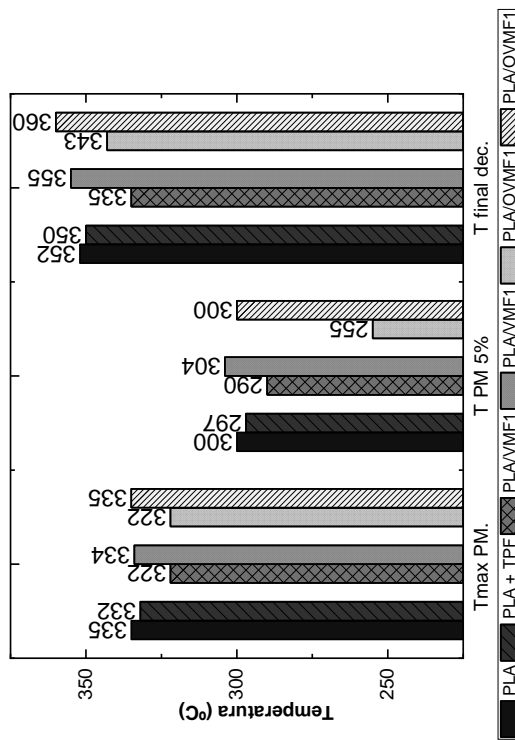


Tabela 13 - Propriedades térmicas das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 submetidas a ATG.

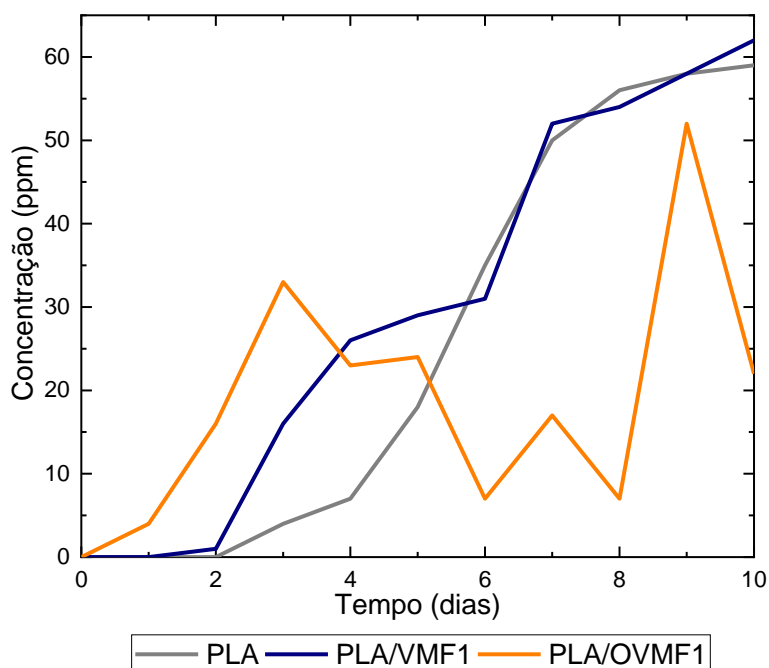
Variável	PLA+TPF	PLA/VMF1+TPF	PLA/OVMF1+TPF
T_{max} PM. (°C)	332	334	335
T_{PM 5%} (°C)	297	304	300
T_{final dec.} (°C)	350	355	360
ΔT_{dec.} (°C)	53	51	60
PM total (%)	98,3	97,8	96,8

6.5.4 Perfil de liberação controlada

Os ensaios foram desenvolvidos com base em duas análises diárias: medição de pH e quantificação via espectroscopia de UV-visível da concentração de fosfato na solução aquosa. Não houve variação do pH das amostras, que se manteve ao redor de 4,5. Portanto, o resultado preliminar indicou que a quantidade de TPF liberada no período analisado não seria suficiente para neutralizar o pH da solução e assim reduzir a solubilidade de íons férricos.

Na Figura 35 é mostrado o comportamento da liberação ao longo do período analisado. As curvas de PLA e PLA/VMF1 obtidas são semelhantes às obtidas por Brandau (2002): nos primeiros dias não houveram indícios de liberação de TPF, cuja concentração aumentou exponencialmente nos dias subsequentes até reduzir a variabilidade ao fim do período de 10 dias. Em ambos os casos foi possível, a partir do quinto dia de agitação, detectar visualmente certa turbidez nas amostras, cujas partículas suspensas pertencem à fase contínua despreendidas ao longo do processo de hidrólise.

Figura 35 - Perfil de liberação de microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF.



A curva de PLA/OVMF1 não seguiu o padrão das demais: durante o ensaio a solução apresentou uma maior taxa de evaporação, o que exigiu procedimentos de

dissolução para manutenção das condições de agitação. Essa adversidade contribuiu para a variação heterogênea dos valores de concentração de fosfato e a perda de uma quantidade significativa de microcápsulas em momentos de turbulência do sistema.

Outro ponto relevante é quanto ao início da liberação de fosfato, a partir do qual é possível comparar a biodegradabilidade dos materiais. Assim como esperado, as microcápsulas de PLA levaram mais tempo para iniciar a liberação, ocorrida em 3 dias, enquanto PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 levaram, respectivamente, 2 e 1 dias. O aumento dessa propriedade advém da presença da argila na matriz, que serviu como ponto de atração de moléculas de água que desencadearam as quebras iniciais de ligações éster da cadeia polimérica.

As imagens obtidas por MEV das amostras (Figura 36) corroboram com os resultados de espectroscopia UV-visível quanto a biodegradabilidade dos sistemas estudados: as microcápsulas de PLA/OVMF1 apresentaram uma quantidade significativamente maior de estruturas degradadas e deformadas em relação aos demais sistemas de liberação. As microscopias com aumento 20,000x também mostram o avanço do processo de hidrólise na superfície das esferas, sugerido pelo aumento da rugosidade quando comparados aos resultados pré ensaio (Figura 32).

De maneira geral, as microcápsulas das amostras de PLA e PLA/VMF1 mantiveram a maior parte das estruturas conservadas, porém houve uma redução do seu diâmetro médio e desvio padrão após 10 dias de agitação (Figura 37). Esse resultado sugere que inicialmente houve o consumo das cápsulas maiores, as quais apresentam maior superfície de contato com a solução e, por isso, ficam sujeitas a ação mais acelerada do meio externo. A ausência de alterações morfológicas associado a alteração do aspecto superficial das cápsulas menores remanescentes indicam que o tempo de ensaio não foi suficiente para total liberação do TPF, portanto não é possível determinar de forma assertiva a eficiência do processo de encapsulamento. O mesmo não ocorre para PLA/OVMF1, que mantém as características dimensionais.

Figura 36 - Micrografias com aumentos 5.000x e 20.000x das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 contendo TPF, após ensaio de liberação controlada.

