



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

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DA PCL E DE
SISTEMAS PCL/ARGILA**

Aluna: Danyelle Campos de França

ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo

CO-ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. Renate Maria Ramos Wellen

Campina Grande - PB
Fevereiro/2014



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

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DA PCL E DE
SISTEMAS PCL/ARGILA**

Danyelle Campos de França

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

ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo

CO-ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. Renate Maria Ramos Wellen



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

D198a

Danyelle Campos de França.

Avaliação do comportamento de degradação da PCL e de sistemas PCL/argila / Danyelle Campos de França. – Campina Grande, 2014.

105 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Edcleide Maria Araújo, Renate Maria Ramos Wellen".

Referências.

1. Poli (ϵ -Caprolactona). 2. Argila Bentonítica. 3. Degradação. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Wellen, Renate Maria Ramos. III. Título.

CDU 666.322(043)

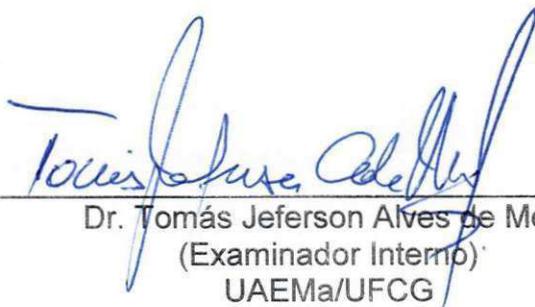
AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DEGRADAÇÃO DA PCL E DE
SISTEMAS PCL/ARGILA.

DANYELLE CAMPOS DE FRANÇA

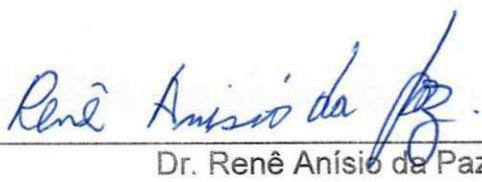
Dissertação Aprovada em 20/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr^a. Edcleide Maria Araújo
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG



Dr. Renê Anísio da Paz
(Examinador Externo)
Pesquisador/UFCG

DEDICATÓRIA

Ao Senhor Deus que me dá forças para continuar nos momentos de aflição e está sempre comigo.

Aos meus pais Vania e Domingos (in memoriam) que sempre me apoiaram em minhas decisões. Aos meus irmãos Danylle e Vinícius que me entendem. A essa família que é para mim um exemplo de família feliz, onde todos se aceitam e se ajudam.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por poder desfrutá-la da melhor maneira possível, com saúde, amor e paz.

Aos meus pais José Domingos (in memorian) e Vania Campos que são os melhores do mundo, que me entendem, me apoiam e que em minha educação me ensinaram os valores a ter diante dos outros e da vida.

Aos meus amados irmãos Danylle e Vinícius que participam ativamente da minha vida, me incentivam e mostram dia após dia o verdadeiro sentido da palavra cumplicidade.

Ao meu namorado Carlos Roberto Junior pela paciência, apoio e todo amor dedicado esse tempo.

Às minhas orientadoras, Professoras Edcleide Maria Araújo e Renate Maria Ramos Wellen pelos conhecimentos e aprendizados transmitidos, permitindo assim a abertura para conquistas profissionais e que tornaram possível a realização desse trabalho.

Aos colegas Dayanne Diniz de Sousa Morais e Elieber Barros Bezerra pelo incentivo, pela importante colaboração na discussão do trabalho, pelas ideias proveitosas e sugestões, e principalmente pela compreensão e paciência que tiveram durante todo o tempo.

Aos meus amigos, Joyce, Maria Rita, Catarinne, Chris, Amanda, Isabelle, Luana, Alana, Marielle, Ken, Claudimar, Rodolfo, Kenenson e Hugo que me estimularam a vencer desafios.

Aos meus colegas do grupo de nanocompósitos e membranas, pelas contribuições, momentos divertidos e apoio.

À Vanessa, Larissa, Amanda Leite e Amanda Oliveira pela prestatividade na realização dos ensaios no laboratório.

À Coordenação do Programa de Ciência e Engenharia de Materiais pelas condições e suporte técnico para realização deste trabalho. Em especial, à Márcia, Gilberto e Emanuel que estão sempre prontos para ajudar.

Ao MCTI/CNPq e a UFCG pelo apoio financeiro e pela parceria na realização deste trabalho.

A Bentonit União Nordeste, Oxiteno e Perstork pelo fornecimento do material.

E a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a análise do comportamento de degradação em diferentes condições da PCL e de sistemas PCL/argila. Inicialmente, a argila bentonítica (MMT) foi tratada com o sal Praepagen HY. Por DRX foi verificada a eficiência da incorporação do sal quaternário de amônio na argila e sua organofilização, sendo esta designada por OMMT. O comportamento térmico do polímero foi analisado em um Reômetro de Torque com diferentes teores (3, 10, 20 e 50%) de argila na PCL. Observou-se então que o polímero apresentou boa estabilidade térmica com 3 e 10% de argila. Para obtenção dos corpos de prova utilizou-se o processamento em extrusora e posteriormente em injetora. Em seguida, estes foram expostos em estufas sob temperatura nominal de 40°C e vácuo (imersos e não imersos em água) por 15, 30 e 45 dias. Foi realizado o ensaio de DRX após injeção e observou-se que os sistemas com argila apresentaram pouca alteração no espaçamento basal. Este comportamento foi semelhante ao observado no DRX realizado após o ensaio de degradação para os sistemas PCL/MMT que ficaram imersos em água. Para os DRX's dos sistemas PCL/OMMT em condição experimental similar, observou-se um aumento no espaçamento basal e aparecimento de um pico no plano (002). Para a PCL/MMT e PCL/OMMT não imersos em água, os DRX's ilustraram comportamentos distintos quando submetidos a diferentes intervalos de tempo. A partir do ensaio de tração, observou-se que os sistemas com argilas apresentaram valores de módulo menor que a PCL pura e, que após o tempo de 30 dias em ambas as condições submetidas, todas as composições tiveram um aumento no módulo. A partir das micrografias obtidas por MEV, verificou-se pouca mudança na morfologia do polímero mesmo com o maior tempo de exposição. Notou-se também a má interação das argilas com o polímero, justificando os valores obtidos nos ensaios mecânicos.

Palavras chave: Poli (ϵ -caprolactona), argila bentonítica, degradação.

ABSTRACT

The present work had as main objective to research the degradation behavior of PCL and PCL/clay systems. During experimental procedure the bentonite clay called MMT was treated by using the salt Praepagen HY which is an ammonium quaternary salt; from XRD analyzes the salt's incorporation's efficiency was verified between clay's layers evidencing an organophilization state, the organoclay was named OMMT. The thermal behavior of neat PCL and its composites systems were investigated applying a Torque Rheometer, four different clay loading levels were applied, 3, 10, 20 and 50 wt.%. It was observed that PCL presented a good thermal stability in the clay systems added to 3 and 10 wt. %. An extruder was used to mix the neat PCL and clays (MMT and OMMT), and the sample testes were obtained by injection process. Different series of specimens tests were placed on plaques inside an oven at 40°C and under vacuum, where several series were maintained immersed in water. Shared series were maintained in that experimental condition for 15, 30 and 45 days, respectively. From XRD diffractograms of the specimens slight alterations in the basal spacing could be observed, similar results were acquired to PCL/MMT systems immersed in water. Diffratograms of PCL/OMMT systems showed longer basal spacing and one peak in the (002) Plan. Distinct behaviors were visualized in the PCL/MMT and PCL/OMMT not immersed in water, having been undergone to different degradation periods. From tensile tests, lower values of Modulus Young were observed in the clays systems in relation to neat PCL; after 30 days of exposure all compositions showed an increase in this tensile parameter. According to SEM images, subtle modifications were observed in polymer's morphology whatever may have been the exposure period. Poor interaction between clay and PCL was noticed which justified the mechanical results.

Keywords: Poly (ϵ -caprolactone), bentonite clay, degradation.

PUBLICAÇÕES

ARAUJO, E. M.; **FRANÇA, D. C.**; WELLEN, R. M.; MORAIS, D. D. S.; BEZERRA, E. B. Influência do Teor de Argila e do Tempo nas Propriedades Reológicas da Poli(e-caprolactona). In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

ARAUJO, E. M.; MORAIS, D. D. S.; BARBOSA, R. ; MEDEIROS, K. M.; MELO, T. J. A.; **FRANÇA, D. C.** Membranas de poli (ácido láctico) - (PLA) e seus bionanocompósitos com argila bentonítica. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

BEZERRA, E. B.; **FRANÇA, D. C.**; ARAUJO, E. M.; LEITE, A. M.; MELO, T. J. A. Study of membranes obtained from polymer blends of polyamide 6. In: 20 International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2013), Turim, 2013.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Polímeros Biodegradáveis	21
3.2 Poli (ϵ -Caprolactona) – PCL	24
3.3 Argilas e Argilas Organofílicas	28
3.4 Nanocompósitos	31
3.5 Comportamento Térmico dos Sais Quaternários de Amônio	36
3.6 Degradação	39
3.7 Mecanismos de Degradação da Poli (ϵ - Caprolactona) –PCL	44
3.7.1 Degradação Térmica e Degradação por Hidrólise	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Materiais	49
4.2 Métodos	50
4.2.1 Preparação da argila organofílica	50
4.2.2 Preparação dos bionanocompósitos	51
4.2.3 Moldagem dos corpos de prova	53
4.2.4 Ensaio de Degradação	53
4.3.1 Reometria de Torque	55
4.3.2 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	55
4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)	56
4.3.4 Ensaio de Tração	56
4.3.5 Ensaio de Impacto	56
4.3.6 Medida do Índice de Fluidez	56
4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1.1 Difração de Raios X da argila	58
5.2.1 Curvas Reológicas	59
5.2.3 Difrações de Raios X	65
5.2.4 Ensaio de Tração	69
5.2.5 Resistência ao Impacto	75
5.2.6 Medida do Índice de Fluidez (MFI)	78
5.2.7 Percentagem de perda de massa	79
5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
6. CONCLUSÕES	88
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	90
8. REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE A	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.....	23
Figura 2: Estrutura molecular da poli (ϵ -caprolactona) - PCL.....	25
Figura 3: Esquema de síntese da PCL.....	27
Figura 4: Substituição dos cátions trocáveis da argila por moléculas do sal quaternário de amônio.	29
Figura 5: a) Esquema da disposição paralela em monocamadas dos cátions com pequeno número (até 10) de átomos de carbono; (b) esquema da disposição paralela em dupla camada dos cátions quando o número de átomos de carbono nas cadeias é superior a 12.	30
Figura 6: Esquema da disposição inclinada das camadas dos sais quaternários de amônio com muitos átomos de carbono (12 ou mais) em esmectitas com elevado valor de carga negativa das celas unitárias	30
Figura 7: O cátion tetrametilamônio é simétrico e, quando intercalado entre as camadas esmectíticas, deixa galerias com apenas alguns angstroms de diâmetro; (b) existem cátions quaternários de amônio cujo formato permite a formação de galerias com maior diâmetro	31
Figura 8: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização “in situ”.	33
Figura 9: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.....	33
Figura 10: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão	34
Figura 11: Representação esquemática dos tipos de nanocompósitos (a) intercalada e (b) esfoliada.	35
Figura 12: Reação de substituição nucleofílica levando à decomposição dos sais de amônio.	37
Figura 13: Representação da reação de eliminação de Hoffmann.....	37
Figura 14: Curva DSC para o sal quaternário de amônio Praepagen HY.	38
Figura 15: Curva TG para o sal quaternário de amônio Praepagen HY.....	39
Figura 16: Tipos de degradação dos polímeros quando da ação do ambiente.	40

Figura 17: Degradação térmica do PCL sugerido por Persenaire et.al. 2001.	44
Figura 18: Esquema ilustrativo da hidrólise da PCL.....	45
Figura 19: Ilustração esquemática de três tipos de fenômeno de erosão: (a) a erosão de superfície, (b) a erosão em massa com autocatálise e (c) a erosão em massa sem autocatálise.....	47
Figura 20: Imagem da PCL utilizada (em pellets).....	49
Figura 21: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen HY.	50
Figura 22: Fluxograma da organofilização da argila bentonítica.....	51
Figura 23: Imagens da câmara do homogeneizador com a preparação do concentrado.....	52
Figura 24: Perfil de rosca utilizado na extrusão.....	53
Figura 25: Imagens da disposição dos corpos de prova de tração na bancada, (a) corpos de prova da PCL pura, (b) corpos de prova da PCL com 3% de argila e (c) imagem da disposição dos corpos de prova na estufa.....	54
Figura 26: Difratoograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofilizada com o sal Praepagen HY (OMMT).....	58
Figura 27: A PCL e PCL/argila MMT em diferentes teores, (a) torque versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) torque versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.....	60
Figura 28: A PCL e PCL/argila MMT em diferentes teores, (a) temperatura versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) temperatura versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.....	61
Figura 29: A PCL e PCL/argila OMMT em diferentes teores, (a) torque versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) torque versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.....	62
Figura 30: A PCL e PCL/argila OMMT em diferentes teores, (a) temperatura versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) temperatura versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.....	63
Figura 31: Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para a PCL e seus sistemas com argila.....	64
Figura 32: Difratoogramas dos corpos de prova imersos em água e sob temperatura da PCL pura e de seus sistemas com 3% de argila, (a) MMT e (b) OMMT.....	65

- Figura 33:** Difrátogramas dos corpos de prova não imersos em água e sob temperatura da PCL pura e de seus sistemas com 3% de argila, (a) MMT e (b) OMMT. 68
- Figura 34:** Influência da argila, com e sem tratamento nas propriedades mecânicas da PCL com o passar do tempo imersos em água e sob temperatura, (a) Módulo elástico sob tração (MPa), (b) Tensão no escoamento(MPa), (c) Tensão máxima(MPa) e (d) Alongamento na Ruptura. 71
- Figura 35:** Representação esquemática de estruturas do polímero semicristalino PLA cristalizado, (a) antes e (b) após a degradação hidrolítica. 73
- Figura 36:** Influência da argila, com e sem tratamento nas propriedades mecânicas da PCL com o passar do tempo sem imersão em água e em presença de temperatura, (a) Módulo elástico sob tração, (b) Tensão no escoamento, (c) Tensão máxima e (d) Alongamento na ruptura..... 74
- Figura 37:** Resistência ao Impacto para as composições imersas em água e sob temperatura 76
- Figura 38:** Resistência ao Impacto para as composições que não ficaram imersas em água e sob temperatura..... 76
- Figura 39:** Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL pura, (b) PCL com 15 dias imersa em água e (c) PCL com 45 dias imersa em água. 82
- Figura 40:** Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/MMT, (b) PCL/MMT com 15 dias imerso em água e (c) PCL/MMT com 45 dias imerso em água. 83
- Figura 41:** Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/OMMT, (b) PCL/OMMT com 15 dias imerso em água e (c) PCL/OMMT com 45 dias imerso em água. 84
- Figura 42:** Imagem dos corpos de prova de impacto da PCL/Argilas após o 16º dia sem imersão em água e sob temperatura, (a) disposição dos corpos de prova no recipiente; (b) corpos de prova colados; (c) corpos de prova com bolhas e totalmente derretidos; (d) superfície dos corpos de prova. 85
- Figura 43:** Imagem dos corpos de prova de impacto da PCL e PCL/Argilas após 15 dias sem imersão em água e sob temperatura, (a) Corpos de prova da PCL, (b) Corpos de prova da PCL/MMT e (c) Corpos de prova da PCL/ OMMT. 85
- Figura 44:** Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL pura e (b) PCL com 15 dias sem imersão em água. 86

Figura 45: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/MMT e (b) PCL/MMT com 15 dias sem imersão em água..... 87

Figura 46: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/OMMT e (b) PCL/OMMT com 15 dias sem imersão em água..... 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais produtores comerciais da PCL	25
Tabela 2: Propriedades da Policaprolactona – PCL	49
Tabela 3: Condições de processamento da PCL e seus sistemas – Extrusão, empregando a Extrusora Coperion (Werner-Pfleiderer ZSK 18).....	52
Tabela 4: Composições utilizadas no Haake Rheomix.....	55
Tabela 5: Valores no intervalo de estabilização (10-20min) para o torque médio, desvio padrão do torque e temperatura média para a PCL e PCL/argila MMT nos teores utilizados.....	60
Tabela 6: Valores no intervalo de estabilização (10-20min) para o torque médio, desvio padrão do torque e temperatura média para a PCL e PCL/argila OMMT nos teores utilizados.....	62
Tabela 7: Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para a PCL e seus sistemas com argila.....	64
Tabela 8: Valores das propriedades mecânicas para a PCL e os sistemas PCL/MMT e PCL/OMMT sob temperatura e que foram imersos em água.....	69
Tabela 9: Valores das propriedades mecânicas para a PCL e os sistemas PCL/MMT e PCL/OMMT sob temperatura e que não foram imersos em água.....	70
Tabela 10: Resistência ao Impacto das composições antes e após o ensaio de degradação para as imersas em água e em presença de temperatura.	75
Tabela 11: Resistência ao Impacto das composições antes e após o ensaio de degradação para as que não ficaram imersas em água e em temperatura.	75
Tabela 12: Resultados obtidos no ensaio de MFI para as composições imersas em água e em presença de temperatura.	78
Tabela 13: Resultados obtidos no ensaio de MFI para as composições não imersas em água e em presença de temperatura.	79
Tabela 14: Valores obtidos para a perda de massa das composições imersas em água e em presença de temperatura.	79
Tabela 15: Valores obtidos para a perda de massa das composições que não foram imersas em água e em presença de temperatura.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA - Poli (ácido láctico)
PCL - Poli (ϵ -caprolactona)
(PHA)s - Poli (hidroxialcanoatos)
PHB - Poli (hidróxibutirato)
PHBHV - Poli (hidróxibutirato-co-valerato)
PE - Polietileno
PP - Polipropileno
PNSB - Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
(PB)s - Polímeros Biodegradáveis
MMT - Argila Montmorilonita
OMMT - Argila Montmorilonita Organofílica
DRX - Difração de Raios-X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
TG - Termogravimetria
MFI - Medida do Índice de Fluxo
MO - Microscopia Ótica
ASTM - American Standard for Testing and Methods
CO₂ - Dióxido de carbono
CH₄ - Metano
PBTS - Poli (tereftalato de butileno succinato)
PBS - Poli (butileno succinato)
AAC - Copoliésteres Alifático-Aromático
PET - Poli (tereftalato de etileno)
PBT - Poli (tereftalato de butileno)
TONE - The Dow Chemical Company
CAPA - Perstorp UK Limited
UV - Ultra Violeta
ROP - Polimerização por Abertura do Anel Lactônico
Mn - Peso molecular
CTC - Capacidade de Troca de Cátions

ISO - International Organization for Standardization

BUN - Bentonit União Nordeste

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

1. INTRODUÇÃO

Polímeros biodegradáveis puros e em misturas, como é caso das blendas e compósitos poliméricos, têm atraído o interesse de pesquisadores acadêmicos e da indústria. Como uma das causas pode-se mencionar o crescente problema que existe no descarte de resíduos plásticos. Soluções como a reciclagem, reutilização e a combustão com recuperação de energia têm sido consideradas e já aplicadas em alguns casos, mas essas soluções nem sempre podem ser consideradas eficientes. Nelas há muita emissão de gases tóxicos e, em sua maioria, os subprodutos necessitam de processos secundários, tornando-se assim dispendiosas. Polímeros biodegradáveis, neste contexto, aparecem como uma promissora opção (Ruseckaitea e Alfonso, 2003; Franchetti e Marconato, 2006).

Do ponto de vista científico, o polímero biodegradável é definido como um polímero cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos de ocorrência natural, entre eles, bactérias, fungos e/ou algas. Alguns exemplos de polímeros biodegradáveis incluem: o poli (ácido láctico) (PLA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL), os poli (hidroxialcanoatos) (PHA)s, como o poli (hidróxibutirato) (PHB) e o poli (hidróxibutirato-co-valerato) (PHBHV), entre outros. A utilização de polímeros biodegradáveis na fabricação de produtos para aplicações em larga escala, como no setor automobilístico, alimentício e industrial ainda é bastante pequena quando comparada a polímeros sintéticos convencionais como o polietileno (PE) e polipropileno (PP) entre outros, motivo de seu custo elevado que diminui sua competitividade (Shunto-Gun e Shin-ichi, 1994; Rosa et al., 2000; Franco et al., 2004).

Entre os polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente, a poli (ϵ -caprolactona) (PCL) tem recebido uma maior atenção devido a sua alta flexibilidade e à sua natureza hidrofóbica. A PCL é conhecida pela sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, o que a torna um material útil em suturas reabsorvíveis, sistemas de liberação/distribuição de fármacos e, recentemente como substitutos ósseos (enxertos e próteses), além de ser amplamente compatível com vários tipos de polímeros (blendas, copolímeros em bloco entre outros), expandindo seu campo de aplicação (Chin-San Wu, 2002; Marini et al., 2009; Orozco-Castellanos et al., 2009; Campos et al., 2010).

Dentre as características desvantajosas, as propriedades mecânicas da PCL podem ser não satisfatórias e muitas vezes limitam possíveis aplicações. Visando melhorar as propriedades de rigidez da PCL e possivelmente acelerar sua degradação, são introduzidos aditivos inorgânicos em sistemas de polímeros na forma de sólidos finos para atuar como agentes de enchimento ou como agentes de reforço. Entre os materiais inorgânicos que são utilizados como agentes de reforço, as argilas esmectíticas recebem considerável interesse, o que se deve a sua estrutura e estabilidade. A eficiência da argila para modificar as propriedades do polímero é determinada principalmente pelo grau de dispersão na matriz polimérica. A natureza hidrofílica do argilomineral dificulta a dispersão homogênea da argila no polímero. No entanto, devido à sua capacidade de intercalação química, as argilas podem ser modificadas organicamente e tornarem-se compatíveis com a matriz orgânica. Desta forma, podem ser obtidos nanocompósitos em que nano partículas dispersas na matriz orgânica, intercaladas ou esfoliadas, na maioria dos casos, favorece a melhoria nas propriedades mecânicas aumentando assim o campo de aplicação do polímero (Gorrasi et al., 2003; Ludueña et al., 2011).

