# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

VITAL RODRIGUES OLIVEIRA

# PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLILACTÍDEO E MICA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Rio de Janeiro

2018

## VITAL RODRIGUES OLIVEIRA

# PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLILACTÍDEO E MICA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria de Fátima Vieira Marques

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo da Cunha Ferreira

# CIP - Catalogação na Publicação

048p

Oliveira, Vital Rodrigues PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLILACTÍDEO E MICA POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU E MISTURA NO ESTADO FUNDIDO / Vital Rodrigues Oliveira. -- Rio de Janeiro, 2018. 123 f.

Orientadora: Maria de Fátima Vieira Marques. Coorientador: Leonardo da Cunha Ferreira. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Poli (ácido lático). 2. Mica muscovita. 3. Polimerização in situ. I. Vieira Marques, Maria de Fátima, orient. II. da Cunha Ferreira, Leonardo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

#### VITAL RODRIGUES OLIVEIRA

### PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLILACTÍDEO E MICA POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU E MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 06 de abril de 2018

**BANCA EXAMINADORA** und June

Professora Maria de Fátima Vieira Marques, D.Sc. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ Oriéntadora/Presidente da Banca Examinadora

Professor Leonardo da Cunha Ferreira, D.Sc. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – DEQUIM/UFRRJ

him

Professor Wagner Anacleto Pinheiro, D. Sc. Instituto Militar de Engenharia – IME

12

Professor Diégo de Holanda Saboya Souza Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

18400

Professor Emerson Oliveira da Silva, D. Sc. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Sullen Barbora Cordeiro

Professora Suellem Barbosa Cordeiro, D. Sc. Universidade do Estado do Rio de Janeiro - CAp/UERJ

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, a Professora Maria de Fátima Vieira Marques pela confiança depositada no meu trabalho, motivação, paciência e carinho. Ao Doutor Leonardo da Cunha Ferreira, que no decorrer do processo se tornou um ótimo amigo.

Ao meu amigo Doutor Flávio, pois me apoiou na hora que mais precisei. À minha amiga Doutora Suellem Barbosa, sempre me apoiando e dando força nas horas que mais precisei.

À todos os colegas de estudo do instituto e do laboratório, principalmente à minha aluna de iniciação científica, Rafaela. Uma pessoa esforçada, dedicada e que foi fundamental para eu concluir a parte experimental desta tese.

À toda a minha família que mora aqui no Rio de Janeiro e me apoiou incondicionalmente.

À CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

"Quem não sabe o que busca, não identifica o que acha" Immanuel Kant

#### RESUMO

No presente trabalho de Tese, a mica muscovita natural foi organofilizada com dois tipos de sais de amônio quaternário (Cetrimide e Dodigen) para aumentar seu espaçamento interlamelar e então foi utilizada na impregnação do catalisador Sn(Oct)<sub>2</sub>, sendo usado para a polimerização de L-lactídeo em massa. O objetivo foi o de sintetizar nanocompósitos de PLLA com diferentes teores de mica, bem como produzir um masterbatch de PLLA/mica para ser diluído com PLLA cristalino e amorfo comerciais, de modo a se obter 5% m/m de mica no compósito final. Para comparação, os polímeros comerciais foram também misturados às micas organofilizadas em extrusora para a obtenção de nanocompósitos pelo método de mistura no estado fundido. Os resultados mostraram que a mica muscovita original teve seu espaçamento lamelar aumentado, especialmente empregando o sal Dodigen. A análise termogravimétrica mostrou que a temperatura de máxima taxa de decomposição das duas micas organofílicas foi de cerca de 340 °C e o teor de sal de amônio fixado nas galerias da mica foi próximo de 4% m/m. Foi provado que o catalisador Sn(Oct)<sub>2</sub> adicionado foi impregnado completamente nas duas micas organofílicas e, após a polimerização do L-Lactídeo, o rendimento obtido foi próximo ao da polimerização homogênea. Foram obtidos nanocompósitos de PLLA/mica por polimerização in situ com teores de mica entre 3,6 e 40% m/m. A temperatura de início de degradação dos materiais obtidos foi, em geral, ligeiramente inferior ao do PLLA homogêneo, que foi abaixo da resistência térmica dos polímeros comerciais, indicando que a massa molar dos PLLA obtidos foi mais baixa. Nas amostras de PLLA amorfo comercial misturado diretamente na extrusora com as micas organofílicas, houve uma pequena diminuição da estabilidade térmica do polímero em relação ao puro. Por outro lado, nas misturas com a mica-Dodigen ocorreu aumento da estabilidade térmica do material. Os difratogramas mostraram que em baixos ângulos aparecem ainda reflexões largas e de pouca intensidade, indicando a formação de nanocompósitos intercalados. Já a adição das micas aos PLLA comerciais por meio de um masterbatch obtido por polimerização in situ levou à obtenção de materiais cujos difratogramas de raios X mostraram reflexões em baixos ângulos ainda menos intensas, indicando que possivelmente a dispersão da argila foi maior por esta técnica.

Palavras-chave: Poli(ácido lático). Mica muscovita. Polimerização in situ.

#### ABSTRACT

In the present thesis work, the natural muscovite mica was organophilized with two types of quaternary ammonium salts (Cetrimide and Dodigen) to increase its interlamellar spacing and was then used in the impregnation of the catalyst Sn(Oct)<sub>2</sub>, being used for the polymerization of L-lactide by mass. The objective was to synthesize PLLA nanocomposites with different mica contents as well as to produce a masterbatch of PLLA/mica to be diluted with commercial crystalline PLLA and amorphous PLLA in order to obtain 5% m/m of mica in the final composite. For comparison, the commercial polymers were also mixed to the organophilic mica using a double-screw extruder for obtaining nanocomposites by the melt blending. The results showed that the original muscovite mica had its lamellar spacing increased, especially using the Dodigen salt. The thermogravimetric analysis showed that the maximum decomposition rate temperature of both organophilic micas was about 340 °C and the ammonium salt content in mica galleries was close to 4% wt. It was proved that the added Sn(Oct)<sub>2</sub> catalyst was impregnated completely into both organophilic micas and, after polymerization of the L-Lactide, the obtained yield was close to that of the homogeneous polymerization. Nanocomposites of PLLA/mica were obtained by in situ polymerization resulting in mica contents between 3.6 and 40%. The degradation onset temperature of the obtained materials was generally slightly lower than that of the homogeneous PLLA, which was below the thermal resistance of the commercial polymers, indicating that the molar mass of the obtained PLLA was lower. In samples of commercial amorphous PLLA directly mixed in the extruder with the organophilic micas, there was a small decrease in the thermal stability comparing with the pure polymer. On the other hand, in the mixtures with mica-Dodigen, the thermal stability of the material increased. The diffractograms showed that at low angles there was still a broad low intensity reflection, indicating the formation of intercalated nanocomposites. The addition of micas to the commercial PLLA by means of a *masterbatch* obtained by *in situ* polymerization led to the materials whose X-ray diffractograms showed broad reflection at even lower angles and lower intensities, indicating that the dispersion of the clay was greater by using this technique.

Keywords: Polylactic acid. Muscovite mica. In situ polymerization.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação dos diferentes tipos de polímeros biodegradáveis
Figura 2 - Estrutura da mica natural22
Figura 3 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) da mica
muscovita ilustrando as lâminas definidas pela perfeita clivagem
Figura 4 - Difratogramas de XRD em pó de (a) mica muscovita original e após
tratamentos com LiNO3: (b) 1° (c) 2°, (d) 3°, (e) 7° ciclo
Figura 5 - Difratogramas de raios X para a Na+-Mica, a IMD-Mica e dos filmes
híbridos de UHMWPE com vários teores de IMD-Mica
Figura 6 - As três formas isoméricas do lactídeo27
Figura 7 - Estrutura química do PLA. O átomo de carbono com asterisco representa
o centro quiral27
Figura 8 - Esquema geral da ROP28
Figura 9 - Mecanismo da ROP do LA com iniciador catiônico29
Figura 10 - Mecanismo da ROP aniônica do LA
Figura 11 - Mecanismo da ROP iniciado por coordenação-inserção de LA31
Figura 12 - Representação espacial plana do Sn(Oct) <sub>2</sub> 32
Figura 13 - Difratogramas de raios X do PLA puro e de nanocompósitos de PLA/VMT
(a); micrografia típica de TEM ampliada do nanocompósito esfoliado de
PLA/VMT-5 (b)35
Figura 14 - Difratograma da mica muscovita natural, mica tratada com LiNO3 e
posterior tratamento com os sais quaternários de amônio
Figura 15 - Termogramas de TG (a) e DTG (b) da mica muscovita, mica-Cetrimide e
mica-Dodigen51
Figura 16 - Espectros de FTIR da mica muscovita, sal Cetrimide e mica Cetrimide na
região de alta e média frequências54
Figura 17 - Espectros de FTIR da mica muscovita, sal Dodigen e mica-Dodigen na
região de alta e média frequências56
Figura 18 - Picos referentes aos elementos químicos característicos para: (a) mica-
Cetrimide, (b) mica-Dodigen e (c) mica muscovita natural
Figura 19 - Espectros de FTIR da mica-Cetrimide, catalisador e mica-Cetrimide
suportada na região de alta e média frequências62

Figura 20 - Espectros de FTIR da mica-Dodigen, catalisador e mica-Dodigen suportada na região de média frequência......63 Figura 21 - Micrografias superficiais das amostras em pó: (a) mica muscovita, (b) mica- Dodigen, (c) mica-Dodigen suportada, (d) mica-Cetrimide, (e) mica-Figura 22 - Difratogramas do PLLA e dos seus respectivos nanocompósitos para: (a) mica-Cetrimide e (b) mica-Dodigen. .....67 Figura 23 - Curvas dos termogramas do PLLA (a) e DTG (b) obtidos por polimerização em massa e de seus nanocompósitos obtidos por polimerização in situ......69 Figura 24 - Curvas dos termogramas do PLLA (a) e DTG (b) obtido por polimerização em massa e de seus nanocompósitos obtidos por polimerização in situ......70 Figura 25 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA amorfo (1A) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Cetrimide (AC)......75 Figura 26 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA amorfo (1A) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Dodigen (AD)......76 Figura 27 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA cristalino (1C) e seus nanocompósitos Figura 28 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA cristalino (1C) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Dodigen (CD)......80 Figura 29 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA amorfo e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Figura 30 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA amorfo e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Figura 31 - Curvas endotérmicas (a) e exotérmicas (b) com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA cristalino e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Cetrimide......84

Figura 32 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura
para o PLLA cristalino e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com
Dodigen
Figura 33 - Difratogramas de raios X do PLLA amorfo e seus nanocompósitos
(PLLAª/CET)
Figura 34 - Difratogramas de raios X do PLLA amorfo e seus nanocompósitos
(PLLAª/DOD)
Figura 35 - Difratogramas de raios X do PLLA cristalino e seus nanocompósitos
PLLA/CET
Figura 36 - Difratogramas de raios X do PLLA cristalino e seus nanocompósitos
PLLA/DOD
Figura 37 - Micrografias das amostras crio-fraturadas: (a) 1A (b) 1AC (c) 2AC (d)
5AC90
Figura 38 - Micrografias das amostras crio-fraturadas: (a) 1A (b) 1AD (c) 2AD (d)
5AD91
Figura 39 - Micrografias das amostras crio-fraturadas: (a) 1C* (b) 1CD (c) 2CD (d)
5CD
Figura 40 - Micrografias superficiais das amostras crio-fraturadas: (a) 1C (b) 1CC (c)
2CC (d) 5CC
Figura 41 - Curvas de TG (a) e DTG (b) com a dependência da perda e derivada da
perda de massa com a temperatura para o PLLA cristalino, PLLA amorfo, master
cristalino e master amorfo95
Figura 42 - Curvas de TG (a) e DTG (b) com a dependência da perda e derivada da
perda de massa com a temperatura para as amostras de master cristalino,
master amorfo, 5CD e 5AD97
Figura 43 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura
para o PLLA cristalino, amorfo, master cristalino e amorfo
Figura 44 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura
para amostras master cristalino, master amorfo, 5CD e 5AD100
Figura 45 - Difratogramas de raios X do PLLA cristalino, amorfo (comerciais) e dos
master cristalino e master amorfo102
Figura 46 - Difratogramas de raios X das amostras master cristalino, master amorfo,
5CD e 5AD103

Figura 47 - Micrografias superficiais das amostras crio-fraturadas: (a) master
cristalino (b) master amorfo104
Figura 48 - Viscosidade complexa em função da frequência angular para amostras
1C, 1A, master cristalino, master amorfo, 5CD, 5AD106
Figura 49 - Módulo de armazenamento em função da frequência angular para
amostras 1C, 1A, master cristalino, master amorfo, 5CC, 5AD106
Figura 50 - Módulo de perda em função da frequência angular para amostras 1C,
1A, <i>master</i> cristalino, <i>master</i> amorfo, 5CC, 5AD107
Figura 51 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular
para amostra 1C107
Figura 52 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular
para amostra 1A108
Figura 53 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular
para o <i>master</i> cristalino108
Figura 54 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular
para o master amorfo109
Figura 55 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular
para a amostra 5CD110
Figura 56 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular
para amostra 5AD110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores referentes às distâncias e graus obtidos pela mica muscovita
natural e organofilizada49
Tabela 2 - TGA da mica muscovita e modificada com os sais Cetrimide e Dodigen.53
Tabela 3 - Atribuições das bandas de absorções observadas na mica tratada com
Cetrimide55
Tabela 4 - Atribuições das bandas de absorções observadas na mica tratada com
Dodigen
Tabela 5 - Teores dos elementos identificados por EDX nos sobrenadantes após o
tempo de impregnação do octoato de estanho (II)57
Tabela 6 - Valores de percentagem em massa para mica-Cetrimide suportada, mica-
Dodigen suportada e mica muscovita original60
Tabela 7 - Atribuições das bandas de absorções observadas do catalisador octoato
de estanho (II) impregnado na mica tratada com Cetrimide e Dodigen63
Tabela 8 - Propriedades térmicas do PLLA obtido por polimerização em massa e de
seus nanocompósitos obtido por polimerização in situ
Tabela 9 - PLLA cristalino e amorfo comerciais e os nanocompósitos obtidos por
extrusão no estado fundido e seus respectivos códigos73
Tabela 10 - Temperaturas de degradação Tonset, Tmax e perda de massa total do
PLLA amorfo e seus nanocompósitos77
Tabela 11 - Temperaturas de degradação Tonset, Tmax e perda de massa total do
PLLA cristalino e seus nanocompósitos81
Tabela 12 - Propriedades térmicas do PLLA amorfo e seus diferentes
nanocompósitos83
Tabela 13 - Propriedades térmicas do PLLA cristalino e seus diferentes
nanocompósitos
Tabela 14 - Temperaturas de degradação Tonset, Tmax e perda de massa total do
PLLA cristalino, PLLA amorfo (comerciais) e seus compósitos (master cristalino
e master amorfo) obtido a partir da diluição do masterbatch de 15% (sintetizado
por polimerização <i>in situ</i> )96
Tabela 15 - Temperaturas de degradação $T_{onset}$ , $T_{max}$ e perda de massa total das
amostras de master cristalino, master amorfo, 5CD e 5AD

abela 16 - Propriedades térmicas do PLLA cristalino, amorfo, master cristalino e
amorfo99
abela 17 - Propriedades térmicas das amostras master cristalino, master amorfo,
5CD e 5AD101

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO1	9
2	OBJETIVOS2	!1
2.1	OBJETIVO GERAL2	!1
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS2	21
3	INEDITISMO2	!1
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA2	22
4.1	MICA NATURAL2	22
4.2	MICAS MODIFICADAS	24
4.3	POLILACTÍDEO2	26
4.4	POLIMERIZAÇÃO <i>VIA</i> ABERTURA DE ANEL2	28
4.4.1	Polimerização catiônica2	29
4.4.2	Polimerização Aniônica3	0
4.4.3	Polimerização por mecanismo de coordenação-inserção3	0
4.5	CATALISADORES DE COORDENAÇÃO	2
4.6	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA 3	3
5	METODOLOGIA	6
5.1	MATERIAIS	6
5.2	EQUIPAMENTOS	57
5.3	ORGANOFILIZAÇÃO DA MICA	8
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA MICA ORGANOFÍLICA	8
5.5	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE ESTANHO SUPORTADO EM	
MICA MOD	DIFICADA	9
5.6	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE ESTANHO SUPORTADO	
EM MICA N	MODIFICADA4	•0
5.7	PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS E DO CATALISADOR4	1
5.8	SÍNTESE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA DE PLLA POR	
POLIMERI	ZAÇAO IN SITU4	⊦1

5.9	PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO
NO ESTA	DO FUNDIDO42
5.10	PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO
NO ESTA	DO FUNDIDO DO <i>MASTERBATCH</i> 42
5.11	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E NANOCOMPÓSITOS POR
EXTRUSÃ	O DE PLLA43
5.11.1	Calorimetria de varredura diferencial (DSC)43
5.11.2	Análise termogravimétrica (TGA)44
5.11.3	Difratometria de raios X (XRD)44
5.11.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)45
5.11.5	Reologia45
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO46
6.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MICA ORGANOFÍLICA46
6.1.1	Difratometria de raios X (XRD)46
6.1.2	Análises termogravimétricas (TGA)50
6.1.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)53
6.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO57
6.2.1	Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX)57
6.2.2	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS)58
6.2.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)61
6.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)64
6.3	POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> 66
6.3.1	Difratometria de raios X66
6.3.2	Análise termogravimétrica (TGA)68
6.4	NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO72
6.4.1	Análise termogravimétrica (TGA)73
6.4.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC)81
6.4.3	Difratometria de raios X (XRD)86

6.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	90
6.5	PRODUÇÃO DO MASTERBATCH	94
6.5.1	Análise termogravimétrica (TGA)	94
6.5.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	98
6.5.3	Difratometria de raios X (XRD)	101
6.5.4	Microscopia Eletrônica De Varredura (SEM)	103
6.5.5	Reologia	104
7	CONCLUSÃO	111
8	SUGESTÕES	113
	REFERÊNCIAS	

## 1 INTRODUÇÃO

O termo "biopolímero" é geralmente empregado para polímeros biodegradáveis, isto é, polímeros que, sob a ação enzimática de microrganismo por um período de tempo definido, são capazes de se converterem em moléculas simples tais como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água ou metano (CH<sub>4</sub>), sem deixarem resíduos no ambiente (*European standard* EN 13432). Entretanto, polímeros derivados de recursos naturais, ou polímeros de origem biológica (*biosourced polymers*) são também considerados biopolímeros. Contudo, um polímero de origem biológica não implica necessariamente que seja biodegradável ou *vice-versa*.

Com base nisso, se faz necessária uma classificação mais clara dos diversos biopolímeros para explanar estes diferentes conceitos. Bordes e colaboradores (2009) sugeriram uma divisão dos biopolímeros exclusivamente com base em polímeros biodegradáveis. Contudo, uma definição mais ampla deve considerar também os polímeros de origem biológica. Dessa forma, uma classificação de diferentes tipos de biopolímeros é visualizada na Figura 1.





Fonte: (BORDES et al., 2009).