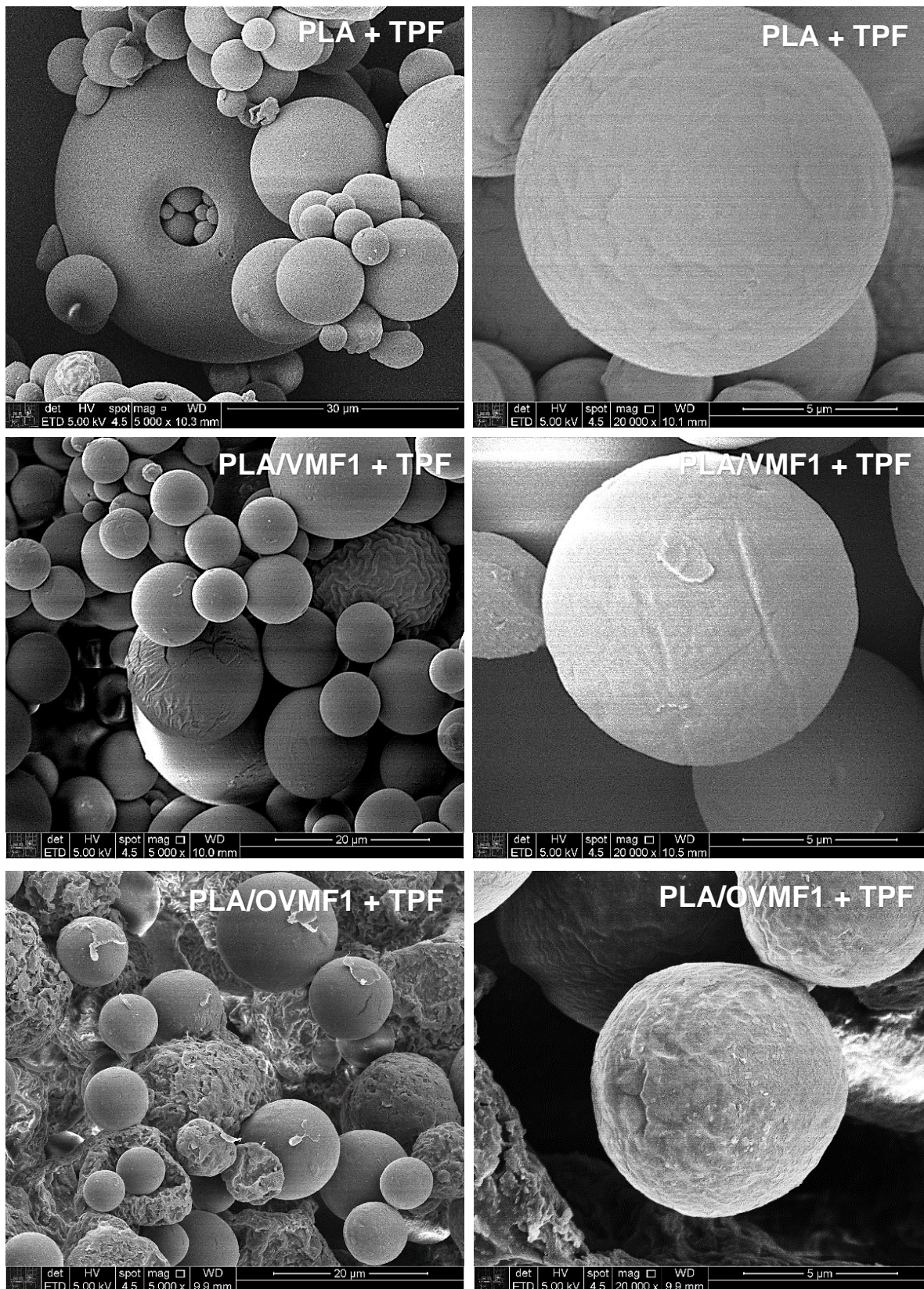
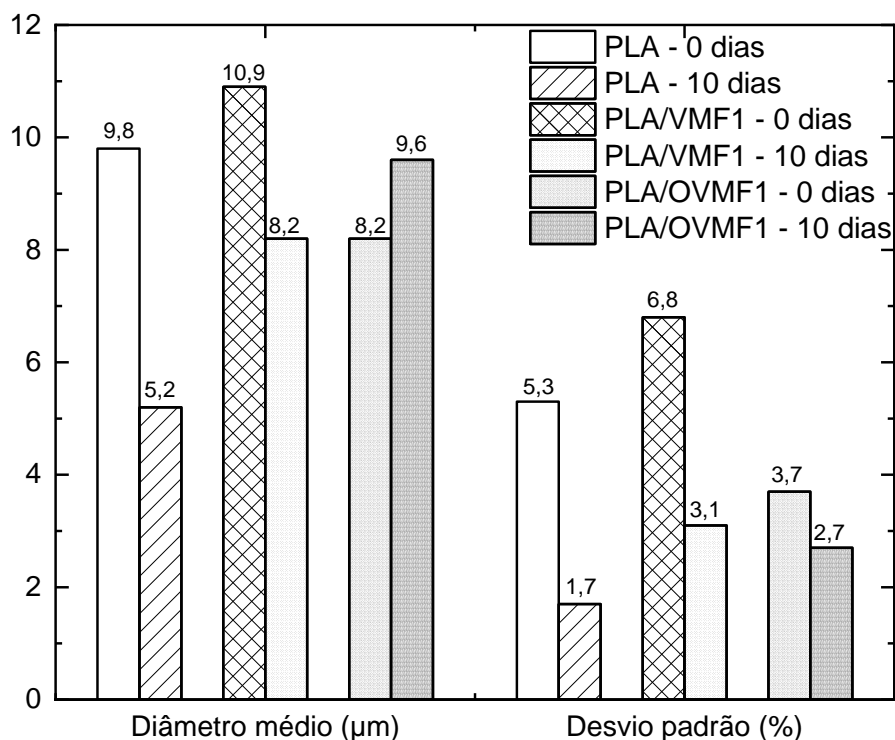


Figura 37 - Comparação dos diâmetros médios das microcápsulas de PLA, PLA/VMF1 e PLA/VMF1 contendo TPF pré e pós ensaio de liberação controlada.



O período analisado foi suficiente para detectar o comportamento inicial de liberação dos sistemas sintetizados, contudo, como as concentrações finais encontradas para as amostras de PLA e PLA/VMF1 representam apenas 10% do total utilizado na etapa de encapsulação e grande parte das estruturas permaneceram conservadas, é possível concluir que o tempo de ensaio foi suficiente para consumir apenas as cápsulas maiores enquanto as menores ainda se encontravam em processo de degradação. Portanto, já que não houve a liberação de todo o TPF presente no sistema, não é possível estimar a eficiência de encapsulação.

O ensaio de PLA/OVMF1 sugere um significativo potencial de liberação rápida do agente ativo no meio externo, indicado pelas imagens da análise por MEV e pela detecção de fosfato após um dia de agitação. Algumas adaptações devem ser realizadas no ensaio para melhor estudo de seu comportamento.

7 CONCLUSÕES

O intuito da presente pesquisa foi estudar a aplicabilidade de microcápsulas de nanocompósitos constituídas por materiais sustentáveis, biopolímero biodegradável mais argila nacional, encapsuladas com tripolifosfato de sódio (TPF). Assim, foi analisado como o revestimento de microcápsulas desses materiais contendo TPF influencia sua liberação em água. Os sistemas foram sintetizados com: o polímero poli(ácido láctico) (PLA) e seus nanocompósitos de argila nas formas purificada (VMF1) e modificada (OVMF1). Os resultados obtidos indicaram que as interações entre os componentes de cada estrutura foram capazes de gerar diferenças significativas quanto a morfologia, dimensão, propriedades térmicas e biodegradabilidade.

Inicialmente, foi realizada a modificação da argila VMF1 com o sal quaternário cetil trimetil amônio para produção de OVMF1 seguida por sua caracterização para detecção da troca catiônica. As curvas de DRX das duas amostras indicaram a conservação estrutural da fração caulim (K) e aumento da distância interlamelar da fração montmorilonita (MMT) de 14,5 Å para 19,6 Å. Análises de EDS e FTIR corroboraram o resultado: apontaram a alteração de composição mássica, com aumento do percentual de carbono presente na estrutura e aparecimento de picos no espectro de OVMF1 referente a ligações CH₂. Portanto, o sal quaternário se inseriu na estrutura lamelar e afastou as folhas do grupo MMT de VMF1, evento que facilitou a esfoliação da argila pelas cadeias poliméricas.

Os nanocompósitos PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 foram produzidos pelo método de dissolução de solvente, sua caracterização por FTIR e DRX indicaram estruturas predominantemente amorfas e esfoliação parcial das argilas pelas cadeias poliméricas. Além disso, as lamelas do aditivo serviram como pontos de nucleação de hidrólises, o que reduziu o valor de máxima perda de massa em 15°C, ao mesmo tempo que diminuiu a velocidade de difusão de gases pela matriz, o que, no caso de OVMF1, aumentou o intervalo de degradação em 36°C. A partir da ATG também foi possível inferir que um maior percentual de OVMF1 interagiu com o PLA, uma vez que obteve menor perda de massa referente a fração inorgânica residual do material, o que corrobora que a organofilização facilitou a interação matriz-carga.