Devido à propriedade de durabilidade apresentada por alguns polímeros, e que nos dias atuais constitui-se num sério problema que acompanha o homem contemporâneo, ou seja, a enorme quantidade de resíduos produzidos nas comunidades sociais, principalmente nos centros urbanos. Essa superprodução de lixo é oriunda da mudança de hábito da sociedade, e especificamente da sociedade brasileira. Por exemplo: nos anos 60 e 70, os brasileiros produziam a maioria dos alimentos em casa, enquanto que nos dias atuais compra-se quase tudo em supermercados, crescendo assim o número de embalagens plásticas, de papéis, depósitos de vidros e metais que são descartados após o uso. Essa quantidade de lixo gerada pode conduzir a uma série de problemas, já que o meio ambiente necessita de muito tempo para decompor alguns detritos provenientes de descartes industriais e domésticos. Dentre os diversos tipos de resíduos sólidos urbanos, os materiais poliméricos apresentam-se com um volume cada vez maior desses resíduos (Fechine, 2010).

Visando uma solução para os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo resíduo plástico, são propostas três rotas: reciclagem,

incineração e uso de polímeros biodegradáveis (PBs). A reciclagem e a incineração são indispensáveis para o desenvolvimento econômico e preservação ambiental, no entanto, essas alternativas sozinhas não são suficientes para suprir toda a demanda existente. Na busca por novas soluções e como alternativa aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm alcançado uma posição de destaque. Devido a isso, as pesquisas em torno desses materiais têm adquirido proporções cada vez maiores, uma vez que o uso desses materiais apresentam vantagens, tais como: eles podem ser eliminados por meio de ciclos naturais (que embora demore a se degradar, necessita menos tempo em relação aos polímeros convencionais) ou com a intervenção intencional dos seres humanos (descartando-os em locais adequados com solos apropriados, fazendo com que o polímero se degrade mais rápido), evitando o maior acúmulo de lixo. Com isso, entende-se que o incentivo no estudo, análise e descoberta de polímeros biodegradáveis deve ser cada dia maior (Kolybaba et al., 2003; Fachine, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é estudar a degradação da poli (ϵ -caprolactona) - (PCL) e dos sistemas PCL/argila, imersos e não imersos em água, em presença de vácuo e temperatura.

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar quimicamente a argila comercial BRASGEL para torná-la organofílica e, conseqüentemente, compatível com a matriz polimérica biodegradável;
- Produzir sistemas de PCL/argila bentonítica (MMT) e PCL/argila organofílica (OMMT) com teor de 3% em massa de argila, por meio da técnica de intercalação por fusão;
- Analisar o comportamento reológico por reometria de torque da PCL e dos sistemas PCL/argila bentonítica (MMT) e PCL/argila organofílica (OMMT) em diferentes teores.
- Obter corpos de prova e submete-los a diferentes condições, imersos e não imersos em água, em presença de temperatura e vácuo a fim de avaliar a degradação (Térmica e Hidrólise) em função do tempo (15, 30 e 45 dias).
- Caracterizar os corpos de prova da PCL e dos seus sistemas por Difração de Raios X (DRX), Ensaio Mecânicos (Tração e Impacto), Medida do Índice de Fluidez (MFI) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de avaliar quais mudanças ocorreram em sua estrutura e como as propriedades serão afetadas com a degradação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros Biodegradáveis

Alguns materiais poliméricos são denominados como biodegradáveis, dessa forma, diversos autores utilizam esta classificação para qualificar diferenças nos mecanismos ou características de degradação destes materiais. Para diminuir as dúvidas existentes a cerca destes, a American Standard for Testing and Methods (ASTM-D-883-2008) define os polímeros biodegradáveis como: polímeros degradáveis em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos de ocorrência natural como: fungos, bactérias e algas. Como resultado desse processo, tem-se a liberação de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), componentes microbianos celulares e outros produtos.

Ainda segundo a ASTM-D-883-2008 pode-se estabelecer algumas definições como:

- **Plástico Compostável** – um plástico que por meio de processos biológicos durante a compostagem origina CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa em uma taxa consistente com outro material compostável conhecido (amido e celulose), não deixando nenhum resíduo visível ou tóxico.
- **Compostagem** – um processo de tratamento que controla a decomposição e transformação biológica do material biodegradável em substâncias semelhantes e substâncias húmicas chamadas de compostos.
- **Plástico Degradável** – um plástico que tem significativa mudança em sua estrutura química quando submetido a condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades que podem ser medidas por métodos apropriados (padrões) para plásticos, com a aplicação em um determinado período de tempo.
- **Plástico** – um material que contém como componente essencial uma ou mais substâncias poliméricas orgânicas de alto peso molecular, sendo

sólido no seu estado final, de forma a ser transformado ou processado em um artigo final.

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados de acordo com sua origem, composição química, método de síntese, método de processo, importância econômica e sua aplicação.

De acordo com sua origem eles podem ser classificados em dois grupos: polímeros naturais decorrentes de recursos naturais e polímeros de origem sintética decorrentes de processos petroquímicos. Do ponto de vista químico, os polímeros de origem natural podem ser classificados em seis subgrupos:

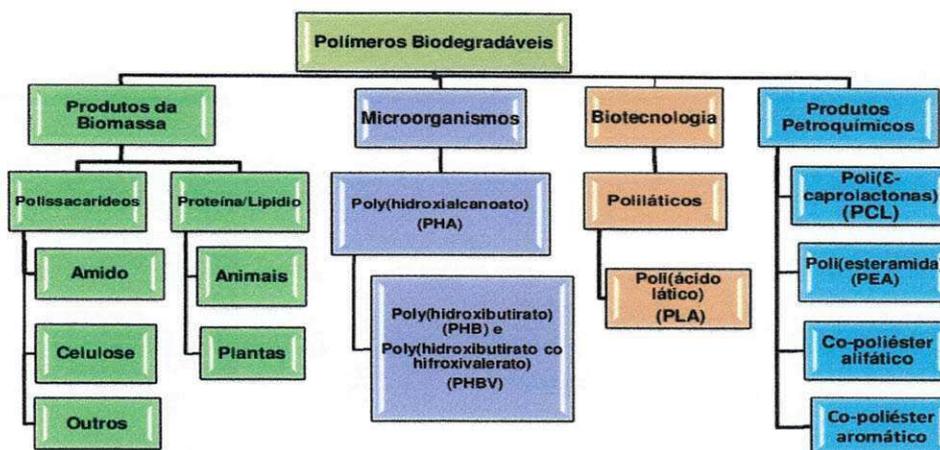
- i)** polissacarídeos, ex: celulose e lignina;
- ii)** proteínas, ex: gelatina;
- iii)** lipídios, ex: óleos de planta;
- iv)** poliésteres produzidos por microorganismos, ex: poli (hidroxi butirato) – PHB;
- v)** poliésteres sintetizados por monômeros bioderivados, ex: poli(ácido láctico) – PLA e por fim
- vi)** polímeros variados, ex: borrachas naturais.

Enquanto que os polímeros de origem sintética incluem quatro subgrupos:

- i)** poliésteres alifáticos, ex: poli (caprolactona) – PCL;
- ii)** blendas de poliésteres aromáticos, ex: poli(tereftalato de butileno succinato) – PBTS;
- iii)** poli(álcool vinílico)
- iv)** poliolefinas modificadas com agentes específicos sensíveis a temperatura ou luz

Baseado em sua síntese, pode ser proposto quatro diferentes categorias para os polímeros biodegradáveis (Figura 1): i) polímeros de biomassa, ex: celulose; ii) polímeros obtidos por produção microbial, ex: PHB; iii) polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis, ex: PLA; iv) polímeros obtidos de recursos fósseis(Barbosa, 2011).

Figura 1: Classificação dos Polímeros Biodegradáveis.



Fonte: Souza, 2012.

Dentre os polímeros biodegradáveis os poliésteres representam uma ampla família que apresenta em sua estrutura ligações ésteres, que são facilmente hidrolisáveis e razoavelmente biodegradáveis. A mesma possui propriedades físicas e químicas muito variadas, por isto os polímeros biodegradáveis mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos (como PBS-Poli (butileno succinato), PCL- Poli (caprolactona), PHA- Poli (hidroxiálcanoato) entre outros), e os aromáticos (como AAC- Copoliésteres Alifático-Aromático) (Vanucci, 2004; Barbosa, 2011; Brito et al., 2011).

Os poliésteres alifáticos são formados pela reação de policondensação do glicol alifático com o ácido dicarboxílico, geralmente são sensíveis à hidrólise o que aumenta a sua taxa de biodegradação podendo se biodegradar em solo e água. Já os poliésteres aromáticos são formados pela reação de policondensação de ácidos dicarboxílicos aromáticos com diol alifático. O anel aromático proporciona ao polímero uma excelente resistência à hidrólise e a agentes químicos, dificultando o mecanismo de biodegradação. Por exemplo, o poli (tereftalato de etileno) – PET e o poli (tereftalato butileno) – PBT são conhecidos como bons poliésteres obtidos pela policondensação de glicóis alifáticos com ácido tereftálico. Estes podem ser modificados pela adição de monômeros sensíveis a hidrólise como: éter, amidas, ou grupos alifáticos, compondo a família dos poliésteres biodegradáveis (Vanucci, 2004; Barbosa, 2011).

Os poliésteres oferecem uma grande variedade de propriedades, entre elas estão às propriedades terapêuticas, que possibilitaram sua produção em escala industrial, principalmente na forma de fios para suturas e cápsulas de comprimidos, além disso, esses polímeros podem se apresentar desde polímeros rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (Rosa et al., 2002; Vanucci, 2004).

Os polímeros biodegradáveis de origem sintética podem ser produzidos com características específicas como biodegradabilidade, caráter hidrofóbico, cristalinidade, solubilidade, temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea de acordo com sua forma de síntese (por exemplo, copolimerização) e/ou as condições de síntese. Essas especificidades conseguidas podem ser consideradas uma vantagem destes em relação aos polímeros biodegradáveis de fontes naturais como a quitosana, gelatina, entre outros (Souza, 2009).

3.2 Poli (ϵ -Caprolactona) – PCL

A Poli (ϵ -caprolactona) é um polímero termoplástico biodegradável, derivado do petróleo (fontes fósseis). Embora não seja produzida a partir de fontes naturais renováveis, como o amido, ela é completamente biodegradável (Joshi, 2008), sendo um polímero que possui inúmeras aplicações como exemplo:

- Garrafas;
- Filmes;
- Liberação controlada de fármacos, pesticidas e fertilizantes;
- Adesivos;
- Moldes ortopédicos

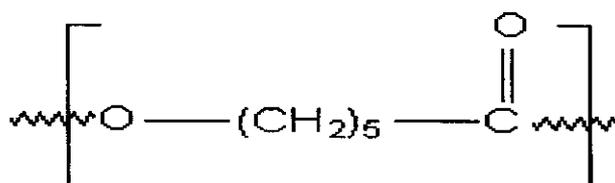
O polímero é principalmente conhecido comercialmente como TONE (The Dow Chemical Company) ou CAPA (Perstorp UK Limited), de acordo com seu fornecedor, como ilustra a Tabela 1 (Rudnick, 2008; Casarin, 2010).

Tabela 1: Principais produtores comerciais da PCL

Nome comercial	Fornecedor	Origem	Endereço eletrônico
TONE	Union Carbide	Estados Unidos	www.unioncarbide.com
CAPA	Perstorp	Bélgica	www.perstorp.com

Fonte: Adaptação de Rudnick, 2008.

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com as Policaprolactonas, dentre elas uma das mais importantes é a poli (ϵ -caprolactona) (PCL), um poliéster alifático, com diversas aplicações e com estrutura molecular representada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura molecular da poli (ϵ -caprolactona) - PCL

Estrutura química do PCL

Fonte: Rudnick, 2008.

A PCL apresenta propriedades físicas similares à do polietileno (PE), temperatura de transição vítrea entre -60°C e -72°C e temperatura de fusão em torno de 60°C . É maleável à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), sendo utilizada no campo da biomedicina. Apresenta compatibilidade com uma ampla variedade de técnicas de processamento de termoplásticos e possui propriedades elétricas e termogravimétricas desejáveis além de ter boa estabilidade à luz UV (Neto e Gómez, 2001; Sinha Ray & Okamoto, 2005; Jenkins et al., 2006; Fukushima et al., 2013).

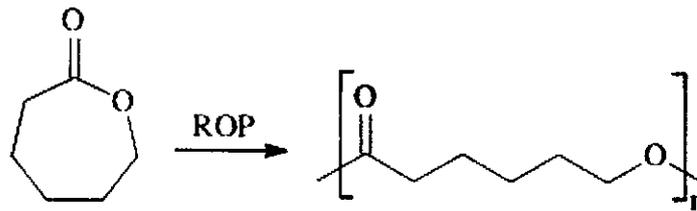
A biodegradabilidade da PCL por fungos e por vários tipos de enzimas foi analisada por grupos de pesquisas, Huang et al. citados por Tokiwa et al. 2009, relataram que a degradação da PCL prosseguiu de um modo seletivo, com a região amorfa degradada antes da degradação de regiões cristalinas. Recentemente, Mochizuki et al. também citado por Tokiwa et al. 2009, indicaram que as regiões menos ordenadas, ou seja, as regiões amorfas da PCL são preferencialmente atacadas pela enzima, seguindo-se as regiões

cristalinas. Entende-se com isso que a biodegradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade apresentado pelo polímero, que no caso da PCL é de aproximadamente 50% e essa cristalinidade indica que a estrutura possui um arranjo regular ao longo de sua estrutura, ou seja, quando está ocorrendo à biodegradação, as enzimas e/ou microorganismos tendem a penetrar na região amorfa, pois esta possui um espaçamento maior e irregular, ou seja, apresenta menor empacotamento das cadeias do que na região cristalina, logo quanto maior o grau de cristalinidade, maior o tempo para se degradar (Yong Hu et al., 2004; Chrissafis et al., 2007; Lam et al., 2007; Tokiwa et al., 2009; Kelly et al., 2013).

Na estrutura química da PCL observa-se a presença de cinco grupos metileno apolar e um grupo éster relativamente polar, estes são responsáveis pelo caráter hidrofóbico apresentado pelo polímero, ou seja, não ocorre boa interação da água com o mesmo, diferentemente do que se espera de outros poliésteres que são altamente hidrofílicos, como exemplo, a poliamida. Uma vez que a hidrólise enzimática (principal processo de degradação sofrido pelos ésteres) depende do caráter hidrofóbico característico da cadeia polimérica, e o ataque por microorganismos ocorre na superfície do polímero, caso a PCL apresentasse uma alta hidrofilicidade, o início da degradação por hidrólise poderia ser facilitada (De Paoli, 2008; Souza, 2009).

A PCL pode ser produzida industrialmente numa ampla faixa de pesos moleculares, partindo-se da polimerização do monômero caprolactona. O principal método industrial de síntese do poliéster poli (ϵ -caprolactona) é a polimerização por abertura do anel lactônico (ROP), conforme mostrado na Figura 3. As reações enzimáticas são reversíveis, e, portanto, as condições de reação são apropriadas e podem controlar o equilíbrio da reação. Dependendo do tipo de iniciador utilizado, a polimerização pode ocorrer através de três mecanismos diferentes de reação: catiônica, aniônica, ou inserção por coordenação. Entretanto, poliésteres de alto peso molecular têm sido obtidos usando os mecanismos de polimerização aniônicos e inserção por coordenação. Em lactonas mais extensas, com peso molecular $M_n \geq 60000$, a reação ocorre pela clivagem do grupo acil-oxigênio levando a formação de um íon alcóxido como espécie propagadora (Rudnick, 2008).

Figura 3: Esquema de síntese da PCL



Fonte: Rudnick, 2008.

Na maioria dos casos a polimerização da caprolactona (PCL) é realizada com uso de catalisadores, essa técnica permite um maior controle da estereoquímica da cadeia polimérica e da distribuição de massa molar do produto, características que influem diretamente na degradação do polímero. Usa-se um catalisador de metal de transição que participa da reação, sendo liberado depois da etapa de terminação. Na polimerização com catalisador têm-se pelo menos dois tipos de impurezas ou contaminações que podem mais tarde acelerar o processo de degradação: as insaturações terminais e os resíduos do tipo de catalisador usado (De Paoli, 2008).

A degradação da PCL de alto peso molecular ($M_n \geq 60.000$) é bastante lenta, por exemplo, quando ela é usada em aplicações para o corpo humano são necessários até três anos para sua remoção completa. Vários estudos in vitro demonstraram que mesmo após um tempo de 60 semanas de hidrólise não ocorreu grandes mudanças na PCL. Devido a sua lenta taxa de degradação, a PCL é utilizada principalmente para aplicações de liberação de fármaco em longo prazo, por exemplo, contraceptivos. Apesar de apresentar baixa temperatura de fusão, a PCL apresenta boa resistência térmica apresentando uma elevada decomposição apenas à temperatura de 350°C , logo ela oferece uma extensa gama de processamento de termoplásticos, daí a PCL é também um material apropriado para fabricação de estruturas scaffolds em tecido 3D na engenharia. Além disso, suas propriedades mecânicas e degradação enzimática podem ser alteradas através do controle da sua cristalinidade, pode ser misturada a vários polímeros amorfos ou cristalinos, a diferentes cargas para diminuir seu custo e melhorar em muitos casos suas propriedades tornando-a um polímero biodegradável com boa aceitação e com

um vasto campo de aplicação (Sinha Ray & Okamoto, 2005; Höglund, 2007; Orozco-castellanos et al., 2009).

3.3 Argilas e Argilas Organofílicas

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

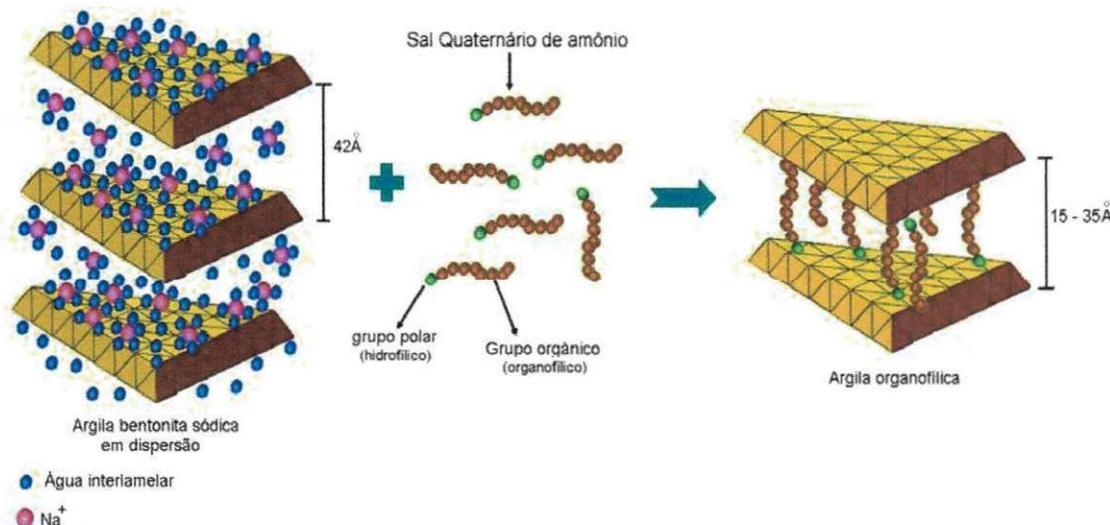
As características únicas dos argilominerais (estruturas lamelares ou fibrosas, capacidade de troca iônica, variabilidade na composição química e na carga elétrica das lamelas, etc.), fazem com que os mesmos apresentem comportamentos físico-químicos especiais que determinam as suas propriedades de superfícies, assim como suas interações com substâncias orgânicas, tais como os polímeros (Almeida, 2008).

O aumento da afinidade nas interações entre a argila e o polímero é altamente desejado, pois no caso dos nanocompósitos poliméricos obtidos com argila, uma interação físico-química fraca entre os componentes orgânicos e inorgânicos tem como resultado propriedades, como as mecânicas, extremamente frágeis. Para que a argila se torne compatível quimicamente com a matriz polimérica no desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos, se faz necessário a modificação superficial dessas argilas. Tais argilas recebem o nome de argilas organofílicas (Coelho et al., 2008).

As argilas organofílicas normalmente são obtidas pela substituição dos cátions trocáveis presentes na galeria das argilas, geralmente o Na^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio, ou mesmo outros tipos de sais. Essa troca acontece comumente em soluções aquosas através de reações de troca iônica, após a troca as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e uma elevada afinidade com espécies orgânicas, no caso polímeros, como pode

ser esquematicamente exemplificado na Figura 4 (Valenzuela-Díaz, 1994; Vieira et al, 2009).

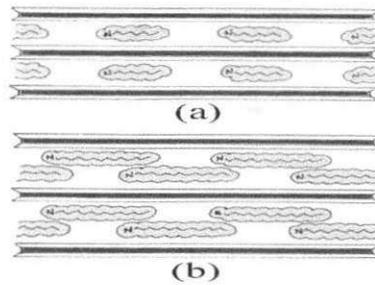
Figura 4: Substituição dos cátions trocáveis da argila por moléculas do sal quaternário de amônio.



Fonte: Martins, 2007.

Os diferentes tipos de surfactantes desempenham papéis importantes na organofilização uma vez que seus cátions surfactantes podem se arranjar por diferentes maneiras nas cadeias da argila. A estrutura proposta por Jordan (1949) decorrente do estudo de cátions quaternários de amônio de cadeia alquílica com C₁ a C₁₈ átomos de carbono por radical alquílico. Foi observado que até 10 átomos de carbono há contração da reflexão basal para o valor constante de 13,6 Å e, a partir de 12 átomos, a reflexão basal aumenta para o valor constante de 17,6 Å, ou seja, as cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estão estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1 e os planos das cadeias zig-zag de carbonos estão paralelos aos planos das faces de oxigênio da camada 2:1. Essa interpretação é mostrada esquematicamente na Figura 5, onde (a) vale até C₁₀ e (b) de C₁₂ em diante (Coelho et al., 2007).