Um dos biopolímeros mais promissores capazes de substituir os polímeros derivados do petróleo para aplicação industrial é o poli(ácido lático) ou polilactídeo (PLA). PLA é um poliéster termoplástico alifático linear derivado 100% de recursos renováveis como açúcar, milho, batatas, cana, beterraba etc. A rota mais comum para produção industrial de PLA de alta massa molar é a polimerização por abertura de anel (ROP) do monômero lactídeo, formado a partir do ácido lático, que é produzido pela fermentação de recursos agrícolas renováveis (AURAS *et al.*, 2004).

PLA possui características físicas interessantes, ao lado de propriedades biocompatíveis e biodegradáveis, sendo que todas são fortemente influenciadas por sua estereoquímica e massa molar. Além disso, é facilmente processado em equipamentos tradicionais para termoplásticos para produzir peças moldadas, filmes ou fibras. O potencial do PLA para produtos de consumo tais como embalagens é notável devido à sua transparência, baixa toxidade e características ambientalmente benignas (CONN *et al.*, 1995).

No entanto, existem algumas desvantagens, tais como a sua elevada fragilidade mecânica, o fraco comportamento de cristalização (baixo teor de cristalinidade e necessidade de tratamento térmico para aumentar este teor), comportamento de degradação hidrolítica e baixas propriedades de barreira à gases, o que limitam o seu uso em maior escala (RASAL *et al.*, 2010).

Para contornar tais problemas inerentes a materiais de embalagem à base de biopolímeros, tem sido amplamente utilizada a nanotecnologia. Os nanocompósitos poliméricos apresentam aumento das propriedades de barreira, aumento da resistência mecânica e maior resistência ao calor em comparação com seus polímeros de partida e aos compósitos convencionais. A mica natural, por possuir maior razão de aspecto (largura/espessura lamelar) em relação às outras argilas lamelares, se torna muito atraente apesar do grande desafio para conseguir sua delaminação, uma vez que apresenta baixa capacidade de troca catiônica (CEC) e elevado comportamento hidrofílico em relação às demais nanocargas.

#### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanocompósitos de polilactídeo (PLLA) e mica muscovita modificada empregando as técnicas de polimerização *in situ* através do mecanismo de polimerização por abertura de anel do lactídeo em massa, utilizando catalisador octoato de estanho suportado, bem como preparar esses nanocompósitos pela técnica de extrusão, avaliando as propriedades dos materiais obtidos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar e caracterizar a mica muscovita com diferentes tipos de sais de amônio quaternário.
- Suportar o catalisador octoato de estanho no espaço interlamelar das micas organofilizadas e caracterizar os sistemas suportados.
- Polimerizar o L-lactídeo em massa em diferentes condições reacionais empregando o catalisador suportado nas micas, para a obtenção de nanocompósitos *in situ*.
- Preparar nanocompósitos por extrusão de PLLA amorfo e cristalino comerciais com as micas organofilizadas.
- Caracterizar os materiais poliméricos e avaliar suas propriedades térmicas, morfológicas e reológicas.

#### 3 INEDITISMO

As principais contribuições desta Tese são o método de organofilização da mica, que foi muito bem sucedido em aumentar a distância interlamelar da argila; o uso de catalisador de coordenação impregnado nas micas para a polimerização de L-lactídeo *in situ*; o uso de um concentrado (*masterbatch* contendo 15% de mica) de PLLA/mica organofílica para diluição em PLLA cristalino e amorfo comerciais até um

teor de mica de 5% m/m; e a comparação desses materiais com os compósitos de PLLA comerciais com as micas organofílicas obtidos diretamente por mistura no estado fundido (extrusão).

### 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MICA NATURAL

Mica é o nome de uma classe de minerais que pertencente aos filossilicatos, cuja fórmula química genérica é KM(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>, onde M pode ser Al, Fe, Mg ou a combinação destes metais, como mostrado na Figura 2 (HANSAMA, 2012).



Figura 2 - Estrutura da mica natural.

Fonte: (HANSAMA, 2012).

Quimicamente, as micas são silicatos de alumínio e de potássio, idealmente KAI<sub>2</sub>(AISi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH<sub>2</sub>), contendo grupamento hidroxila (SIRELLI, 2008). As micas se cristalizam no sistema monoclínico e os cristais são usualmente tabulares, com os planos basais bem desenvolvidos. Possuem um comportamento pouco rígido devido à elevada clivagem, além de apresentarem densidade relativamente baixa (2,78 g/cm<sup>3</sup>), caracterizando assim uma clivagem laminar perfeita (ESCÓCIO, 2006).

É consequência de sua estrutura atômica em camadas a perfeita clivagem basal (HANSAMA, 2012). Existem cerca de 30 espécies de mica, porém a muscovita, flogopita e biotita são as mais importantes comercialmente, sendo a mica muscovita encontrada em maior abundância (WHITBY, 2001). A Figura 3 mostra a aquisição da imagem adquirida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da mica muscovita (BASU; BARSOUM, 2010).

A mica muscovita ocorre também nas rochas sedimentares como lâminas finíssimas que se depositam concomitantemente ao quartzo, feldspato e outros argilominerais (SOUZA, 2011).

As micas, em geral, apresentam excelente resistência a intempéries, boa resistência química, baixa condutividade térmica, estabilidade em altas temperaturas, características de não inflamabilidade, baixa condutividade elétrica, alta rigidez dielétrica, baixo fator de dissipação e baixo custo (XU *et. al.*, 2013).

Figura 3 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) da mica muscovita ilustrando as lâminas definidas pela perfeita clivagem.



Fonte: (BASU e BARSOUM, 2010).

Em comparação com a montmorilonita, que é atualmente o argilomineral mais empregado como carga em nanocompósitos poliméricos, a mica possui a grande vantagem de apresentar maior razão de aspecto, o que a torna alvo de extenso estudo mesmo possuindo baixa capacidade de troca catiônica (KUELPMANN *et al.*, 2005).

#### 4.2 MICAS MODIFICADAS

Em sistemas contendo polímeros, o processo de intercalação/esfoliação se baseia em modificações químicas primordialmente necessárias na superfície da argila, com o intuito de igualar ambas as polaridades das lamelas com a da matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY *et al.*, 2003). Técnicas originais como o uso de ionômeros, a graftização com organosilanos ou adsorção de copolímeros em bloco são utilizadas, sendo a troca catiônica a técnica mais comum para a maioria das argilas (ESCÓCIO, 2006).

A troca catiônica consiste na substituição dos cátions inorgânicos por outros orgânicos. São normalmente surfactantes contendo cátions alquilamônio, tendo pelo menos um grupo alquila de cadeia longa (LEBARON *et al.*, 1999).

Osman e colaboradores prepararam muscovita parcialmente delaminada com elevada área específica a partir do pó de muscovita tratado em nitrato de lítio aquecido (OSMAN *et al.*, 1999) e conseguiram obter camadas delaminadas (MEIER *et al.*, 2002). Nesse trabalho, verificou-se que o espaçamento basal da muscovita foi bastante ampliado após tratamento com LiNO<sub>3</sub>, o que proporcionou a intercalação de cátions orgânicos nas intercamadas da muscovita por troca iônica.

Após o tratamento com LiNO<sub>3</sub> a 300 °C durante 12 h, a estrutura da muscovita foi muito alterada. A Figura 4 mostra que depois do 1° tratamento com LiNO<sub>3</sub> surgem alguns novos picos de difração (marcados por asterisco). Com o aumento do número de tratamentos com LiNO<sub>3</sub>, as intensidades relativas dos novos picos tornam-se cada vez mais fortes, enquanto que os picos originais da muscovita tornam-se menos intensos. Após o 7° tratamento com LiNO<sub>3</sub>, quase todos os picos originais desaparecem e o difratograma apresentou-se como uma nova série de linhas de difração (Wu *et al.*, 2006).

Os novos picos da mica muscovita tratada com sal de LiNO<sub>3</sub>, com valores de espaçamento basal *d* de 12,09; 6,05; 4,03; 3,02; 2,41Å, estão em conformidade com a relação  $d_{002} = 2d_{004} = 3d_{006} = 4d_{008} = 5d_{0010}$ . Portanto, o espaçamento basal em d<sub>(001)</sub> foi ampliado de 19,92 para 24,16 Å.



Figura 4 - Difratogramas de XRD em pó de (a) mica muscovita original e após tratamentos com LiNO3: (b) 1° (c) 2°, (d) 3°, (e) 7° ciclo.

Fonte: WU et al. (2006).

Shin e colaboradores (2011) examinaram a relação entre as propriedades e as estruturas dos filmes híbridos de UHMWPE/mica através da técnica de difratometria (XRD). Neste trabalho, o material foi preparado a partir de uma solução de UHMWPE em decalina contendo mica, que passou por um tratamento térmico. A suspensão resultante foi homogeneizada e os filmes foram obtidos por vazamento, sendo posteriormente secos. Dois tipos de mica foram utilizados, a mica sintética fluorada sódica (Na<sup>+</sup>-Mica) e a mesma mica modificada com cloreto de 1,2-dimetil hexadecil imidazólio, chamada de (IMD-Mica) (Chang *et al.*, 2004).

Conforme apresentado na Figura 5, cada curva possui um pico que é correspondente ao espaçamento basal de 12,56 Å ( $2\theta = 7,04^{\circ}$ ) e 21,56 Å ( $2\theta = 4,10^{\circ}$ ) para a Na<sup>+</sup>-Mica e a IMD-Mica, respectivamente. A troca catiônica resultou no aumento do espaçamento basal indicado pelo grande deslocamento do pico de difração para menores valores de  $2\theta$ .



Figura 5 - Difratogramas de raios X para a Na+-Mica, a IMD-Mica e dos filmes híbridos de UHMWPE com vários teores de IMD-Mica.

Para híbridos de UHMWPE com teores de 1 a 4% m/m de IMD-Mica, os resultados indicaram que as camadas da mica foram esfoliadas e dispersas homogeneamente na matriz. Houve um leve aumento da intensidade de difração para os compósitos com teores de 6 a 10% m/m, indicando a manutenção de algumas camadas de mica empilhadas devido ao elevado teor de carga na matriz. Os resultados apresentados foram interessantes, contudo a técnica aplicada para a obtenção do nanocompósito é econômica e ecologicamente inviável.

#### 4.3 POLILACTÍDEO

O poli(ácido 2-hidroxi-propanóico) ou poli(ácido lático) pode ser sintetizado por meio de dois mecanismos, a policondensação do ácido lático ou a polimerização *via* abertura de anel (*ring opening polymerization*) (ROP) do dímero cíclico do ácido lático, denominado lactídeo (LA). O lactídeo é um diéster cíclico que consiste de uma molécula quiral derivada do processo de dimerização do ácido lático, que existe em duas formas opticamente ativas: D-lactídeo e L-lactídeo, e uma forma

Fonte: (Shin et al., 2011).

opticamente inativa, o D,L-lactídeo ou meso-lactídeo, como pode ser visto na Figura 6. A polimerização dos monômeros opticamente ativos conduz à formação de polímeros com centros quirais regularmente distribuídos (isotático), que resulta em um material semicristalino (Figura 7), enquanto que a polimerização do monômero racêmico D,L-lactídeo resulta na formação de polímeros amorfos (CHEN, CHUEH *et al.*, 2003, AURAS, LIM *et al.*, 2010).

Figura 6 - As três formas isoméricas do lactídeo.



Fonte: (AURAS, LIM et al., 2010).

O grau de cristalinidade do polímero depende dos parâmetros da polimerização e da massa molar obtida, bem como do uso dos monômeros opticamente ativos D ou L-lactídeos. Em geral, os polímeros possuem uma temperatura de transição vítrea (Tg) entre 60 – 65 °C e uma temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) em torno de 175 °C (NAIR e LAURENCIN, 2007).

Figura 7 - Estrutura química do PLA. O átomo de carbono com asterisco representa o centro quiral.



Fonte: (AURAS, LIM et al., 2010).

Quando comparadas com a ROP, a policondensação do ácido lático apresenta desvantagens inerentes, como a necessidade de remoção da água liberada como subproduto e o difícil controle cinético, induzindo a reação inversa, resultando na hidrólise das ligações éster do polímero (UMARE *et al.*, 2007). Ao contrário, quando o mecanismo de polimerização utilizado é o ROP, um bom controle das características do polímero é obtido, ou seja, estreita distribuição de massa molar e elevada massa molar, sendo o domínio da arquitetura do polímero extremamente vantajoso para a engenharia macromolecular (JÉRÔME e LECOMTE, 2008).

### 4.4 POLIMERIZAÇÃO VIA ABERTURA DE ANEL

A polimerização *via* abertura de anel (ROP), dentre os vários mecanismos de polimerização, é uma das mais importantes. Muitos polímeros utilizados comercialmente, tais como resinas epoxídicas, poliamidas, poliésteres e silicones, são produzidos conforme o mecanismo da reação ditado por ROP. Nesta reação, monômeros cíclicos são geralmente monofuncionais e o anel do monômero não sofre mais nenhum tipo de reação depois de sua abertura (ROKICKI, 2000).

A Figura 8 representa de forma genérica uma reação pelo mecanismo de ROP.

Figura 8 - Esquema geral da ROP.



Fonte: (ROKICKI, 2000).

Devido à possibilidade de controle minucioso de sua estrutura química e, portanto, de suas propriedades, a preparação de polímeros por ROP é uma rota muito estudada, a qual favorece uma ampliação do seu campo de aplicação para vários monômeros cíclicos. Este método é comumente usado para a síntese de polímeros de elevado grau de estereorregularidade e alta massa molar (GUPTA e KUMAR, 2007).

Apesar da polimerização em solução ser bem estabelecida para uma série de processos comerciais que ocorrem por vários mecanismos, a ROP é usualmente mais empregada para a polimerização em massa, por apresentar vantagens em relação à primeira, tais como: (i) baixa vulnerabilidade à presença de impureza e de

reações laterais indesejadas; (ii) isenção do uso de qualquer solvente; (iii) muitas vezes torna-se mais útil para a produção em larga escala (DING, JIN *et al.,* 2011).

A polimerização de lactídeo *via* abertura de anel pode ser realizada com diferentes tipos de iniciadores e mecanismos de reação, isto é, pelo mecanismo de polimerização com iniciadores catiônicos, aniônicos e catalisadores de coordenaçãoinserção (ROKICKI, 2000, GUPTA e KUMAR, 2007).

#### 4.4.1 Polimerização catiônica

Os iniciadores de polimerização catiônica *via* abertura de anel podem ser carbocátions e uns poucos ácidos fortes, tais como tetrafluoroborato de trietiloxônio, trifluoreto de boro e ácido trifluoroacético. A etapa de iniciação da polimerização catiônica ocorre quando o oxigênio exocíclico de uma das carbonilas do lactídeo é alquilado pelo iniciador, fazendo com que a ligação O-C resultante se torne positivamente carregada, conforme exemplo apresentado na Figura 9 (ROKICKI, 2000; GUPTA E KUMAR, 2007; ARIGA *et al.*, 1997; HARRANE *et al.*, 2011).

O ataque nucleofílico do oxigênio da carbonila do segundo monômero rompe o anel heterocíclico para criar outro carbocátion, dando seguimento ao crescimento da cadeia (ROKICK, 2000, GUPTA e KUMAR, 2007, ARIGA, TAKATA *et al.,* 1997, HARRANE, BELAOUEDJ *et al.,* 2011).

Figura 9 - Mecanismo da ROP do LA com iniciador catiônico.



Fonte: (OLIVEIRA, 2008).

#### 4.4.2 Polimerização Aniônica

A polimerização por abertura de anel aniônica é iniciada quando um ânion nucleofílico do iniciador ataca o grupo carbonila do lactídeo, resultando na clivagem do grupo carbonílico e da ligação oxigênio endocíclica. Este oxigênio torna-se um ânion novo, que continua a se propagar (GUPTA e KUMAR, 2007, BHAW-LUXIMON, JHURRY *et al.*, 2001, ROKICKI, 2000). Exemplo de mecanismo proposto para lactona é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Mecanismo da ROP aniônica do LA.



Fonte: (OLIVEIRA, 2008).

Geralmente, os iniciadores aniônicos de ROP possuem alta atividade em temperaturas elevadas; entretanto, tal variante contribui com a produção de reações laterais e, no caso específico do LA, promove uma maior probabilidade de racemização do polímero obtido, prejudicando assim o crescimento da cadeia (GUPTA e KUMAR, 2007).

#### 4.4.3 Polimerização por mecanismo de coordenação-inserção

A coordenação-inserção é o método mais amplamente estudado para a síntese de poliésteres alifáticos de alta massa molar. Neste método, catalisadores como alcóxidos metálicos são utilizados. Estes catalisadores metálicos contêm orbitais livres *p*, *d* ou *f* com energia favorável (ex. alcóxidos de Mg, Sn, Ti, Zr, Zn), que possuem uma ligação covalente entre o átomo do metal e o átomo de oxigênio e comportam-se como ácidos de Lewis fracos. Quando alcóxidos metálicos contendo orbitais livres com energia favorável são utilizados como catalisadores, o mecanismo de coordenação-inserção ocorre em duas etapas. A primeira consiste na coordenação do oxigênio exocíclico do monômero para a propagação de espécies, e

esta coordenação aumenta a nucleofilicidade do grupo alcóxido do catalisador, bem como a eletrofilicidade do grupo carbonila do monômero.

A segunda etapa trata se de um rearranjo de ligações covalentes que conduz à quebra da ligação metal-oxigênio da espécie propagante e da ligação acil-oxigênio do monômero cíclico. A polimerização continua com moléculas de monômeros adicionais sendo abertas e inseridas na ligação entre o átomo metálico e o átomo de oxigênio adjacente, enquanto a outra extremidade, isto é, o terminal alcóxido do catalisador, torna-se uma extremidade da cadeia morta. Exemplo do mecanismo é representado na Figura 11.



Figura 11 - Mecanismo da ROP iniciado por coordenação-inserção de LA.

Fonte: (OLIVEIRA, 2008)

Ao modificar as variáveis da polimerização empregando o mecanismo coordenação-inserção, em diversas situações é possível controlar a massa molar em uma ampla faixa, e obter massas molares elevadas (GUPTA E KUMAR, 2007, FLORCZAK, LIBISZOWSKI *et al.*, 2007, ROKICKI, 2000, KURAN, 1998).

#### 4.5 CATALISADORES DE COORDENAÇÃO

Um grande número de catalisadores tem sido avaliado para a polimerização *via* abertura de anel de monômeros por coordenação-inserção. Foram estudados principalmente os efeitos desses catalisadores sobre as propriedades dos polímeros obtidos, tais como, massa molar, distribuição de massa molar e racemização, mais especificamente se tratando do PLA. Os diferentes catalisadores utilizados para a síntese de PLA, de poli(carbonato de trimetileno), PTMC, e de copolímeros de LA e TMC consistem em diferentes metais e seus sais (GUPTA e KUMAR, 2007, ROKICKI, 2000).