As microcápsulas sintetizadas pelo método emulsificação difusão de solvente foram classificadas como esféricas, homogêneas e de superfície lisa, com exceção de PLA/OVMF1 que apresentou elevado grau de rugosidade. A presença de argilas reduziu em até 45% o diâmetro médio das estruturas e promoveram refinamento da distribuição granulométrica: os dados obtidos para PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 foram, respectivamente, $27,3 \mu\text{m} \pm 8,7 \mu\text{m}$, $15,0 \mu\text{m} \pm 4,7 \mu\text{m}$ e $17,8 \mu\text{m} \pm 5,3 \mu\text{m}$. Outro efeito sobre o sistema foi o aumento em diferentes graus da porosidade aparente e número de irregularidades.

Concluída a etapa de desenvolvimento da metodologia de síntese e considerando a crise de disponibilidade de água potável corrente, a pesquisa definiu como agente ativo a ser encapsulado um sal inorgânico floculante, o tripolifosfato de sódio (TPF). Assim, a encapsulação de TPF foi realizada pelo método de emulsificação-difusão de solvente água/óleo/água, em que foi necessário ajustar parâmetros para a manutenção da qualidade das microcápsulas, já que o acréscimo de TPF tornaram-nas irregulares, mais porosas e, em muitos casos, completamente degradadas. O ajuste da metodologia consistiu em verificar o efeito da proporção TPF/fase contínua (PLA, PLA/VMF1 ou PLA/OVMF1) e da concentração de tensoativo na fase externa. O aumento do primeiro impactou a superfície das microcápsulas: o excesso de agente ativo levou a sua deposição na região interfacial entre solvente orgânico e solução aquosa e sua posterior dissolução, o que levou a aumento da porosidade e de formas irregulares. Já o acréscimo da concentração de PVA aumentou a velocidade de difusão das moléculas e viscosidade da fase externa, o que permitiu a estabilização de gotas menores de emulsão e em maior quantidade, além de reduzir a difusão de TPF na fase externa, conseqüentemente, também reduziu sua perda e tornou o processo mais eficiente.

A revisão metodológica viabilizou a obtenção de microcápsulas contendo TPF semelhantes àquelas sintetizadas vazias, que diferem apenas quanto a dimensão, pois são menores e com distribuição mais fina, efeito atribuído ao acréscimo da concentração de tensoativo. O diâmetro médio e o desvio padrão das amostras de PLA, PLA/VMF1 e PLA/OVMF1 com TPF foram, respectivamente, $9,8 \mu\text{m} \pm 5,3 \mu\text{m}$, $10,9 \mu\text{m} \pm 6,8 \mu\text{m}$ e $8,2 \mu\text{m} \pm 3,7 \mu\text{m}$. Os resultados de FTIR e DRX não acusaram a presença de TPF no sistema, contudo, ATG apresentou alterações significativas nas

amostras de nanocompósitos cujas temperaturas características retornaram aos patamares da matriz PLA. A presença do agente ativo também foi indicada pelo aumento da perda de massa em relação ao sistema vazio.

Em relação ao ensaio de liberação controlada, a adição da argila à matriz polimérica tornou o material mais biodegradável, o que permitiu a liberação de TPF à solução aquosa, no caso de PLA/OVMF1, em um terço do tempo necessário à PLA. O perfil encontrado foi equivalente ao previsto inicialmente com rápido aumento da concentração de fosfato após a detecção inicial. Contudo, imagens obtidas por MEV indicam que a maior parte das microcápsulas não sofreu degradação o suficiente para liberar TPF, estando apenas em um estágio intermediário do processo.

Os ajustes metodológicos de encapsulação realizados viabilizaram a síntese de microcápsulas, com o agente ativo TPF, esféricas e homogêneas, cujos resultados apontaram grande potencial para seu uso como sistema de liberação controlada em água. As alterações de propriedades promovidas pela adição das argilas à matriz polimérica aumentaram esse potencial, o que significou uma expansão de sua aplicabilidade por um baixo custo. Portanto, a presente pesquisa foi capaz de cumprir suas expectativas iniciais de estudar e expandir a aplicabilidade de materiais nanocompósitos biodegradáveis com argilas brasileiras para aplicação como sistema de liberação controlada em água, servindo de argumento para valorização de matérias-primas nacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O.; ACETO, A.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, v. 37, p. 1619–1627, 2003.
- APHA/AWWA/WEF. Inorganic Nonmetal (4000): 4500-P Phosphorus. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017 p. 146–162.
- AVELLA, M. DE VLIÉGER; J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005.
- BRANDAU, T. Preparation of monodisperse controlled release microcapsules. **International journal of pharmaceutics**, v. 242, p. 179–184, 2002.
- BRANDHUBER, P.; CLARK, S.; KNOCKE, W.; TOBIASON, J. Guidance for the Treatment of Manganese. Denver: **Water Research Foundation**, 2013.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357/2005**, de 18 de março de 2005 – In: Resoluções, 2005. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br> > Acesso em: 15. ago. 2018.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430/2011**, de 13 de maio de 2011 – In: Resoluções, 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br> > Acesso em: 15. ago. 2018.
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: **Developments in Clay Science**. v. 1 p. 19–86.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T J A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.
- BRUNNER, C. T.; BARAN, E. T.; PINHO, E. D.; REIS, R. L.; NEVES, N. M. Performance of biodegradable microcapsules of poly (butylene succinate), poly (butylene succinate-co-adipate) and poly(butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, n. 2, p. 498–507, 2011.
- CARRADO, K. DECARREAU, A.; PETIT, S.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Synthetic clay minerals and purification of natural clays. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). **Handbook of clay science**. Elsevier Ltd, 2006. v. 1 p. 115–139.
- CARVALHO, A. R. Processo de Complexação do Ferro em Águas Subterrâneas – uma proposta de mudança da portaria 36 do ministério da saúde. **Águas Subterrâneas**, v. 36, p. 1–18, 2004.

CHUNG, H.; CHO, G. Thermal Properties and Physiological Responses of Vapor-Permeable Water-Repellent Fabrics Treated with Microcapsule-Containing PCMs. **Textile Research Journal**, v. 74, n. 7, p. 571–575, 2004.

CORBRIDGE, D. E. C. The crystal structure of sodium triphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) - phase I. **Acta Crystallographic**, v. 13, n. 3, p. 263–269, 1960. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X60000583>>.

CORRÊA, T. L. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: o efeito da cadeia trófica**. 2006. Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

DUBEY, R.; SHAMI, T. C.; RAO, K. U. B. Microencapsulation Technology and Applications. **Defense Science Journal**, v. 59, n. 1, p. 82–95, 2009.

FAN, Z.; HU, J.; WANG, J. Biological nitrate removal using wheat straw and PLA as substrate. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 33, n. 21, p. 2369–2374, 2012.

FERREIRA, A. B. H. **Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1988, p. 214.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering**, v. 23, n. 6–8, p. 763–772, 2003.

GARCÉS, B. J. M.; MOLL, D. J.; BICERANO, J.; FIBIGER, R.; MCLEOD, D. G. Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1835–1839, 2000.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63–84, 2002.

GEORGE WYPYCH. **Handbook of Polymers**. Toronto: Chemtech Publishing, 2012.

GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, v. 92, n. 12, p. 2793–2810, 2010.

GIERSZEWSKA-DRUZYNKA, M.; OSTROWSKA-CZUBENKO, J. Competitive sorption of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) metal ions onto sodium tripolyphosphate modified chitosan membranes. XXVth ARS SEPARATORIA. Anais...Torun: 2010.

GONÇALVES, C. M. B.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M. Optical Properties. In: RAFAEL, A. et al. (Eds.). **Poly (Lactic Acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. 1. ed. Hoboken: John Wiley e Sons, 2010. p. 97–111.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. In: Chemistry of the Elements. 2. ed. United Kingdom: Elsevier, 2012. p. 473–546.

HSIEH, F.; HUANG, C.; LIN, T.; CHEN, Y.; LIN, J. Study of sodium tripolyphosphate-crosslinked chitosan beads entrapped with *Pseudomonas putida* for phenol degradation. **Process Biochemistry**, v. 43, p. 83–92, 2008.