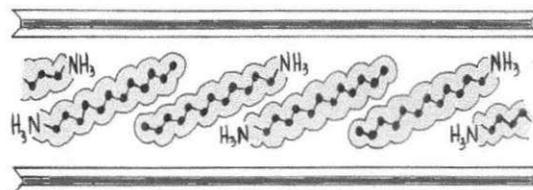
Figura 5: a) Esquema da disposição paralela em monocamadas dos cátions com pequeno número (até 10) de átomos de carbono; (b) esquema da disposição paralela em dupla camada dos cátions quando o número de átomos de carbono nas cadeias é superior a 12.



Fonte: Coelho et al., 2007.

Já o modelo proposto pelo Prof. A. Weiss da Universidade de Heidelberg, para o caso de concentrações elevadas, com mais de 12 carbonos e/ou esmectitas com elevada carga elétrica da cela unitária, isto é, CTC elevada, as moléculas dos cátions ficariam inclinadas em relação aos planos de oxigênio das camadas 2:1, permitindo interpretar a intercalação de moléculas orgânicas após o inchamento, como mostrado na Figura 6 (Coelho et al., 2007).

Figura 6: Esquema da disposição inclinada das camadas dos sais quaternários de amônio com muitos átomos de carbono (12 ou mais) em esmectitas com elevado valor de carga negativa das celas unitárias

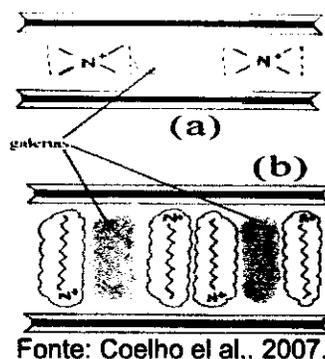


Fonte: Coelho et al., 2007.

Uma adaptação da proposta feita pelo Prof. G. Lagaly (1986), vista na Figura 6, é também o desenvolvimento da Figura 7, mostrando como são possíveis os cátions quaternários de cadeia longa, como C_{16} ou C_{18} , permitirem também a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas. Lagaly mostrou que, aumentando-se o comprimento, isto é, o número de carbonos da molécula linear alquílica, era possível conseguir que o cátion quaternário de amônio

ficasse perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais estava intercalado (Coelho et al., 2007).

Figura 7: O cátion tetrametilamônio é simétrico e, quando intercalado entre as camadas esmectíticas, deixa galerias com apenas alguns angstroms de diâmetro; (b) existem cátions quaternários de amônio cujo formato permite a formação de galerias com maior diâmê



Souza Santos (1992), afirma que a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios – X. Portanto, o arranjo de cátions orgânicos dentro do espaço interlamelar de silicatos lamelares depende, essencialmente, de três fatores: tamanho do cátion orgânico, a densidade de carga e a localização da carga (tetraédrica ou octaédrica) nas camadas do silicato.

A utilização de diferentes argilas esmectíticas, diferentes cátions orgânicos, os níveis de adsorção e as quantidades de sais são os principais parâmetros que controlam a obtenção de argilas organofílicas com diferentes propriedades (Barbosa et al., 2006; Delbem et al., 2010).

O crescente interesse em argilas organofílicas se deve também a grande fonte de argilas esmectíticas no território brasileiro, ocasionando com isso uma grande oportunidade para o desenvolvimento destas argilas no Brasil.

3.4 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos compreendem uma nova classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são

dispersas em uma matriz polimérica. Vem sendo dada muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos desenvolvidos com silicatos em camada, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem as propriedades necessárias para certas aplicações (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

Nos nanocompósitos de polímero/argila a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento, possuindo fator de forma elevadíssimo. Com pequenos teores de argila, na ordem de 1 a 5%, eles podem apresentar significantes melhorias em relação às propriedades dos polímeros puros e estas melhorias incluem: propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura; propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes; propriedades óticas; de biodegradação e condutividade iônica (Sinha Ray & Okamoto, 2003).

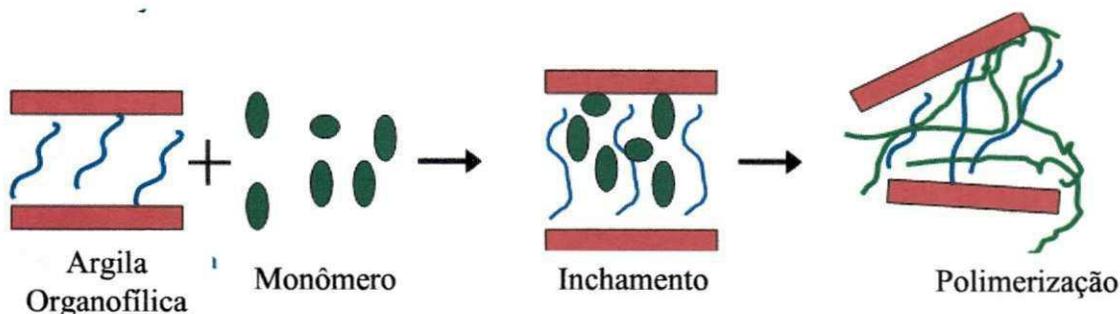
A argila mais comumente utilizada para formação de nanocompósitos polímero/argila é a montmorilonita (MMT), esta argila precisa ser modificada a fim de melhorar a interação argila/polímero. Essa modificação é chamada de organofilização, e é realizada com a introdução de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em teores adequados, baseados na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. Com isso, se tem um maior espaçamento basal nas camadas da argila, melhorando a interação com o polímero (Zheng, 2003).

Segundo Carastan (2007) existem, principalmente, três métodos de obtenção de nanocompósitos que são: polimerização "in situ", intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão.

A polimerização "in situ" (Figura 8) foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero/argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos de matriz termofixa. A argila organofilizada é dispersa e expandida em uma solução de monômero, de modo que esta penetre no espaço interlamelar, delaminando a argila em seu interior. Em seguida é feita a polimerização, de acordo com cada caso, pode-se obter estrutura intercalada ou esfoliada após a mesma. A polimerização pode ser iniciada sob o efeito do calor ou de radiação através da ativação do iniciador ou catalisador que foi fixado entre as camadas da argila por troca de cátion antes

da delaminação pelo monômero (Carastan, 2007; Barbosa, 2011).

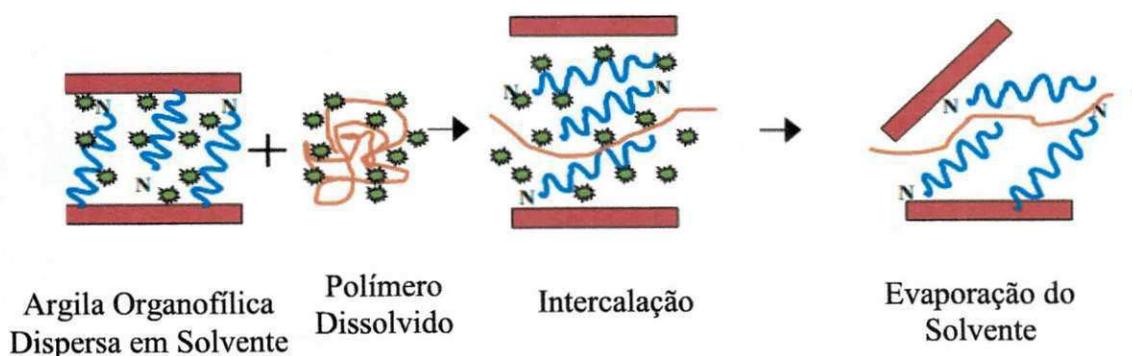
Figura 8: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização “in situ”.



Fonte: Adaptação de Rodrigues, 2009.

Já na técnica de intercalação do polímero por solução (Figura 9) é empregado um solvente ou uma mistura de solventes no qual o polímero é solúvel e as argilas organofílicas são expandidas. Inicialmente, a argila organofílica é dispersa e inchada no solvente; em seguida, uma solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão permitindo a intercalação do polímero nas lamelas; posteriormente, o solvente é retirado por evaporação. Levando em consideração a quantidade de solvente orgânico utilizado na técnica, este método torna-se pouco viável do ponto de vista ambiental e econômico (Carastan, 2007; Barbosa, 2011).

Figura 9: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução

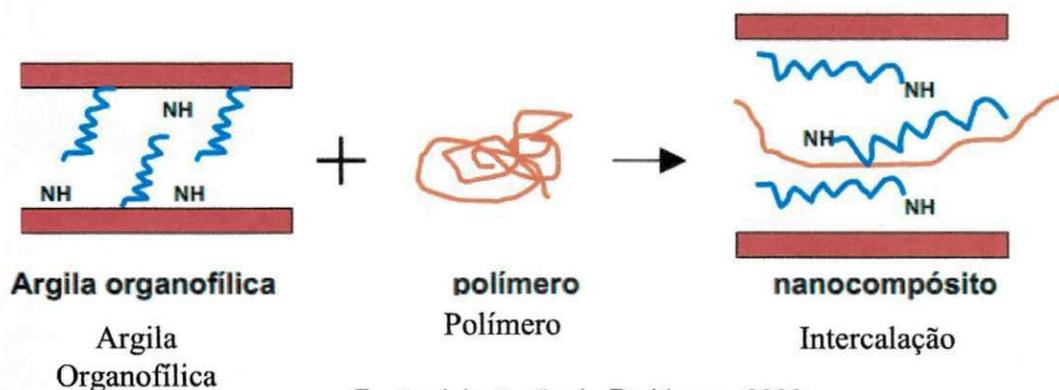


Fonte: Adaptação de Rodrigues, 2009.

Na intercalação por fusão (Figura 10) a argila é misturada com o polímero acima do seu ponto de amolecimento (para termoplásticos amorfos) ou de fusão (para termoplásticos semicristalinos), de modo que este penetre

nas galerias da argila (se houver algum grau de afinidade entre o polímero e o surfactante da argila), intercalando as lamelas e, eventualmente, esfoliando-as. A intercalação pode ser estática, a partir de recozimento estático ou com auxílio de cisalhamento por extrusão ou misturador. Este método apresenta duas grandes vantagens em relação aos demais: não necessita de solventes orgânicos, sendo, assim, menos nocivo ao meio ambiente, e é compatível com processos industriais como extrusão e injeção (Carastan, 2007; Barbosa, 2011).

Figura 10: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão



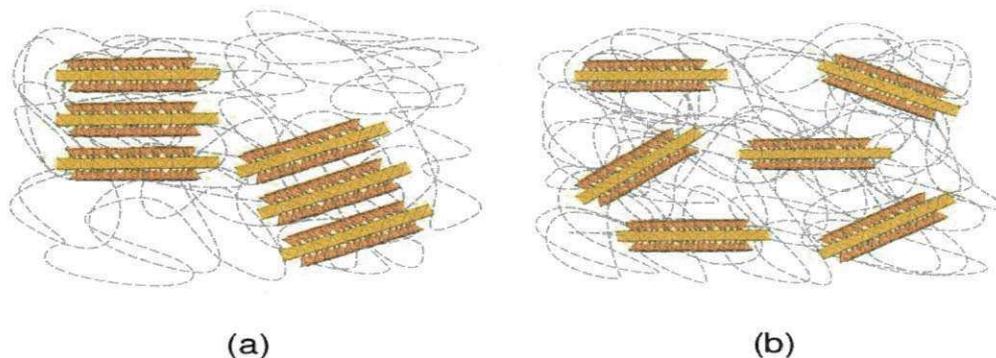
Fonte: Adaptação de Rodrigues, 2009.

Além disso, é possível preparar nanocompósitos a partir da combinação de dois ou mais métodos diferentes, essa combinação de duas ou mais técnicas de obtenção de nanocompósitos descritas acima, pode também ser considerada mais uma técnica. Neste caso, geralmente um *masterbatch* de nanocompósito preparado por polimerização *in situ* ou solução contendo alta concentração de argila pode ser misturado com polímero puro no estado fundido, de modo que a concentração final de argila atinja o valor desejado. Através deste método é possível combinar as vantagens das diferentes técnicas.

Os nanocompósitos de acordo com o método de obtenção utilizado podem apresentar diferentes microestruturas: os nanocompósitos intercalados e os nanocompósitos esfoliados, Figura 11. Quando as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar aumentando a distância entre as lamelas, tem-se um nanocompósito intercalado. Se a interação entre o polímero e as lamelas for ainda maior, a ponto de separá-las individualmente,

de modo que fique uniformemente disperso na matriz polimérica, o material obtido é classificado como esfoliado ou delaminado e quando há pouca interação entre a argila e o polímero, como ocorre, por exemplo, na maioria dos casos em que não é feita a organofilização da argila através de troca catiônica, não há penetração de polímero nas galerias do silicato, neste caso, obtém-se um micro compósito convencional em que cristais microscópicos de argila, chamados de tactóides, se encontram dispersos no polímero (Carastan, 2007).

Figura 11: Representação esquemática dos tipos de nanocompósitos (a) intercalada e (b) esfoliada.



Fonte: Leite, 2011.

Alguns estudos como o de Ludueña et al. 2011, acerca do efeito da argila organofílica nas propriedades da PCL e seus nanocompósitos, mostraram o efeito de diferentes tipos de argilas no polímero. Os pesquisadores observaram que para os valores de módulo da PCL com as diferentes argilas, a partir dos resultados obtidos, todas as composições apresentaram valor de módulo maior que para o polímero puro. Assim, essa mudança sofrida no módulo é explicada claramente para outros polímeros em diversas literaturas, sendo esta uma função do grau de dispersão da argila no polímero, ou seja, quando se tem boa interação do polímero/argila obtêm-se melhores propriedades no módulo, resultando no aumento da rigidez.

Outros autores como Lepoittevin et al. 2002, estudaram as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de nanocompósitos de PCL/argila preparados através de intercalação por fusão. Eles prepararam os compósitos com diferentes teores de argila, quais sejam 1, 3, 5 e 10% em peso pela técnica de compressão e observaram que quanto maior o teor de argila, maior o módulo

obtido, resultado este semelhante ao citado anteriormente por Ludueña et al. 2011.

3.5 Comportamento Térmico dos Sais Quaternários de Amônio

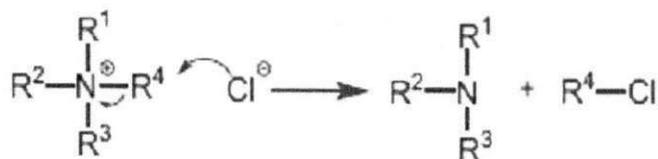
Os sais quaternários de amônio possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, sendo utilizados na fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas (Souza Santos,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

Ao adicionar os sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio, passando-a de hidrofílica para organofílica com caráter hidrofóbico (Silva, 2010).

É de grande importância conhecer a estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio quando analisados isoladamente e/ou na presença de argilas organofílicas e também na composição dos nanocompósitos, uma vez que estes sais serão submetidos a temperaturas elevadas nos processos de transformação de polímeros, tais como a mistura em homogeneizador e compressão a quente. Certos sais são mais estáveis do que outros, sendo necessário o estudo de cada caso (Barbosa, 2009; Silva, 2010).

Os processos de degradação dos sais quaternários de amônio à base de cloreto de amônio são geralmente através de reações de substituição ou eliminação. Na reação de substituição, o ataque nucleofílico de uma pequena porção R_4N^+ por um íon cloreto poderá levar à formação do RCl e R_3N (Figura 12) que é essencialmente uma reação inversa da síntese dos sais quaternários de amônio. Nestes casos, o menor grupo metil e o grupo benzil são geralmente mais susceptíveis ao ataque nucleofílico (Barbosa, 2009).

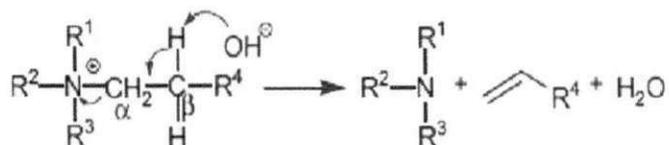
Figura 12: Reação de substituição nucleofílica levando à decomposição dos sais de amônio.



Fonte: Barbosa, 2009.

A reação de eliminação de Hoffmann por outro lado, é um processo que o sal quaternário de amônio é decomposto em olefinas e em amina terciária via exposição a condições básicas, por exemplo, água (Figura 13). Acredita-se que o mecanismo desta reação pode ser típico de uma eliminação bimolecular, onde há reação da base, como o hidróxido, com o átomo de hidrogênio do carbono β do sal quaternário de amônio.

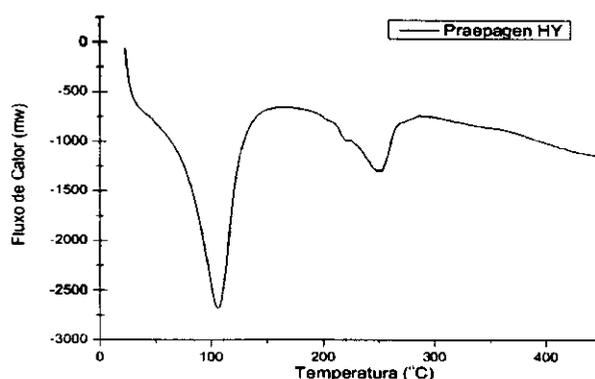
Figura 13: Representação da reação de eliminação de Hoffmann



Fonte: Barbosa, 2009.

A degradação dos sais de amônio isolados ou na presença da argila organofílica pode ser monitorada por Termogravimetria. Essa degradação e/ou volatilização do sal depende de cada tipo de sal e da temperatura a qual será utilizado ou processado junto ao polímero. A Figura 14 ilustra a curva de DSC do sal quaternário de amônio Praepagen HY (Silva, 2010).

Figura 14: Curva DSC para o sal quaternário de amônio Praepagen HY.

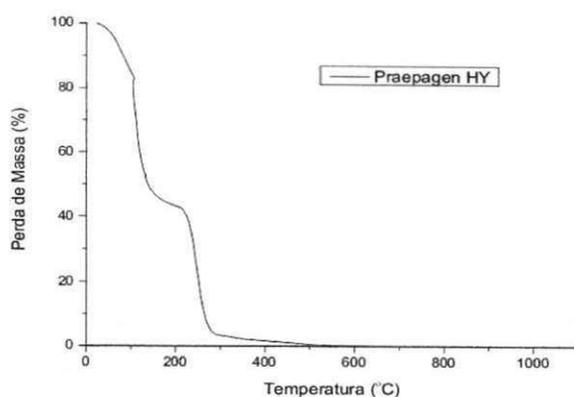


Fonte: Silva, 2010.

Segundo Silva (2010) na Figura 14, pode-se observar que na faixa entre 40 e 150°C ocorreu um pico intenso de decomposição com temperatura máxima em 105°C, o que se deve provavelmente à vaporização, que pode ser proveniente da perda de água e solventes, pois o sal contém em sua estrutura 40% de matéria ativa e 60% de solventes e/ou outras substâncias voláteis. Percebe-se também que na faixa entre 200 e 290°C ocorreu outro pico de decomposição sendo possivelmente devido à perda da estrutura do sal, com temperatura máxima em 250 °C. Comportamento semelhante foi observado por Barbosa (2009), que utilizou um sal de estrutura similar ao Praepagen HY.

Ainda baseado em Silva (2010) observa-se na curva de TG para o mesmo sal (Figura 15), a presença de dois eventos para a sua composição. Uma primeira perda de massa com um máximo em 100°C, referente provavelmente à evaporação de água e solvente presentes na composição do mesmo. E a outra perda de massa no intervalo de temperatura entre 210 e 280°C com um máximo em 250°C referem-se à decomposição da estrutura química ativa do sal. Observa-se também que acima de 300°C o sal perde toda a sua massa, conforme verificado também por Rodrigues (2009), que utilizou o mesmo sal em nanocompósitos de polipropileno. O Praepagen HY tem 40% de matéria ativa e, predominantemente, 12 e 14 átomos de carbonos e 2 grupos CH₃ na sua estrutura. As perdas de massa nas temperaturas de 100°C e 250°C estão de acordo com as temperaturas dos picos de decomposição obtidos por DSC, como foi visto anteriormente.

Figura 15: Curva TG para o sal quaternário de amônio Praepagen HY.



Fonte: Silva, 2010.

As perdas sofridas pelo sal com efeito de temperatura desempenham um papel importante quando o estudo se refere à degradação do polímero, pois esta pode ser considerada um catalisador das reações de degradação.

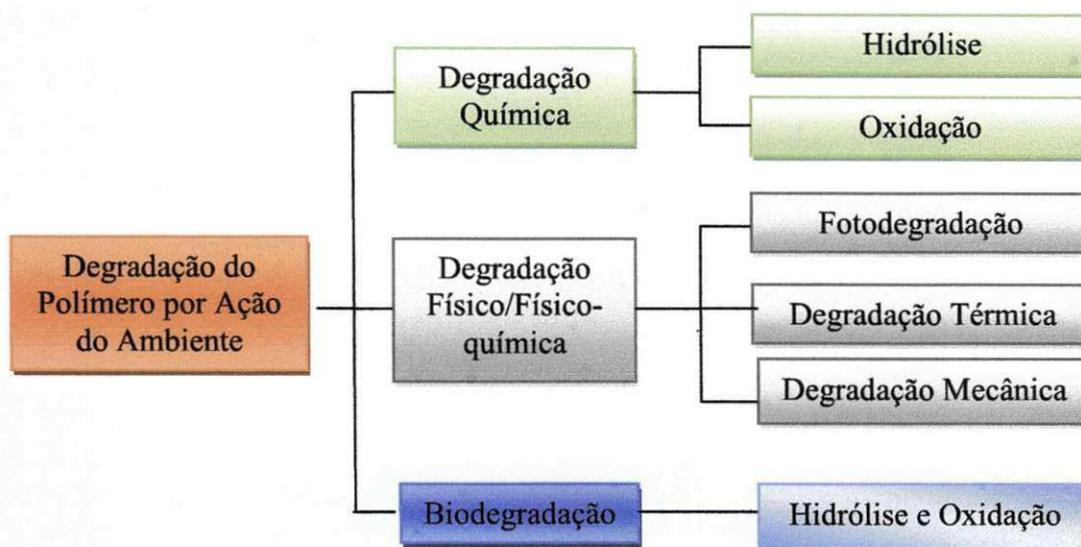
3.6 Degradação

O estudo da degradação dos polímeros é importante para o entendimento de seus possíveis usos, de sua reciclagem e de seu descarte. Porém, os processos degradativos térmicos e oxidativos dos polímeros biodegradáveis ainda são pouco entendidos, sendo ainda bastante especulativos. O termo degradação pode ser definido como uma série de reações químicas, ocasionadas por vários fatores de natureza térmica, mecânica, fotoquímica, microbiológica, etc., que levam à perda de algumas de suas propriedades físicas (Duarte, 2004).