Um dos principais catalisadores metálicos utilizados para polimerização de TMC e LA é o octoato de estanho II (Sn(Oct)<sub>2</sub>), cuja estrutura química é mostrada na Figura 12. Esta substância é conhecida por ser um catalisador altamente eficiente na polimerização de ésteres cíclicos (lactídeos) e carbonatos cíclicos, como foi relatado por Kricheldorf e colaboradores (1980). As massas molares de policarbonatos e poli(α-ésteres) alifáticos obtidos por polimerizações iniciadas por Sn(Oct)<sub>2</sub> tendem a se correlacionar com as razões molares monômero/catalisador (M/I), isto é, possuem caráter vivo. Kricheldorf e colaboradores (1995) já atingiram rendimentos em torno de 96% no caso de PLLA, em uma polimerização em massa utilizando uma temperatura de 120 °C e tempo reacional de 24 h, para uma razão de M/I = 50. Neste trabalho ficou comprovado que os catalisadores à base de estanho podem produzir ótimos resultados, tanto em termos de rendimento como em relação à obtenção de massas molares elevadas, para ambos os homopolímeros descritos (PÊGO, POOT et al., 2003, KRICHELDORF, KREISER-SAUNDERS et al., 1995, VASANTHAKUMARI e PENNINGS, 1983, NIJENHUIS, GRIJPMA et al., 1992, KOWALSKI, DUDA et al., 2000, ZHANG, MACDONALD et al., 1994).

Figura 12 - Representação espacial plana do Sn(Oct)<sub>2</sub>.

Fonte: (VASANTHAKUMARI e PENNINGS, 1983).

Catalisadores à base de zinco também são relatados na literatura como eficientes na ROP de monômeros cíclicos, mas nesse caso, é mais útil na polimerização de lactídeos. Complexos alquil-zinco foram preparados e utilizados na polimerização *via* abertura de anel de L-lactídeo por Bukhaltsev e colaboradores (2005). Polímeros com massa molar elevada e baixa polidispersão foram obtidos. A interrupção súbita da reação (*quenching*) com NH<sub>4</sub>Cl aquoso, seguida por precipitação do polímero com hexano, produz PLA puro e com rendimento superior a 90% (BUKHALTSEV, FRISH *et al.*, 2005).

Wu e colaboradores (WU, HUANG *et al.*, 2005) desenvolveram complexos de alcóxidos de zinco e promoveram a polimerização de LLA. Os resultados obtidos mostraram que ocorreu uma polimerização eficiente utilizando um complexo do tipo [(SalenMe)Zn(OBn)]<sub>2</sub>, que produziu polímeros com polidispersão estreita. Na utilização deste alcóxido como catalisador, obteve-se uma conversão superior a 90%, alcançada em 3,5 h de reação a 60 °C, utilizando uma razão monômero/metal ([M]/[I]) igual a 50.

Huang e colaboradores (HUANG, LIN *et al.*, 2006) também utilizaram complexos de zinco para promover a ROP de LA. Os resultados se apresentaram igualmente interessantes, tendo em vista rendimentos de 97% obtidos em um tempo de reação de 4 h. Os polímeros apresentaram massa molar média de até 42.100 g/mol e polidispersão de 1,16.

#### 4.6 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

A produção de nanocompósitos pelo processamento em extrusão no estado fundido usando nanoargilas necessita primeiramente de um método de intercalação da macromolécula polimérica no interior dos espaços interlamelares da argila, seguido da esfoliação do mineral na matriz polimérica por cisalhamento. Este processo é controlado por difusão e exige longo tempo residencial sob acúmulo de pressão ocasionado no interior de uma extrusora. A desvantagem é que alto tempo residencial ou elevada velocidade da rotação da rosca pode conduzir à degradação do polímero, especialmente o PLA, que possui baixa estabilidade térmica (BADIA *et al.,* 2012, CARRASCO *et al.,* 2010).

A maioria da literatura científica trata de nanocompósitos preparados *via* mistura ou dissolução do polímero em uma suspensão de nanocarga, como a nanossílica, e re-precipitação da matriz polimérica. Contudo, esta técnica muitas vezes não é suficientemente eficiente para obter materiais com ótimas propriedades (ALEXANDRE *et al.*, 2003), devido à heterogeneidade (formação parcial de agregados micrométricos) e má distribuição da nanocarga na matriz. Também se faz necessária a adição de quantidades relativamente altas de nanopartículas, entre 4 a 10% em relação à massa total do polímero, com a finalidade de se obter a redução da permeabilidade a gases, por exemplo (ROBERTSON, 2008).

A técnica de polimerização *in situ*, ou polimerização intercalativa, envolve a síntese do polímero na presença da nanopartícula, permitindo assim um tempo de interação longo entre o polímero e o mineral, que pode conduzir a uma excelente dispersão da nanopartícula na matriz polimérica. Desta forma, em uma única etapa seria possível obter um sistema homogêneo, sem a necessidade de um processamento adicional dos materiais (DUBOIS *et al.,* 2014).

Zhang e colaboradores (2007) produziram nanocompósitos de PLLA/vermiculita (VMT) pela polimerização intercalativa de LLA. Os espaços basais *d* da argila nos nanocompósitos esfoliados foram investigados pelas análises de difração de raios X e a morfologia dos nanocompósitos esfoliados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), conforme apresentado na Figura 13.

Todos os nanocompósitos não apresentaram pico de difração visível entre 20 1° e 10°. Segundo os autores, a ausência de picos de difração d<sub>001</sub> característicos da argila é devida à completa esfoliação e difração aleatória das lamelas da VMT no interior da matriz do PLLA e tal efeito é corroborado pela micrografia de TEM. O aumento do teor da VMT (% m/m) na matriz polimérica não alterou os picos de difração (20 em 14,8°, 16,7°, 19,1° e 22,3°), atribuídos aos planos cristalinos (010), (110)/(200), (203) e (015) da forma  $\alpha$ –PLLA, respectivamente (CHEN, H. M *et al.*, 2013). Figura 13 - Difratogramas de raios X do PLA puro e de nanocompósitos de PLA/VMT (a); micrografia típica de TEM ampliada do nanocompósito esfoliado de PLA/VMT-5 (b).



Fonte: (ZHANG, J. H. et al., 2007).

O trabalho a ser desenvolvido como Tese de Doutorado é inédito, na medida em que emprega a mica muscovita organofilizada com diferentes sais de amônio, tendo-se previamente modificado a mica com sal de lítio por diversos ciclos. O presente trabalho utiliza ainda a técnica de polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos de PLLA/mica natural modificada produzindo um *masterbatch*, e posterior extrusão com PLLA cristalino e amorfo comerciais. Pretende-se determinar a influência da mica no rendimento da polimerização, nas propriedades térmicas do polímero sintetizado e no grau de delaminação da mica no material. Além disso, foram obtidos ainda compósitos de PLLA cristalino e amorfo comerciais com as micas organofilizadas, pelo método de extrusão. Foram também obtidos *masterbatches* por polimerização *in situ*, que foram diluídos com os polímeros comerciais para comparação.

A caracterização dos materiais obtidos foi analisada avaliando a morfologia do nanocompósito e suas propriedades térmicas e reológicas.

## 5 METODOLOGIA

# 5.1 MATERIAIS

# Nitrogênio

Procedência: White Martins, grau de pureza: 99,9% passado em colunas de peneira molecular 3A e catalisador de cobre.

## Mica muscovita natural

Procedência: Brasil Minas.

# Cetrimide, brometo de trimetil hexadecil amônio

Procedência: Pharma Special, Genamim CTAC-5, solução aquosa 0,642 g/mL.

# Dodigen, cloreto de dimetil benzildodecil amônio

Procedência: Clariant

# Nitrato de Prata (AgNO<sub>3</sub>)

Procedência: Merck, usado em solução aquosa 1%.

# Nitrato de Lítio (LiNO<sub>3</sub>).

Procedência: Merck

## **Tolueno PA**

Procedência: Ipiranga Química, destilado sob sódio e benzofenona

# Octoato de estanho II (Sn(Oct)<sub>2</sub>)

Procedência: Aldrich Brasil, apresentando uma massa molar de 405,12 g/mol.

## L-Lactídeo

Procedência: Purac, apresentando-se como um sólido branco cristalino com teor de ácido livre igual a 2,32 meq/Kg e ponto de fusão igual 100 °C.

# Clorofórmio (CHCI<sub>3</sub>)

Procedência: Vetec Química Fina LTDA, usado como recebido.

# PLLA amorfo comercial

Procedência: Ingeo 4060D da NatureWorks. Apresenta densidade de 1,24 g/cm<sup>3</sup>.

## PLLA cristalino comercial

Procedência: Ingeo 4032D da NatureWorks. Apresenta densidade de 1,24 g/cm<sup>3</sup>.

### 5.2 EQUIPAMENTOS

Estão relacionados abaixo os principais equipamentos que foram empregados para a realização desta Tese:

- Analisador térmico (TGA) TA Instruments série Q modelo Q 500;
- Banho ultrassônico: QUIMIS Q335D;
- Calorímetro de varredura diferencial (DSC) TA Instruments série Q modelo Q 1000;
- Difratômetro de raios X (XRD) Rigaku, modelo Miniflex, fonte CuK, λ = 1,5418
  Å; modelo 720 Shimadzu (IMA-UFRJ).
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM) SEI modelo quanta 200 (agradecimentos ao CETEM);
- Metalizador– DENTON VACUUM DESK II (IMA-UFRJ).
- Prensa Carver Carver Laboratory Press;
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX): Modelo 720 – Shimadzu;
- Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC): Viscotec;
- Reômetro oscilatório– AR (AdvancedRheometer) 2000 TA Instruments (IMA-UFRJ).
- Espectrofotômetro de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR): Excalibur 3100 FT-IR do fabricante Varian.
- Os compostos sensíveis ao ar foram manipulados sob atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando a técnica em Schlenk.
## 5.3 ORGANOFILIZAÇÃO DA MICA

Empregando-se 10 g da mica muscovita em pó e 170 g de LiNO<sub>3</sub> sólido foram misturados manualmente. Após mistura completa, a mesma foi aquecida em uma mufla a 300 °C por 12 horas. O produto resultante foi lavado com água deionizada e filtrado, então foi seco a 110 °C. O tratamento com LiNO<sub>3</sub> foi repetido por sete vezes.

A quantidade restante do mineral original (mica muscovita) foi transferida para um reator Büchi e as soluções aquosas dos sais de amônio foram adicionadas, utilizando um excesso de sal (5 mL da solução com concentração de 0,642 g/mL), e a modificação orgânica com sal de amônio quaternário brometo de trimetil hexadecil amônio (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN, nome comercial Cetrimide) foi realizada à 80 °C sob agitação de 600 rpm por 5 horas e 5 mL com sal de amônio quaternário cloreto de dimetil benzildodecil amônio (nome comercial Dodigen 1611) nas mesmas condições mencionas acima.

Após esse tempo, a mica modificada foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada. Em seguida, o mineral modificado foi transferido para um béquer contendo água destilada e este foi deixado sob agitação por 24 horas.

Esse tratamento foi repetido três vezes e, no final, toma-se a água de lavagem e testa-se com solução de 1% de nitrato de prata, verificando que não houve a formação de precipitado branco, indicando que o excesso de sal de amônio não fixado foi retirado. Esta modificação foi usada como referência.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DA MICA ORGANOFÍLICA

Para verificar a possível intercalação da mica pelas adições de sais de amônio quaternários efetuadas nesta Tese, foi realizada a análise de difratometria de raios X (XRD). O tratamento com nitrato de lítio foi usado como referência. A varredura foi realizada na faixa de 20 de 2° a 40°, com velocidade do goniômetro de 0,05°/min. A distância interlamelar da mica muscovita foi calculada utilizando a Lei de Bragg, descrita pela equação 1:

Onde d é a distância interplanar, n é o número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada foi a de Cu<sub>Ka</sub> de  $\lambda$ = 1,5418 Å, e  $\theta$  é o ângulo de Bragg no plano referente ao pico.

Para corroborar que houve a intercalação da mica pelas adições de sais de amônio quaternários análises termogravimétricas foram realizadas para determinar o percentual dos sais impregnados e suas temperaturas de degradações iniciais (T<sub>onset</sub>) e de máxima taxa (T<sub>max</sub>), sob fluxo de nitrogênio, além do resíduo a 700 °C.

Espectroscopia de absorção no infravermelho das amostras preparadas através de pastilhas de KBr ou pelo modo ATR foram utilizadas para confirmar a incorporação dos sais através das principais bandas de absorbância dos modos vibracionais das moléculas presente nos mesmos e da mica muscovita, através das regiões de alta e média frequência (4000 a 400 cm<sup>-1</sup>) e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 5.5 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE ESTANHO SUPORTADO EM MICA MODIFICADA

O catalisador de estanho comercial foi suportado diretamente na mica muscovita submetida aos dois novos tipos de tratamentos descritos anteriormente, e seca a 120 °C por 12 h. Em frasco Schlenk com agitação magnética foi pesada a quantidade de mica necessária para cada polimerização heterogênea (0,09; 0,19; 0,31; 0,90 e 1,2 g de mica organofílica), de forma que ao final da polimerização, considerando 100% de conversão do L-lactídeo, o teor de mica no PLLA sintetizado seja de 1,5%, 3,0; 5,0; 15 e 20% m/m, respectivamente. Então, foram adicionados 20 mL de tolueno recém-destilado. Em seguida, a mesma quantidade de catalisador Sn(Oct)<sup>2</sup> da polimerização homogênea (16,66.10<sup>-6</sup> mol) foi adicionada ao Schlenk contendo a mica. Esta concentração foi adicionada para que a razão molar catalisador/monômero (6 gramas de L-lactídeo) seja de 2500. A suspensão foi mantida sob agitação lenta e a temperatura ambiente por pelo menos 12 horas. Ao final, a suspensão foi deixada precipitar e o sobrenadante foi removido com o auxílio

de uma seringa. Para confirmar o teor de catalisador impregnado na mica, foi realizada análise de espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) no solvente, bem como do sólido obtido.

Após esta etapa, foram adicionados 20 mL de tolueno recém-destilado para lavar o excesso de catalisador. A mistura foi mantida sob agitação durante 3 minutos. Em seguida foi desligada a agitação, o sólido sendo precipitado e o sobrenadante foi novamente removido. Posteriormente, a mica modificada contendo o catalisador foi seca sob vácuo até massa constante.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE ESTANHO SUPORTADO EM MICA MODIFICADA

Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) foi empregada. Essa técnica é considerada uma ferramenta essencial no estudo de caracterização elementar de materiais. O aparelho utilizado foi o EDX-720 (Shimadzu), que permite realizar análises quantitativas e qualitativas desde o elemento sódio até o urânio. As amostras de catalisadores foram analisadas sob a forma de pó. As análises foram realizadas sob atmosfera de hélio e as amostras foram colocadas em porta-amostra de polipropileno sob atmosfera inerte.

Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foi empregada. Outra técnica considerada uma ferramenta essencial no estudo de caracterização das modificações estruturais dos materiais. Através das principais bandas de absorbâncias dos grupamentos vibracionais do catalisador foi possível estimar se o mesmo se encontrava presente ou não.

Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) foi crucial para verificar a morfologia da mica modificada e quantificar o catalisador presente, confirmando as técnicas anteriores citadas.

## 5.7 PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS E DO CATALISADOR

Os monômeros empregados nesta Tese foram purificados antes da utilização por meio da técnica de recristalização. O L-lactídeo foi dissolvido em tolueno puro. A purificação do tolueno foi realizada por destilação simples em atmosfera inerte de nitrogênio na presença de sódio metálico. Após o término da destilação, o solvente puro foi transferido, também em atmosfera inerte, para um balão Schlenk previamente lavado com etanol e seco por 24 horas em estufa a 100°C. A solução saturada de L-lactídeo em tolueno foi acondicionada a -20 °C, onde permaneceu por 24 h. Após o resfriamento, a suspensão foi filtrada a vácuo e o monômero recristalizado transferido para outro balão, sendo seco a vácuo por 48 horas a 80°C em um banho termostatizado de óleo de silicone.

O catalisador comercial Sn(Oct)<sub>2</sub> foi utilizado como recebido e todo seu armazenamento, quando feito em outro recipiente que não o original, foi realizado sob atmosfera inerte de nitrogênio, assim como qualquer tipo de manipulação.

# 5.8 SÍNTESE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA DE PLLA POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

O L-lactídeo (LLA) foi polimerizado em massa empregando um reator do tipo Kettle com capacidade de 50 mL, duas bocas, seco em estufa a 120°C por no mínimo 6 h e resfriado em atmosfera de nitrogênio seco. Um agitador mecânico foi utilizado na polimerização.

Para a polimerização homogênea, o catalisador e o monômero foram transferidos para o reator Kettle sob atmosfera inerte em *glove-bag*, utilizando-se a razão molar monômero/catalisador de 2500 (6 gramas de monômero/5,4 μL de catalisador). Em seguida, o sistema foi isolado sob atmosfera inerte.

O sistema reacional foi colocado em banho de óleo de silicone na temperatura de 170 a 180 °C, acima da fusão do LLA (94 °C). Após o término da reação (1 h), o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. O reator foi aberto e o polímero obtido foi macerado com gral e pistilo para se alcançar partículas de mesmo

tamanho. A purificação do polímero foi realizada através de uma bomba de alto vácuo até massa constante com o objetivo da eliminação de lactídeo não reagido. O rendimento obtido foi considerado para o cálculo do teor de mica a ser adicionada nas polimerizações heterogêneas. Considerando o rendimento 100%, vários teores de mica foram adicionados de forma a obter 1,5; 3,0; 5,0; 15% e 20% m/m de mica muscovita no PLLA sintetizado.

Em um segundo momento, foram realizadas polimerizações heterogêneas com a quantidade de mica muscovita suportada com o catalisador, como mencionado anteriormente. Foi mantida a mesma razão molar para o catalisador suportado na mica.

# 5.9 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO NO ESTADO FUNDIDO

Os grades de PLLA cristalino e amorfo comerciais foram misturados com mica muscovita organofilizada com sais Cetrimide e Dodigen em uma extrusora dupla rosca co-rotante MiniLab II Micro Compounder (Haake), com razão L/D = 11,5, sem considerar o *bypass*. Inicialmente foram feitas misturas com concentrações de 1; 2,5 e 5% em massa de mica muscovita. As condições de processamento foram: temperatura de 180 °C da alimentação a matriz, velocidade de rotação da rosca de 100 rpm e o tempo de processamento de cinco minutos.

# 5.10 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO NO ESTADO FUNDIDO DO *MASTERBATCH*

A partir de um *masterbatch* de 15% em massa de mica, diluições para 5% foram efetuadas. A extrusão do PLLA cristalino e amorfo comerciais puros e também dos nanocompósitos PLLA/mica muscovita organofilizada com sal Dodigen em matrizes cristalinas e amorfas foram realizadas em um perfil de temperatura que foi de 180 °C da alimentação à matriz, velocidade de rotação da rosca de 100 rpm e o tempo de processamento de cinco minutos.

## 5.11 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E NANOCOMPÓSITOS POR EXTRUSÃO DE PLLA

A caracterização dos polímeros obtidos nessa Tese foi realizada empregando-se as seguintes técnicas instrumentais: calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), difratometria de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e reometria oscilatória em placas paralelas.

### 5.11.1 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Esta técnica foi empregada para a obtenção das temperaturas de cristalização no resfriamento (T<sub>c</sub>), após a primeira corrida para apagar a história térmica, o grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>), temperatura de transição vítrea (Tg), observada no segundo aquecimento, e a temperatura de fusão no terceiro aquecimento (T<sub>m</sub>) dos polímeros obtidos.