INSTITUTE FOR BIOPLASTIC AND BIOCOSMOSITES. **Biopolymers facts and statistics**. Hannover, 2016

JAHNO, V. D. Síntese E Caracterização Do Poli (L-Ácido Láctico) Para Uso Como Biomaterial. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

JEFFERY, H.; DAVIS, S. S.; O'HAGAN, D. T. The Preparation and Characterization of Poly (lactide-co-glycolide) Microparticles. II. The Entrapment of a Model Protein Using a (Water-in-Oil)-in-Water Emulsion Solvent Evaporation Technique. **Pharmaceutical Research**, v. 10, n. 3, p. 362–368, 1993.

JYOTHI, N. V. N.; PRASANA, P. M.; SAKARKAR, S. N.; PHABHA, K. S.; RAMAIAH, P. S.; SRAWAN, G. Y. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation**, v. 2048, p. 187–197, 2010.

KUMBAR, S. G.; AMINABHAVI, T. M. Preparation and Characterization of Interpenetrating Network Beads of Poly (vinyl alcohol) -grafted- Poly (acrylamide) with Sodium Alginate and Their Controlled Release Characteristics for Cypermethrin Pesticide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 552–560, 2002.

LAUS, R; LARANJEIRA, M.; MARTINS, A.; FÁVERE, V.; BENASSI, R.; GEREMIAS, R. Microesferas de Quitosana Reticuladas com Tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, Ferro (III) e Manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 34–39, 2006.

LEE, J. H.; PARK, T. G.; PARK, H. S.; LEE, D. S.; LEE, Y. K.; YOON, S. C.; NAM, J. Thermal and mechanical characteristics of poly (L -lactic acid) nanocomposite scaffold. **Biomaterials**, v. 24, p. 2773–2778, 2003.

LEE, S. T.; MI, F.L.; SHEN, Y.J.; SHYU, S.S. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by modified wheat shells. **Polymer**, v. 44, n. 1–3, p. 1879–1892, 2002.

LEE, S.; PARK, H.; LIM, H.; KANG, T.; LI, X.; CHO, W.; HA, C. Microstructure tensile properties and biodegradability of aliphatic polyester / clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 4–9, 2002.

LI, M.; ROUAUD, O.; PONCELET, D. Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 363, p. 26–39, 2008.

LIANG, L. S.; WONG, W.; BURT, H. M. Pharmacokinetic Study of Methotrexate Following Intra-Articular Injection of Methotrexate Loaded Poly (L -Lactic Acid) Microspheres in Rabbits. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 94, n. 6, p. 1204–1215, 2005.

LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 145–152, 1998.

KOLSTAD, J. J.; VINK, E. T.H.; WILDE, B.; DEBEER, L. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 7, p. 1131–1141, 2012.

MAKINO, K.; MACK, E. J.; OKANO, T.; KIM, S. W. A microcapsule self-regulating delivery system for insulin. **Journal of controlled release**, v. 12, p. 235–239, 1990.

MANDEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clay: Infrared methods. **Clay and Clay minerals**, v. 49, n. 5, p. 410–432, 2001.

MEHTA, R.; KUMAR, V.; BHUNIA, H.; UPADHYAY, S. N. Synthesis of poly(lactic acid): A review. **Journal of Macromolecular Science–Polymer Reviews**, v. 45, n. 4, p. 325–349, 2005.

MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. **Thermochemical Acta**, v. 442, p. 74–77, 2006.

MURRAY, H. H. Structure and Composition of the Clay Minerals and their physical and chemical properties. In: **Applied Clay Mineralogy**. 1. ed. Elsevier Ltd, 2006. p. 7–31.

O'DONNELL, P. B.; MCGINITY, J. W. Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 28, p. 25–42, 1997.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 2008.

PAUL, M. A.; DELCOURT, C.; ALEXANDRE, M.; DEGEE, PH; MONTEVERDE, F.; DUBOIS, PH. Polylactide / montmorillonite nanocomposites : study of the hydrolytic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 535–542, 2005.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Características químicas das águas: pH, Acidez, Alcalinidade e Dureza. In: **Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-Químicos**. 1. ed. São Paulo: ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006. p. 165–192.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Ferro, Manganês e metais pesados em águas. In: **Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-Químicos**. 1. ed. São Paulo: ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006. p. 213–234.

POMPÊO, M. L. M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; ALEXANDRE, N. Z.; SANTO, E. Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis , Estado de Santa Catarina , Brasil). **Acta Scientiarum Biological Science**, v. 26, n. 2, p. 125–136, 2004.

QUITANAR-GUERRERO, D.; ALLEMANN, E.; DOELKER, E.; FESSI, H. A mechanistic study of the formation of polymer nanoparticles by the emulsification-diffusion technique. **Colloid Polymer Science**, n. 275, p. 640–647, 1997.

RUIZ-HITZKY, E.; VAN MEERBEEK, A. Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LEGALY, G. (Eds.). **Handbook of Clay Science**. Elsevier Ltd, 2006. v. 1p. 583–621.

SANSDRAP, P.; MOES, A. J. Influence of manufacturing parameters on the size characteristics and the release profiles of nifedipine from poly (DL-lactide-co-glycolide) microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 98, p. 157–164, 1993.

SAWALHA, H.; SCHROËN, K.; BOOM, R. Biodegradable polymeric microcapsules: Preparation and properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 1–10, 2011.

SEVERINO, P.; SANTANA, M. H.; PINHO, S. C.; SOUTO, E. B. Polímeros Sintéticos Biodegradáveis: Matérias-primas e Métodos de Produção de Micropartículas para uso em Drug Delivery e Liberação Controlada. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 286–292, 2011.

SILVA-VALENZUELA, G.; CHAMBI-PERALTA, M. M.; JAMIL, I.; MACHADO, F.; CARVALHO, DE S.; WANG, S. H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Enrichment of clay from Vitória da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 111–119, 2018.

SILVA-VALENZUELA, G.; CARVALHO, F. M. S.; SAYEG, I.; SANT'ANNA, L.G.; VALENZUELA-DÍAZ, F.R. Purification and Characterization of a Natural Brazilian Clay Blend. **Materials Science Forum**, v. 727–728, p. 1439–1443, 2012.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SLAMOVA, R.; TRCKOVA, M.; VONDRUSKOVA, H.; ZRALY, Z.; PAVLIK, I. Clay minerals in animal nutrition. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 395–398, 2011.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3rd. ed. Chichester: John Wiley e Sons Ltd, 2001.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 7, n. 2, p. 12–20, 2006.

SUPRAKAS RAY. Nanocomposites. In: RAFAEL, A. et al. (Eds.). **Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: John Wiley e Sons, 2010. p. 19.

SUZUKI, S.; IKADA, Y. Medical Applications. In: AURAS, R. et al. (Ed.). **Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley e Sons Ltd, 2010. p. 445–456.

TAN, B.; THOMAS, N. L. Applied Clay Science Tortuosity model to predict the combined effects of crystallinity and nano-sized clay mineral on the water vapor barrier properties of polylactic acid. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 46–54, 2017.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

UCHIDA, T.; YOSHIDA, K.; NINOMIYA, A.; GOTO, S. Optimization of preparative conditions for PLA microspheres containing ovalbumin. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 43, n. 9, p. 1569–1573, 1995.

VINK, E. T. H.; RÁBAGO, K. R.; GLASSNER, D. A.; GRUBER, P. R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 403–419, 2003.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

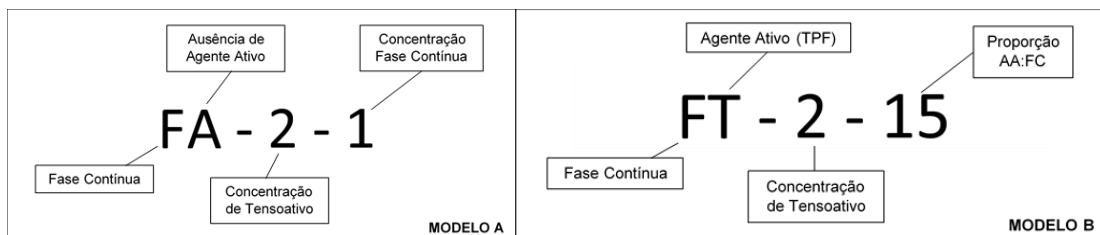
ZHOU, Q.; XANTHOS, M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1450–1459, 2008.