Todos os materiais poliméricos são degradáveis, embora o mecanismo de degradação possa variar. A maior parte dos polímeros se degradará por meio da desintegração de suas cadeias quando expostas à luz ultravioleta (UV), oxigênio ou calor elevado. Geralmente as reações de degradação são indesejáveis, procura-se alta durabilidade, ou vida útil ao material. Porém, a degradação torna-se benéfica para materiais de rápido descarte, tais como, sacos de lixo, fraldas, embalagens e outros, onde a utilização de polímeros biodegradáveis seria uma solução ambiental (Duarte, 2004; Martins, 2011).

Durante a sua produção, processamento e uso, os materiais poliméricos estão expostos a diversos tipos de intemperismos ou solicitações que iniciam as reações de degradação. Os polímeros sob ação do meio ambiente estão sujeitos à degradação biológica, química e/ou física (mecânica) conforme demonstrado na Figura 16.

Figura 16: Tipos de degradação dos polímeros quando da ação do ambiente.



Fonte: Adaptado de Barbosa, 2011.

A degradabilidade geralmente pode ser afetada pelas condições do meio, pela presença de aditivos na composição e pelo tipo de polímero, podendo ser analisada a partir de diversos aspectos como: processos responsáveis pela degradação dos polímeros, severidade da degradação, mecanismos das reações e os locais ou fatores de atuação dos agentes de degradação (Mothé et al., 2009; Martins, 2011).

A partir desse universo, existem diversas formas de se estudar a degradação. Neste trabalho a ênfase será em algumas das reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação, e a alguns processos de iniciação dessas reações. Dentre muitas reações químicas as que mais se destacam são cisões (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, autooxidação e a despolimerização (De Paoli, 2008).

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia fornecida a ela for superior à energia da ligação, essa

energia pode ser fornecida por diferentes formas como por luz (fotólise), calor (termólise) e outras (De Paoli, 2008).

Já a autooxidação dos polímeros é um processo autocatalítico que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação ocorre pela clivagem homolítica de ligações covalentes do polímero (podendo ser na cadeia principal ou não) ou de impureza presente. O radical alquil obtido na iniciação ($R\cdot$) é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi ($ROO\cdot$), que reage novamente com o polímero gerando hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente, dando prosseguimento às reações oxidativas. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres, mas não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações também são instáveis e formam novos radicais livres. Dos produtos obtidos, apenas o ROH e o R-R são estáveis. Daí a natureza autocatalítica das reações oxidativas.

Além da cisão da cadeia, a reação gera produtos reativos ($R\cdot$, $RO\cdot$ e $ROO\cdot$) que continuam a degradação oxidativa. Em temperaturas elevadas a velocidade de cisão da cadeia normalmente é maior do que a de terminação. Esta reação é limitada pela espessura da amostra e pela taxa de difusão do oxigênio e dos produtos voláteis.

A despolimerização é o processo inverso à polimerização, ou seja, na despolimerização tem-se como produto principal o monômero que o deu origem ao polímero. Na degradação pode ocorrer mais de uma das reações citadas, muito embora, na maioria dos casos, se tenha como primeira reação de degradação a cisão de cadeia (De Paoli, 2008).

Dentre os processos responsáveis pelo início das reações de degradação, os principais são: processo térmico, processo fotoquímico e biodegradação.

No processo térmico a temperatura de degradação térmica depende da energia das ligações químicas que constituem o polímero. Esta energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de co-monômeros. Como os polímeros não são bons condutores de calor, os tempos de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento influenciarão

fortemente a estabilidade térmica do polímero. Defeitos como formação de estruturas cabeça-cabeça (tidos como pontos fracos), impurezas intrínsecas e etc, podem catalisar o processo (De Paoli, 2008).

No processo fotoquímico as reações ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado. Estes estados excitados podem ser gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta (200 a 370 nm) ao visível (370 a 700 nm) ou pela energia liberada em reações químicas. Segundo Raghavan (1995) citado por Martins (2011) isso acontece porque a radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação dos polímeros, uma vez que todos os polímeros são sensíveis à luz em diferentes graus.

Especificamente no caso da degradação fotoquímica tem-se que considerar apenas a luz que é absorvida, ou seja, a energia fornecida que não for absorvida na forma de excitação eletrônica não causa efeito fotoquímico. O grupo químico responsável pela absorção de luz é denominado de cromóforo, este pode ser intrínseco (presente na macromolécula) ou extrínseco (contaminações ou defeitos). Outro fator relevante é que este processo ocorre na superfície do polímero, uma vez que a profundidade de penetração da luz que é dependente do comprimento de onda, do ângulo de incidência da luz (ou seja, do ângulo das faces do prisma) e do índice de refração do polímero só chega a algumas camadas de poucos microns (μm) de espessura (De Paoli, 2008; Martins, 2011).

Apesar do termo biodegradação já ser bastante usual, ainda existem muitas discussões acerca de sua definição. Segundo Flemming (1998) citado por Franchetti e Marconato (2006), que não utiliza o termo biodegradação e sim, biodeterioração de materiais poliméricos, afirma que esta é causada por microrganismos que entram em contato com os polímeros biodegradáveis e secretam enzimas que quebram o material em segmentos cada vez menores, que reduzem o peso molecular numérico médio e, portanto, realizam a degradação. É interessante que a perda de massa seja quase total, já que com a perda de massa tem-se mudança na estrutura e nas propriedades tornando a biodegradação efetiva.

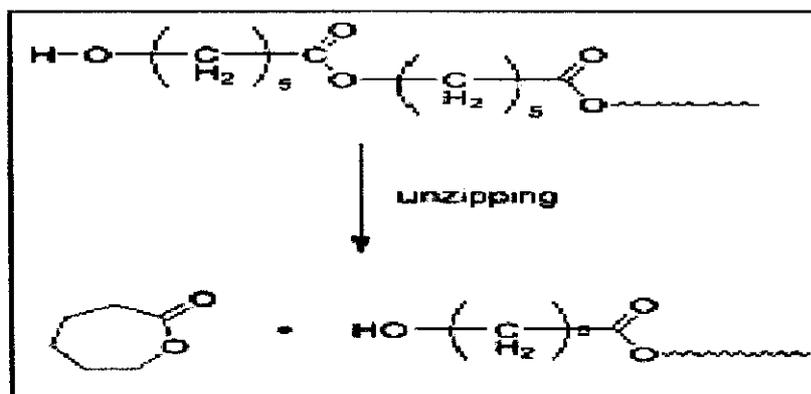
3.7 Mecanismos de Degradação da Poli (ϵ - Caprolactona) –PCL

3.7.1 Degradação Térmica e Degradação por Hidrólise

A degradação térmica da PCL foi investigada por vários autores. Entretanto, ela ainda não é completamente compreendida. Existem duas teorias que tentam explicar o mecanismo da degradação deste polímero (Duarte, 2004).

Segundo Persenaire et al. (2001) citado por Duarte (2004), a degradação térmica da PCL aparentemente ocorre por um mecanismo de 2 etapas. Na primeira etapa, ocorre a clivagem da cadeia via eliminação-cis e, a segunda, ocorre com a despolimerização (unzipping), a partir da hidroxila terminal da cadeia polimérica, conforme ilustra a Figura 17.

Figura 17: Degradação térmica do PCL sugerido por Persenaire et.al. 2001.



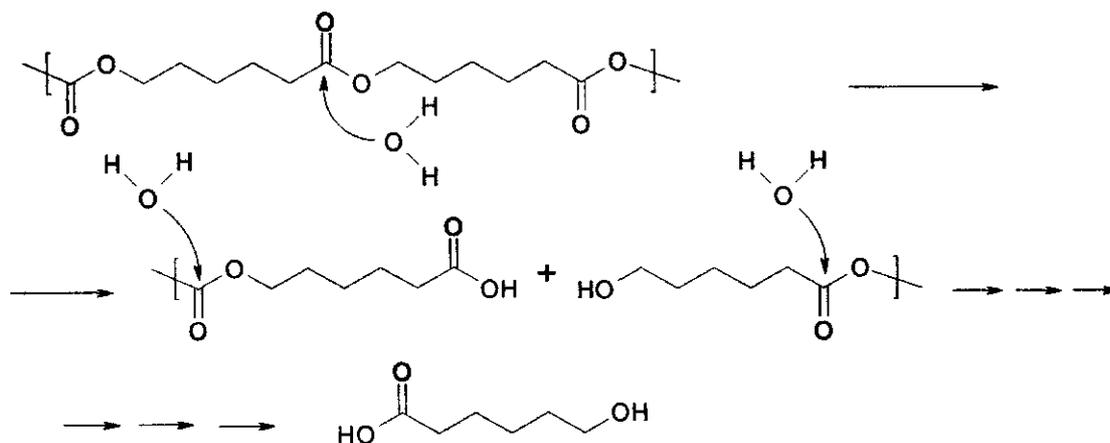
Fonte: Duarte, 2004.

Embora Persenaire et al. (2001), tenham sugerido um mecanismo de degradação de duas etapas, segundo Aoyagi et al. (2002), citado também por Duarte (2004), eles observaram um único pico através das primeiras derivadas das curvas de TGA da PCL realizadas em diferentes taxas de aquecimento, além disso, eles calcularam um valor de energia de ativação constante ($E_a = 74 \pm 4$ KJ/mol) em função da porcentagem de perda de massa, o que sugere que o mecanismo ocorre em uma única etapa, onde o polímero degrada pela remoção do monômero do grupo final, isto é, quebra da cadeia polimérica próximo à hidroxila final.

Em muitos estudos a degradação térmica é analisada juntamente com a degradação hidrolítica, pois na maioria dos casos estudados se faz a análise do material sujeito a solução e temperatura.

A Poli (ϵ -caprolactona) é degradável em vários ambientes bióticos, incluindo rios e águas de lago, águas de mar, em esgoto, em solo compostado, sedimentos de riacho e em compostos. Os tempos de degradação da poli (ϵ -caprolactona) podem variar de acordo com o peso molecular, grau de cristalinidade e a morfologia. De acordo com a literatura, a morfologia do polímero desempenha um papel importantíssimo nos fenômenos de degradação. Os grupos éster poliméricos, como exemplo a PCL, podem ser facilmente hidrolisados, o que conduz a cisão da cadeia, provocando um aumento na fragilidade do polímero. A Figura 18 ilustra a hidrólise da PCL (Duarte, 2004;).

Figura 18: Esquema ilustrativo da hidrólise da PCL.



Fonte: Höglund, 2007.

É bem conhecido que a degradação hidrolítica em polímeros semicristalinos ocorre essencialmente por dois processos sequenciais: difusão de uma solução aquosa no interior do polímero, seguida por quebra ou rompimento da ligação química (degradação) mediada pela presença de água e/ou enzimas, convertendo a cadeia de polímero em fragmentos solúveis em água, podendo ser considerada como um processo de policondensação inversa. Esse processo se desenvolve em duas etapas, a primeira etapa

consiste da degradação da fase amorfa, resultando num aumento da cristalinidade do polímero e a segunda etapa inicia-se quando a maior parte das regiões amorfas é degradada e conseqüentemente, começa a degradação da fase cristalina partindo da ponta em direção ao centro do polímero (Rutkowska et al., 2002; Sivalingam, 2003; Vieira et al., 2009).

Para poliésteres alifáticos, as taxas de hidrólise são afetadas pela temperatura, estrutura molecular, densidade do grupo éster, pelo meio de degradação e estímulo mecânico. O grau de cristalinidade é um fator de grande importância, uma vez que os domínios cristalinos são menos permeáveis à penetração da água, retardando a hidrólise. De forma abrangente, as condições de processamento e armazenamento do material tem uma grande importância sobre as propriedades mecânicas e de degradação. É válido mencionar, que o pH do meio também afeta a velocidade da reação de degradação(Vieira et al., 2010).

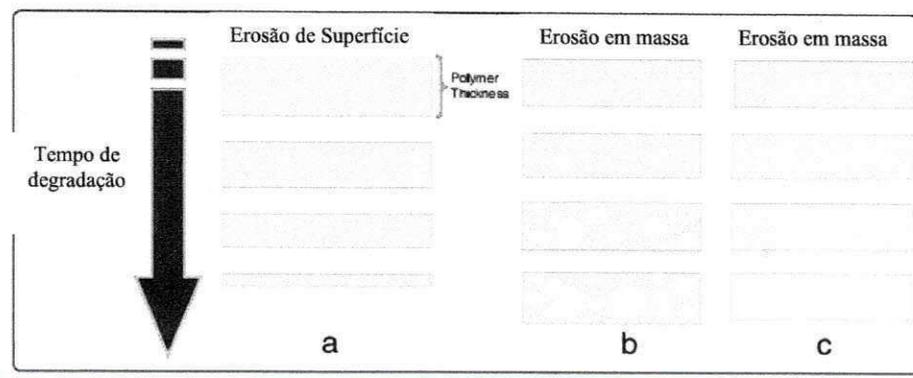
Para os polímeros biodegradáveis sabe-se que a difusão aquosa é rápida, logo, assumindo que a água esteja distribuída uniformemente no polímero, a hidrólise promove erosão em sua massa. O grau de erosão associado com o processo de biodegradação é geralmente estimado a partir de medições de perda de massa, Equação 1. A percentagem de perda de massa, % WL, é calculada a partir de:

$$WL\% = 100(W_0 - W_r)/W_0 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde W_0 é a massa inicial do polímero e W_r é a massa depois do processo de degradação.

Os tipos de erosão dependem do polímero e das condições que se degradam, na Figura 19 são ilustrados os diferentes tipos de erosão sofridos pelo polímero.

Figura 19: Ilustração esquemática de três tipos de fenômeno de erosão: (a) a erosão de superfície, (b) a erosão em massa com autocatálise e (c) a erosão em massa sem autocatálise.



Fonte: Adaptado de Vieira et al., 2010.

A erosão heterogênea ou de superfície (Fig. 19 (a)), ocorre quando a hidrólise se concentra na região perto da superfície, ou seja, o material é hidrolisado apenas na face de contato e não de forma integral. Neste caso, a difusão é muito lenta tornando a degradação também lenta. Polímeros que apresentam como característica a erosão de superfície, são ideais candidatos para desenvolvimento de dispositivos de entrega de drogas, como é o caso da PCL. A erosão enzimática também se enquadra nesse tipo de erosão, uma vez que as enzimas são incapazes de se difundir por todo o espécime (Vieira et al., 2010).

A erosão homogênea ou em massa sem autocatálise (Fig. 19 (c)) a hidrólise ocorre simultaneamente em todo o espécime, neste caso, a difusão é considerada constante e igual em todo o espécime, por conta disso ocorre à diminuição do peso molecular, a redução das propriedades mecânicas e a perda de massa de forma integral, ou seja, a degradação ocorre igualmente em todo o espécime.

Segundo Tsuji & Ikada (2000), citado por Vieira et al. (2010), que estudaram a hidrólise de filmes de PLLA a 37°C em solução alcalina (pH 12) solução de ácido (pH 2,0) e soluções de tampão fosfato (pH 7,4). O pH foi mantido constante em todas as soluções. Com o aumento da temperatura, tem-se também o aumento da flexibilidade molecular aumentando com isso a difusão da solução, o que acelera a taxa de degradação devido à excitação das moléculas que provoca um aumento da cisão de cadeia.

Existem relatos feitos por Miller e Williams (1984), citados por Vieira et al. (2010), a respeito da influência da carga presente no polímero sobre a taxa de degradação. Eles observaram que em fibras que continham cargas a degradação ocorreu mais rapidamente do que em outras que não continham, muito embora a degradação também seja influenciada pelo tempo de incubação, temperatura e pelo nível de esforço aplicado às mesmas.

O estudo da degradação hidrolítica da PCL foi realizado por Castilla-Cortázar et al. (2012), em dois diferentes meios aquosos à $37,0^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=7.4$. Um dos meios foi uma solução tampão fosfato (PBS) e o outro uma solução com água purificada. As análises foram realizadas pelo cálculo da perda de massa e taxa de inchamento, por DSC, DRX, MEV e propriedades mecânicas. Como resultado observou-se que a degradação enzimática foi mais rápida do que a degradação hidrolítica, e seu mecanismo foi diferente. De acordo com o grau de inchaço e resultados da morfologia, a degradação enzimática parecia seguir um mecanismo de erosão superficial, enquanto a degradação hidrolítica afetou toda a amostra através de um mecanismo de erosão em massa. Em todos os casos, um aumento de cristalinidade foi encontrado, embora a maior mudança tenha ocorrido para a degradação hidrolítica. Este aumento na cristalinidade ocasionou um aumento nos valores do módulo de Young, deixando as amostras que se degradaram hidroliticamente frágeis, e quebradiças no final do período de degradação. Logo, comparando os resultados da degradação hidrolítica e enzimática da PCL, observou-se que a taxa de degradação enzimática foi maior do que para a hidrólise, mas as amostras degradadas enzimaticamente apresentaram menos alterações nas propriedades do que as amostras degradadas hidroliticamente, quando a mesma perda de massa é considerada.

Gaona et al. (2012), estudaram a degradação da PCL juntamente com o PLLA para ver a possível utilidade desses para fabricação de implantes. Eles estudaram membranas de PLLA/PCL em teores variados, como PLLA/PCL, 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100. As amostras foram colocadas em solução com PBS em Ph constante entre 7,0 e 7,4 por 65 semanas. Eles notaram que a combinação mais eficaz foi a de 80/20 onde a degradação foi reduzida e as propriedades mecânicas foram melhoradas com apenas 20% de PCL.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foi utilizado o polímero biodegradável Poli (ϵ -caprolactona) – PCL, fornecida pela Perstork, conhecido comercialmente como CAPA 6500[®] (Figura 20). As propriedades deste polímero fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 2.

Figura 20: Imagem da PCL utilizada (em pellets).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 2: Propriedades da Policaprolactona – PCL.

Propriedades CAPA 6500	Valores
Massa Molecular, Mn	47500 \pm 200
Ponto de Fusão, °C	58-60
Entalpia de Fusão, J/g	76,9
Grau de Cristalinidade	56
Temperatura de Cristalização, °C	25,2
Temperatura de Transição Vítreia, °C	-60
Índice de Fluidez, g/10min(160°C/2,16Kg)	7
Tensão de Escoamento na Tração, MPa	17,2
Módulo de Elasticidade, MPa	430
Alongamento na Ruptura, %	800
Módulo de Flexão, MPa	411
Viscosidade, Pa.s(70°C, 10 1/s)	2890

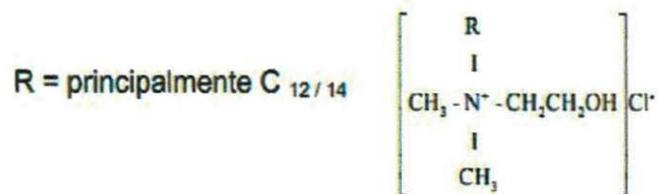
Fonte: Adaptação de Perstorp, 2012.

A argila bentonítica Brasgel PA, denominada por MMT, com CTC = 90 meq/100g (FERREIRA et al., 1972) sob a forma de pó de granulometria inferior a $d = 74 \mu\text{m}$, foi fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada em

Campina Grande/PB/Brasil. Para melhorar a compatibilidade da argila com o polímero, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila foram trocados por íon de amônio para produzir a argila organofílica (OMMT).

Para a produção da argila organofílica foi realizado um tratamento com o sal quaternário de amônio, Praepagen HY (Cloreto de alquil dimetil hidroxietil amônio), fornecido pela Oxiteno. De acordo com o fabricante a quantidade de matéria ativa constituída é de aproximadamente 40%. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 21.

Figura 21: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen HY.



Fonte: Silva, 2010.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação da argila organofílica

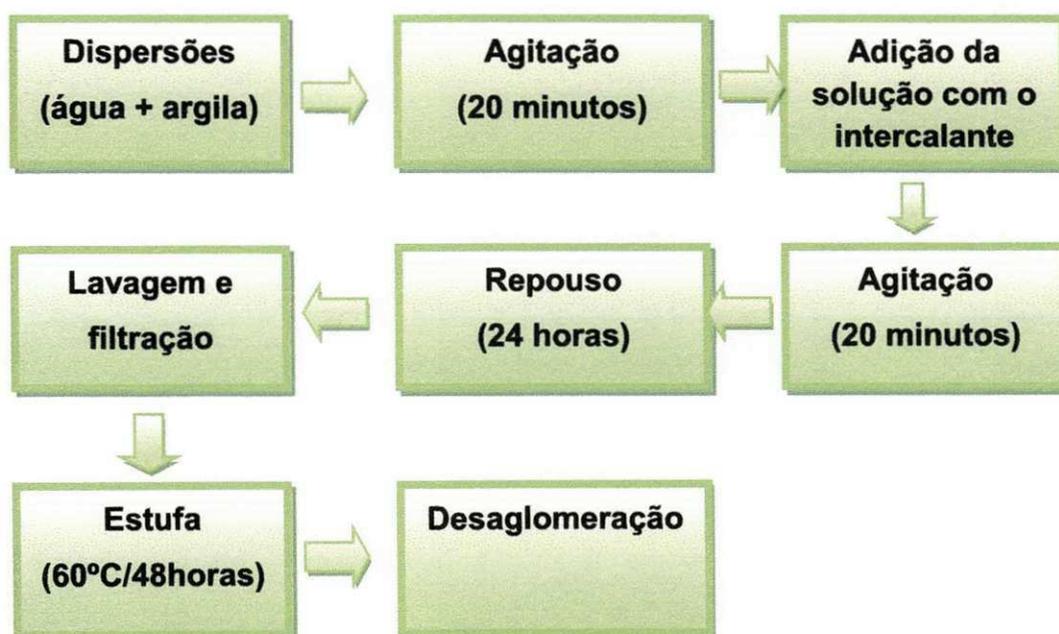
Para a organofilização da argila foi necessário realizar um tratamento orgânico com a adição de sal quaternário de amônio Praepagen HY e, este foi feito com base na capacidade de troca catiônica (CTC) da argila, o método de preparo e os teores a serem utilizados foram baseados em estudos já desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores da UFCG, Araújo e Mélo (2012), baseado no trabalho inicial de Valenzuela-Díaz (1994).