As amostras de PLLA, cerca de 10 mg, foram aquecidas da temperatura ambiente até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/mim, sendo mantidos nesta temperatura por 2 min, para eliminar a história térmica. Em seguida, a amostra foi resfriada até 25 °C rapidamente (~50 °C/min), visando obtenção de têmpera (*quenching*). Um segundo aquecimento foi realizado até 200 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e, posteriormente, um segundo resfriamento foi realizado até 25 °C, também a 10 °C/min. Após este resfriamento, um terceiro aquecimento foi realizado, na mesma taxa. A temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) foram medidas considerando as curvas do segundo e terceiro aquecimentos, respectivamente.

Através da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), fornecida a partir do pico de  $T_m$  observado, foi possível determinar o grau de cristalinidade das amostras de acordo com a Equação 2.

Onde:

X<sub>c</sub>: grau de cristalinidade (%);

 $\Delta H_m$ : calor de fusão da amostra (J/g);

 $\Delta H_m^0$ : calor de fusão do polilactídeo 100% cristalino (J/g)

Foi empregado o valor de 106 J/g para o calor de fusão do polilactídeo com 100% de cristalinidade. Esse valor foi o empregado para o PLLA (SARASUA, ARRAIZA *et al.*, 2005).

## 5.11.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Outra técnica que avalia as propriedades térmicas, e que também foi empregada caracterização do PLLA/mica produzido, análise na é а termogravimétrica (TGA). Esta técnica fornece informações quanto à estabilidade térmica dos materiais. As amostras (de 10 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a 700 °C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/minutos sob atmosfera inerte de nitrogênio. Foram determinadas as temperaturas de início de degradação e de máxima taxa de degradação, bem como o resíduo a 700 °C. No caso de nanocompósitos contendo mica, o resíduo fornece uma estimativa do teor de mica presente no material polimérico.

## 5.11.3 Difratometria de raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas de diversos materiais. O aparelho utilizado foi o difratômetro de raios X marca Rigaku – modelo Miniflex, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 20 de 2° a 50°, com velocidade do goniômetro de 0,05°/min. A radiação utilizada foi a de CuK<sub> $\alpha$ </sub> de  $\lambda$ = 1,5418 Å. Os dados foram tratados matematicamente

utilizando o programa Origin 6.0. As amostras maceradas foram submetidas à análise em pó fino ou em filmes após terem sidos prensadas à quente.

#### 5.11.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi empregada para avaliar a morfologia das cargas e da superfície criofraturada do material polimérico e confirmar a formação dos nanocompósitos, analisando o tamanho e a dispersão das cargas na matriz polimérica, bem como avaliar a interface polímero-carga. Esta técnica produz imagens de alta resolução da superfície da amostra e foi de fundamental importância para a obtenção de informações sobre a microestrutura dos nanocompósitos produzidos. Esta análise foi conduzida em um microscópio JEOL – JSM – 5610 LV equipado com detector de elétrons secundários e sistema de alto vácuo. As amostras foram preparadas pela deposição do material em pó em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro.

#### 5.11.5 Reologia

Medidas reológicas no estado fundido do PLLA cristalino e amorfo comercial, *masterbatch* cristalino e amorfo e amostras 5CD e 5AD foram realizadas em um Reômetro AR 2000 da TA Instruments. Utilizou-se uma geometria de placa paralela com 25 mm de diâmetro e uma temperatura de 190 °C. Os testes de varredura de frequência angular foram realizados no intervalo de 0,062 a 596,9 rad/s e 0,8% de deformação, a fim de manter a resposta dos materiais no regime de viscoelasticidade linear.

### 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão discutidos os resultados referentes ao processo de modificação orgânica da mica muscovita e posterior caracterização, avaliando-se o sucesso da modificação empregada. Em seguida, são apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores suportados nas micas organofilizadas obtidas e seu desempenho na polimerização de L-lactídeo.

## 6.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MICA ORGANOFÍLICA

## 6.1.1 Difratometria de raios X (XRD)

Segundo a literatura (BARBOSA, R. *et al.*, 2010), a presença de cátions quaternários de cadeias alquílicas com até 10 átomos de carbono promove a contração basal na montmorilonita de 13,8 Å para o valor de 13,6 Å e, a partir de 12 átomos, a distância basal aumenta para 17,6 Å. As cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estariam estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1 da montmorilonita e os planos das cadeias zig-zag de carbonos estariam paralelos aos planos das faces de oxigênio da camada. Já os cátions quaternários de cadeia mais longa, como C<sub>16</sub> ou C<sub>18</sub>, permitem a formação de maiores galerias entre as camadas com propriedades hidrofóbicas, ou seja, com aumento do número de carbonos da molécula linear alquílica é possível conseguir que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais está intercalado, provocando com isso um aumento da distância interplanar das argilas.

Portanto, a composição química e as dimensões dos cátions determinam a distância basal da argila organofílica. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, certos sais são mais termicamente estáveis do que outros, sendo necessário o estudo de cada caso, especialmente para a mica.

O sal Dodigen possui tamanhos de cadeias carbônicas inferiores ao do Cetrimide e, provavelmente por isso, apresenta menor estabilidade à degradação térmica. Outra explicação está no fato de que o sal Dodigen possui em sua estrutura a presença do grupo benzil, que é bastante eletrofílico, facilitando o ataque ao ânion cloreto. Por outro lado, os grupos benzil e metil presentes na constituição do Dodigen são mais susceptíveis ao ataque nucleofílico, favorecendo a perda de estabilidade térmica. A etapa predominante na decomposição do sal puro é através do ataque do íon cloreto nos outros grupos substituintes formando amina livre, cloreto de benzila e clorometano. Já o Cetrimide é um sal à base do ânion brometo e se degrada em temperatura superior. Portanto, o tipo de ânion pode influenciar a estabilidade térmica do sal quaternário de amônio e os sais constituídos do ânion Clsão freqüentemente menos estáveis do que outros tipos de ânions, pois o cloreto é um forte nucleófilo e a decomposição térmica é via substituição nucleofílica.

Como mencionado anteriormente, a mica possui capacidade de troca catiônica muito baixa devido também a sua alta razão de aspecto. A troca dos cátions interlamelares da mica diretamente com sais de amônio quaternário não é efetiva, uma vez que o espaçamento interlamelar original é muito pequeno (menos que 1 nm), o que dificulta a difusão de moléculas para dentro de suas galerias.

Conseqüentemente, nesta Tese foi realizado um tratamento da mica muscovita em duas etapas, a primeira com nitrato de lítio, realizando-se 7 ciclos de tratamento com este sal inorgânico, seguido da segunda etapa com a troca catiônica do Li<sup>+</sup> pelos dois sais quaternários citados anteriormente.

O cátion lítio (Li<sup>+</sup>), por ser uma espécie altamente higroscópica, favorece o aumento do espaçamento interlamelar pelo fato de atrair mais moléculas de água entre as galerias da mica muscovita. Foi avaliado o sal nitrato de lítio para promover a troca catiônica inicial como primeira etapa e posterior troca do cátion de lítio pelos cátions provenientes dos sais quaternários de amônios (XIE *et al.*, 2005; SHELDEN *et al.*, 1992).

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X da mica muscovita original, das micas modificadas com LiNO<sub>3</sub> após o primeiro, quarto e sétimo ciclos de tratamento, bem como após a troca com os sais Cetrimide e Dodigen, respectivamente.

Após o primeiro tratamento da mica com LiNO<sub>3</sub> é possível verificar o aparecimento de uma nova reflexão em cerca de  $2\theta = 7,5^{\circ}$ , ausente na mica original,

que está relacionada com a troca dos cátions originais da mica natural pelo íon lítio. Esta difração aparece com baixa intensidade no primeiro ciclo, mas sua amplitude aumenta ao mesmo tempo em que se desloca levemente para menores ângulos e se estreita com o aumento do número de ciclos de tratamento com o sal de lítio. No sétimo ciclo, esta difração é bastante acentuada e estreita, o que mostra que a distância interplanar d<sub>(001)</sub> foi aumentada de 9,90 Å para 11,94 Å e que há uma maior quantidade de lamelas com esta maior distância interplanar.

Figura 14 - Difratograma da mica muscovita natural, mica tratada com LiNO3 e posterior tratamento com os sais quaternários de amônio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O difratograma da mica obtida após o sétimo ciclo e o subsequente tratamento com os sais quaternários de amônio também é apresentado na Figura 14, para comparação. Nota-se que houve uma diminuição acentuada da reflexão em 20 próximo a 7,5°, tendo sido deslocada para 7°, e que apareceu uma nova difração acentuada e larga na região em 20 na faixa de 4,5-5,5° para a mica tratada com o sal Cetrimide. Houve também uma diminuição acentuada da reflexão original de 20 próximo a 7,5° para 5,35°, e apareceu uma nova difração acentuada e larga na região em 20 na faixa de 2,6° para a mica tratada com o sal Dodigen.

Fica evidenciado assim que houve o deslocamento da reflexão da mica modificada para ângulos bem inferiores, indicando que ocorreu um aumento acentuado do espaçamento interlamelar da mica muscovita após os tratamentos. Este comportamento indicou que a troca iônica do lítio pelos sais quaternários de amônio aconteceu e, novamente, que a distância interplanar foi aumentada de 11,94 Å (na mica-Li<sup>+</sup>) para 18,56 Å na mica tratada com sal Cetrimide e para 33,33 Å na mica tratada com sal Dodigen, respectivamente. Concluiu-se que o sal Dodigen aumentou mais acentuadamente a distância interlamelar da mica que o sal Cetrimide. Segue a Tabela 1 com os valores obtidos após a mica muscovita ter sido organofilizada pelos sais Cetrimide e Dodigen.

Tabela 1 - Valores referentes às distâncias e graus obtidos pela mica muscovita natural e organofilizada.

Argila	Estrutura e propriedades do sal de amônio	2 <del>O</del> (graus)	d <sub>001</sub> (Å)
Mica original	-	8,93	9,90
Mica-Cetrimide		4,76	18,5
	$ \begin{pmatrix} CH_3 \\ I \\ R - N - CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{pmatrix}^+ Br^- $ $ R = C_{16}H_{33} $		
	T <sub>degradação</sub> = 270 ºC (BARBOSA, R. <i>et al.</i> , 2010)		
Mica-Dodigen	$ \begin{pmatrix} CH_{3} \\ I \\ R - N - CH_{2} - C_{6}H_{5} \\ I \\ CH_{3} \\ R = C_{12}/C_{14} \end{pmatrix}^{+} CI \cdot $	2,65	33,3
	T <sub>eb</sub> = 115 ºC T <sub>degradação</sub> = 200 ºC (BARBOSA, R. <i>et al.</i> , 2010)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Omar *et al.* (2014), ao desenvolverem tratamento com a mica muscovita semelhante ao realizado nessa tese, obtiveram um aumento da distância interplanar d(001) para somente 12,2 Å, enquanto as micas obtidas no presente trabalho apresentaram valores de 18,5 Å (Cetrimide) e 33,3 Å (Dodigen). O mesmo autor, ao misturar essa mica organofilizada com uma matriz de polipropileno no estado fundido comprovou uma intercalação e/ou esfoliação da mica muscovita, devido ao aumento da distância interplanar para somente 19,3 Å no compósito gerado.

Apesar de a mica muscovita natural possuir uma baixa capacidade de troca catiônica (CEC), o tratamento aqui empregado foi alcançado com sucesso, uma vez que foi possível aumentar a distância interlamelar (galerias) e, assim, suportar o catalisador octoato de estanho (II), como será discutido em seções posteriores nesta Tese.

### 6.1.2 Análises termogravimétricas (TGA)

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para as duas micas tratadas com os dois sais quaternários Cetrimide e Dodigen, a fim de se observar o comportamento térmico das micas após o tratamento de organofilização empregado. A Figura 15 traz os termogramas das micas tratadas em comparação com a curva termogravimétrica da mica muscovita sem tratamento.

Observa-se que as micas naturais tratadas tanto com Cetrimide como Dodigen apresentam marcáveis similaridades e notoriamente distinguem-se da curva obtida para a mica muscovita pura sem tratamento. Levando em consideração a similaridade estrutural dos sais quaternários empregados nessa Tese, pode-se inferir que os resultados de organofilização utilizando esses dois sais quaternários devem ser semelhantes, tal como foi observado na difratometria de raios X das micas, discutida na seção 6.1.1.



Figura 15 - Termogramas de TG (a) e DTG (b) da mica muscovita, mica-Cetrimide e mica-Dodigen.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por estas análises, observa-se que a mica natural não perde massa até a temperatura de cerca de 500 °C, e com maiores temperaturas há perda de massa referente à desidroxilação da mica. Portanto, calculando-se a perda de massa das micas organofílica até cerca de 500 °C, quando esta atinge um patamar, pode-se inferir que este é o teor em massa do sal de amônio que ficou retido nas galerias da argila. Portanto, sem considerar a perda por umidade, é possível verificar que houve uma incorporação do sal Cetrimide e Dodigen nos teores em torno de 4,75 e 4,25% na mica muscovita, respectivamente. Estes dados evidenciam sucesso da metodologia empregada para a organofilização da mica, mostrando que guantidades relativamente elevadas de Cetrimide e Dodigen foram incorporadas, conforme pretendido inicialmente. O Cetrimide, por apresentar grupos menos volumosos em torno do átomo de N (somente CH<sub>3</sub>), apesar do maior comprimento do radical alquila (C16), em comparação ao Dodigen (com dois grupos CH<sub>3</sub> e um CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> e com cadeia de C12-14), o teor incorporado foi ligeiramente maior, e a distância interlamelar da mica resultante foi menor. Isto pode ser explicado pelo menor impedimento estéreo deste sal em comparação ao Dodigen, que permitiu a maior penetração de Cetrimide para o interior das galerias da mica, fixando-o em maior teor. Contudo, como o Dodigen é mais volumoso, ele aumenta muito mais o espaçamento interlamelar da mica.

As curvas da Figura 15 apresentam perfis térmicos parecidos devido ao fato das estruturas químicas dos sais quaternários empregados serem semelhantes. É observada a presença de três eventos de perda de massa nas curvas termogravimétricas das micas tratadas. O primeiro, uma pequena perda de massa até cerca de 180 °C, provavelmente está associada à perda de umidade (pouco maior que 1%). O segundo e mais forte evento (entre aproximadamente 190-500 °C) é relacionado à decomposição dos sais de amônio (XIE *et al.*, 2001) empregados para a modificação da mica, o que é corroborado pelas temperaturas de degradação dos sais na mica é bem superior à própria decomposição do sal, o que indica a forte ligação desses sais com a estrutura lamelar da mica. Finalmente, a terceira perda de massa ocorre acima de 500 °C e indica a etapa de desidroxilação da mica (GUGGENHEIM *et al.*, 1987), como mencionado anteriormente. Na Tabela 2

encontram-se os valores das temperaturas de degradação e perda de massa total das micas tratadas com os sais quaternários e da mica original.

A mica organofílica comporta mais moléculas de água nos seus espaços interlamelares que a mica original (que não tem umidade) devido à abertura das suas galerias, resultante da incorporação dos sais de amônio.

Amostra	T <sub>onset</sub> 1 (°C)	T <sub>onset</sub> 2 (°C)	T <sub>onset</sub> 3 (°C)	T <sub>max</sub> 1 (°C)	T <sub>max</sub> 2 (°C)	T <sub>max</sub> 3 (°C)	Perda de massa total (%)
Mica muscovita	-	-	495,5	-	-	nd	0,89
Mica Cetrimide	nd	195,0	600,2	nd	335,0	nd	5,29
Mica Dodigen	nd	192,1	602,3	nd	335,2	nd	4,64

Tabela 2 - TGA da mica muscovita e modificada com os sais Cetrimide e Dodigen.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR) foi utilizada para a caracterização estrutural dos sais quaternários empregados na mica muscovita a fim de se ter mais evidências do sucesso do método de organofilização empregado.

Para a mica muscovita organofilizada com o sal brometo de hexadecil trimetil amônio (Cetrimide), é possível observar a presença de absorções típicas de ligações químicas presentes na estrutura deste sal, evidenciando-se sua presença na mica tratada. As vibrações características de estiramento do grupo N-H do sal Cetrimide são observadas a 3626 cm<sup>-1</sup>. Um par de bandas compreendidos na faixa entre 2920 e 2851 cm<sup>-1</sup> são correspondentes às vibrações de estiramento simétricos e assimétricos do grupo CH<sub>2</sub>; uma banda na região de 1399 cm<sup>-1</sup> indica a deformação angular assimétrica do grupo CH<sub>3</sub> e a cerca de 995 cm<sup>-1</sup> é devida às absorções das ligações Si-O-Si. Além disso, a banda em torno de 710 cm<sup>-1</sup> indica as vibrações de estiramento do plano Al-O-Si e em torno de 467 cm<sup>-1</sup> é correspondente à vibração de flexão Si-O (YU, 2007).

Tal como é observado na Figura 16, as absorções abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup> são correspondentes à estrutura química da mica muscovita original, e estão presentes também no espectro da mica tratada com Cetrimide. Ao analisar a Figura 16 observa-se a presença de bandas de absorção do Cetrimide na mica tratada com este sal, evidenciando-se a organofilização da mica.

Figura 16 - Espectros de FTIR da mica muscovita, sal Cetrimide e mica Cetrimide na região de alta e média frequências.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As atribuições das absorções observadas no espectro da mica tratada com Cetrimide encontram-se na Tabela 3.

Para a mica muscovita organofilizada com o sal cloreto de dimetilbenzil alquil amônio (Dodigen), também é possível observar absorções características de ligações químicas presentes na estrutura deste sal. As vibrações de estiramento do grupo N-H são observadas a 3626 cm<sup>-1</sup>. Um par de bandas compreendidos na faixa entre 2854 e 2925 cm<sup>-1</sup> são correspondentes às vibrações de estiramento simétricos e assimétricos do grupo CH<sub>2</sub>; uma banda na região de 1399 cm<sup>-1</sup> indica a deformação angular assimétrica do grupo CH<sub>3</sub> e em cerca de 999 cm<sup>-1</sup> é devida às ligações Si-O-Si, assim como a banda em torno de 710 cm<sup>-1</sup> indica as vibrações de estiramento do plano Al-O-Si e perto de 471 cm<sup>-1</sup> é correspondente a vibração de flexão Si-O (YU, 2007).

Mica-Cetrimide /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3626	Estiramento do NH
2920	Estiramento assimétrico do [-(CH2)n-]
2851	Estiramento simétrico do [-(CH <sub>2</sub> )n-]
1399	Deformação angular assimétrica do CH3
995	Ligações Si – O – Si
710	vibrações de estiramento do plano AI – O –Si
467	vibração de flexão Si – O

Tabela 3 - Atribuições das bandas de absorções observadas na mica tratada com Cetrimide.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tal como é observado na Figura 16, as absorções abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup> são correspondentes às estruturas químicas da mica muscovita original, e estão presentes também no espectro da mica tratada com Dodigen. Comparando-se os espectros das micas tratadas com Cetrimide e Dodigen, observa-se uma similaridade muito grande das frequências de absorção das ligações químicas presentes nos dois sais, resultado já esperado em função da presença em ambos os sais de ligações químicas semelhantes. Ao analisar a Figura 17 observa-se a presença de bandas de absorção do Dodigen na mica tratada com este sal, confirmando a organofilização da mica, evidenciando-se mais uma vez o sucesso do tratamento empregado, desta vez com o sal Dodigen.