APÊNDICE A - Nomenclatura das amostras

As amostras sintetizadas foram nomeadas segundo dois modelos de nomenclatura, uma delas para microcápsulas que não contêm agente ativo (Modelo A) e outra para aquelas que apresentam TPF em sua estrutura (Modelo B). A descrição completa de cada uma das amostras é apresentada na Tabela A 1.

O Modelo A (Figura A 1 – Modelo A) é subdividido em três fatores: o primeiro indica qual a fase contínua da microcápsula e a ausência de agente ativo, podendo ser PLA (PA), PLA/VMF1 (VA) e PLA/OVMF1 (OA); os demais indicam as concentrações de tensoativo e fase contínua utilizadas no experimento.

Figura A 1 - Modelo de nomenclatura das amostras sintetizadas no projeto.



O Modelo B (Figura A 1 – Modelo B) também é subdividido em três fatores: primeiro indica qual a fase contínua da microcápsula e a presença de agente ativo (TPF), podendo ser PLA (PT), PLA/VMF1 (VT) e PLA/OVMF1 (OT); os demais indicam a concentração de tensoativo e a proporção de agente ativo/fase contínua (AA/FC) utilizada.

Tabela A 1 – Descrição das amostras de microcápsulas sintetizadas no projeto.

Amostra	Fase Contínua	Agente Ativo	Concentração PVA (%)	Concentração FC(%)	Proporção AA:FC
PA-1-1,5	PLA	Ausente	1,0	1,5	-
PT-1-31	PLA	TPF	1,0	1,5	3:1
PT-1-12	PLA	TPF	1,0	1,5	1:2
PT-1-15	PLA	TPF	1,0	1,5	1:5
PT-2-15	PLA	TPF	2,0	1,5	1:5
OA-1-1	PLA/OVMF1	Ausente	1,0	1,0	-
OA-1-1,5	PLA/OVMF1	Ausente	1,0	1,5	-
OA-1-2	PLA/OVMF1	Ausente	1,0	2,0	-
OA-1-3	PLA/OVMF1	Ausente	1,0	3,0	-
OA-2-1	PLA/OVMF1	Ausente	2,0	1,0	-
OA-2-2	PLA/OVMF1	Ausente	2,0	2,0	-
OA-2-3	PLA/OVMF1	Ausente	2,0	3,0	-
OT-1-31	PLA/OVMF1	TPF	1,0	1,5	3:1
OT-1-12	PLA/OVMF1	TPF	1,0	1,5	1:2
OT-1-15	PLA/OVMF1	TPF	1,0	1,5	1:5
OT-2-15	PLA/OVMF1	TPF	2,0	1,5	1:5
VA-1-1,5	PLA/VMF1	Ausente	1,0	1,5	-
VT-1-15	PLA/VMF1	TPF	1,0	1,5	1:5
VT-2-15	PLA/VMF1	TPF	2,0	1,5	1:5

Fonte: elaborado pela autora.

APÊNDICE B - Curva de calibração para determinação de fosfato por Espectroscopia UV-visível

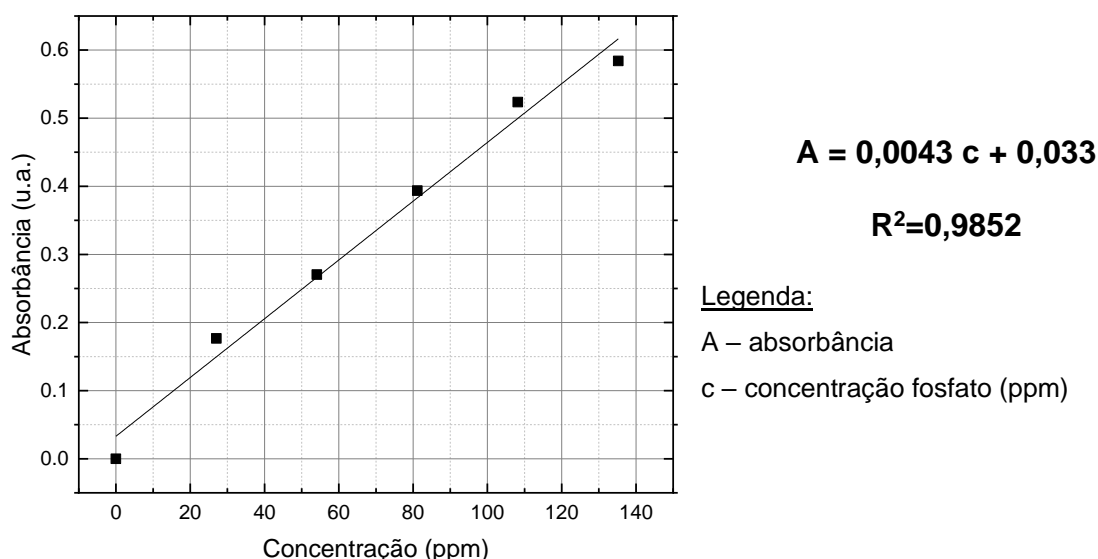
A determinação da curva de calibração da determinação de fosfato em espectrofotômetro UV-visível foi realizada em triplicata a partir da preparação de amostras de concentrações conhecidas: para cada alíquota de fosfato adicionou-se 10 mL do reagente vanadato-molibdato e diluiu-se a solução com água destilada até o volume de 80 mL (Tabela B). Após o período de 10 minutos para estabilização da cor, valores de absorvância foram coletados no comprimento de onda de 470 nm.

Tabela B 1 - Descrição das soluções padrão de fosfato utilizadas para preparação da curva de calibração da análise de espectroscopia de UV-visível de fosfato.

Amostra	Branco	PAD A	PAD B	PAD C	PAD D	PAD E
Volume solução padrão (mL)	0	1	2	3	4	5
Concentração (ppm)	0	27	54	81	108	135

A curva obtida (Figura B) pode ser aproximada por uma reta, cuja equação foi utilizada para determinação das concentrações encontradas nas amostras coletadas no projeto.

Figura B 1 - Curva de calibração para análise de fosfato em espectrofotômetro



Fonte: elaborado pela autora.

APÊNDICE C - Microscopia óptica de amostras de microcápsulas de PLA/OVMF1

As amostras de microcápsulas do nanocompósito PLA/OVMF1 foram sintetizadas com concentrações volumétricas de tensoativo de 1,0% e 2,0% e de PLA 1,0%,2,0% e 3,0% como apresentado na Tabela C 1. A análise em estereomicroscópio (Aglomerações de microcápsulas ocorreram em todas as amostras, diferindo apenas quanto ao grau de intensidade.

Figura C 1) foi realizada para inspeção dos parâmetros de comparação: formação de película de filme e dimensão de aglomerações de partículas.