Preparou-se uma dispersão contendo 768 mL de água destilada e 32g de argila, na qual a argila foi adicionada aos poucos e com agitação mecânica por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução com 13,31 mL de água destilada e 22,17g de Praepagen HY e continuou em agitação mecânica por mais 20 minutos. Logo após esse tempo cessou-se a agitação e os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas.

Posteriormente, o material obtido foi filtrado, utilizando Funil de Buchner, papel de filtro e Kitassato acoplados a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg, onde fez-se uma lavagem utilizando 2000 mL de água destilada para retirar o excesso de sal. Os aglomerados obtidos ficaram em estufa de circulação de ar $\approx 60^{\circ}\text{C}$, por um período de 48h para que ocorresse sua secagem. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados até a obtenção de materiais pulverulentos, e passados em peneira ABNT nº 200 ($D = 74\mu\text{m}$).

A Figura 22 ilustra o fluxograma da organofilização da argila bentonítica com o sal quaternário de amônio, Praepagen HY. As argilas industrializada e modificada organicamente foram denominadas de MMT e OMMT, respectivamente.

Figura 22: Fluxograma da organofilização da argila bentonítica.



4.2.2 Preparação dos bionanocompósitos

Os concentrados de PCL/argila organofilizada (OMMT) e industrializada (MMT) foram preparados pelo método de intercalação por fusão, usando um homogeneizador de alta rotação modelo MH-50H da marca MH equipamentos.

O procedimento para a mistura PCL/argila (1:1) foi feito da seguinte forma: pesou-se aproximadamente 50g de material, sendo 25g de argila e 25g de PCL (da forma como foi recebida, sem nenhum tratamento adicional),

colocou-se esse material na câmara do Homogeneizador MH-50H. Em seguida, o equipamento foi ligado, durante um período de 9 a 11 segundos em média ou então quando a corrente elétrica (observada no visor do equipamento) atingiu um valor de 10 A, garantindo, dessa forma a fusão da mistura por atrito. Então, o equipamento foi desligado. Na Figura 23 é possível visualizar a obtenção dos concentrados ainda no homogeneizador. Posteriormente, retirou-se o material da câmara e triturou-o em moinho de facas.

Figura 23: Imagens da câmara do homogeneizador com a preparação do concentrado.

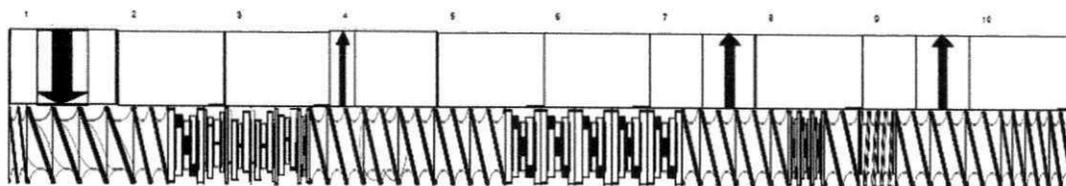


A PCL e seus concentrados foram processados em uma extrusora dupla rosca corrotacional da Coperion (Werner-Pfleiderer ZSK 18), pertencente ao Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG, em condições de processamento descritas na Tabela 3. Os concentrados de polímero/argila foram incorporados na PCL, em teor nominal de 3% em peso de argila, sob as mesmas condições de processo utilizadas para o polímero puro. Na Figura 24 está ilustrado o perfil da rosca utilizado na extrusão dos materiais.

Tabela 3: Condições de processamento da PCL e seus sistemas – Extrusão, empregando a Extrusora Coperion (Werner-Pfleiderer ZSK 18).

Variáveis de Processamento	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7
Temperaturas	80°C	80°C	80°C	90°C	90°C	90°C	90°C
Rotação da Rosca (rpm)					180		
Torque (%)					60-65		
Vazão de Alimentação (kg/h)					3		

Figura 24: Perfil de rosca utilizado na extrusão.



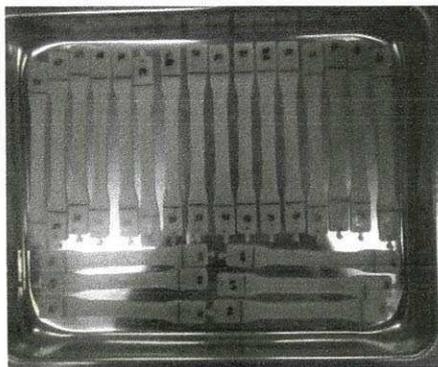
4.2.3 Moldagem dos corpos de prova

Após a extrusão do material, o mesmo foi granulado em moinho de facas e seco em estufa a vácuo por 24 horas a 40°C. Em seguida, foram confeccionados corpos de prova para os ensaios de resistência à tração e impacto, segundo as normas ASTM D638-99 e D256, respectivamente em uma injetora da Fluidmec, modelo H 30/40 pertencente ao Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG com temperatura de 70 e 60 °C, nas zonas 1 e 2, respectivamente.

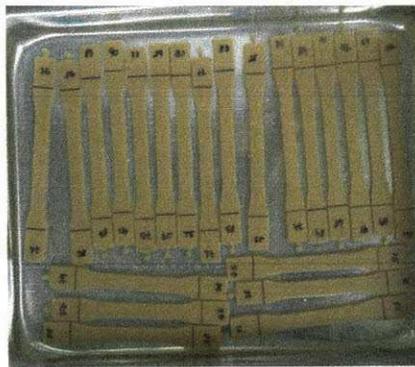
4.2.4 Ensaio de Degradação

Para analisar a influência da temperatura e da água na degradação da PCL e dos sistemas com argila, os corpos de prova injetados foram submetidos ao ensaio de degradação em diferentes ambientes. Para o ensaio utilizou-se estufas a vácuo, a temperatura nominal de 40°C, onde os corpos de prova foram colocados em recipientes iguais, uns imersos em água e outros não, cada um deles com 21 corpos de prova de cada composição (Figura 25), em intervalos de 15 dias (os corpos de prova foram mantidos nesse ambiente em até 45 dias), foram retirados sete corpos de prova de cada um dos recipientes para que os mesmos fossem submetidos às caracterizações.

Figura 25: Imagens da disposição dos corpos de prova de tração na bancada, (a) corpos de prova da PCL pura, (b) corpos de prova da PCL com 3% de argila e (c) imagem da disposição dos corpos de prova na estufa.



(a)



(b)



(c)

4.3 Caracterizações

4.3.1 Reometria de Torque

O polímero puro e o polímero com argila, MMT e OMMT, foram processados em um misturador Interno Haake Rheomix 600, pertencente ao Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG, com rotores de alta intensidade (do tipo "roller") operado a 60 rpm e 80°C durante 20 minutos. A massa total foi calculada (Apêndice A) para se obter um fator de 75% de enchimento no material fundido. Todas as composições foram secas no vácuo a 40°C durante 90 minutos antes do teste. A Tabela 4 ilustra as composições e nomenclaturas utilizadas.

Tabela 4: Composições utilizadas no Haake Rheomix

Composições	Nomenclatura	Composições	Nomenclatura
PCL Puro	PCL	PCL Puro	PCL
Argila		Argila	
Organofílica		Sem tratamento	
PCL+3%argila	PO03	PCL+3%argila	P03
PCL+10%argila	PO10	PCL+10%argila	P10
PCL+20%argila	PO20	PCL+20%argila	P20
PCL+50%argila	PO50	PCL+50%argila	P50

4.3.2 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

O ensaio de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) foi realizado em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, conforme a norma ASTM D 648. Foi utilizada a carga de 455 kPa, taxa de aquecimento 120°C/h e meio de imersão óleo de silicone. O ensaio foi realizado apenas nas amostras antes do ensaio de degradação. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25mm.

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas em amostras da matriz polimérica, das argilas (MMT e OMMT) e dos sistemas PCL/argila e, foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

4.3.4 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638-99 Método Padrão para Determinação das Propriedades de Tensão de Plásticos.

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos, o equipamento da marca EMIC modelo DL 10000, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, utilizando velocidade de estiramento 50 mm/min e carga 2000 kgf. Foi feito o uso desse ensaio para uma comparação das propriedades das amostras antes e depois do ensaio de degradação.

4.3.5 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados em corpos de prova entalhados tipo IZOD, segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, operando com martelo de 2,5J.

4.3.6 Medida do Índice de Fluidez

A técnica MFI foi utilizada para avaliar as possíveis alterações sofridas na massa molar média da PCL e dos seus sistemas com argilas (OMMT e MMT) depois da injeção e após o ensaio de degradação. O procedimento foi realizado em um aparelho DSM Plastômetro MI-3 pertencente ao Laboratório

de Caracterização de Materiais da UFCG, com uma temperatura de 160 °C. Foi feito o preenchimento do polímero no barril do Plastômetro, após esse preenchimento, colocou-se a haste e o peso normalizado, sendo que ambos fornecem a massa total de 2.160g, aguardou-se o escoamento do material até que a haste atinja a região recomendada para os cortes; em seguida, utilizou-se o tempo de 10 segundos para efetuar os cortes. Após o resfriamento, pesou-se o material coletado. Os resultados apresentados foram calculados em uma média de 5 cortes.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em equipamento SSX 550 Superscan–Shimadzu, pertencente à UFCG. A amostra utilizada foi à superfície de fratura obtida no ensaio de tração. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro sputtering–Metalizador Shimadzu–IC-50, utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 30 segundos, com 4 repetições tendo por objetivo de evitar o acúmulo de carga.

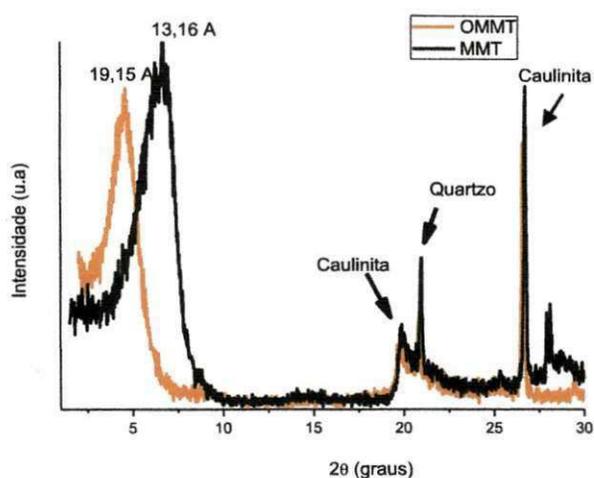
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da argila

5.1.1 Difração de Raios X da argila

A Figura 26 ilustra os resultados de difração de raios X para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofilizada com o sal Praepagen HY (OMMT).

Figura 26: Difratograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofilizada com o sal Praepagen HY (OMMT).



A análise por DRX foi realizada visando avaliar o aumento do espaçamento basal da argila após a troca iônica das cadeias do sal quaternário de amônio com os íons presentes entre as lamelas da argila.

Observa-se no difratograma das argilas, Figura 26, a ocorrência de deslocamento do ângulo 2θ de $6,71^\circ$ da argila sem tratamento (MMT) com espaçamento na reflexão basal $d_{001} = 13,16 \text{ \AA}$ para ângulos menores, ou seja, para $2\theta = 4,61^\circ$ na argila organofilizada (OMMT), promovendo com isso um aumento do espaçamento basal na reflexão d_{001} para $19,15 \text{ \AA}$, segundo a lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). O deslocamento para ângulos menores e, conseqüentemente, o aumento da distância basal, é um indicativo da intercalação das moléculas do sal entre as camadas de argila e essa intercalação tem por intuito aumentar a afinidade entre a argila e o polímero, ou

seja, pretende-se que esse efeito proporcione uma maior dispersão da argila na matriz polimérica promovendo a formação de nanocompósitos, pois havendo uma boa interação, muitas propriedades são melhoradas na maioria dos casos (Lili Cui et al., 2008).

5.2 Caracterização da PCL e dos sistemas PCL/argila

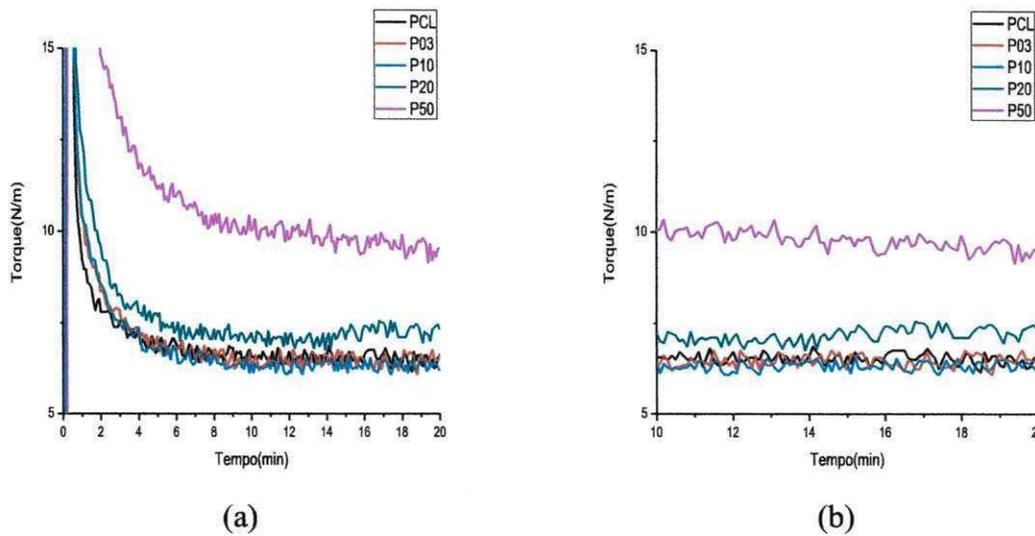
5.2.1 Curvas Reológicas

A reometria de torque foi empregada para avaliar a estabilidade da PCL com o tempo, assim como a influência do teor e dos tipos de argila, MMT e OMMT no polímero.

Para uma melhor análise das curvas, precisa-se entender a correlação entre os parâmetros existentes no processamento. Considerando o processamento de uma resina termoplástica no estado fundido, entende-se que o torque é diretamente proporcional à viscosidade do material nas condições de processamento, logo, considerando os parâmetros utilizados no processamento constantes, pode-se então, estabelecer a relação entre a viscosidade e a massa molar, sendo a viscosidade (η) proporcional à massa molar (M), que é medida direta da degradação, tornando a viscosidade uma medida indireta da mesma. Logo, a viscosidade (η) é medida proporcional ao torque (Z). A partir disto, é possível analisar as curvas de torque versus tempo e temperatura versus tempo, e entender os eventos ocorridos na mesma.

Na Figura 27 (a e b), são ilustradas as curvas de torque versus tempo para a PCL pura e com argila sem tratamento, MMT, em teores de 3, 10, 20 e 50% em peso, durante o tempo de 20 minutos e temperatura de 80°C (Figura 27 (a)) e com destaque para o intervalo de 10-20 minutos (Figura 27 (b)). Nota-se que na maioria dos sistemas o torque se manteve relativamente estável com o tempo e que este aumenta com o aumento do teor de argila. Apenas para o sistema com teor de 50% pode ser visualizado um pequeno decréscimo no mesmo.

Figura 27: A PCL e PCL/argila MMT em diferentes teores, (a) torque versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) torque versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.



Os resultados na Tabela 5 apresentam os valores para o intervalo de estabilização (10-20 minutos) do torque médio, do desvio padrão do torque e da temperatura média. Observa-se que o maior desvio calculado foi para o teor de 50%, o que mostra uma maior variação do torque com uma leve diminuição do mesmo no intervalo 10-20 minutos.

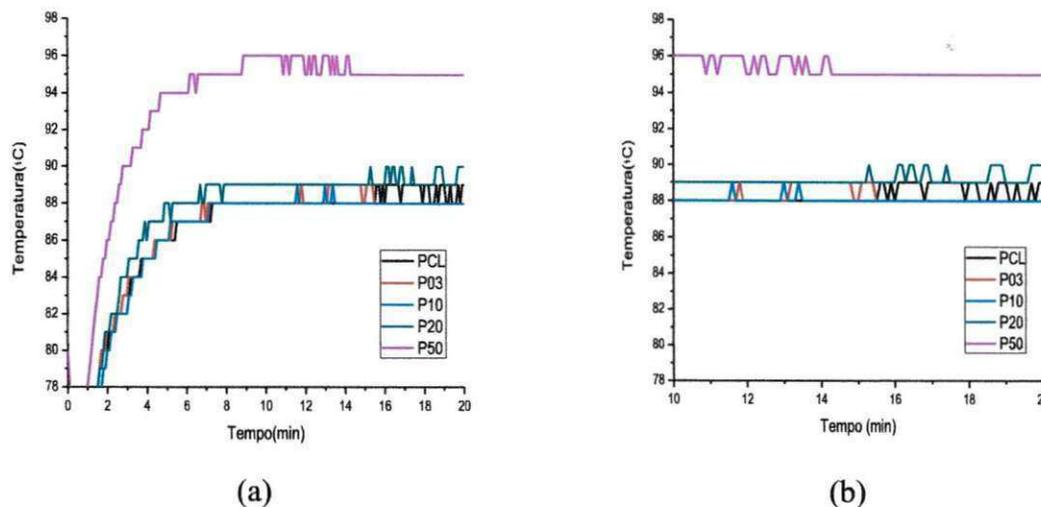
Tabela 5: Valores no intervalo de estabilização (10-20min) para o torque médio, desvio padrão do torque e temperatura média para a PCL e PCL/argila MMT nos teores utilizados.

Composições	Média do Torque (N/m)	Desvio Padrão	Média Temperatura (°C)
PCL	6,53	±0,14	88,31
P03%	6,46	±0,16	88,22
P10%	6,32	±0,13	88,03
P20%	7,17	±0,19	89,16
P50%	9,79	±0,25	95,29

Na Figura 28, são ilustradas as curvas de temperatura versus tempo para a PCL e seus teores com argila MMT para o tempo de 20 minutos (Figura 28 (a)) e para o intervalo de estabilização (10-20 minutos) (Figura 28 (b)). A partir destas, observa-se que para os menores teores de argila a temperatura se mantém em um intervalo constante, mas que, para o maior teor de argila (50%) a temperatura apresentada foi bem maior, o que já era esperado em

função do alto teor de argila na composição, que dificulta a mistura (aumento do atrito).

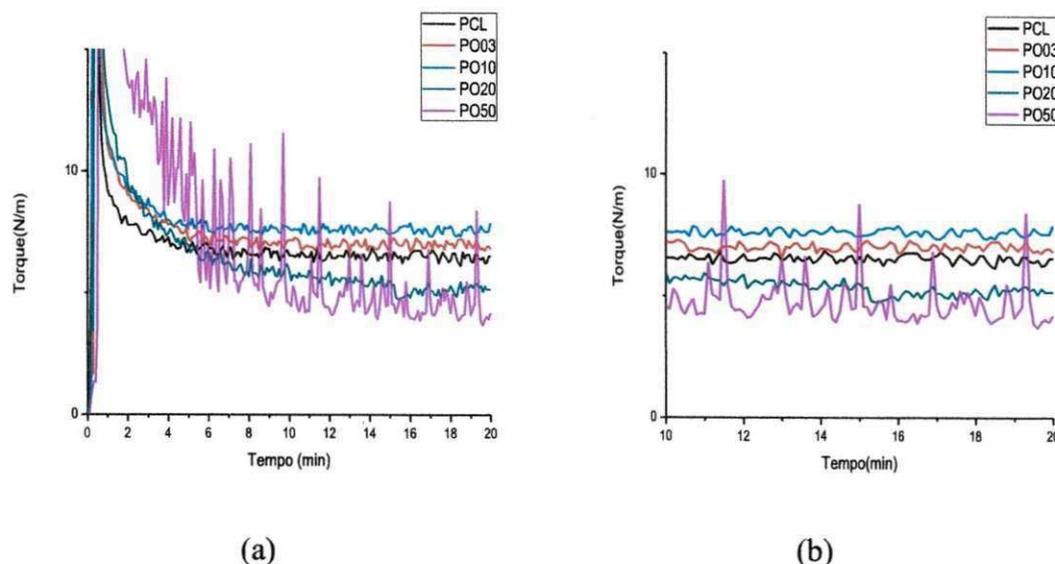
Figura 28: A PCL e PCL/argila MMT em diferentes teores, (a) temperatura versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) temperatura versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.



Considera-se, de forma geral, que a argila sem tratamento (MMT) em pequenas quantidades manteve a estabilidade térmica do polímero. Para o teor de 50% a mistura foi dificultada, o que pode ter gerado uma maior disposição à degradação do sistema.

Na Figura 29 são ilustradas as curvas de torque versus tempo, para o tempo de 20 minutos (Figura 29 (a)) e, torque versus tempo para o intervalo de 10-20 minutos (Figura 29 (b)), para a PCL pura e com argila organofílica, OMMT, em teores de 3, 10, 20 e 50%. Observa-se que para os menores teores (3 e 10%) o torque se manteve constante e aproximado ao valor obtido para os sistemas com MMT. Para os maiores teores (20 e 50%), o comportamento observado foi contrário ao apresentado pelos mesmos teores com argila MMT, Fig. 28 (a) e (b). Para esses sistemas com maiores teores de argila, o torque apresentado foi bem menor do que para os sistemas com menores teores.