Figura 17 - Espectros de FTIR da mica muscovita, sal Dodigen e mica-Dodigen na região de alta e média frequências.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As atribuições das absorções observadas no espectro da mica tratada com Cetrimide encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuições das bandas de absorções observadas na mica tratada com Doc
---

Mica-Dodigen /cm <sup>-1</sup>	Atribuições			
3626	Estiramento do NH			
2925	Estiramento assimétrico do [-(CH <sub>2</sub> )n-]			
2854	Estiramento simétrico do [-(CH <sub>2</sub> )n-]			
1399	Deformação angular assimétrica do CH3			
999	Ligações Si – O – Si			
710	vibrações de estiramento do plano AI – O –Si			
471	vibração de flexão Si – O			

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO

## 6.2.1 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX)

Espectrometria por energia dispersiva de raios X é uma técnica na qual os raios X característicos gerados a partir da interação amostra-feixe de elétrons são analisados para proporcionar a composição elementar da amostra na forma de espectros (histogramas), nos quais elementos individuais podem ser identificados pelos picos nos espectros correspondem às linhas de raios X característicos de um elemento específico. Assim, os espectros proporcionam uma caracterização química quantitativa e qualitativa das amostras.

Através da coleta do sobrenadante da solução contendo o catalisador para o suporte na mica, conforme mostrado na Seção 5.5, foi possível verificar se o mesmo foi absorvido para o interior das lamelas da mica. A ausência do elemento estanho nos sobrenadantes após a impregnação em ambas as micas modificadas indica que o catalisador octoato de estanho (II) foi incorporado à estrutura da mica muscovita organofilizada. A ausência de elementos químicos como bromo e cloro nos sobrenadantes, também é evidência de que o tratamento de impregnação do catalisador não causou a saída dos sais Cetrimide e Dodigen das estruturas da mica, haja vista que bromo e cloro são elementos constituintes das estruturas químicas dos sais Cetrimide e Dodigen a saída 5 com os elementos quantificados nos sobrenadantes após a impregnação com ambas as micas.

Sobrenadante	Analito	Resultado	
Mica	Enxofre (S)	9,34.10 <sup>5</sup> ppm	
Cetrimide	Ferro (Fe)	3,94.10 <sup>4</sup> ppm	
suportada	Zinco (Zn)	2,64.10 <sup>4</sup> ppm	
Mica Dodigen suportada	Zinco (Zn)	1,00.10 <sup>6</sup> ppm	

Tabela 5 - Teores dos elementos identificados por EDX nos sobrenadantes após o tempo de impregnação do octoato de estanho (II).

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 6.2.2 Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS)

Após as micas terem sido organofilizadas, devidamente suportadas com o catalisador octoato de estanho (II) e secas, novas análises foram conduzidas. Esta análise de EDS teve como finalidade corroborar a de EDX efetuada anteriormente e verificar a presença do catalisador (Sn) nas micas organofilizadas, que poderia estar inserido nas galerias da mica muscovita e adsorvido nas superfícies das lamelas. O teor de catalisador adicionado à mica foi de 6,74 mg, tal como o teor empregado na polimerização homogênea. A Figura 18 mostra que o baixo teor de catalisador impregnado nas micas muscovitas organofilizadas eram esperados, uma vez que não foram utilizadas elevadas concentrações na impregnação.

Os picos referentes aos elementos ouro e platina aparecem, devido ao fato da amostra, ao ser preparada, ter sido metalizada ora por um, ora por outro. Os picos referentes aos cátions cambiáveis como o potássio aparecem em quantidades maiores do que o catalisador (Sn), pois esses cátions encontram-se de fato entre as galerias da mica e são partes constituintes da estrutura da mesma. Outros picos de elementos químicos referentes à composição estrutural básica da mica como oxigênio, alumínio e silício naturalmente aparecem com maiores intensidades em comparação aos picos de estanho (Sn), por estarem em maiores concentrações na amostra de mica impregnada com o catalisador octoato de estanho (II) (WU *et al.* 2006). A Tabela 6 exibe os valores desses picos em termos de % em massa.



Figura 18 - Picos referentes aos elementos químicos característicos para: (a) mica- Cetrimide, (b) mica-Dodigen e (c) mica muscovita natural.

Fonte: Elaborado pelo autor.

	Elemento	(Z)	Massa (%)	(%) em massa
	Oxigênio (O)	8	12,53	35,19
Mica Cetrimide	Silício (Si)	14	10,83	30,40
suportada	Alumínio (Al)	13	8,49	23,85
	Potássio (K)	19	3,1	8,80
	Estanho (Sn)	50	0,62	1,75
	Total:		35,63	100
	Oxigênio (O)	8	16,18	52,36
Mica Dodigen suportada	Silício (Si)	14	13,26	24,45
	Alumínio (Al)	13	9,97	19,14
	Potássio (K)	19	2,83	3,75
	Estanho (Sn)	50	0,65	0,28
	Total:		42,90	100
	Oxigênio (O)	8	13,99	51,42
Mica muscovita	Silício (Si)	14	10,55	22,92
original	Alumínio (Al)	13	10,61	23,98
	Potássio (K)	19	1,23	1,92
	Sódio (Na)	11	0,21	0,55
	Magnésio (Mg)	12	0	0,01
	Total:		30,87	100

Tabela 6 - Valores de percentagem em massa para mica-Cetrimide suportada, mica- Dodigen suportada e mica muscovita original.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 6.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR) foi utilizada para a confirmação da impregnação do catalisador octoato de estanho (II) adsorvido na superfície das lamelas da mica muscovita já caracterizada estruturalmente contendo sais quaternários empregados no tratamento de organofilização, como discutido na seção 6.1.3.

A Figura 19 traz os espectros comparados do catalisador puro, da mica organofilizada com Cetrimide e da mica suportada com o catalisador. Para a mica muscovita organofilizada com o sal brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetrimide) e suportada com octoato de estanho (II) é possível observar vibrações de estiramento do grupo CH<sub>3</sub> simétricas e assimétricas presente na estrutura química do catalisador, que são observadas a 2958 e 2860 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Uma banda de absorção compreendida na faixa de 2931 cm<sup>-1</sup> é correspondente às vibrações de estiramento assimétricos do grupo CH<sub>2</sub> também presente na estrutura química do catalisador. A baixa intensidade dessas bandas de absorção está relacionada com a baixa concentração do catalisador impregnado na mica modificada, o que não favorece uma melhor visualização dessas bandas no espectro. As bandas presentes nas regiões de 1800 a 1200 cm<sup>-1</sup> são associadas com o grupo carboxila do 2-etilhexonoato. A banda de absorção a 1608 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento antissimétrico do grupo CO2, característico do que é esperado para um ligante ácido 2-etil hexanoato coordenado (ZHU; HILL, 2002). Entretanto, esta banda de absorção e as demais do catalisador analisado não aparecem na mica-Cetrimide suportada, pois ocorre um acoplamento com as bandas de absorções do sal quaternário, e a baixa concentração do catalisador impregnado dificulta a visualização. Contudo, as técnicas realizadas e já discutidas anteriormente nesta Tese evidenciam a presença do catalisador suportado na mica organofilizada.



Figura 19 - Espectros de FTIR da mica-Cetrimide, catalisador e mica-Cetrimide suportada na região de alta e média frequências.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As atribuições das bandas de absorções observadas no espectro do catalisador impregnado na mica-Cetrimide encontram-se na Tabela 7.

Para a mica muscovita organofilizada com o sal cloreto de dimetil benzil alquil amônio (Dodigen) e suportada com octoato de estanho (II), as vibrações de absorções dos grupamentos das estruturas químicas do catalisador observadas foram as mesmas para a mica muscovita organofilizada com o Cetrimide.

Octoato de estanho (II)/cm <sup>-1</sup>	Atribuições
2959	vas (CH3)
2931	vas (CH2)
2860	us(CH3)
1608	vas (CO2)
1556	vas (CO <sub>2</sub> )
1458	vs (CO <sub>2</sub> )
1407	vs (CO <sub>2</sub> )

Tabela 7 - Atribuições das bandas de absorções observadas do catalisador octoato de estanho (II) impregnado na mica tratada com Cetrimide e Dodigen.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Segue a Figura 20 com as bandas de absorções do catalisador impregnado na mica tratada com sal quaternário Dodigen.

Figura 20 - Espectros de FTIR da mica-Dodigen, catalisador e mica-Dodigen suportada na região de média frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 6.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ou seja, a morfologia ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Esta técnica foi utilizada nessa Tese para verificar a morfologia da mica original, das organofilizadas e impregnadas na mica. A Figura 21 exibe as micrografias realizadas.

A morfologia da mica original é constituída de lamelas bem compactadas, com superfície lisa. Já as micas organofilizadas possuem lamelas mais finas e bem mais soltas (Figuras 21 b, d), tanto modificada com Cetrimide como com Dodigen.

Por último, os catalisadores suportados nessas micas organofilizadas (Figuras 21 c, e) apresentam muitas partículas pequenas em sua superfície, como pode ser observado pelas micrografias realizadas.



Figura 21 - Micrografias superficiais das amostras em pó: (a) mica muscovita, (b) mica- Dodigen, (c) mica-Dodigen suportada, (d) mica-Cetrimide, (e) mica-Cetrimide suportada.

Fonte: Elaborado pelo autor.

2017/07/18

x3.0k

30 µm

CETEM

## 6.3 POLIMERIZAÇÃO IN SITU

Foram realizadas polimerizações homogêneas e heterogêneas de L-lactídeo (LLA) em massa, tendo nestas últimas variado o teor de mica em relação ao monômero (0,090; 0,190; 0,310; 0,900 e 1,2 g de catalisador), totalizando 6 gramas de LLA + mica. Considerando que o rendimento da polimerização 100%, os teores de mica esperados no PLLA sintetizado seriam de 1,5; 3,0; 5,0, 15 e 20% m/m, como descritos anteriormente na seção 5.8. O teor de 15% de mica foi realizado apenas para a mica-Dodigen e foi empregado como *masterbatch* para mistura com PLLA comerciais, diluindo o teor de mica para 5% m/m. Estes materiais serão comparados aos compósitos de PLLA comerciais com mica organofilizada, obtidos diretamente por mistura no estado fundido.

## 6.3.1 Difratometria de raios X

Análises de difratometria de raios X foram empregadas nessa Tese para verificar se o material obtido após a polimerização *in situ* apresenta cristalinidade ou não (estrutura amorfa) e como a carga de reforço se apresenta, ou seja, aglomerada, intercalada/esfoliada ou dispersa na matriz do material polimérico.

Com o aumento do teor de mica de ambos os tratamentos nos nanocompósitos, é observada a presença de um pico de difração largo e de baixa intensidade na faixa de 2,5 a 4,0° em 20, o que indica que a mica se encontra, pelo menos em parte, intercalada na matriz polimérica, salvo os materiais com 3% de carga de ambos os tratamentos, que apresentam um pico de reflexão reduzido a 8,75°, como visualizado na Figura 22.



Figura 22 - Difratogramas do PLLA e dos seus respectivos nanocompósitos para: (a) mica-Cetrimide e (b) mica-Dodigen.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os nanocompósitos com 3% de mica muscovita suportada com octoato de estanho (II), tratada tanto com Cetrimide e Dodigen, os difratogramas exibiram a presença do pico de difração pouco reduzido a 8,75° em 20, o que indica que o monômero não teve muito acesso aos sítios dos catalisadores presente na mica muscovita. Para o nanocompósito com 15% de mica muscovita tratada com Dodigen e suportada com octoato de estanho (II), o pico de difração largo a 6,11° em 20 indica que a estrutura lamelar da mica está intercalada no polímero.

#### 6.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para melhor compreensão das propriedades térmicas dos compósitos sintetizados *in situ*, estes foram caracterizados pela técnica de análise termogravimétrica. Esta técnica forneceu informações sobre a decomposição térmica do material. Utilizou-se um PLLA obtido por uma polimerização em massa com octoato de estanho (II) (sem mica modificada) para servir de referência e comparação com os produtos obtidos a partir da polimerização *in situ* utilizando-se as micas tratadas com o catalisador. Nas Figuras 23 e 24 são mostrados os perfis de degradação do PLLA obtido por polimerização em massa e dos nanocompósitos sintetizados *in situ* a fim de comparar se não houve diferenças significativas em suas propriedades térmicas.

As Figuras 23 e 24 mostram os comportamentos térmicos do PLLA e dos nanocompósitos. As concentrações 1,5 e 3% apresentaram eventos de perda de massa na faixa de 100 a cerca de 300 °C que estão associados à degradação de componentes voláteis, material de baixa massa molar, bem como a decomposição do próprio polímero (começa a cerca 200 °C). Os nanocompósitos tratados com Dodigen apresentaram valores de T<sub>onset</sub> mais próximos aos do PLLA obtido por polimerização em massa. Em geral, a T<sub>onset</sub> dos compósitos com mica-Cetrimide foi menor, o que indica que a massa molar do PLLA produzido seria menor que o da polimerização homogênea. Isto pode ser devido ao maior confinamento do catalisador nas galerias da mica-Cetrimide, que tem espaçamento interlamelar muito menor que a mica-Dodigen.

Figura 23 - Curvas dos termogramas do PLLA (a) e DTG (b) obtidos por polimerização em massa e de seus nanocompósitos obtidos por polimerização in situ.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Curvas dos termogramas do PLLA (a) e DTG (b) obtido por polimerização em massa e de seus nanocompósitos obtidos por polimerização in situ.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 8 apresenta os rendimentos das polimerizações, a temperatura de degradação inicial (Tonset), temperatura de máxima taxa de degradação (Tmax), o teor de mica real e a perda de massa total.

Em geral, a adição de mica no meio reacional reduziu o rendimento da polimerização *in situ* em comparação à polimerização homogênea. Isto pode ser devido ao fato do catalisador estar presente majoritariamente no interior das galerias da argila, dificultando o acesso do monômero. Somente no caso do teor de 20% m/m de mica, tanto com Cetrimide como com Dodigen, o rendimento parece ligeiramente superior ao da polimerização homogênea, como observado na Tabela 8. Os teores de mica reais nos compósitos obtidos são bem superiores aos teóricos, calculados considerando que 6 g de monômero foram adicionados ao reator de polimerização e que corresponderia a 100% de conversão.

Amostra	Rendime- nto (g)	Teor de mica* (%)	Tonset (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa (%)
PLLA	2,56	-	232,4	270,0	99,27
PLLA/CET 1,5%	2,47	3,6	192,2	162,7/254,6	97,97
PLLA/DOD 1,5%	2,50	3,6	223,7	141,5/297,9	97,12
PLLA/CET 3%	2,14	8,9	120,0	147,4/260,8	95,02
PLLA/DOD 3%	1,57	12,1	200,1	147,5/266,9	92,58
PLLA/CET 5%	1,00	31,0	235,3	265,7	77,99
PLLA/DOD 5%	2,43	12,7	238,9	268,1	91,29
PLLA/DOD 15%	2,12	42,4	244,1	263,0	65,17
PLLA/CET 20%	3,78	31,7	234,3	252,9	68,27
PLLA/DOD 20%	3,01	39,9	219,7	234,6	59,81

Tabela 8 - Propriedades térmicas do PLLA obtido por polimerização em massa e de seus nanocompósitos obtido por polimerização in situ.

\* teor de mica calculado de acordo com o rendimento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação aos resultados de TGA, os nanocompósitos de PLLA/CET 5%, PLLA/DOD 5% PLLA/DOD 15% e PLLA/DOD 20% apresentaram T<sub>onset</sub> e T<sub>max</sub> próximas as do PLLA homogêneo obtido por polimerização em massa, indicando que o monômero conseguiu permear para dentro das galerias da mica e alcançar os sítios ativos do catalisador. Para os nanocompósitos com menores concentrações de mica suportada (1,5 e 3%), pode-se observar a presença de dois eventos de perda de massa, o primeiro possivelmente é devido ao maior teor de monômero residual e o segundo, seria relacionado à decomposição do próprio polímero produzido. Neste caso, os baixos valores de T<sub>onset</sub> e T<sub>max</sub> indicam que o monômero não conseguiu permear a mica de forma eficiente e alcançar os sítios do catalisador, resultando provavelmente na geração de polímero de baixa massa molar em relação ao comercial (T<sub>max</sub> > 300 °C).

Análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) forneceriam um valor estimado das massas molares como massa molar numérica e ponderal média (M<sub>n</sub> e M<sub>w</sub>), e polidispersão (PDI), mas não puderam ser realizadas para os nanocompósitos, uma vez que o filtro da coluna não seria capaz de reter a carga em escala nanométrica, o que poderia danificar o recheio da coluna cromatográfica. Porém, os resultados obtidos pela análise térmica sugerem que houve a formação de polímero de baixa massa molar, porque os valores de T<sub>onset</sub> foram inferiores aos dos *grades* comerciais de PLLA, cuja T<sub>onset</sub> está na faixa de 320-328 °C. Este fato não foi devido à adição de mica ao sistema de polimerização, visto que o PLLA da polimerização homogênea em massa também resultou em baixas temperaturas de degradação.

### 6.4 NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO

Foram preparados também nanocompósitos de PLLA amorfo (PLLA<sup>a</sup>) e cristalino (PLLA<sup>c</sup>) comerciais utilizando-se as micas organofilizadas com os sais Cetrimide e Dodigen diretamente adicionadas nessas matrizes nas concentrações de 1; 2,5 e 5% (m/m) através da técnica de obtenção por extrusão no estado fundido. A seguir, serão discutidos os resultados dos nanocompósitos obtidos e a Tabela 9 apresenta as amostras codificadas. A temperatura de processamento em

extrusora dupla-rosca contra-rotativa foi de 180 °C, velocidade de rotação das roscas de 100 rpm e o tempo de processamento de cinco minutos.

As amostras 1C até 5CC partiram de PLLA cristalino após 6 meses de sua aquisição. Como será visto mais adiante, há uma redução das propriedades quando comparadas às amostras 1C\* até 5CD, que foram preparadas e analisadas com PLLA<sup>c</sup> recém-adquirido.

Tabela 9 - PLLA cristalino e amorfo comerciais e os nanocompósitos obtidos por extrusão no estado fundido e seus respectivos códigos.

Amostras	Códigos	Amostras	Códigos
PLLA amorfo	1A	PLLA cristalino	1C
PLLA <sup>a</sup> /CET/1%	1AC	PLLAº/CET/1%	1CC
PLLA <sup>a</sup> /CET/2,5%	2AC	PLLA <sup>c</sup> /CET/2,5%	2CC
PLLA <sup>a</sup> /CET/5%	5AC	PLLA <sup>c</sup> /CET/5%	5CC
PLLA amorfo	1A	PLLA cristalino	1C*
PLLA <sup>a</sup> /DOD/1%	1AD	PLLA <sup>c</sup> /DOD/1%	1CD
PLLA <sup>a</sup> /DOD/2,5%	2AD	PLLAº/DOD/2,5%	2CD
PLLA <sup>a</sup> /DOD/5%	5AD	PLLA <sup>c</sup> /DOD/5%	5CD

Fonte: Elaborado pelo autor.

amostras 1C e 1C\* são PLLA<sup>c</sup> de mesmo *grade*, porém 1C está envelhecida com o tempo e a 1C\* foi recém-adquirida.