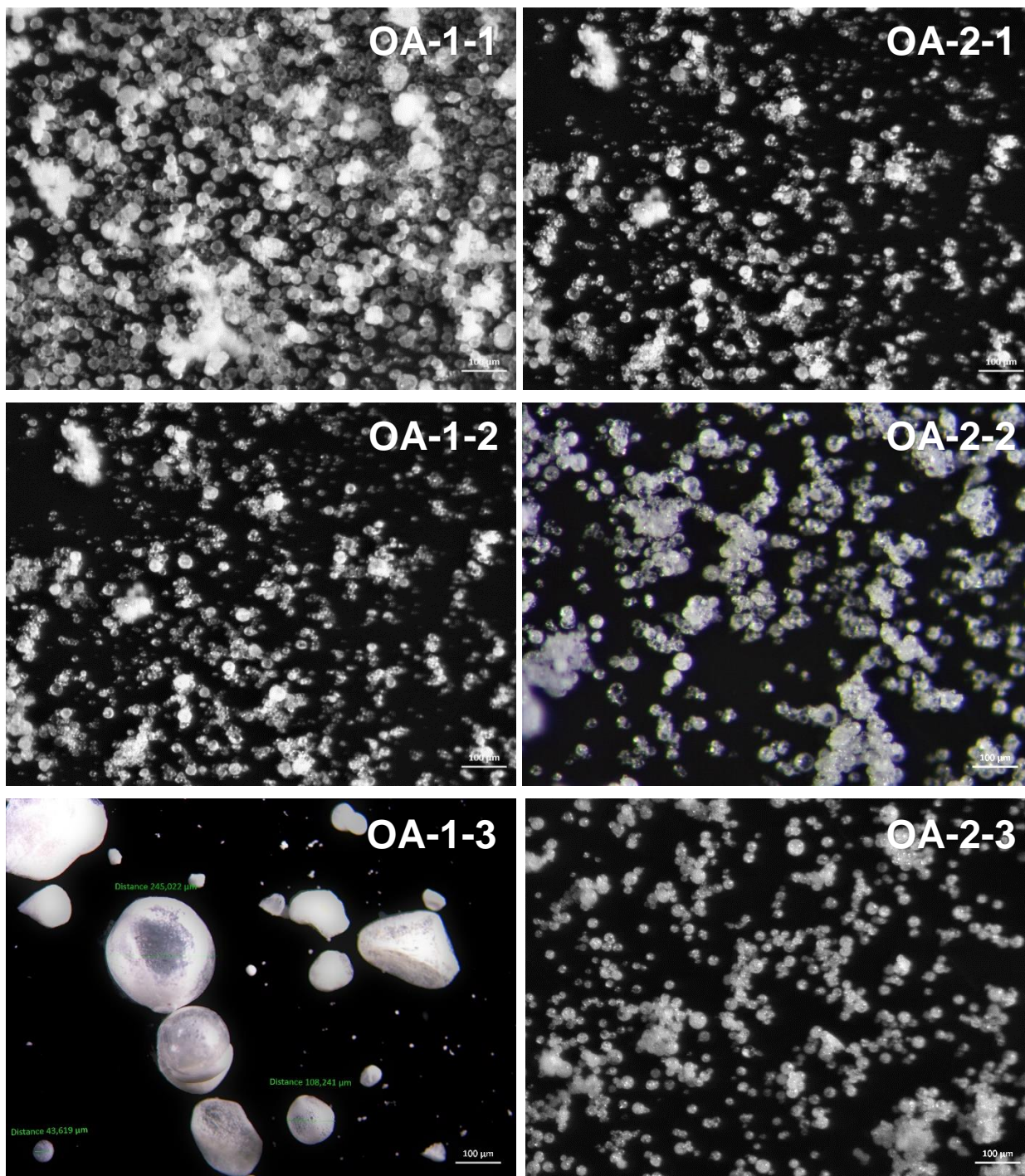
Tabela C 1 - Descrição amostras de nanocompósito PLA/OVMF1 para análise dos efeitos das concentrações de polímero PLA e tensoativo PVA.

Amostra	Fase Contínua	Concentração PVA (%)	Concentração PLA (%)
OA-1-1	PLA/OVMF1	1,0	1,0
OA-1-2	PLA/OVMF1	1,0	2,0
OA-1-3	PLA/OVMF1	1,0	3,0
OA-2-1	PLA/OVMF1	2,0	1,0
OA-2-2	PLA/OVMF1	2,0	2,0
OA-2-3	PLA/OVMF1	2,0	3,0

Mantendo-se constante a concentração de PLA no nanocompósito, o incremento da concentração de tensoativo PVA levou a uma intensificação no processo de formação de filme superficial e formação de microcápsulas menores e mais homogêneas. As imagens da amostra OA-1-3 mostraram a diferença dimensional acentuada das microcápsulas sintetizadas.

Aglomerações de microcápsulas ocorreram em todas as amostras, diferindo apenas quanto ao grau de intensidade.

Figura C 1 – Micrografias ópticas das amostras de microcápsulas do nanocompósito PLA/OVMF1 para análise do efeito das concentrações de polímero PLA e tensoativo PVA.



APÊNDICE D - MEV de microcápsulas do nanocompósito PLA/OVMF1 com TPF

A metodologia de síntese de encapsulação de TPF foi repetida para o nanocompósito PLA/OVMF1, mantendo a concentração volumétrica de surfactante (PVA) 1,0% e variando AA/FC em 3:1, 1:5 e 1:2, como apresentado na Tabela D 1.

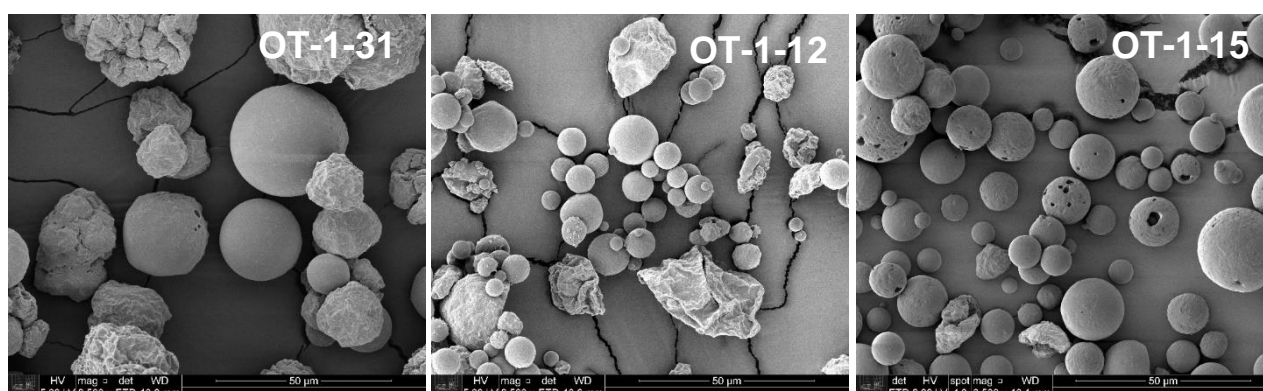
Tabela D 1 – Descrição das amostras de microcápsulas sintetizadas com o nanocompósito PLA/OVMF1 para análise do efeito da proporção AA:FC.

Amostra	Fase Contínua	Concentração PVA (%)	Proporção AA/FC
OT-1-31	PLA/OVMF1	1,0	3:1
OT-1-12	PLA/OVMF1	1,0	1:2
OT-1-15	PLA/OVMF1	1,0	1:5

As imagens obtidas por MEV (Figura D 1) indicaram que a redução da proporção AA/FC foi suficiente para reduzir a quantidade de corpos murchos e microcápsulas completamente degradadas. A amostra com menor quantidade de TPF adicionado (OT-1-15) é aquela que apresentou maior número de microcápsulas esféricas homogêneas.