Figura 29: A PCL e PCL/argila OMMT em diferentes teores, (a) torque versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) torque versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.



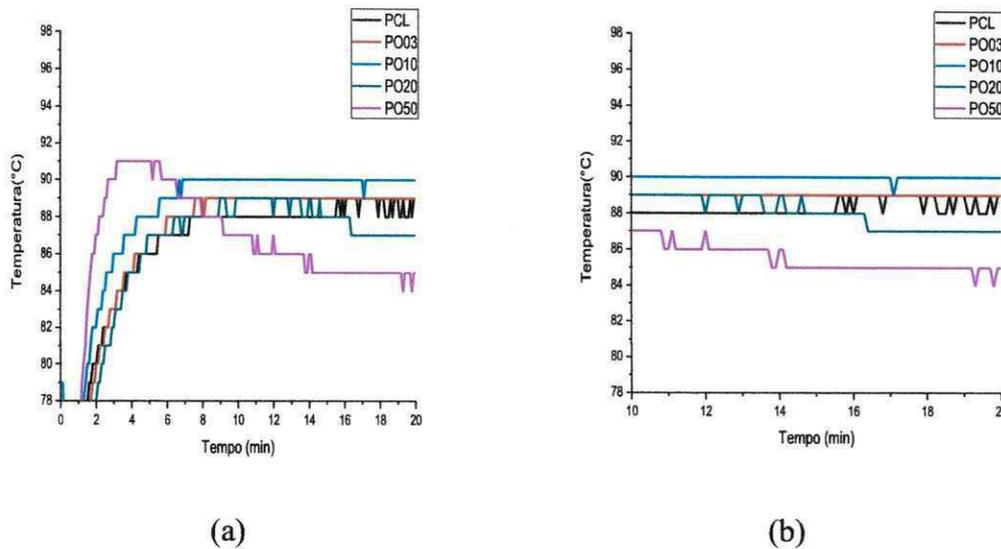
A Tabela 6 apresenta os valores para o intervalo de estabilização (10-20min) para o torque médio, o desvio padrão do torque e a temperatura média. A partir desta, visualiza-se que o desvio calculado para os teores de 20 e 50% foram mais altos se comparados ao desvio para as mesmas composições com argila MMT.

Tabela 6: Valores no intervalo de estabilização (10-20min) para o torque médio, desvio padrão do torque e temperatura média para a PCL e PCL/argila OMMT nos teores utilizados.

Composições	Média do Torque (N/m)	Desvio Padrão	Média temperatura (°C)
PCL	6,53	±0,14	88,31
PO03%	7,00	±0,15	89,00
PO10%	7,61	±0,14	89,99
PO20%	5,35	±0,29	88,00
PO50%	4,73	±0,95	85,49

Na Figura 30 são ilustradas as curvas para a PCL e os teores de 3,10, 20 e 50% de argila OMMT para o tempo de 20 minutos (Figura 30 (a)) e, para o intervalo de estabilização (10-20 minutos) (Figura 30 (b)). Com a análise das curvas de temperatura, observa-se um comportamento semelhante com o do torque, ou seja, os sistemas com menores teores apresentaram o mesmo patamar de temperatura, já os sistemas com os maiores teores de OMMT apresentaram temperatura mais baixa após a estabilização.

Figura 30: A PCL e PCL/argila OMMT em diferentes teores, (a) temperatura versus tempo, no tempo de 20 minutos, (b) temperatura versus tempo, para o intervalo de 10 - 20 minutos.



Esse decréscimo sofrido no torque nos sistemas com maiores teores de OMMT pode ser atribuído à presença de sal na argila. Provavelmente, o sal pode ter atuado como lubrificante externo facilitando o processamento, bem como, o mesmo pode ter sofrido volatilizações com a temperatura liberando solventes e água o que pode ter ocasionado uma hidrólise no sistema. Segundo Silva (2010), este sal apresenta duas perdas de massa, a primeira com início em 40°C que representa a perda de água e solventes e outra que começa em 200°C que representa a perda estrutural do sal. Logo, essas volatilizações possivelmente funcionaram como catalisadores na reação de degradação do sistema.

Com base nos resultados obtidos por reometria de torque, foi escolhido o teor de 3% em massa de argila, por este ser o mais utilizado em outras pesquisas e também por ter apresentado boa estabilidade térmica com o tempo e temperatura estudados. Logo, será realizado o ensaio de degradação e as outras caracterizações com teores de 3% de argila.

5.2.2 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

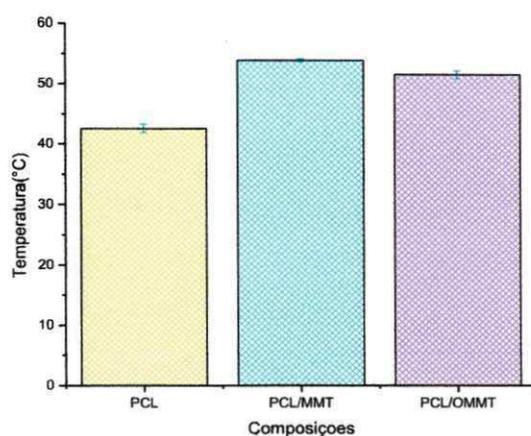
Na Tabela 7 estão apresentados os valores obtidos para o ensaio de HDT para a PCL e seus sistemas com 3% de argila. Para melhor visualização,

os dados da Tabela 7 foram dispostos na forma de gráfico conforme pode ser observado na Figura 31.

Tabela 7: Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para a PCL e seus sistemas com argila.

Composições	HDT(°C)
PCL	42,55
PCL/MMT	53,80
PCL/OMMT	51,45

Figura 31: Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) para a PCL e seus sistemas com argila.

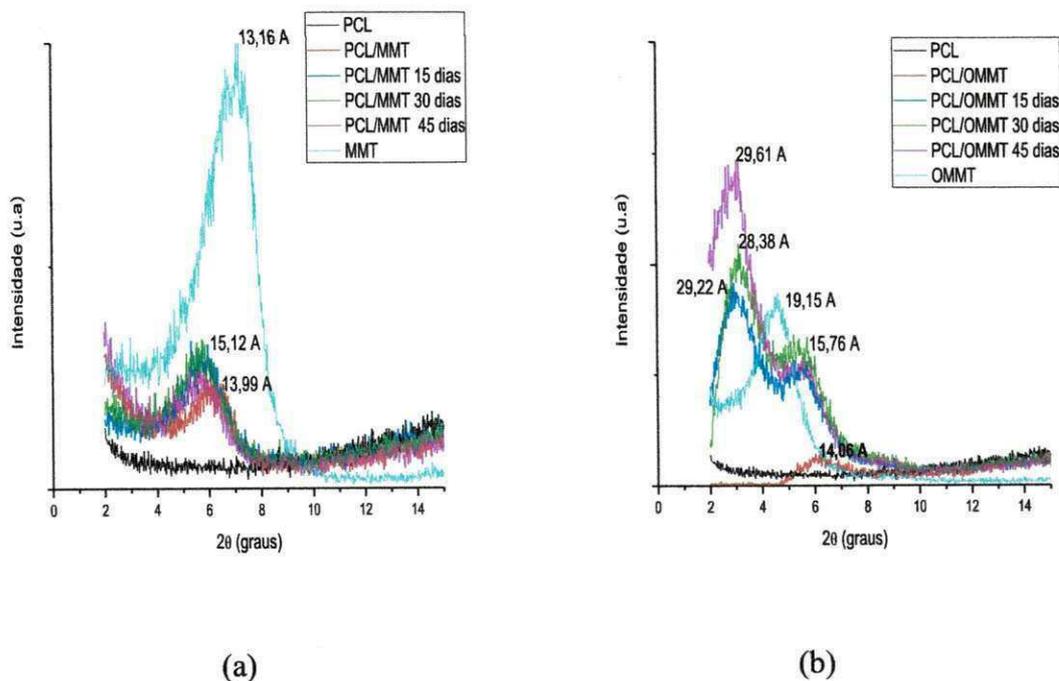


Segundo Sinha Ray & Okamoto (2003), o aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT) ocorre para nanocompósitos poliméricos quando há dispersão das camadas de argila, ou seja, formação de estruturas esfoliadas. Sendo obrigatórias afinidades químicas entre os componentes, bem como, a otimização das condições de processamento para que ocorra dispersão de partículas, conseqüentemente, melhorias em suas propriedades. Com base nos valores apresentados na Figura 31 e na Tabela 7 observa-se que a presença de argila na composição promoveu um aumento na faixa de 10°C na HDT. É possível observar claramente a melhora significativa da temperatura de deflexão térmica com a adição de apenas 3% em peso de argila ao polímero, significando que a argila provavelmente teve boa dispersão no polímero.

5.2.3 Difrações de Raios X

A estrutura nanométrica de um nanocompósito é normalmente determinada utilizando análises de DRX e MET. A técnica de DRX é a mais utilizada devido a sua disponibilidade e facilidade operacional. A Figura 32 ilustra os resultados obtidos para o DRX das argilas MMT e OMMT, dos corpos de prova de impacto da PCL pura e de seus sistemas com teores de 3% das argilas MMT e OMMT. Para melhor visualização do pico característico da argila, nesses difratogramas utilizou-se 2θ apenas até 15° . As siglas utilizadas nas legendas indicam o polímero PCL, o tipo de argila MMT ou OMMT e o tempo a que foram submetidas no ensaio de degradação, 15, 30 e 45 dias.

Figura 32: Difratogramas dos corpos de prova imersos em água e sob temperatura da PCL pura e de seus sistemas com 3% de argila, (a) MMT e (b) OMMT.



A partir da Figura 32 pode-se observar que PCL/MMT e PCL/OMMT apresentaram o pico característico da argila em menor intensidade. A PCL/MMT apresentou no plano (001) o ângulo $2\theta = 6,48^\circ$ correspondente a distância interplanar basal (d_{001}) de $13,99 \text{ \AA}$, esse aumento na distância interplanar basal foi pouco pronunciado mantendo o pico praticamente inalterado em relação a argila. A composição PCL/OMMT apresentou no plano

(001) o ângulo $2\Theta = 6,22^\circ$, correspondente a (d_{001}) de 14,06 Å, houve com isso a diminuição da distância interplanar basal da composição quando comparada a argila pura que tem (d_{001}) de 19,15 Å. O resultado obtido foi similar ao encontrado por Souza (2010) no estudo de nanocompósitos de PLA com mica sintética organofílica. Conforme o autor citado, o pico observado praticamente na mesma posição angular nos compósitos significa que o espaçamento basal permaneceu imutável. Esperava-se que o processamento dos dois componentes utilizados para preparar o nanocompósito no estado fundido produzisse um aumento no espaçamento basal, o que significaria uma intercalação ou esfoliação do polímero nas galerias do silicato. A presença dos picos com a mesma posição angular indica que não ocorreu intercalação e/ou esfoliação de cadeias.

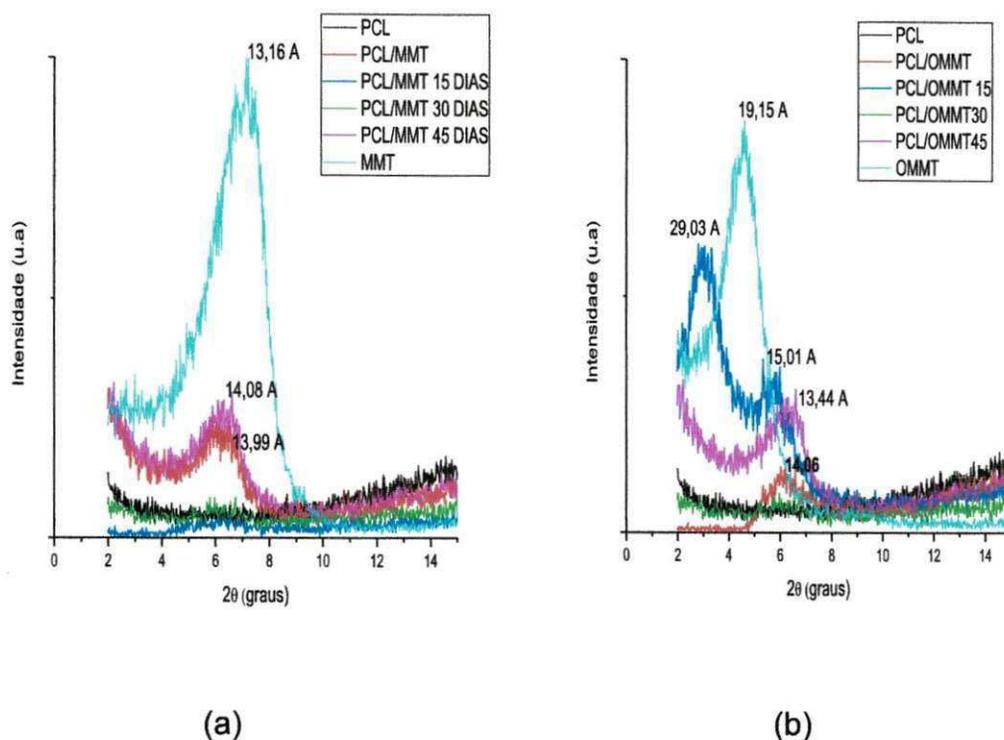
Após o ensaio de degradação, realizou-se um novo ensaio de DRX a fim de observar o que tinha ocorrido na estrutura dos mesmos. Na Figura 32 pode-se observar o comportamento para os sistemas que ficaram imersos em água e sob temperatura nominal de 40°C. Observa-se que as composições com PCL/MMT (Figura 32 (a)) apresentaram comportamento semelhante mesmo após o ensaio de degradação, ou seja, teve um aumento pouco significativo da distância interplanar basal.

Para as composições PCL/OMMT (Figura 32 (b)) houve algumas modificações ao longo do teste. Com o ensaio de degradação o pico característico da argila permaneceu e sua posição angular foi diminuindo e sua intensidade aumentando, logo ocorreu aumento da distância interplanar basal (d_{001}), sendo este mais pronunciado para o tempo de 45 dias ($d_{001}=29,61$ Å). Para a mesma composição (PCL/OMMT), com o passar de 15 dias no ensaio de degradação surgiu um pico correspondente ao plano (002) com distância (d_{002}) de aproximadamente 15,76 Å e este pico permaneceu ao longo do ensaio de degradação. Comportamento semelhante foi observado por Sinha Ray & Okamoto (2003), em condições diferentes das realizadas neste trabalho. Eles estudaram as propriedades reológicas e o processamento para o polímero biodegradável PLA e seus nanocompósitos com montmorilonitas (MMT). Observaram a presença de um pico no plano (002) após a adição de argila ao PLA e confirmaram que este pico foi devido às camadas de silicato intercaladas e empilhadas dispersas na matriz de PLA.

A Figura 33 ilustra os difratogramas dos corpos de prova que não foram imersos em água e em presença de temperatura, da PCL pura e de seus sistemas com 3% de argila, (a) MMT e (b) OMMT. A partir do difratograma exposto na Figura 33 (a), observa-se que o comportamento da composição PCL/MMT foi semelhante ao comportamento apresentado na Figura 32 (a), para o mesmo sistema só que para os que ficaram imersos em água. Para o tempo de 45 dias, o pico permaneceu praticamente inalterado, mostrando que não houve formação de estrutura intercalada e/ou esfoliada. Já para os tempos de 15 e 30 dias o valor para a distância interplanar basal (d_{001}) não pôde ser calculada devido ao desaparecimento do pico de difração característico da argila. Esse mesmo acontecimento foi observado para a composição PCL/OMMT que não foi imersa em água após o tempo de 30 dias. Ludueña et al. 2011 estudaram o efeito de diferentes argilas na PCL, sob condições diferentes das realizadas neste trabalho e, observaram que todas as argilas apresentaram mudanças na posição angular e, apenas uma composição, a qual chamaram de PCL/C20A o pico desapareceu. Segundo eles existem duas razões possíveis para este comportamento, à estrutura do nanocompósito é intercalada, mas o valor da distância (d_{001}) é tão alta que não pode ser calculada por meio do equipamento utilizado, ou o nanocompósito não apresenta nenhuma ordem (estrutura esfoliada).

Segundo Sousa Santos (1989) quanto mais intenso e fino o pico apresentado, mais cristalina é a amostra sugerida. Observando as Figuras 32 e 33, nota-se uma mudança nas intensidades dos picos e entende-se com isso que a exposição a diferentes condições ambientais e a degradação promoveram mudanças na região cristalina do polímero, provavelmente a ocorrência do aumento no pico e na intensidade seja função do aumento das regiões cristalinas no polímero.

Figura 33: Difratogramas dos corpos de prova não imersos em água e sob temperatura da PCL pura e de seus sistemas com 3% de argila, (a) MMT e (b) OMMT.



Com o difratograma exposto na Figura 33 (b) pode-se observar comportamentos diferentes ao longo do ensaio de degradação. No tempo de 15 dias pode ser observado picos nos planos (001) e (002) correspondentes a $2\theta = 29,03$ e $15,01^\circ$ respectivamente. Esse comportamento já foi reportado anteriormente para a composição PCL/OMMT para os imersos em água no ensaio de degradação, acredita-se que a temperatura ajuda na difusão do polímero pelas lamelas da argila aumentando o espaçamento basal e melhorando a interação entre eles. Para a composição após o tempo de 45 dias, o pico do plano (002) desapareceu e o pico do plano (001) apareceu com maior distância angular, provocando menor espaçamento basal (d_{001}) de $13,44\text{Å}$ que é menor do que o espaçamento da argila. Essa diminuição no espaçamento foi semelhante ao ocorrido para a composição PCL/MMT antes do ensaio de degradação. Provavelmente após o tempo de 45 dias em temperatura e sem presença de água, tanto o polímero como o sal orgânico devem estar sofrendo alguma reação de degradação. Como visto por Silva (2010), o sal começa a sofrer reações em 40°C e foi visto por reometria de

torque que essa liberação de solventes pode funcionar como um catalisador para degradação do polímero, com isso, provavelmente, pode ter ocorrido à diminuição no tamanho das cadeias obtendo-se assim um menor espaçamento e possivelmente uma melhora na acomodação das mesmas.

5.2.4 Ensaio de Tração

Nas Tabelas 8 e 9 estão representados os valores obtidos para as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão máxima e do alongamento na ruptura para a PCL e os sistemas PCL/MMT e PCL/OMMT, antes e após o ensaio de degradação, imersos e não imersos em água, respectivamente. Para melhor visualização, os dados das Tabelas 8 e 9 foram dispostos na forma de gráficos conforme pode ser observado nas Figuras 34-36.

Tabela 8: Valores das propriedades mecânicas para a PCL e os sistemas PCL/MMT e PCL/OMMT sob temperatura e que foram imersos em água.

Composições	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
1-PCL	238,8±12,5	13,7±0,3	19,5±1,5	>413,35
2- PCL (15 dias na água)	215,7±11,5	12,5±0,4	20,5±2,3	463,0±91,5
3-PCL (30 dias na água)	247,0±13,4	14,2±0,4	20,7±2,0	414,4±60,6
4-PCL (45 dias na água)	206,2±5,6	12,3±0,9	18,7±1,7	>414,02
5-PCL/MMT	227,5±16,1	13,4±0,6	22,8±0,9	>563,19
6-PCL/MMT (15 dias na água)	219,4±13,8	12,6±0,4	18,5±1,2	>303,17
7-PCL/MMT (30 dias na água)	237,0±10,0	13,7±0,6	19,3±1,7	387,9±48,0
8-PCL/MMT (45 dias na água)	212,5±16,1	13,0±0,8	18,8±0,8	354,1±5,5
9-PCL/OMMT	217,4±23,9	13,7±1,2	22,7±1,1	>359,50
10-PCL/OMMT (15 dias na água)	240,8±16,7	13,5±0,7	20,0±1,6	449,1±71,1
11-PCL/OMMT (30 dias na água)	245,5±11,9	14,0±0,6	18,9±1,5	374,0±87,5
12-PCL/OMMT (45 dias na água)	223,2±5,0	13,8±0,4	21,3±0,5	494,4±60,3

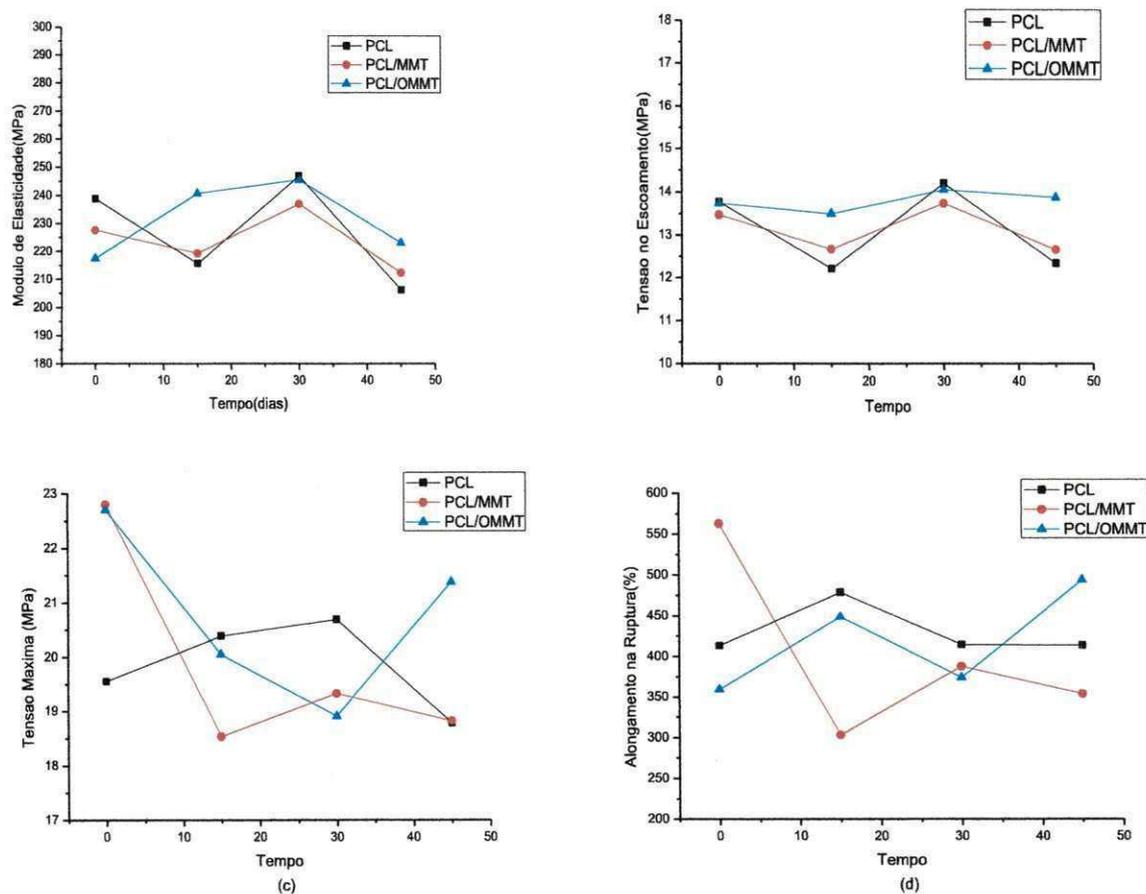
Tabela 9: Valores das propriedades mecânicas para a PCL e os sistemas PCL/MMT e PCL/OMMT sob temperatura e que não foram imersos em água.