## 6.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas dos termogramas apresentados na Figura 25 indicaram que as amostras dos nanocompósitos PLLA<sup>a</sup>/mica-Cetrimide (PLLA/CET) contendo 1, 2,5 e 5% de mica organofilizada em suas composições apresentaram temperatura de degradação inicial menor em relação ao PLLA amorfo comercial (1A).

Com o aumento do teor de mica na matriz polimérica foi observada uma diminuição gradativa na temperatura de degradação inicial (Tonset), com uma diminuição na variação de 12, 30 e 40 °C para as amostras 1AC, 2AC e 5AC, respectivamente.

O mesmo efeito é observado para as amostras dos nanocompósitos PLLA<sup>a</sup>/mica-Dodigen (amostras 1AD a 5AD) tratadas com o sal Dodigen, como visualizado na Figura 26. Entretanto, a diminuição da temperatura de degradação inicial (T<sub>onset</sub>), de 13, 23 e 27 °C para as amostras 1AD, 2AD e 5AD,
respectivamente, não foi tão acentuada quando comparadas às tratadas com Cetrimide. Essa diminuição mais acentuada na estabilidade térmica dos nanocompósitos com micas tratadas com Cetrimide utilizando-se PLLA amorfo em comparação aos nanocompósitos obtidos com a mesma matriz polimérica e mica tratadas com Dodigen, está relacionada aos agentes intercalantes, sais Cetrimide e Dodigen, que começam a se degradar antes do PLLA<sup>a</sup> e pelo fato do sal Cetrimide apresentar um menor espaçamento interlamelar na mica muscovita do que o Dodigen. Seria esperado que componentes inorgânicos inseridos em matrizes orgânicas promovessem boa estabilidade térmica. Este aumento na estabilidade térmica poderia ser atribuído a altas estabilidades térmicas da carga e à boa dispersão das partículas na matriz polimérica (WEN J; WIKES GL, 1996; PETROVIC XS et al., 2000; ZHU ZK et al., 1999). Assim, um menor espaçamento das galerias no caso da mica-Cetrimide leva à menor intercalação da argila na matriz. Isto é, a mica-Dodigen provavelmente conseguiu intercalar melhor o PLLA<sup>a</sup> e provocar menor diminuição da resistência térmica da matriz. Deve-se salientar que a temperatura de degradação do próprio sal Dodigen é menor que a do sal Cetrimide, contudo, este sal aumentou mais as galerias da argila, permitindo melhor intercalação com a matriz polimérica.

Por outro lado, foi observado que as cargas podem atuar como aceleradores de degradação a altas temperaturas, consequentemente reduzindo assim a estabilidade térmica dos nanocompósitos de PLA com elevados teores de carga (OGATA *et al.,* 1997). Resultados similares também foram observados em outros estudos de nanocompósitos poliméricos (BHARADWAJ, R. K. *et al.,* 2002). Consequentemente, com aumento da concentração da carga na matriz polimérica o aumento do resíduo inorgânico foi observado, como expressado na Tabela 10; e tal comportamento é descrito como sendo devido à alta resistência ao calor advindo da própria carga (CHANG; YU, 2002).

Seguem os valores apresentados na Tabela 10 acerca da T<sub>onset</sub>, T<sub>max</sub> e perda de massa total das amostras analisadas e discutidas.

Figura 25 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA amorfo (1A) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Cetrimide (AC).



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA amorfo (1A) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Dodigen (AD).



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	Código	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa total (%)
PLLA amorfo	1A	319,6	346,2	98,89
PLLA <sup>a</sup> /CET/1%	1AC	307,4	339,6	98,22
PLLA <sup>a</sup> /CET/2,5%	2AC	289,5	329,9	96,45
PLLAª/CET/5%	5AC	278,8	319,6	94,90
PLLA <sup>a</sup> /DOD/1%	1AD	306,2	338,5	98,70
PLLAª/DOD /2,5%	2AD	296,4	333,5	97,55
PLLAª/DOD /5%	5AD	291,6	331,8	95,68

Tabela 10 - Temperaturas de degradação Tonset, Tmax e perda de massa total do PLLA amorfo e seus nanocompósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os termogramas apresentados na Figura 27 indicaram que as amostras dos nanocompósitos contendo 1, 2,5 e 5% de mica organofilizada com Cetrimide na matriz de PLLA cristalino comercial não apresentaram variações significativas na temperatura de degradação inicial comparada com a amostra 1C, isto é, com a matriz polimérica pura cristalina. Como esperado, o PLLA cristalino é termicamente mais estável que o amorfo.

Com o aumento do teor de mica nesta matriz polimérica foi observado um aumento da temperatura de degradação inicial (Tonset), de 3,5 °C para a amostra 1CC, e uma discreta variação de 0,44 °C para a amostra 2CC e 0,77 °C para a amostra 5CC, indicando um leve aumento ou manutenção da estabilidade térmica da matriz polimérica cristalina. Contudo, como os dados indicam que, com o maior aumento do teor de mica Cetrimide na matriz polimérica cristalina, observa-se uma diminuição das estabilidades térmicas dos nanocompósitos, proporcional ao aumento de carga na matriz. Isto indica que com somente 1% de mica-Cetrimide houve boa dispersão da argila na matriz, aumentando sua estabilidade térmica, porém, quanto maior o teor dessa mica, menor foi o efeito de dispersão e, portanto, de estabilização térmica da matriz.

Os termogramas das amostras de nanocompósitos de mica organofilizada com Dodigen utilizando-se PLLA comercial cristalino, visualizadas na Figura 28,

apresentaram aumento da temperatura de degradação inicial (Tonset), ou seja, de 6 °C para a amostra 1CD, 5 °C para a amostra 2CD e 4 °C para a amostra 5CD, quando essas amostras foram comparadas à amostra 1C\* (matriz polimérica cristalina). Estes dados indicam que houve um maior aumento de estabilidade térmica da matriz polimérica cristalina com a introdução da mica organofilizada com o sal Dodigen. Isso corrobora o fato dessa mica, que possui maior espaço interlamelar, ter tido mais sucesso de dispersão na matriz, aumentando mais acentuadamente sua resistência térmica. De fato, a mica tratada com o sal Cetrimide não promoveu o mesmo aumento na estabilidade térmica da matriz de PLLA cristalino se comparada à estabilidade da matriz com a mica tratada com Dodigen. Resultados similares foram observados nos nanocompósitos de PLLA com micas tratadas com Cetrimide e Dodigen na matriz polimérica amorfa.

Além disso, os resultados térmicos obtidos para essas amostras de nanocompósitos de PLLA cristalino e mica organofilizada com Dodigen mostraramse semelhantes aos observados pelo trabalho desenvolvido por SOUZA, D. H. S. (2011). Neste trabalho, foram produzidos nanocompósitos de PLLA cristalino com micas sintéticas Somasif ME-100, MAE e MPE nas proporções de 2,5; 5 e 7,5% m/m.

Estes nanocompósitos apresentaram um aumento de estabilidade térmica da matriz polimérica cristalina de PLLA de apenas 1 °C para o PLLA ME-100 2,5%, de 7 °C para o PLLA MAE 2,5% e de 7 °C para o PLLA MPE 2,5%. Os resultados apresentados nesta Tese para os nanocompósitos a 2,5% m/m de PLLA cristalino com mica organofilizada com Dodigen também indicam aumento de estabilidade térmica da matriz polimérica de 4 °C. O aumento na estabilidade térmica dessa matriz pode ser devido a uma melhor dispersão das lamelas com os agentes intercalantes empregados no tratamento da mica muscovita, o que não ocorreu quando se utilizou o PLLA amorfo.

Figura 27 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA cristalino (1C) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Cetrimide (CC).



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Curvas dos termogramas (a) e DTG (b) com a dependência da perda de massa com a temperatura para o PLLA cristalino (1C) e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Dodigen (CD).



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A mica muscovita na matriz de PLLA cristalino apresentou propriedades de barreira, ou seja, efeito de proteção. Isso se deve ao fato da carga não atuar como catalisador na degradação do polímero.

Seguem os valores apresentados na Tabela 11 acerca da T<sub>onset</sub>, T<sub>max</sub> e perda de massa total das amostras analisadas. Deve-se observar que a amostra 1C, que corresponde ao PLLA cristalino envelhecido por 6 meses, já apresentou propriedades térmicas ligeiramente inferiores ao mesmo polímero não envelhecido (1C\*).

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa total (%)
PLLA cristalino 1C	321,9/368,8	337,2/382,0	93,30
PLLAº/CET/1%	325,5	351,1	96,12
PLLA°/CET/2,5%	321,5	346,7	96,92
PLLA°/CET/5%	322,7	347,0	97,60
PLLA cristalino 1C*	328,5	348,8	100
PLLA <sup>c</sup> /DOD /1%	334,6	352,3	96,08
PLLA <sup>c</sup> /DOD /2,5%	333,9	355,7	90,00
PLLA <sup>c</sup> /DOD /5%	333,5	355,0	91,68

Tabela 11 - Temperaturas de degradação Tonset, Tmax e perda de massa total do PLLA cristalino e seus nanocompósitos.

1C\* = PLLA cristalino não envelhecido

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.4.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As endotérmas no segundo aquecimento para as amostras de PLLA amorfo, nanocompósitos de PLLAª/mica-Cetrimide (PLLA/CET) e PLLAª/mica-Dodigen (PLLA/DOD) são apresentadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Nenhuma alteração na temperatura de transição vítrea (Tg) foi observada, indicando que nem a argila nem a natureza química dos sais, Cetrimide e Dodigen, impregnados na mica muscovita não afetaram a dinâmica molecular dos segmentos pertencentes a fase amorfa da matriz polimérica dos nanocompósitos. Os valores da temperatura de transição vítrea para os nanocompósitos são apresentados na Tabela 12. Não foi detectado nenhum outro evento térmico, pois a matriz de PLLA empregada é amorfa.

Figura 29 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA amorfo e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Cetrimide.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA amorfo e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Dodigen.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostras	Tg (°C)	Amostras	Tg (°C)
1A	59,5	1A	59,6
1AC	59,4	1AD	58,0
2AC	58,7	2AD	59,0
5AC	59,8	5AD	58,5

Tabela 12 - Propriedades térmicas do PLLA amorfo e seus diferentes nanocompósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de DSC no segundo aquecimento e no primeiro resfriamento são apresentadas na Figura 31, e a Figura 32 apenas as curvas endotérmicas para as amostras de PLLA cristalino, nanocompósitos PLLA<sup>c</sup>/mica-Cetrimide (amostras 1CC a 5CC) e PLLA<sup>c</sup>/mica-Dodigen (amostras 1CD a 5CD) analisadas.

Da mesma forma que com a matriz de PLLA amorfo, a adição da carga, mica organofilizada com Cetrimide ou Dodigen, na matriz semicristalina do PLLA não afetou a temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos em relação ao polímero, ou seja, nenhum efeito de plastificante foi notado ou o aumento da rigidez na mobilidade das moléculas das cadeias poliméricas.

A ausência dos picos característicos da temperatura de fusão e de cristalização indica que as amostras de PLLA cristalino e nanocompósitos PLLA<sup>c</sup>/mica-Cetrimide possuem poucos domínios cristalinos que, por sua vez, estão abaixo da sensibilidade do equipamento ou que realmente não existem domínios cristalinos. Deve-se salientar que estas amostras correspondem ao PLLA cristalino após envelhecimento com o tempo (1C). É possível que a pera de cristalinidade seja devida à queda de massa molar do polímero.

A presença dos picos característicos da temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e a temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), mostrados na Figura 32, indicou que as amostras de PLLA cristalino (1C\*) não envelhecido e nanocompósitos PLLA<sup>c</sup>/Dodigen (amostras 1CD a 5CD) possuem cristalinidade. Porém, não é observado nenhum deslocamento da temperatura de cristalização no aquecimento (*cold crystallization*) para menores temperaturas com o aumento percentual de carga na matriz polimérica, indicando que não houve efeito de nucleação da carga lamelar e/ou da

maior mobilidade macromolecular ocasionada pela dispersão do intercalante da mica muscovita na matriz polimérica.

Figura 31 - Curvas endotérmicas (a) e exotérmicas (b) com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA cristalino e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Cetrimide.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 32 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA cristalino e seus nanocompósitos com mica muscovita tratada com Dodigen.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O efeito das diferentes concentrações das micas sobre o perfil de fusão não foi marcante nos nanocompósitos. O PLLA cristalino apresentou um pico de fusão único com máximo em aproximadamente 167 °C, e nenhuma evidência de bimodalidade. Esta ausência está associada à não formação de duas diferentes famílias de cristais, como relatado previamente na literatura (PLUTA; GALESKI, 2002). O grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>) não apresentou mudanças significativas (Tabela 13), fato esse que demonstra claramente que a mica praticamente não influenciou as propriedades térmicas dos nanocompósitos produzidos com este PLLA cristalino.

Análises de cromatografia por permeação a gel (GPC) dos PLLAs cristalino envelhecido (1C) e não envelhecido (1C\*) indicaram que de fato houve variação na massa molar e polidispersão de:  $68.730 \text{ gmol}^{-1}$ , 1,71;  $1,3.10^5 \text{ gmol}^{-1}$  e 1,56; respectivamente. Apesar de serem polímeros do mesmo (grade), houve uma redução nas propriedades térmicas citadas anteriormente, proveniente da degradação dos materiais de PLLA cristalino (1C) armazenados. Os nanocompósitos de PLLA<sup>c</sup>/CET cristalino apresentaram maior sensibilidade à

redução da massa molar. A Tabela 13 exibe os parâmetros térmicos como: Tg, T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> e X<sub>c</sub> discutidos nessa seção a seguir.

Amostras	Tg (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T₀ (°C)	Xc (%)
1C	59,2	132,0	119,6	2,2
1CC	59,3	-	-	-
2CC	59,9	-	-	-
5CC	59,8	-	-	-
1C*	60,1	167,1	103,7	30,0
1CD	59,9	167,7	105,0	32,0
2CD	59,9	167,7	105,9	31,0
5CD	59,7	167,3	103,7	32,7

Tabela 13 - Propriedades térmicas do PLLA cristalino e seus diferentes nanocompósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.4.3 Difratometria de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X do PLLA amorfo e de seus nanocompósitos, PLLA<sup>a</sup>/mica-Cetrimide (amostras 1AC a 5AC) e PLLA<sup>a</sup>/mica-Dodigen (amostras 1AD a 5AD), preparados por extrusão no estado fundido estão representados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Os picos a baixos ângulos ( $2\theta < 10^{\circ}$ ) nas curvas de XRD permitem identificar e quantificar os diferentes espaçamentos das lamelas em silicatos lamelares. A mica muscovita organofilizada com os sais Cetrimide e Dodigen praticamente não apresentaram os picos de difração d( $_{001}$ ) na faixa angular característica. Mesmo com o aumento do teor das micas organofilizadas nos nanocompósitos, os picos de difrações a 4,76° para a mica tratada com Cetrimide e 2,65° para Dodigen estão deslocados para menores ângulos, largos e com baixa intensidade, indicando que parte dos tactóides foram delaminados ou mesmo esfoliados na matriz polimérica amorfa (SOUZA, D. H. S. *et al.*, 2014).



Figura 33 - Difratogramas de raios X do PLLA amorfo e seus nanocompósitos (PLLAª/CET).

Fonte: Elaborado pelo autor.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Os planos basais (-114), (114) e (-133) referentes às estruturas cristalinas das micas (YU, 2007) são encontrados nas regiões angulares de 25,65°; 27,15° e 36,4° em 20, respectivamente (Figuras 33 e 34). Foi observada uma diminuição da intensidade desses picos de difração para os nanocompósitos 1AC, 1AD e 2AC, 2AD pois a mica encontra-se diluída no polímero.

Para as amostras 5AC e 5AD, esses picos de difração encontram-se mais pronunciados do que as demais concentrações e o aumento da concentração de carga na matriz não favoreceram o grau de esfoliação. De uma forma geral, os nanocompósitos com mica organofilizada com Cetrimide apresentaram esses picos de difração com as intensidades mais reduzidas.

O PLLA cristalino e seus nanocompósitos, ou seja, PLLA<sup>c</sup>/CET e PLLA<sup>c</sup>/DOD em suas respectivas concentrações (% m/m) estão expressos nas Figuras 35 e 36, respectivamente, através de seus difratogramas de raios X.

Figura 35 - Difratogramas de raios X do PLLA cristalino e seus nanocompósitos PLLA/CET.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 36 - Difratogramas de raios X do PLLA cristalino e seus nanocompósitos PLLA/DOD.

Fonte: Elaborado pelo autor.

É observado que a amostra 5CC apresenta os picos de difração característicos da mica moscovita, já discutidos anteriormente, com maiores intensidades em comparação com as amostras 1C, 1CC e 2CC, pois esta amostra possui maior teor de mica. Entretanto, a presença do pico de difração referente ao plano (002) em 8,85° em 2θ indica que há tactóides de mica na matriz polimérica e que o aumento da concentração não favoreceu uma maior de esfoliação e delaminação dos mesmos para plaquetas da mica.

Para a amostra 5CD em relação às amostras 1C\*, 1CD e 2CD, o mesmo efeito das intensidades dos picos são observados, confirmando assim a possível aglomeração de tactóides de mica muscovita na matriz e mostrando que a produção de nanocompósitos por extrusão no estado fundido não foi muito efetiva para concentrações elevadas de mica.

# 6.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de SEM das amostras crio-fraturadas do PLLA amorfo e PLLA cristalino comerciais e dos compósitos obtidos por mistura no fundido com as amostras de mica-Cetrimide e mica-Dodigen estão apresentadas nas Figuras 37 a 40.

Figura 37 - Micrografias das amostras crio-fraturadas: (a) 1A (b) 1AC (c) 2AC (d) 5AC.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A micrografia da superfície da amostra de PLLA amorfo comercial apresenta deformação plástica, mas nos compósitos com mica-Cetrimide a deformação plástica foi muito reduzida, indicando o aumento de rigidez da amostra. Em maior teor de mica (>5%), a deformação plástica volta a ocorrer, o que sugere que como a dispersão da mica piorou, o material perde rigidez.

Figura 38 - Micrografias das amostras crio-fraturadas: (a) 1A (b) 1AD (c) 2AD (d) 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já no caso dos compósitos com mica-Dodigen, o aumento do teor de mica aumentou progressivamente a rigidez da amostra, ocorrendo menos deformação plástica, o que confirma a melhor dispersão dessa mica, mesmo em maiores teores, na matriz de PLLA amorfo.





Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 40 - Micrografias superficiais das amostras crio-fraturadas: (a) 1C (b) 1CC (c) 2CC (d) 5CC.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso da matriz de PLLA cristalino (Figuras 39 e 40), aparentemente a mica-Cetrimide não se dispersou e intercalou bem na amostra, podendo-se perceber a presença de partículas de mica relativamente grandes, mas com baixa espessura.