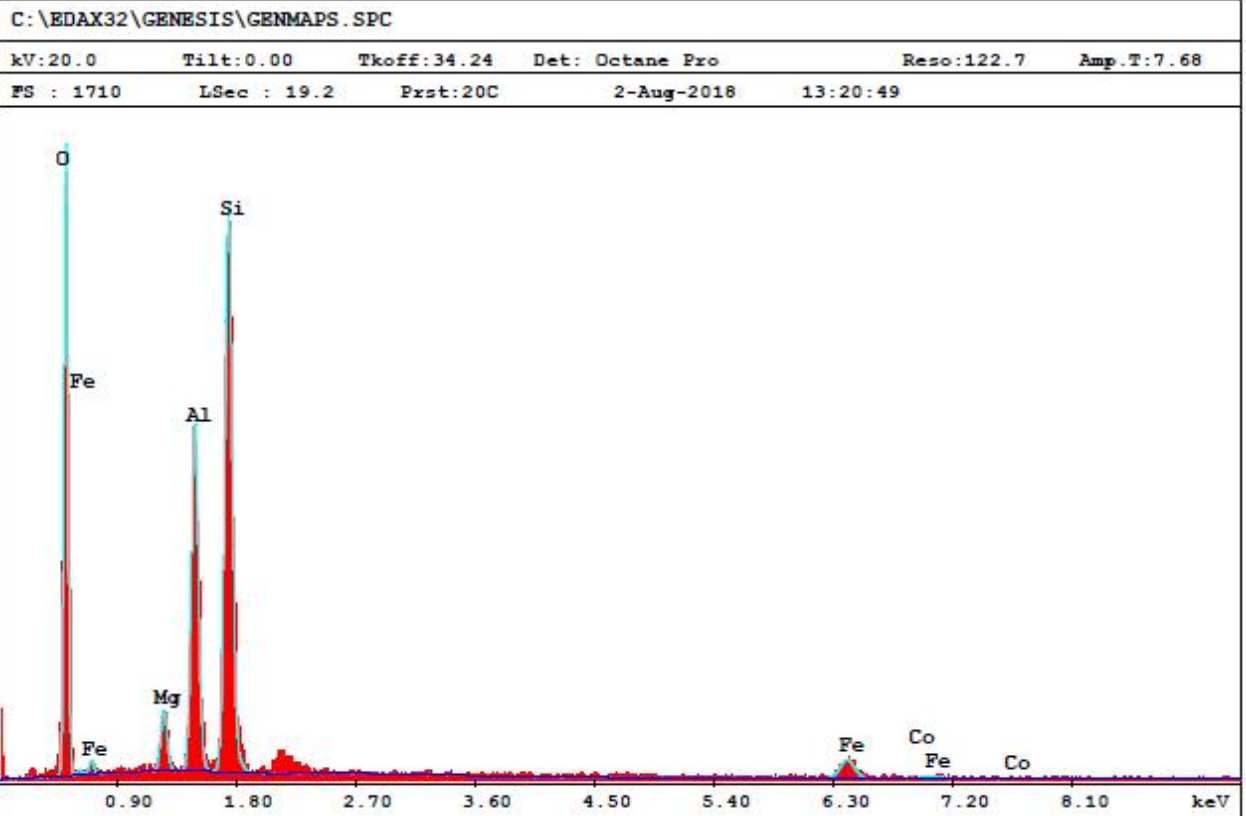
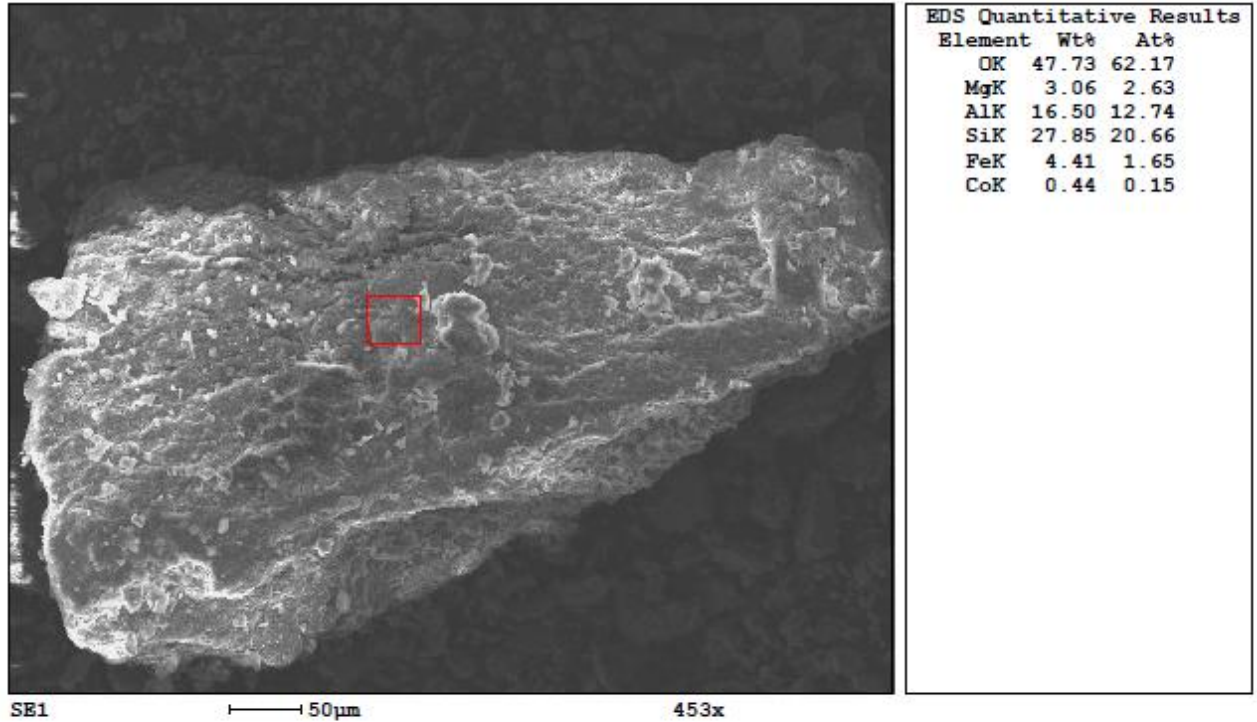
A comparação entre as superfícies sugeriu que a variável analisada não é capaz de por si só gerar os efeitos necessários para o aumento da eficiência de encapsulação, uma vez que mesmo as microcápsulas mais homogêneas (OT-1-15) apresentaram poros de dimensões significativas.

Figura D 1 – Micrografias das amostras OT-1-31, OT-1-12 e OT-1-15 com aumento 2.500x.