Composições	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
1-PCL	238,8±12,5	13,7±0,33	19,5±1,5	>413,35
2-PCL (15 dias no vácuo)	185,3±16,3	10,7±0,6	22,5±1,1	--
3-PCL (30 dias no vácuo)	228,6±9,2	13,4±0,4	17,8±0,7	364,3±22,2
4-PCL (45 dias no vácuo)	211,0±4,8	12,5±0,4	22,7±1,5	507,8±86,2
5-PCL/MMT	227,5±16,1	13,4±0,6	22,8±0,9	>563,19
6-PCL/MMT (15 dias no vácuo)	218,1±3,3	13,7±1,0	19,5±1,1	321,9±53,4
7-PCL/MMT (30 dias no vácuo)	243,4±21,5	14,8±0,9	19,8±1,2	328,4±97,4
8-PCL/MMT (45 dias no vácuo)	233,6±14,8	14,3±0,6	19,7±0,7	256,9±56,9
9-PCL/OMMT	217,4±23,9	13,7±1,2	22,7±1,1	>359,5
10-PCL/OMMT (15 dias no vácuo)	252,9±19,8	14,5±0,5	19,9±0,9	234,8±106,7
11-PCL/OMMT (30 dias no vácuo)	297,2±19,0	17,0±0,8	21,3±1,1	191,4±76,2
12-PCL/OMMT (45 dias no vácuo)	268,0±17,5	15,5±0,7	20,0±0,7	255,9±84,7

Obs: Os valores que são exibidos com (>) foram para as composições em que nenhum corpo de prova rompeu.

Diante dos valores nas Tabelas e nas Figuras 34 e 36 ilustradas abaixo, pode-se analisar as propriedades mecânicas características da PCL e dos sistemas PCL/argila. Inicialmente pode-se notar a diferença para os valores indicados pelo fabricante (página 49) e para os valores obtidos, essa mudança pode ter sido influência do processamento a que o material foi submetido. Pode ser notado que a PCL apresenta boas propriedades mecânicas, sendo um polímero dúctil, dessa forma quando a argila é adicionada nota-se uma mudança nas suas propriedades. Para o valor de módulo percebe-se um decréscimo com a adição de argila, sendo este mais pronunciado para a argila OMMT. Com relação à tensão no escoamento o comportamento do polímero é bem semelhante ao de seus sistemas com argila e para a tensão máxima os valores para os sistemas com argila são maiores que os valores para o polímero puro.

Figura 34: Influência da argila, com e sem tratamento nas propriedades mecânicas da PCL com o passar do tempo imersos em água e sob temperatura, (a) Módulo elástico sob tração (MPa), (b) Tensão no escoamento(MPa), (c) Tensão máxima(MPa) e (d) Alongamento na Ruptura.



Alguns estudos, como o de Ludueña et al. (2011), acerca do efeito da argila organofílica nas propriedades da PCL e seus nanocompósitos, mostraram o efeito de diferentes tipos de argilas no polímero e encontraram o valor de módulo para a PCL em forma de filme feito por compressão de 233 ± 7 MPa, o qual foi semelhante ao encontrado nesse trabalho. Os pesquisadores obtiveram diferentes valores de módulo para a PCL com as diferentes argilas, eles observaram que todas as composições utilizadas apresentaram maiores valores de módulo do que a PCL pura. Logo, essa alteração sofrida no módulo é explicada como sendo função do grau de dispersão da argila no polímero, ou seja, quando se tem boa interação do polímero/argila obtêm-se melhores valores de módulo, resultado de um aumento na rigidez.

Outros autores como Lepoittevin et al. (2002), estudaram as propriedades de nanocompósitos de PCL/argila preparados através de

intercalação por fusão e observaram que quanto maior o teor de argila (utilizaram os teores de 1, 3, 5 e 10% em peso), maior o módulo obtido, resultado este semelhante com o citado anteriormente obtido por Ludueña et al. (2011).

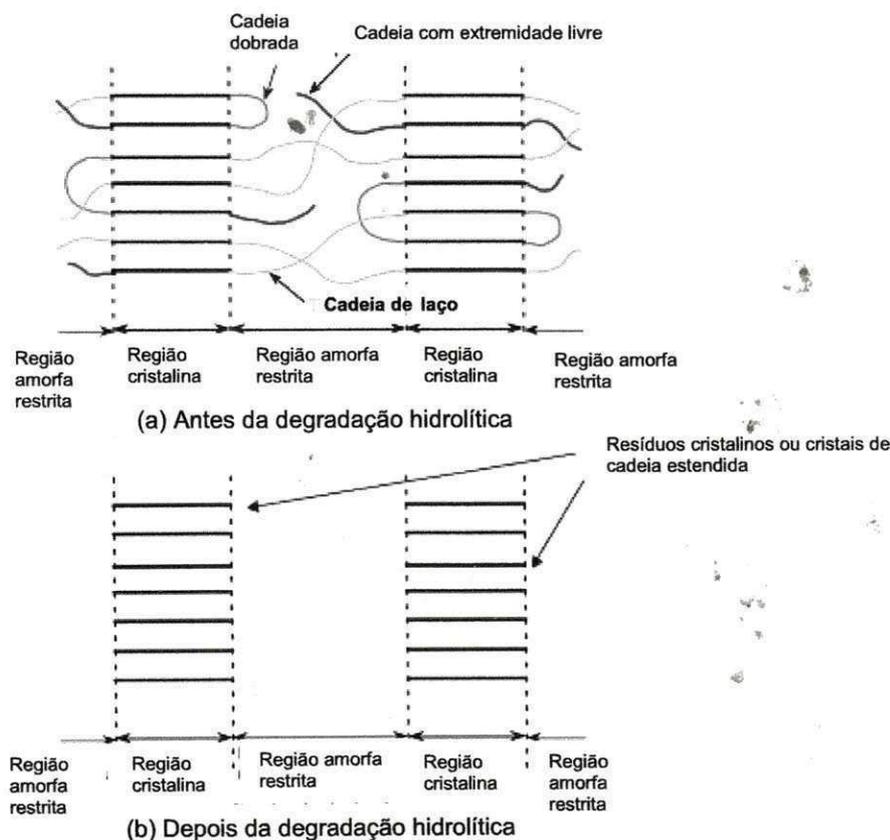
Diferentemente dos resultados encontrados pelos pesquisadores citados acima, para esse estudo os valores de módulo diminuíram com a adição de argila sendo uma forte indicação que houve uma má interação entre o polímero/argila, MMT e OMMT. Talvez esse efeito negativo nas propriedades possa ter sido causado pelo tipo de processamento a que o material foi submetido, tendo em vista que todas as pesquisas encontradas com PCL/argila foram realizadas utilizando o método de compressão que não utiliza cisalhamento, e nessa pesquisa houve cisalhamento na homogeneização e na extrusão e ainda um terceiro processo que envolve pressão e temperatura, que foi a injeção.

A partir da Figura 34 pode-se observar os resultados obtidos para as composições que ficaram imersas em água e em temperatura. Nota-se que o módulo teve um pequeno decréscimo com o tempo de 15 dias nas composições, de PCL e PCL/MMT, provavelmente isso ocorreu pelo início da degradação hidrolítica dos corpos de prova, provocando assim a cisão de algumas cadeias amorfas. No tempo de 30 dias, ocorreu um aumento bem pronunciado no módulo para as mesmas composições, esse comportamento pode ser justificado pela degradação da maior parte da região amorfa, aumentando então a área cristalina do polímero. Para a composição PCL/OMMT na mesma condição, o módulo teve um aumento até o período de 30 dias, após esse período o módulo diminuiu, esse resultado ocorreu provavelmente por conta do caráter hidrofóbico da argila e do polímero, ou seja, a água provavelmente teve uma maior dificuldade na difusão pelo corpo de prova, prorrogando assim a cisão de cadeia pela degradação hidrolítica.

A maneira com que a água se difunde pelo corpo de prova pode variar dependendo de parâmetros referentes ao polímero (estes dados já foram expostos na sessão (3.7.1) referente a esse trabalho). Estudos relacionados à forma como a água se difunde no polímero biodegradável PLA (que também é um poliéster alifático semicristalino como a PCL) foram relatados por Auras et al. 2010, eles observaram que a “região amorfa restrita” (localizada entre

regiões cristalinas) contém três tipos de cadeias: as cadeias em laço, cadeias dobráveis e as cadeias com uma extremidade livre (Figura 35 (a)). A cristalização normalmente ocorre pelo crescimento dos esferulitos (regiões tridimensionais compostas por regiões amorfas e cristalinas), logo as cadeias das regiões cristalinas são mais resistentes à hidrólise se comparadas com as regiões amorfas, porque o acesso das moléculas de água dentro das cadeias nas regiões cristalinas é menor por conta da maior organização das cadeias e menor espaçamento, como esquema ilustrado na Figura 35 (a) e 35 (b).

Figura 35: Representação esquemática de estruturas do polímero semicristalino PLA cristalizado, (a) antes e (b) após a degradação hidrolítica.

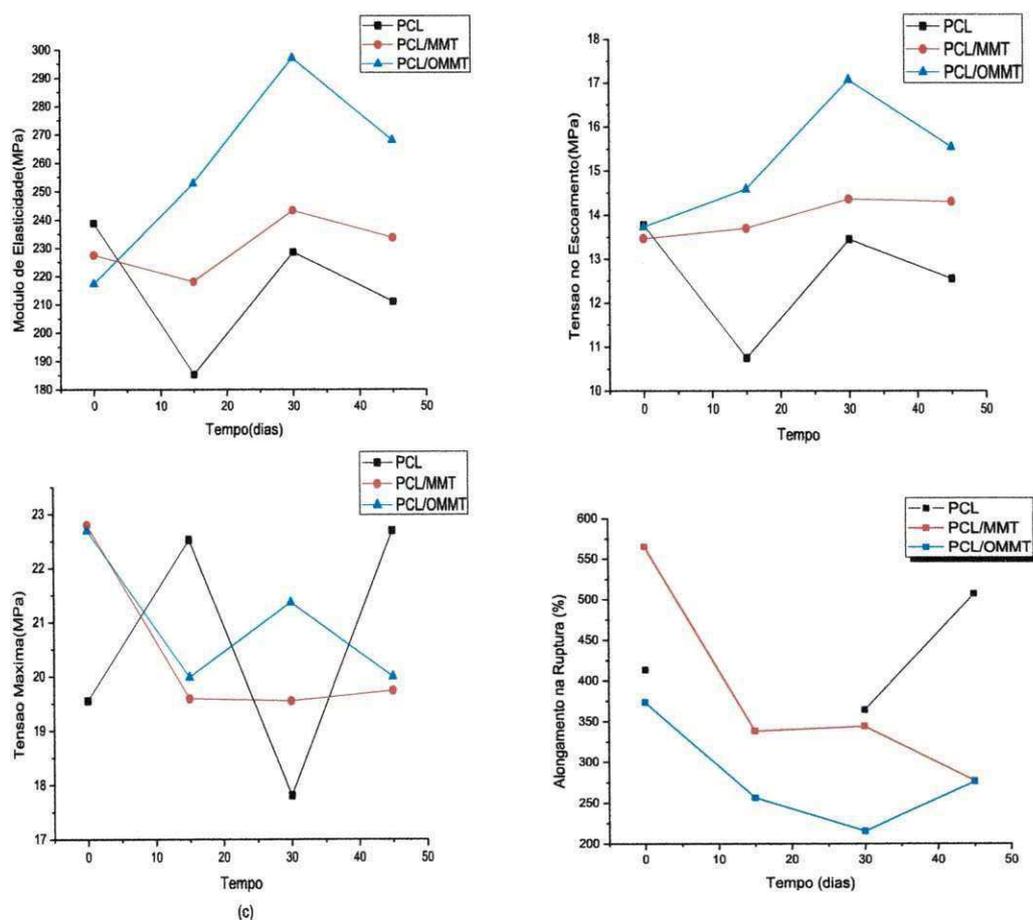


Fonte: Adaptado de Auras et al., 2010.

Na Figura 36 estão expostos os resultados para as composições que não ficaram imersos em água e sob temperatura de 40°C. As composições apresentaram comportamento semelhante ao observado na Figura 35, quando imersos em água e sob temperatura. Provavelmente, esse acontecimento

ocorrido nas composições para essa condição a que foram submetidos foi influenciado diretamente pela mobilidade das cadeias com a temperatura que possivelmente sofreu uma relaxação das moléculas obtendo-se uma reorganização e como consequência uma estrutura mais organizada e melhor empacotada, garantindo assim uma maior rigidez para todas as composições no tempo de 30 dias.

Figura 36: Influência da argila, com e sem tratamento nas propriedades mecânicas da PCL com o passar do tempo sem imersão em água e em presença de temperatura, (a) Módulo elástico sob tração, (b) Tensão no escoamento, (c) Tensão máxima e (d) Alongamento na ruptura.



Para a PCL os resultados obtidos foram semelhantes aos que estavam imersos em água e em presença de temperatura, ou seja, o módulo decresceu nos primeiros 15 dias e com 30 dias teve um aumento. O comportamento de módulo da PCL com o ensaio de degradação foi semelhante ao obtido na pesquisa de Gaona et al. 2012, onde eles estudaram membranas de PLLA/PCL e notaram que o módulo sob compressão da PCL teve um aumento constante

mesmo após o ensaio de degradação por 65 semanas, junto com outras técnicas de caracterização comprovaram que esse comportamento era devido a degradação de zonas amorfas, deixando assim as zonas cristalinas em maior quantidade, aumentando a rigidez.

5.2.5 Resistência ao Impacto

Nas Tabelas 10 e 11 estão expostos os resultados obtidos no ensaio de impacto. Os dados das Tabelas foram dispostos na forma de Figuras para melhor visualização e compreensão dos acontecimentos. A Figura 37 ilustra os resultados obtidos para os corpos de prova que ficaram imersos em água e sob temperatura por um tempo de 45 dias e a Figura 38 os resultados obtidos pelos corpos de prova que não ficaram imersos em água e em temperatura por um tempo de 15 dias.

Tabela 10: Resistência ao Impacto das composições antes e após o ensaio de degradação para as imersas em água e em presença de temperatura.

Composições	Resistência ao Impacto (J/m)			
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias
PCL	243,6±7,6	237,0±14,0	243,0±20,3	215,1±13,9
PCL/MMT	148,6±7,7	148,9±11,9	143,8±9,3	133,3±10,9
PCL/OMMT	155,3±4,6	167,1±10,1	159,2±11,3	146,6±9,2

Tabela 11: Resistência ao Impacto das composições antes e após o ensaio de degradação para as que não ficaram imersas em água e em temperatura.

Composições	Resistência ao Impacto (J/m)	
	0 dias	15 dias
PCL	243,6±7,6	377,8±13,9
PCL/MMT	148,6±7,7	107,3±3,9
PCL/OMMT	155,3±4,6	71,3±3,9

Figura 37: Resistência ao Impacto para as composições imersas em água e sob temperatura

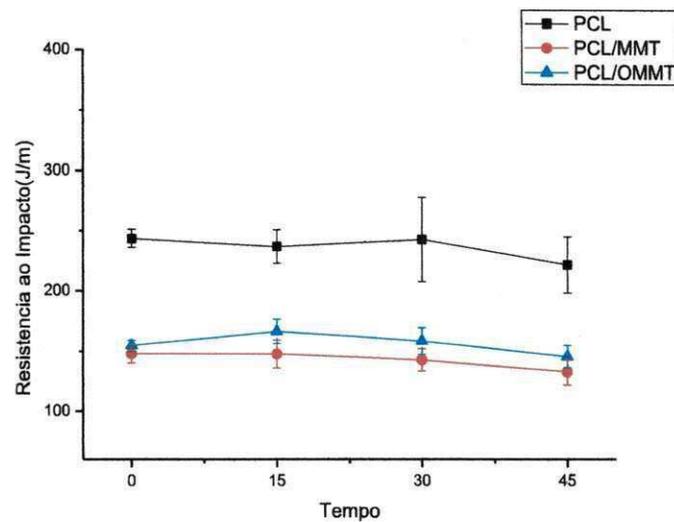
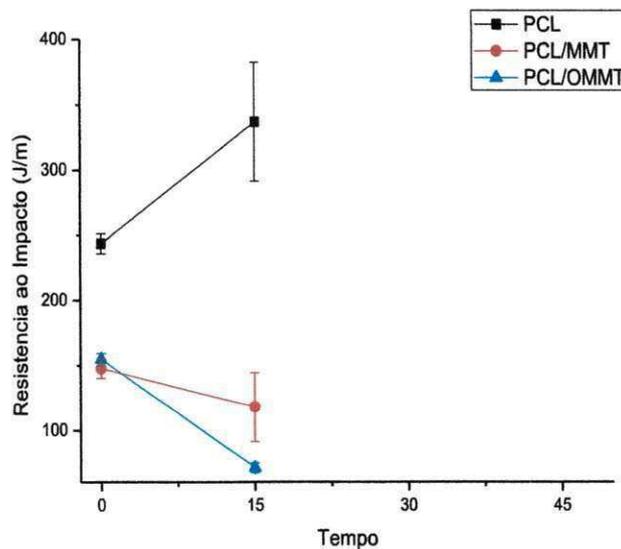


Figura 38: Resistência ao Impacto para as composições que não ficaram imersas em água e sob temperatura.



Os valores para a resistência ao impacto obtidos para a PCL foram maiores que os valores obtidos para os sistemas PCL/argilas, para as duas condições a que foram submetidos (Figuras 37 e 38). Esse resultado foi coerente com o encontrado para o valor de módulo sob tração. Logo, esses acontecimentos podem ser relacionados à possível má interação da argila com o polímero que ocasionou a fragilização dos corpos de prova.

Para as composições PCL, PCL/MMT e PCL/OMMT que estavam submersas em água, os resultados também se mostraram coerentes com os obtidos no ensaio de tração, uma vez que para a PCL na água ocorreu

diminuição leve com 15 dias e aumento com 30 dias, provocado possivelmente pela cisão de cadeias amorfas e aumento na região cristalina deixando o material mais rígido. Para as composições com argila que estavam sob mesma condição, ocorreu um leve decréscimo no valor da resistência ao impacto. Esse efeito pode ser explicado pelo mesmo acontecimento ocorrido com a PCL.

Para as composições que não ficaram imersos em água e sob temperatura, conseguiu-se o valor para a resistência ao impacto apenas nos primeiros 15 dias tendo em vista o amolecimento dos corpos de prova com maior tempo, perdendo a forma física inicial, esse acontecimento será reportado no tópico 5.2.8. O valor encontrado para a PCL nessa condição após os 15 dias foi bem superior ao encontrado após a injeção (Figura 38), esse efeito é claramente explicado pela presença de temperatura que promove a relaxação das cadeias dos corpos de prova, fazendo com que aconteça um melhor empacotamento promovendo assim melhora na sua resistência.

Os valores encontrados para a resistência ao impacto da PCL com argila não foi coerente com os valores de módulo encontrados para o ensaio de tração. Conhecendo a estabilidade térmica que as argilas apresentam, com certeza a temperatura utilizada não causou nenhuma alteração na mesma, logo este acontecimento provavelmente deve ter ocorrido por conta da má interação entre polímero/argila que ao invés de melhorar sua resistência, fragilizou o polímero. Como essa diminuição na resistência foi bem mais pronunciada para a argila OMMT que contém o sal Praepagen HY, pode-se então relacionar o resultado obtido sob impacto com o resultado obtido no ensaio reológico, de tal modo que no ensaio reológico o maior teor de argila OMMT provocou uma diminuição brusca do torque (medida indireta da degradação). Logo, pode-se observar que a argila OMMT provavelmente pode ter ocasionado à degradação do polímero por conta da presença do sal, ou seja, como foi visto por Silva (2010) o sal apresenta a partir de 40°C a liberação de solventes que causam hidrólise no polímero, catalisando a reação de degradação, causando a fragilização do mesmo.

5.2.6 Medida do Índice de Fluidez (MFI)

O ensaio de MFI foi realizado antes e após o ensaio de degradação. Em ambos os casos utilizou-se o moinho de facas para triturar os corpos de prova de tração. A média foi feita com base em cinco valores de cada composição.

As Tabelas 12 e 13 ilustram os resultados obtidos com o ensaio. Observa-se que para a PCL com as argilas ocorreram alterações praticamente insignificantes, que não revelaram nenhum acontecido em relação à degradação das mesmas, em ambas as condições a que foram submetidas. Para a PCL que foi imersa em água, com 15 dias ocorreu um aumento pequeno no MFI e com 30 dias ocorreu uma diminuição no valor, esse resultado foi condizente com o encontrado no ensaio mecânico de tração e impacto.