Por outro lado, no compósito com mica-Dodigen, as partículas parecem se encontrar bem mais dispersas e com tamanhos mais reduzidos na superfície da matriz de PLLA cristalino.

## 6.5 PRODUÇÃO DO MASTERBATCH

Nesta parte da Tese, foram preparados nanocompósitos de PLLA cristalino e amorfo comerciais utilizando-se um *masterbatch* obtido a partir da mica organofilizada com o sal Dodigen na concentração de 15% (m/m) sintetizado por polimerização *in situ;* o objetivo foi obter um nanocompósito final de PLLA e mica numa concentração de 5% (m/m), utilizando-se matrizes poliméricas de PLLA amorfo e cristalino comerciais, ou seja, diluindo-se o *masterbatch* (15%) para 5% de mica-Dodigen nos polímeros comerciais PLLA cristalino e PLLA amorfo, empregando a técnica de extrusão no estado fundido.

Foi somente utilizada a mica tratada com o sal Dodigen, em função desta argila apresentar um maior aumento no espaçamento interlamelar em comparação à mica tratada com sal Cetrimide, o que resultou na melhor dispersão e intercalação/esfoliação desta mica no PLLA, como já apresentado nesta Tese. A seguir, serão discutidos os resultados dos nanocompósitos obtidos a partir das diluições do *masterbatch* nas matrizes de PLLA comerciais e suas comparações com os nanocompósitos obtidos somente por extrusão no estado fundido com a concentração de 5% (m/m) de mica-Dodigen, diretamente misturados na extrusora.

## 6.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas dos termogramas apresentados na Figura 41 indicaram que os compósitos advindos do *masterbatch* (15%) empregando as matrizes de PLLA cristalino e amorfo (amostras nomeadas como *master* cristalino e *master* amorfo) apresentaram uma temperatura de degradação inicial (Tonset) menor em relação ao PLLA cristalino e amorfo puros, respectivamente. Houve uma diminuição de 41 °C para o compósito com PLLA cristalino e de 33 °C para o amorfo. A temperatura de degradação inicial (Tonset), temperatura de decomposição máxima (Tmax) e a percentagem de perda de massa total, obtidas das curvas de TG estão na Tabela 14.

Figura 41 - Curvas de TG (a) e DTG (b) com a dependência da perda e derivada da perda de massa com a temperatura para o PLLA cristalino, PLLA amorfo, master cristalino e master amorfo.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa total (%)
PLLA cristalino	321,9	337,2	93,30
PLLA amorfo	319,6	346,2	98,89
Master cristalino	280,5	312,4	95,14
Master amorfo	286,4	329,7	96,90

Tabela 14 - Temperaturas de degradação T<sub>onset</sub>, T<sub>max</sub> e perda de massa total do PLLA cristalino, PLLA amorfo (comerciais) e seus compósitos (*master* cristalino e *master* amorfo) obtido a partir da diluição do *masterbatch* de 15% (sintetizado por polimerização *in situ*)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando os nanocompósitos obtidos diretamente via extrusão, amostras 5CD e 5AD, com as amostras *master* cristalino e amorfo (Figura 42), os nanocompósitos 5CD e 5AD apresentaram estabilidade térmica maior. Houve um aumento da temperatura de degradação inicial (Tonset) de 50 °C para amostra 5CD em relação ao *master* cristalino e de 5 °C para 5AD em relação ao *master* amorfo, respectivamente.

A amostra *master* amorfo apresentou um aumento de 6 °C na T<sub>onset</sub> quando comparado ao *master* cristalino; apesar da mica de ambos ter sido tratada com o mesmo sal (Dodigen), o *master* amorfo obteve uma estabilidade térmica maior, o que poderia estar associado a uma maior homogeneidade e compatibilidade da carga na matriz polimérica de PLLA amorfo. A temperatura de degradação inicial (T<sub>onset</sub>), temperatura de decomposição máxima (T<sub>max</sub>) e a percentagem de perda de massa total, obtidos das curvas de TG estão na Tabela 15.

Figura 42 - Curvas de TG (a) e DTG (b) com a dependência da perda e derivada da perda de massa com a temperatura para as amostras de *master* cristalino, *master* amorfo, 5CD e 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Perda de massa total (%)
Master cristalino	280,54	312,40	95,14
Master amorfo	286,42	329,70	96,90
5CD	333,46	355,02	91,68
5AD	291,65	331,84	95,68

Tabela 15 - Temperaturas de degradação T<sub>onset</sub>, T<sub>max</sub> e perda de massa total das amostras de *master* cristalino, *master* amorfo, 5CD e 5AD.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 6.5.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As curvas endotérmicas no segundo aquecimento para os PLLA cristalino, amorfo, *master* cristalino e amorfo são apresentadas na Figura 43. Houve uma redução na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) muito discreta, de apenas 3 °C aproximadamente, para o *master* cristalino quando comparado ao PLLA cristalino e a mesma redução do valor da T<sub>g</sub> do *master* amorfo ao ser comparado com o PLLA amorfo. Isto pode indicar que a presença de polímero de baixa massa molar no *masterbatch* (15% m/m) sintetizado por polimerização *in situ* afetou a plastificação tanto do PLLA cristalino como do amorfo comerciais, diminuindo assim sua Tg, pois afetou a dinâmica molecular dos segmentos pertencentes a fase amorfa das matrizes poliméricas cristalina e amorfa.

Não houve variações significativas nos valores da  $T_m$  e  $T_c$  para o *master* cristalino ao ser comparado com o PLLA cristalino, porém um pequeno aumento no  $X_c$  foi observado. O aumento do  $X_c$  em torno de 6% é atribuído ao efeito nucleante da mica, que atuou como agente nucleante para o PLLA cristalino.

Alterações significativas entre as propriedades térmicas do PLLA amorfo e a amostra *master* amorfo não foram observadas. Como mencionado anteriormente, o *master* amorfo apresentou uma redução na T<sub>g</sub> em torno de 3 °C comparado ao PLLA amorfo, indicando que a adição do *masterbatch* sintetizado *in situ* no sistema contribuiu para um leve aumento na dinâmica molecular dos segmentos pertencentes a fase amorfa da matriz polimérica dos nanocompósitos.

Os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para PLLA cristalino e amorfo comerciais, e para as amostras *master* cristalino e *master* amorfo são apresentados na Tabela 16.

Figura 43 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para o PLLA cristalino, amorfo, master cristalino e amorfo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16 - Propriedades térmicas do PLLA cristalino, amorfo, master cristalino e amorfo.

Amostras	Tg (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
PLLA cristalino	62,39	168,14	95,58	36,58
PLLA amorfo	59,34	-	-	-
Master cristalino	59,43	166,41	97,25	43,48
Master amorfo	56,82	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas endotérmicas no segundo aquecimento para as amostras *master* cristalino, *master* amorfo, bem como as amostras 5CD e 5AD são apresentadas na Figura 44. Não houve nenhuma alteração na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) do *master* cristalino em relação à amostra 5CD, porém houve sim uma alteração negativa na temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) de 6,45 °C aproximadamente. A redução na T<sub>c</sub> para o *master* cristalino indica que ocorre reorganização cristalina a menores temperaturas e que a mica pode ter atuado como um agente de nucleação, devido ao aumento do X<sub>c</sub> em 10,78% (ZHOU; XANTHOS, 2008).

O *master* amorfo apresentou uma menor temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), aproximadamente em torno de 2 °C, se comparado com a amostra 5AD. Isto indica que ocorreu o mesmo efeito discutido anteriormente para o PLLA amorfo. Os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para as amostras *master* cristalino, *master* amorfo, 5CD e 5AD são apresentados na Tabela 17.

Figura 44 - Curvas de DSC com a dependência do fluxo de calor com a temperatura para amostras master cristalino, master amorfo, 5CD e 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Amostras	Tg (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
Master cristalino	59,4	166,4	97,25	43,48
Master amorfo	56,8	-	-	-
5CD	59,7	167,3	103,7	32,7
5AD	58,5	-	-	-

Tabela 17 - Propriedades térmicas das amostras master cristalino, master amorfo, 5CD e 5AD.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.5.3 Difratometria de raios X (XRD)

As curvas dos difratogramas de raios X do PLLA cristalino e do amorfo comerciais, bem como das amostras *master* cristalino e *master* amorfo são representadas na Figura 45. O difratograma do *master* amorfo em comparação ao PLLA amorfo apresentou um pico de difração em torno de 10,29° em 20 que corresponde à d(002), e daí pode se inferir que a produção do *master* amorfo não foi capaz de promover a esfoliação/delaminação completa ou parcial referente ao plano (002) (YU, 2007).

Para as demais curvas dos difratogramas, PLLA cristalino e *master* cristalino, a ausência dos picos de difrações em torno de  $(2\theta < 10^{\circ})$  indica que o cisalhamento gerado pela extrusão, após o *masterbatch* de 15% (m/m) obtido *via* polimerização *in situ* ter sido diluído para 5% (m/m), foi o suficiente para gerar uma esfoliação/delaminação dos tactóides da mica muscovita (SOUZA, D. H. S. *et al.*, 2014).



Figura 45 - Difratogramas de raios X do PLLA cristalino, amorfo (comerciais) e dos master cristalino e master amorfo.

As curvas dos difratogramas de raios X do *master* cristalino, *master* amorfo, amostra 5CD e 5AD são apresentadas na Figura 46. O *master* cristalino quando comparado à amostra 5CD apresentou um grau maior de esfoliação/delaminação devido à baixa intensidade dos picos de difração em torno de  $(2\theta < 10^\circ)$ , indicando que o processo adotado, a diluição do *masterbatch* de 15% (m/m) para 5% (m/m) por extrusão no estado fundido, apresentou uma melhor dispersão da argila na matriz.

O mesmo comportamento foi observado para o *master* amorfo quando este é comparado à amostra 5AD, salvo exceções dos picos de difrações em torno de 10,29° em 20 correspondente à d(002) e ao de 31,07° correspondente ao plano basal (-133) da mica muscovita. Isto foi devido ao fato do polímero não ter sido capaz de provocar uma desorganização nas estruturas lamelares referentes aos planos basais da argila.

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 46 - Difratogramas de raios X das amostras master cristalino, master amorfo, 5CD e 5AD.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras *master* cristalino e *master* amorfo através das curvas de difratometria de raios X mostraram que a abordagem utilizada, ou seja, primeiro a polimerização *in situ* de um *materbatch* e posterior diluição do mesmo numa extrusora dupla-rosca co-rotacional no estado fundido foi satisfatória, uma vez que o *master* cristalino ao ser comparado com a amostra 5CD não apresentou nenhum pico de difração em ( $2\theta < 10^\circ$ ). O *master* amorfo, por sua vez, apresentou um pico de difração reduzido. Isto remete a que a carga deva estar com sua estrutura lamelar desorganizada na matriz polimérica.

#### 6.5.4 Microscopia Eletrônica De Varredura (SEM)

A Figura 47 apresenta as micrografias da superfície das amostras das diluições dos *master* cristalino e amorfo.

Figura 47 - Micrografias superficiais das amostras crio-fraturadas: (a) master cristalino (b) master amorfo.



Fonte: Elaborado pelo autor

A superfície da amostra *master* cristalino se apresenta sem deformação plástica, indicando a maior rigidez em relação ao PLLA cristalino comercial. Contudo, é possível verificar a presença de partículas grandes e pequenas de argila. No caso do compósito com PLLA amorfo, este se apresenta uma deformação plástica, porém partículas de argilas, tanto grandes quanto pequenas são difíceis de serem observadas.

#### 6.5.5 Reologia

A reometria oscilatória permite obter propriedades viscoelásticas lineares de polímeros no estado fundido incluindo a determinação do platô newtoniano, a pseudoplasticidade, possibilitando a obtenção de curvas de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento. Inicialmente foi realizado o teste de reologia dinâmica para garantir que as medidas se encontram na região viscoelástica linear, a deformação foi fixada em 0,8%.

A viscosidade complexa (η\*) é a razão entre a tensão e a taxa de deformação e permite verificar se há comportamento newtoniano ou pseudoplástico. O módulo complexo (G\*) em cisalhamento é a razão entre a tensão e a deformação. Possui duas componentes: o módulo elástico G', associado à componente em fase com a deformação, está relacionado à contribuição elástica (armazenamento de energia em cada ciclo), isto é, representa a energia de deformação reversível armazenada. Por sua vez, o módulo de perda G", associado à componente fora de fase com a deformação (contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo), representa a quantidade de energia irreversivelmente perdida.

Comparando os PLLA comerciais (Figura 48), observa-se que o PLLA amorfo (amostra 1A) tem viscosidade complexa bem menor e seu comportamento é newtoniano, enquanto o PLLA cristalino (1C) é pseudoplástico. A adição de 5% de mica-Dodigen ao PLLA cristalino (amostra 5CD) levou à queda da  $\eta^*$  complexa e um comportamento pseudoplástico mais intenso. A amostra *master* cristalino, por sua vez, possui  $\eta^*$  menor ainda e comportamento newtoniano, enquanto na amostra *master* amorfo a  $\eta^*$  caiu mais acentuadamente.

É possível que a mica organofílica tenha diminuído os emaranhamentos moleculares das cadeias poliméricas, o que reduziu sua viscosidade.

Em relação ao grau de esfoliação da argila, quando a argila está bastante esfoliada, o polímero se comporta como um sólido (maior interação, maior área). Em baixas frequências angulares, o tempo de relaxação é longo o suficiente para desemaranhar os nós físicos resultando, portanto, em baixos valores de módulos (G' e G''), devido à ocorrência de relaxação. Por outro lado, em altas frequências as cadeias emaranhadas não têm tempo para relaxar e assim os módulos aumentam.

Verifica-se na Figura 49 que G' do compósito 5CD caiu mais acentuadamente em relação ao PLLA cristalino (1C) em altas freqüências angulares, mostrando que a componente elástica diminui mais nestas condições. Na amostra *master* cristalino, a perda da componente elástica é muito mais acentuada, possivelmente devido ao *masterbatch* sintetizado *in situ* conter polímero de baixa massa molar.

Os módulos G' e G" também diminuíram nos materiais baseados no PLLA amorfo, porém o módulo de armazenamento aumenta muito em altas frequências angulares, ligeiramente mais que o PLLA amorfo puro, mostrando que nos compósitos as cadeias não tiveram tempo de relaxar.

A seguir, são apresentadas as curvas de G' e G' em função das frequências angulares, visualizadas nas Figuras 51 a 56.

Figura 48 - Viscosidade complexa em função da frequência angular para amostras 1C, 1A, *master* cristalino, *master* amorfo, 5CD, 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Módulo de armazenamento em função da frequência angular para amostras 1C, 1A, *master* cristalino, *master* amorfo, 5CC, 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - Módulo de perda em função da frequência angular para amostras 1C, 1A, *master* cristalino, *master* amorfo, 5CC, 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para amostra 1C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No PLLA cristalino comercial, na faixa de frequência angular estudada, G``> G`, o que indica que este material se comporta como um liquido viscoso. Da mesma forma, o PLLA amorfo também tem o mesmo comportamento, sendo que a contribuição elástica (G`) é menor que no polímero cristalino.

Na amostra *master* cristalino, o material se comporta como um líquido viscoso.

Figura 52 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para amostra 1A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para o master cristalino.



Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 54 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para o master amorfo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que no compósito obtido empregando o *masterbatch* da polimerização *in situ* com PLLA amorfo, o material se comporta como um líquido viscoso somente até cerca de 50 rad/s e, após esta frequência angular, G` > G``, isto é, o comportamento passa a ser de um sólido, que é um comportamento típico de nanocompósito.

Considerando os materiais obtidos por mistura no estado fundido entre os PLLA comerciais e a mica-Dodigen, observa-se que empregando o PLLA cristalino, o comportamento do material é de um sólido em baixas frequências angulares e após o ponto de entrecruzamento em torno de 1 rad/s,  $G^{\times} > G^{\circ}$  e o material se torna um líquido viscoso, ao contrário do PLLA cristalino puro que não tem ponto entrecruzamento entre G<sup>o</sup> e G<sup>o</sup>. Isto pode indicar que com o aumento da frequência angular, as cadeias poliméricas se alinham na direção do fluxo, juntamente com as nanopartículas de mica. Já na amostra 5AD, há ponto de entrecruzamento entre G<sup>o</sup> e G<sup>o</sup> e, em altas frequências angulares o material se comporta como um sólido, típico de nanocompósitos.
Figura 55 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para a amostra 5CD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 - Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular para amostra 5AD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 7 CONCLUSÃO

A mica muscovita original teve seu espaçamento interlamelar aumentado de 9,90 Å para 18,56 Å empregando o sal de amônio quaternário Cetrimide e para 33,33 Å usando o sal Dodigen.

A análise termogravimétrica mostrou que a temperatura de decomposição das duas micas organofílicas foi de cerca de 340 °C e que o teor de mica fixado nas galerias foi em torno de 4,75 e 4,25% m/m, respectivamente para os dois sais empregados na sua modificação.

Foi provado que todo o catalisador Sn(Oct)<sub>2</sub> adicionado foi impregnado nas duas micas organofilizadas e que, após a polimerização do L-Lactídeo, o rendimento foi próximo ao da polimerização homogênea.

Foram obtidos PLLA/mica por polimerização *in situ* com teores de mica entre 3,6 e 40% m/m. A temperatura de início de decomposição desses materiais foi, em geral, ligeiramente menor que a do PLLA homogêneo, que por sua vez, foi abaixo da resistência térmica dos polímeros comerciais, indicando que a massa molar dos polímeros sintetizados foi mais baixa.

Nas amostras obtidas com PLLA amorfo comercial misturado na extrusora com as micas organofilizadas com Cetrimide, houve uma pequena diminuição da estabilidade térmica do material em relação ao polímero puro, sugerindo baixa dispersão da mica nessa matriz. Por outro lado, nas misturas com mica-Dodigen ocorreu aumento da estabilidade térmica do material.

A adição de mica nos PLLA comerciais não provocou variação na Tg e não modificou significativamente a cristalinidade do PLLA cristalino comercial.

Os difratogramas mostraram que em baixos ângulo, apareceu ainda uma reflexão larga e pouco intensa em 2O < 4°, indicando que os nanocompósitos obtidos são parcialmente intercalados.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a adição de mica nos polímeros PLLA cristalino e amorfo comerciais aumentou a rigidez do material, pois a superfície diminuiu muito a deformação plástica, que ocorre nos polímeros puros.

A adição da mica aos PLLA comerciais por meio de um *masterbatch* obtido por polimerização *in situ* levou à diminuição da estabilidade térmica dos materiais em comparação com a mistura no estado fundido, pois o PLLA obtido nas polimerizações possuía menor massa molar que os polímeros comerciais.

Os compósitos obtidos com o *masterbatch* apresentaram temperaturas de fusão e de cristalização próximas a do PLLA cristalino comercial puro, mas maior grau de cristalinidade.

A difração de raios X mostrou a presença de uma reflexão ainda menos intensa e larga em  $2\Theta < 3^{\circ}$ , sugerindo que a dispersão da argila foi maior por esta técnica de polimerização *in situ*, seguida de extrusão do *master* com os polímeros comerciais.

## 8 SUGESTÕES

Empregar novas condições de polimerização de forma a obter PLLA de maior massa molar, comparável a dos polímeros comerciais.