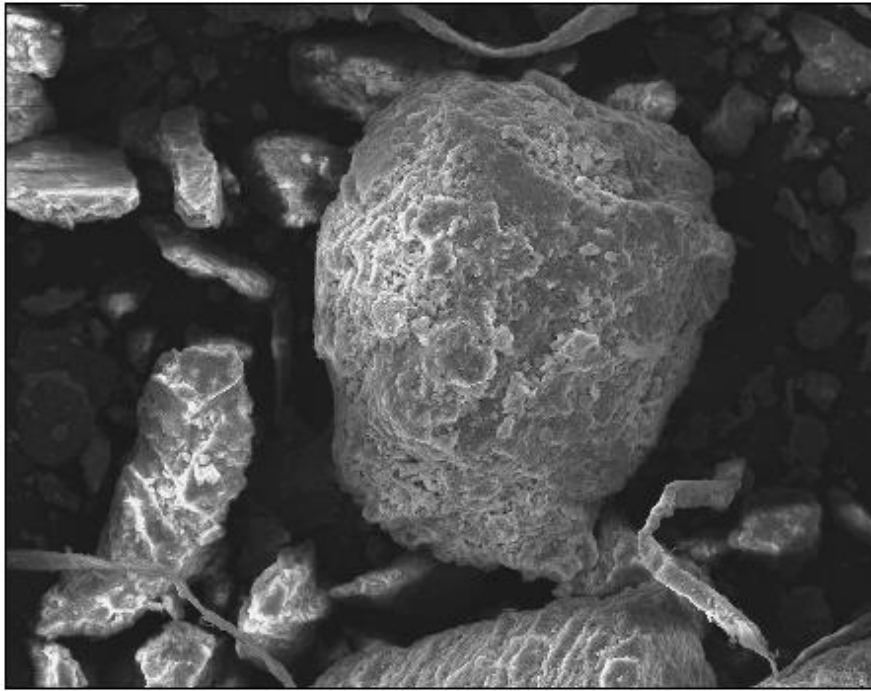


ANEXO A - Análise de EDS das argilas VMF1 e OVMF1

Resultado de EDS da argila purificada VMF1

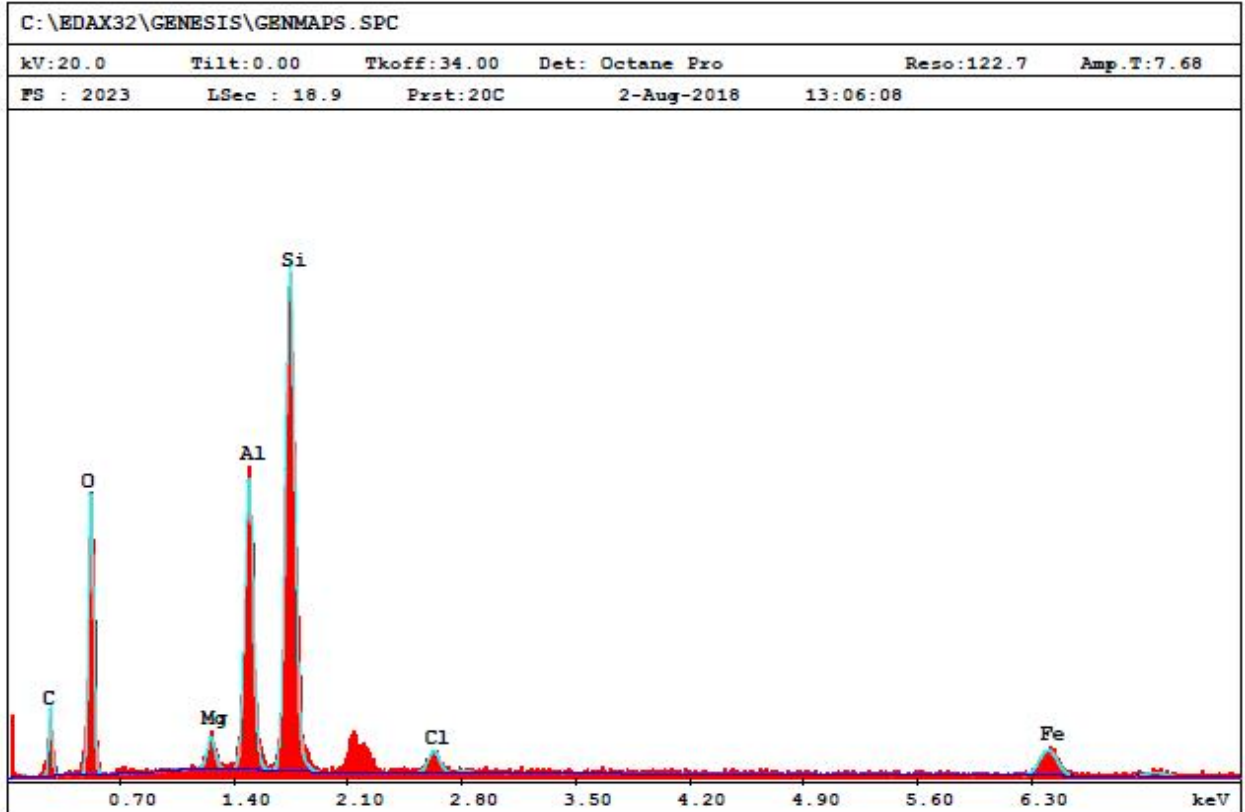


Resultado de EDS da argila modificada OVMF1



EDS Quantitative Results		
Element	Wt%	At%
CK	19.05	30.22
OK	32.52	38.72
MgK	1.61	1.26
AlK	13.97	9.86
SiK	25.03	16.98
ClK	1.46	0.78
FeK	6.36	2.17

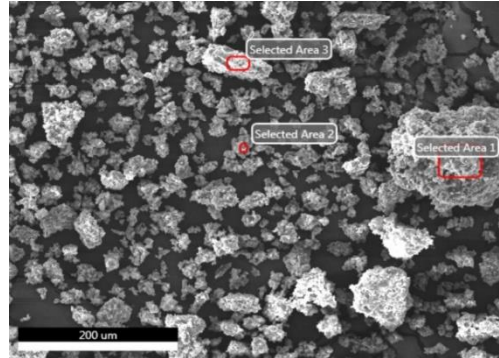
SE1 50µm 453x



ANEXO B - Análise de EDS de amostra de TPF

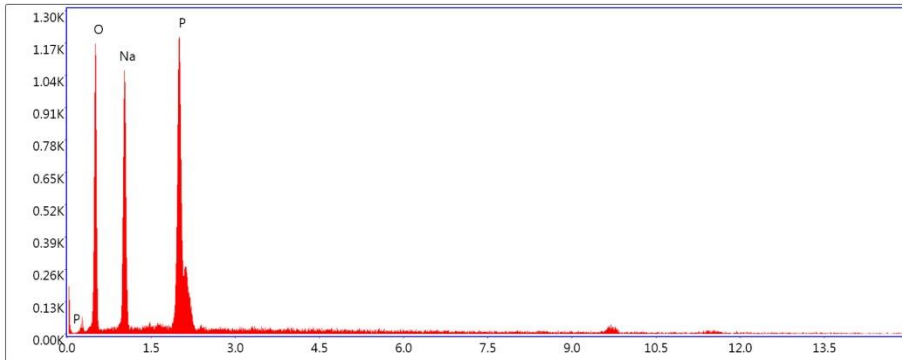
Resultado da análise de EDS de amostra de tripolifosfato de sódio (TPF)

EDAX TEAM



kV: 20 Mag:453 Takeoff: 34.1 Live Time(s): 28.8 Amp Time(μs):7.68 Resolution:(eV)122.7

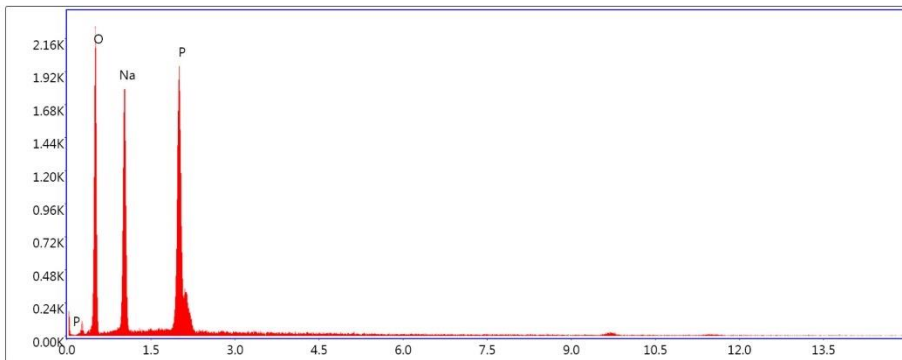
Selected area 1



Lsec: 28.8 29 Cnts 1.760 keV Det: Octane Pro

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	42.93	55.19	214.11	8.53	0.1754	1.0635	0.3843	1.0000
NaK	29.97	26.82	228.69	8.03	0.1292	0.9666	0.4451	1.0016
P K	27.10	18.00	353.29	4.41	0.1927	0.9295	0.7638	1.0014

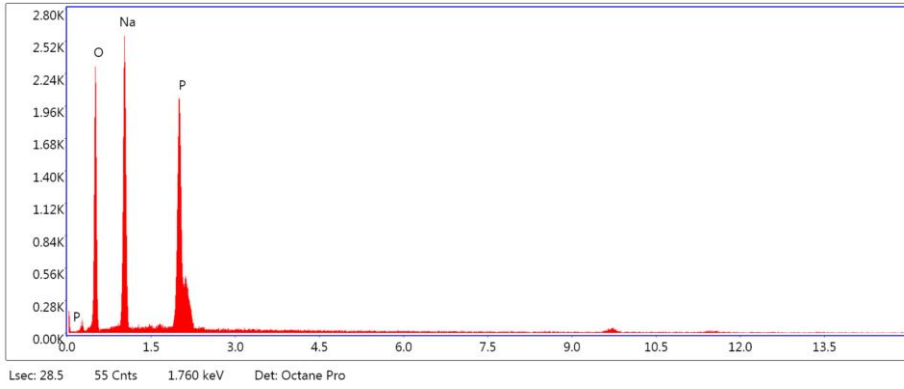
Selected area 2



Lsec: 28.7 52 Cnts 1.760 keV Det: Octane Pro

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	44.36	56.46	403.43	7.99	0.1881	1.0613	0.3995	1.0000
NaK	30.49	27.01	403.46	7.74	0.1296	0.9645	0.4401	1.0015
P K	25.14	16.53	571.68	4.25	0.1774	0.9275	0.7594	1.0015

Selected area 3



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	40.11	51.79	409.01	8.00	0.1698	1.0654	0.3972	1.0000
NaK	35.73	32.10	565.35	7.20	0.1617	0.9683	0.4668	1.0014
P K	24.16	16.11	605.42	4.31	0.1672	0.9312	0.7424	1.0015