Caracterizar os compósitos obtidos por outras técnicas como microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

Empregar a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para caracterizar os nanocompósitos obtidos.

Avaliar as propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, [S.I.], v. 28, p. 1-63, 2000. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000127">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000127</a>. Acesso em: 28 dez. 2016.

ALEXANDRE, M.; PAUL, M. A.; DEGEE, P.; HENRIST, C.; RULMONT, A.; DUBOIS, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organomodified montmorillonites: thermal and morphological study. **Polymer**, [S.I.], v. 44, p. 443-450, 2003. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102007784">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102007784</a>. Acesso em: 18 maio 2016.

ARIGA, T.; TAKATA, T.; ENDO, T. Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonates with Alkyl Halides To Yield Polycarbonate without the Ether Unit by Suppression of Elimination of Carbon Dioxide. **Macromolecules**, [S.I.], v. 30, p. 737-744, 1997. DOI: 10.1021/ma9607325. Disponível em: <a href="https://cdn-pubs.acs.org/doi/10.1021/ma9607325">https://cdn-pubs.acs.org/doi/10.1021/ma9607325</a>. Acesso em: 10 jan. 2016.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, [S.I.], v. 4, p. 835-864, 2004. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mabi.200400043">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mabi.200400043</a>. Acesso em: 10 jan. 2016.

AURAS, R.; LIM, L.-T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**, p.528, 2010.

BADIA J. D.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. Material valorization of amorphous polylactide. Influence of thermomechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 97, p.670-678, 2012. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/journal/polymer-degradation-and-stability/vol/97/issue/4>> Acesso em: 22 fev. 2017.

BARBOSA, R., SOUZA, D. D., ARAUJO, E. M. MELO, T. J. A. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais – Parte I. **Cerâmica**, [S.I.], v. 56, p.376-380, 2010. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132010000400010&script=sci\_abstract&tlng=pt">http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132010000400010&script=sci\_abstract&tlng=pt</a>. Acesso em: 28 fev. 2017.

BASU, S., BARSOUM, M., Micro-Kinked domains in mica under spherical nanoindentation. **Journal of Structural Geology**, [S.I.], v. 32, p. 1029, 2010. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-structural-geology/vol/32/issue/8">https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-structural-geology/vol/32/issue/8</a>. Acesso em: 03 março 2017.

BHAW-LUXIMON, A.; JHURRY, D.; SPASSKY, N.; PENSEC, S.; BELLENEY, J. Anionic polymerization of D,L-lactide initiated by lithium diisopropylamide. **Polymer**, [S.I.], v. 42, p. 9651-9656, 2001.Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101005249">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101005249</a>. Acesso em: 05 março 2017.

BHARADWAJ, R. K., MEHRABI, A. R., HAMILTON, C., TRUJILLO, C., MURGA, M., FAN, R., CHAVIRA, A., THOMPSON, A. K. Structure-property relationships in crosslinked polyester-clay nanocomposites. **Polymer**, [S.I.], v. 43, p. 3699-3705, 2002. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102001878">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102001878</a>. Acesso em: 09 abril 2016.

BORDES, P. POLLET, E. AVEROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 34, p. 125-155, 2009. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000993">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000993</a>. Acesso em: 20 out. 2016.

BUKHALTSEV, E.; FRISH, L.; COHEN, Y.; VIGALOK, A. Single-Site Catalysis by Bimetallic Zinc Calixarene Inclusion Complexes. **Organic Letters**, [S.I.], v. 7, p. 5123-5126, 2005. DOI: 10.1021/ol051741d. Disponível em: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol051741d">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol051741d</a>. Acesso em: 20 out. 2016.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.O.; MASPOCH, M. L. Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 95, p. 2508-2514, 2010. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010003332">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010003332</a>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

CHANG J-H, An YU. Nanocomposites of polyurethane with various organoclays: Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, [S.I.], v. 40, p.670, 2002. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.10124">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.10124</a>. Acesso em: 10 jan. 2016.

CHANG, J. H., KIM, S. J., JOO, Y. L., IM, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers, **Polymer**, [S.I.], v. 45, pp. 919-926, 2004. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103011054">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103011054</a>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

CHEN, C.-C.; CHUEH, J.-Y.; TSENG, H.; HUANG, H.-M.; LEE, S.-Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, **Biomaterials**, [S.I.], v. 24, p. 1167–1173, 2003. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961202004660">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961202004660</a>>. Acesso em: 25 out. 2016.

CHEN, H. M. F.; ZHANG, C. X.; YANG, W. B.; HUANG, J. H.; ZHANG, T.; N. WANG, Y. Hydrolytic degradation behavior of poly(L-lactide)/carbon nanotubes nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 98, p.198-208, 2013. Disponível em: <

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012003928>. Acesso em: 24 out. 2016.

CONN, RE. KOLSTAD, JJ. BORZELLECA, JF. DIXLER, DS. FILER, LJ. LADU, BN, PARIZA, MW. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer, **Food and Chemical Toxicology**, [S.I.], v. 33, p. 273-283, 1995. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/027869159400145E>. Acesso em: 10 set. 2017.

DING, L.; JIN, W.; CHU, Z.; CHEN, L.; LU, X.; YUAN, G.; SONG, J.; FAN, D.; BAO, F. Bulk solvent-free melt ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide catalyzed by Ni(II) and Ni(II)–Ln(III) complexes based on the acyclic Salen-type Schiff-base ligand, **Inorganic Chemistry Communications**, [S.I.], v. 14, p. 1274–1278, 2011. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700311002437">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700311002437</a>. Acesso em: 10 set. 2017.

SOUZA, D. H. S.; ANDRADE, C. T.; DIAS, M. L.. Effect of Synthetic Mica on the Thermal Properties of Poly(lactic acid), **Polímeros**, [S.I.], v. 24, número especial, p. 20-24, 2014. Disponível em: <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104-14282014000700005">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0104-14282014000700005</a>>. Acesso em: 12 set. 2017.

DUBOIS, P.; LO, RE. G.; BENALI, S.; HABIBI, Y.; RAQUEZ, J.-M. Stereocomplexed PLA nanocomposites: from in situ polymerization to materials properties. **European Polymer Journal**, v. 54, p. 138–50, 2014. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714000846">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714000846</a>>. Acesso em: 13 set. 2017.

ESCÓCIO, V. **Híbridos de Borracha Natural com Mica.** 2006. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em:

<a href="http://objdig.ufrj.br/64/teses/659814.pdf">http://objdig.ufrj.br/64/teses/659814.pdf</a>>. Acesso em: 15 set. 2017.

FLORCZAK, M.; LIBISZOWSKI, J.; MOSNACEK, J.; DUDA, A.; PENCZEK, S. L,L-Lactide and ε-Caprolactone Block Copolymers by a 'Poly(L,L-lactide) Block First' Route, **Macromolecular Rapid Communications**, [S.I.], v. 28, p. 1385–1391, 2007. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/marc.200700160">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/marc.200700160</a>. Acesso em: 13 set. 2017.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal,** [S.I.], v. 43, p. 4053–4074, 2007. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003850">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003850</a>. Acesso em: 13 set. 2017.

HANSAMA, H. G., Possible Origin of Life between Mica Sheets. **Journal of Theoretical Biology**, [S.I.], v.22, n. 2, p. 193-199, 2012. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022519310003061?via%3Dihu">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022519310003061?via%3Dihu</a> . Acesso em: 13 ago. 2017.

HARRANE, A.; BELAOUEDJ, M. E. A.; BELBACHIR, M. Cationic ring-opening polymerization of (D,L-lactide) using Maghnite-H+,a non-toxic catalyst, **Reactive & Functional Polymers,** [S.I.], v. 71, p. 126–130, 2011. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381514810002178">https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381514810002178</a>. Acesso em: 13 jun. 2017.

HUANG, B.-H.; LIN, C.-N.; HSUEH, M.-L.; ATHAR, T.; LI, C.-C. Well-defined sterically hindered zinc aryloxides: Excellent catalysts for ring-opening polymerization of ε-caprolactone and L-lactide, **Polymer**, [S.I.], v. 47, p. 6622-6629, 2006. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106008408?via%3Dihub">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106008408?via%3Dihub</a> >. Acesso em: 14 jun. 2017.

JÉRÔME, C.; LECOMTE, P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization, **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.I.], v. 60, p. 1056–1076, 2008. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08000562">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08000562</a>>. Acesso em: 15 jun. 2017.

KOWALSKI, A.; DUDA, A.; PENCZEK, S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3.† Polymerization of L,L-Dilactide, **Macromolecules,** [S.I.], v. 33, p. 7359-7370, 2000. Disponível em: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma050752j">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma050752j</a>>. Acesso em: 16 jun. 2017.

KRICHELDORF, H. R.; KREISER-SAUNDERS, I.; BOETTCHER, C. Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study, **Polymer**, [S.I.], v. 36, p. 1253-1259, 1995. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619593928F">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619593928F</a>>. Acesso em: 16 dez. 2016.

KUELPMANN A, OSMAN M. A, KOCHER L, SUTER U. W. Influence of platelet aspect ratio and orientation on the storage and loss moduli of HDPE-mica composites, **Polymer**, [S.I.], v. 46, p. 523-530, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386104009401>. Acesso em: 15 dez. 2016.

KURAN, W. Coordination polymerization of heterocyclic and heterounsaturated monomers, **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 23, p. 919–992, 1998. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000312">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000312</a>. Acesso em: 13 dez. 2016.

LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, **Applied Clay Science**, [S.I.], v. 15, p. 11-29, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131799000174>. Acesso em: 13 dez. 2016. LIN, P. L. PELTON, A. D. BALE, C. W. "Computation of ternary molten salt phase diagrams", **Journal of the American Ceramic Society**, [S.I.], v. 62, p. 414-422, 1979. Disponível em: < https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19091.x>. Acesso em: 13 dez. 2016.

MEIER, B. H.; OSMAN, M. A.; ERNST, M.; SUTER, U. W. Structure and Molecular Dynamics of Alkane Monolayers Self-Assembled on Mica Platelets, **Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 106, p. 653–662, 2002. Disponível em: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0132376">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0132376</a>>. Acesso em: 12 dez. 2016.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials, **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 32, p. 762–798, 2007. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000664">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000664</a>. Acesso em: 12 dez. 2016.

NIJENHUIS, A. J.; GRIJPMA, D. W.; PENNINGS, A. J. Lewis Acid Catalyzed Polymerization of L-Lactide. Kinetics and Mechanism of the Bulk Polymerization, **Macromolecules**, [S.I.], v. 25, p. 6414-6424, 1992. Disponível em: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00050a006">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00050a006</a>>. Acesso em: 11 dez. 2016.

Ogata N, Jimenez G, Kawai H, Ogihara T. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(I-lactide) – Clay Blend, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, [S.I.], v. 35, p. 389-396, 1997. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291099-0488%2819970130%2935%3A2%3C389%3A%3AAID-POLB14%3E3.0.CO%3B2-E>. Acesso em: 11 dez. 2016.

OLIVEIRA, L. F. D. Sintese de Poli(ácido lático-co-ácido glicólico) através de policondesação catalisada por resina de troca iônicacontendo óxido de estanho como co-catalisador. 2008. 25 f.Dissertação (Mestrado em Educação em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008. Disponível em:

<a href="https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tde/1053/1/dissertacao%20Leonardo%20">https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tde/1053/1/dissertacao%20Leonardo%20</a> Francois%20quimica.pdf>. Acesso em: 01 jan. 2017.

OSMAN, M. A.; SUTER, U. W. (Dodecyl Pyridinium/Alkali metals ion exchange on muscovite mica), **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 214, p. 400, 1999. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799961957">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799961957</a>. Acesso em: 02 jan. 2017.

PÊGO, A. P.; POOT, A. A.; GRIJPMA, D. W.; FEIJEN, J. Physical properties of high molecular weight 1,3-trimethylene carbonate and D,L-lactide copolymers, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine,** [S.I.], v. 14, p. 767-773, 2003. Disponível em: <a href="https://link.springer.com/article/10.1023/A:1025084304766">https://link.springer.com/article/10.1023/A:1025084304766</a>>. Acesso em: 04 jan. 2017.

PLUTA, M., GALESKI, A. Crystalline and supermolecular structure of polylactide in relation to the crystallization method, **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 86, p.1386-1395, 2002. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.11280">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.11280</a>>. Acesso em: 06 jan. 2017.

PETROVIC X. S, JAVNI L, WADDONG A, BANHEGYI G. J. Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposite, **Journal of Applied Polymer Science**. [S.I.], v. 76, p. 133, 2000. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2820000411%2976%3A2%3C133%3A%3AAID-APP3%3E3.0.CO%3B2-K>">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2820000411%2976%3A2%3C133%3A%3AAID-APP3%3E3.0.CO%3B2-K></a>. Acesso em: 06 jan. 2017.

RASAL, R. M. JANORKAR, A. V. HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications, **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 35, p. 338-356, 2010. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009001154">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009001154</a>. Acesso em: 06 jan. 2017.

RAY, S. S. OKAMOTO, K., OKAMOTO, M., Structure property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites, **Macromolecules**, [S.I.], v. 36, p. 2355-2367, 2003. Disponível em: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma021728y">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma021728y</a>. Acesso em: 16 jan. 2017.

ROBERTSON G. State of the art biobased food packaging materials. In: CHIELLINI, E., **Environmentally compatible food packaging.** [S.I.], CRC Press; 2008. cap. 1, p. 3–28. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845691943500015">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845691943500015</a>. Acesso em: 17 jan. 2017.

ROKICKI, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers, **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 25, p. 259–342, 2000. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S00796700000006X">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S00796700000006X</a>. Acesso em: 16 nov. 2016.

SARASUA, J. R. *et al.* Crystallization and thermal behaviour of optically pure polylactides and their blends, **Journal of MAterials Science**, [S.I.], v. 40, p. 1855-1852, 2005. Disponível em: <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-005-1204-8">https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-005-1204-8</a>. Acesso em: 18 nov. 2016.

SHIN, J., KIM, J.C., CHANG, J. H. Characterizations of ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposite films with organomica, **Polymer Engineering & Science**, [S.I.], v. 51, pp. 679–686, 2011. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.21870">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.21870</a>. Acesso em: 18 nov. 2016.

SOUZA, D. H. S. Nanocompósitos de poli(ácido lático)/mica sintética: preparação e avaliação de morfologia e propriedades físicas. 2011. 196 f. Tese (Doutorado em Ciência, Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <a href="http://objdig.ufrj.br/64/teses/769265.pdf">http://objdig.ufrj.br/64/teses/769265.pdf</a>. Acesso em: 18 nov. 2016.

SHELDEN et al., Preparation of muscovite with ultrahigh specific surface area by chemical cleavage. **Colloid Polymer Science**, [S.I.], v. 270, p. 392-398, 1992. Disponível em: <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/BF00655855">https://link.springer.com/article/10.1007/BF00655855</a>>. Acesso em: 18 nov. 2016.

SIRELLI, L., **Compósitos de poli (tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades.** 2008. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência, Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: < http://objdig.ufrj.br/64/teses/707733.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2016.

UMARE, P. S.; TEMBE, G. L.; RAO, K. V.; SATPATHY, U. S.; TRIVEDI, B. Catalytic ring-opening polymerization of L-lactide by titanium biphenoxy-alkoxide initiators, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** [S.I.], v. 268, p. 235–243, 2007. Disponível em:

<a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138111690601452X">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138111690601452X</a>. Acesso em: 18 nov. 2016.

VASANTHAKUMARI, R.; PENNINGS, A. J. Crystallization kinetics of poly(L-lactic acid), **Polymer**, [S.I.], v. 24, p. 175-178, 1983. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386183901295">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386183901295</a>. Acesso em: 23 nov. 2016.

WEN J, WIKES GL. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, **Chemistry Materials.** [S.I.], v.8, p.1667-1681, 1996. Disponível em: <a href="https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9601143">https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9601143</a>. Acesso em: 23 nov. 2016.

WHITBY, C.P., SCALES, P.J., GRIESER, F., HEALY, T.W., NISHIMURA, S., TATEYAMA, H. The adsorption of dodecyltrimethylammonion bromide on mica in aqueous solution studied by diffraction and atomic force microscopy, **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 235, p. 350-357, 2001. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11254313>. Acesso em: 23 nov. 2016.

WU, J.-C.; HUANG, B.-H.; HSUEH, M.-L.; LAI, S.-L.; LIN, C.-C. Ring-opening polymerization of lactide initiated by magnesium and zinc alkoxides, **Polymer**, [S.I.], v. 46, p. 9784–9792, 2005. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105011559">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105011559</a>. Acesso em: 30 nov. 2016.

WU, N.; YU, X.; ZHAO, L.; GAO, X.; ZHANG, X.; The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: I. The ion exchange of the interlayer cations in muscovite with Li<sup>+</sup>, **Journal of Solid State Chemistry**, [S.I.], v. 179, p. 1569-1574, 2006. Disponível em: <a href="https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459606000983">https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459606000983</a>. Acesso em: 30 nov. 2016.

XU, Y., LIU, Y., HE, D., LIU, G., Adsorption of cationic collectors and water on muscovite (001) surface: A molecular dynamics simulation study, **Minerals Engineering**, [S.I.], v.53, p.101-107, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687513002240>. Acesso em: 30 nov. 2017.

XIE, Y. C., WU, N. Z., WANG, X. K., ZHAO, L. Y. Cleaving of muscovite powder by molten lithium nitrate, **Colloid Polymer Science**, [S.I.], v. 283, p. 699–702, 2005. Disponível em: <a href="https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-004-1245-6">https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-004-1245-6</a>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

ZHANG, J. H. ZHUANG, W. ZHANG, Q. LIU, B. WANG, W. HU, B. X. SHEN, J. Novel polylactide/vermiculite nanocomposites by in situ intercalative polymerization. I. Preparation, characterization, and properties, **Polymer Composites**, [S.I.], v. 28, p. 545-550, 2007. Disponível em:

<a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.20329">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.20329</a>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

ZHANG, X.; MACDONALD, D. A.; GOOSEN, M. F. A.; MCAULEY, K. B. Mechanism of Lactide Polymerization in the Presence of Stannous Octoate: The Effect of Hydroxy and Carboxylic Acid Substances, **Journal of Polymer Science**, [S.I.], v. 32, p. 2965-2970, 1994. Disponível em:

<a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.1994.080321519">https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.1994.080321519</a>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

ZHU Z. K, YANG Y, YIN J, WANG X.Y, KE Y.C, QI Z. N. Preparation and properties of organosoluble montmorillonite/polyimide hybrid materials, **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 73, p. 2063-2068, 1999. Disponível em: <a href="https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819990912%2973%3A11%3C2063%3A%3AAID-APP1%3E3.0.CO%3B2-Q>. Acesso em: 23 ago. 2017.

ZHU, H. J., HILL, R. H. The photochemical metal organic deposition of manganese oxide films from films of manganese(II) 2-ethylhexanoate: a mechanistic study, **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S.I.], v. 311, p. 174-184, 2002. Disponível em: <a href="http://sci-hub.tw/10.1016/s0022-3093(02)01369-8">http://sci-hub.tw/10.1016/s0022-3093(02)01369-8</a>. Acesso em: 30 nov. 2017.