Para a PCL que não ficou imersa em água o valor de MFI encontrado foi aumentando com o passar dos dias, isso provavelmente é um indício que ocorreu um melhor empacotamento das cadeias, ou seja, ocorreu uma melhor acomodação estrutural e uma perda considerável da umidade pela ação do vácuo e da temperatura.

Com os valores encontrados nos ensaios de MFI, pode-se notar a forte influência do processamento para a viscosidade do polímero, ou seja, sobre sua massa molar. Dessa forma, o MFI calculado após a injeção foi de aproximadamente 16 g/10min, já segundo o fornecedor, a PCL apresenta um MFI de 7 g/10min. Logo, pode-se inferir que o processamento provocou o aumento considerável no MFI, ou seja, provavelmente ocorreu degradação do polímero causando uma redução na sua massa molar e, conseqüentemente, um aumento na fluidez do material.

Tabela 12: Resultados obtidos no ensaio de MFI para as composições imersas em água e em presença de temperatura.

Composições	MFI (g/10min)			
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias
PCL	16,2±0,4	17,5±0,3	14,8±0,4	16,0±0,3
PCL/MMT	17,6±0,2	19,2±0,2	18,3±0,2	18,4±0,3
PCL/OMMT	17,2±0,2	17,5±0,1	17,4±0,1	16,4±0,3

Tabela 13: Resultados obtidos no ensaio de MFI para as composições não imersas em água e em presença de temperatura.

Composições	MFI (g/10min)			
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias
PCL	16,2±0,5	16,0±0,6	17,1±0,4	18,6±0,4
PCL/MMT	17,6±0,2	18,5±0,1	18,5±0,2	17,5±0,3
PCL/OMMT	17,3±0,2	18,5±0,3	17,6±0,2	17,5±0,3

5.2.7 Percentagem de perda de massa

Os valores obtidos para a perda de massa foram medidos antes e após o ensaio de degradação em uma balança analítica Bel Engineering – M 503 Classe II com precisão de 0,001. Os cálculos foram feitos com base aos relatos de Vieira et al.2010, citados anteriormente, onde tem-se a fórmula:

$$WL\% = 100(W_0 - W_r) / W_0$$

Onde W_0 é a massa inicial do polímero e W_r é a massa depois do processo de degradação.

Os valores obtidos foram dispostos na forma de Tabela (14 e 15) conforme pode ser visto abaixo.

Tabela 14: Valores obtidos para a perda de massa das composições imersas em água e em presença de temperatura.

Composições	Perda de Massa (%)			
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias
PCL	0	-0,25	0,76	-0,54
PCL/MMT	0	-0,65	0,35	-0,64
PCL/OMMT	0	-0,63	0,48	0,50

Uma das formas de degradação para os polímeros é o inchamento e sua dissolução. Quando os polímeros são expostos a líquidos, as principais formas de degradação são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento, o líquido ou o soluto se difunde e é absorvido no interior do polímero; as pequenas moléculas de soluto se ajustam no interior e ocupam posições entre as moléculas do polímero. Assim, as macromoléculas são separadas, o que faz com que a amostra expanda, ou inche. Além disso, o aumento na separação das cadeias resulta em uma redução das forças de ligação secundárias

intermoleculares; como consequência, o material se torna menos resistente e mais dúctil (Callister, 2008).

A partir dos valores expostos observa-se um ganho de massa com 15 dias para todas as composições sendo este evento o resultado da absorção de água no corpo de prova, acontecimento reportado anteriormente por Callister (2008). Após 30 dias, ocorreu perda de massa, isso provavelmente foi originado pela cisão de cadeias amorfas havendo assim a formação de oligômeros que se difundem, fazendo com que as regiões cristalinas predominem nesse momento. Após os 45 dias, houve ganho de massa para a PCL e para a PCL/MMT, esse comportamento é explicado pelo caráter hidrofílico da argila que facilita a entrada de água. Para a composição PCL/OMMT, que sofreu um tratamento de organofilização, ocorreu perda de massa, provavelmente a argila com tratamento funcionou como uma barreira para a penetração da água, dessa forma a degradação hidrolítica ocorre de forma mais lenta.

Tabela 15: Valores obtidos para a perda de massa das composições que não foram imersas em água e em presença de temperatura.

Composições	Perda de Massa (%)			
	0 dias	15 dias	30 dias	45 dias
PCL	0	0,22	0,64	0,23
PCL/MMT	0	0,14	0,76	0,21
PCL/OMMT	0	0,19	0,82	0,13

Observa-se na Tabela 15 que para essa condição a que os corpos de prova foram submetidos, com temperatura e sem água, houve perda de massa desde o início, sendo esta mais pronunciada com 30 dias de exposição. Segundo Callister (2008) a degradação por efeitos térmicos ou degradação térmica corresponde à cisão de cadeias moleculares em temperaturas elevadas; como consequência, alguns polímeros sofrem reações químicas onde são produzidos gases. Essas reações ficam evidenciadas por uma perda de peso do material. Tomando como base essa afirmação, considera-se a perda de massa sofrida nos primeiros 15 dias como sendo resultado da reorganização das cadeias e início da cisão das mesmas pela presença de temperatura, ou seja, início de degradação térmica. Considerando o resultado da perda de massa com 30 e 45 dias, observa-se que a maior perda de massa

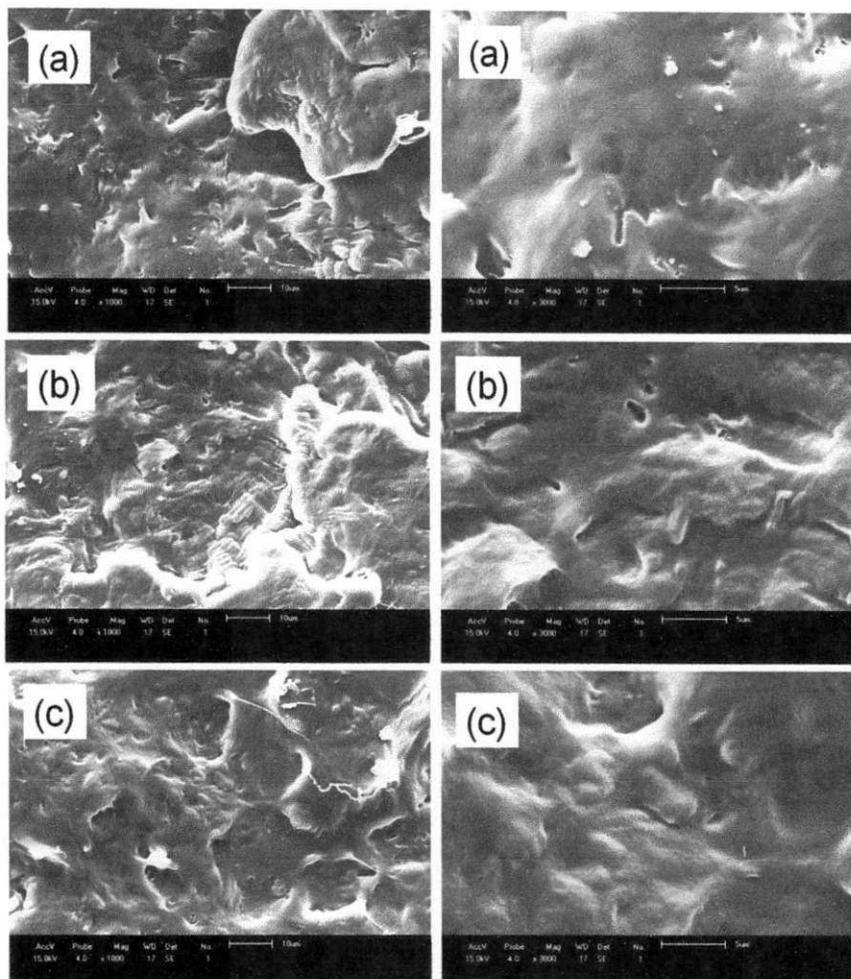
é obtida nos primeiros 30 dias, após esse tempo a degradação ocorre de forma mais lenta, esse comportamento era esperado, pois é sabido que nos primeiros dias têm-se o maior grau de degradação.

5.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias apresentadas nas Figuras 39, 40 e 41 são referentes à superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto. Estão apresentadas as micrografias com aumento de 1000 e 3000x referentes à PCL pura, PCL/MMT e PCL/OMMT após injeção e com diferentes tempos de imersão em água e temperatura de 40°C.

Por meio das micrografias na Figura 39 percebe-se a ocorrência de fratura dúctil, com evidências de deformação plástica. Após exposição em água e temperatura (Figura 39 (b) e (c)), observa-se pouca ou nenhuma mudança em sua morfologia independente do tempo a que foi exposto.

Figura 39: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL pura, (b) PCL com 15 dias imersa em água e (c) PCL com 45 dias imersa em água.



A partir das micrografias expostas na Figura 40 (a), observa-se a presença de vazios provavelmente devido às partículas de argilas que foram extraídas da matriz. Além disso, é possível observar a presença de partículas de argila que não estão tendo interação com o polímero. Essa fraca/nenhuma interação é resultado da má adesão entre a partícula de argila e o polímero. Com o passar de 15 dias imersos em água (Figura 40 (b)) nota-se que não ocorreu nenhuma mudança aparente na morfologia.

Para o tempo de 45 dias de imersão (Figura 40 (c)), observa-se a presença de vazios e também ocorreu o aparecimento de uma estrutura fibrosa. Esse comportamento já havia sido observado anteriormente por Castilla-Cortázar et al. (2012) para a PCL com um tempo de degradação hidrolítica maior, de 59 semanas. Eles observaram a presença de uma estrutura quase que completamente fibrosa e justificaram o acontecimento

como sendo uma degradação em massa sofrida pela amostra por conta da penetração do meio de degradação (a água) na amostra. Para a amostra em estudo, o aparecimento dessa estrutura foi em menor proporção. Com o aumento de dias em degradação hidrolítica, provavelmente essas fibras iriam se propagar, como ocorrido no estudo de Castilla-Cortáza. Além disso, o aparecimento de estrutura fibrosa só ocorreu para a amostra de PCL/MMT. Isto pode ser atribuído ao caráter hidrofílico da argila MMT que facilita a difusão da água.

Figura 40: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/MMT, (b) PCL/MMT com 15 dias imerso em água e (c) PCL/MMT com 45 dias imerso em água.

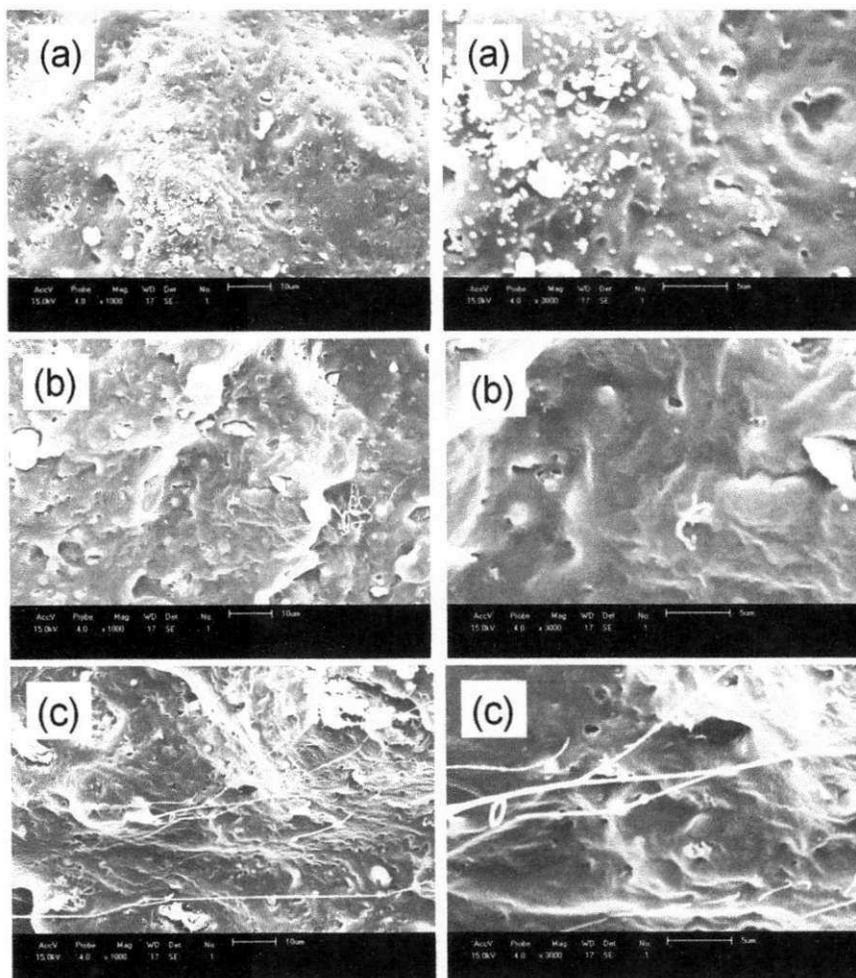
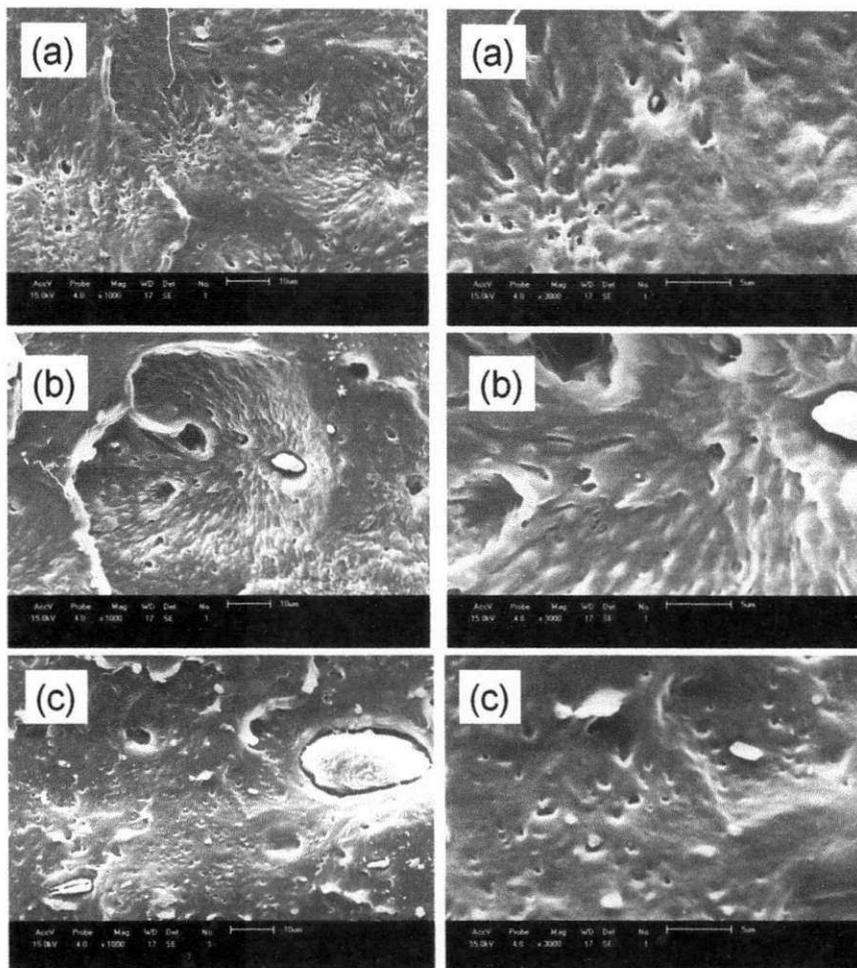


Figura 41: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/OMMT, (b) PCL/OMMT com 15 dias imerso em água e (c) PCL/OMMT com 45 dias imerso em água.

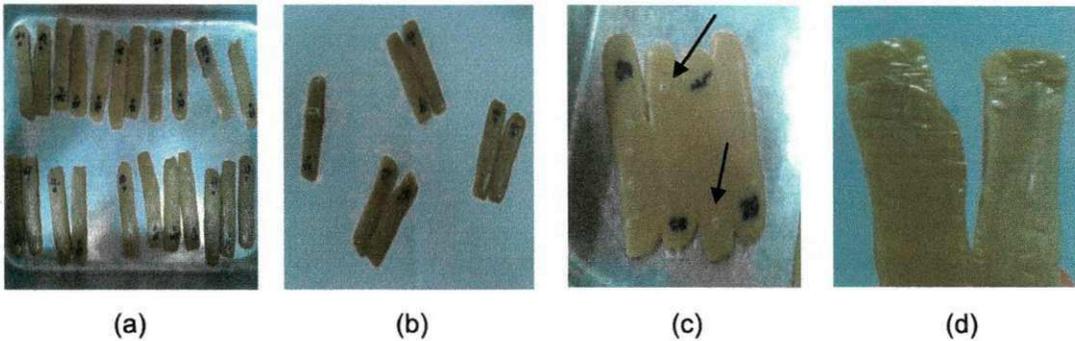


Pela micrografia exposta na Figura 41 (a) observa-se a presença de partículas menores de argila e também uma maior quantidade de vazios do que com a argila MMT exposta na Figura 40 (a), indicando uma melhor dispersão da mesma no polímero. Além disso, na Figura 40 (a), as partículas de OMMT parecem estar soltas na matriz. Com o passar do tempo de exposição (Figura 41 (b) e (c)), a composição apresenta um aumento de vazios em sua microestrutura, o que pode ser atribuído à degradação sofrida pelo material. Observa-se que tanto para a PCL/MMT como PCL/OMMT, Figuras 40 e 41 respectivamente, a má adesão da argila com o polímero justifica os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

As micrografias referentes à superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto para as composições que não ficaram imersos em água e em presença de temperatura, não foram obtidas porque

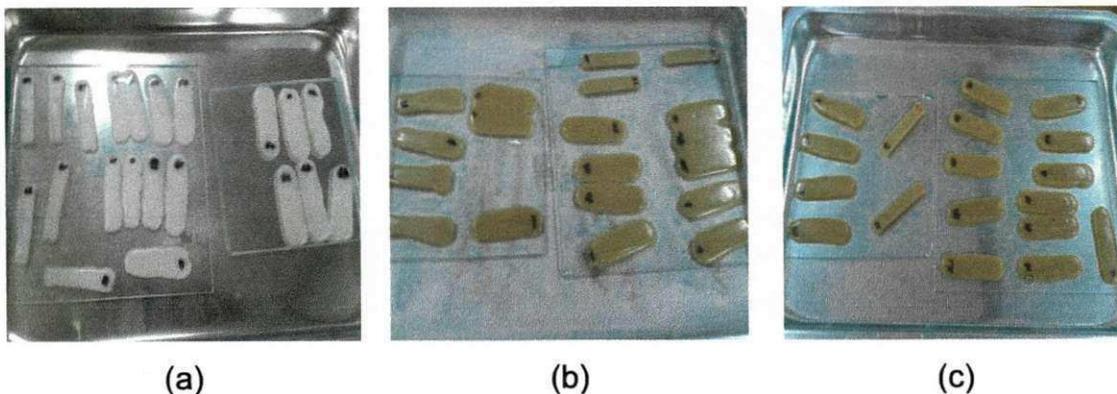
eles apresentaram um comportamento inesperado: com apenas 15 dias eles amoleceram totalmente e apresentaram bolhas (indicadas por setas), conforme Figura 42.

Figura 42: Imagem dos corpos de prova de impacto da PCL/Argilas após o 16º dia sem imersão em água e sob temperatura, (a) disposição dos corpos de prova no recipiente; (b) corpos de prova colados; (c) corpos de prova com bolhas e totalmente derretidos; (d) superfície dos corpos de prova.



Dessa forma, outro esquema foi realizado para tentar evitar esse acontecimento, onde novos corpos de prova foram dispostos em placas de vidro para evitar o contato direto entre o metal e o corpo de prova. Apesar desta segunda tentativa com um material isolante (o vidro), o resultado obtido foi o mesmo. Após o 16º dia, os corpos de prova derreteram e perderam sua estabilidade, como ilustra a Figura 43. Acredita-se que isso ocorreu devido a menor massa do corpo de prova, ou seja, o corpo de prova menor e mais leve tende a difundir mais rápido a temperatura, o que ocasiona com o tempo, o seu amolecimento.

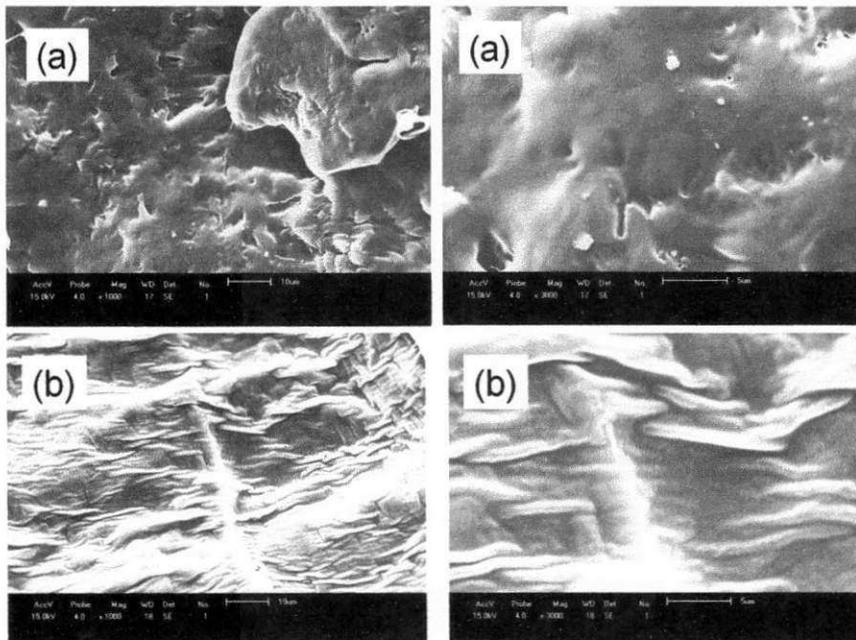
Figura 43: Imagem dos corpos de prova de impacto da PCL e PCL/Argilas após 15 dias sem imersão em água e sob temperatura, (a) Corpos de prova da PCL, (b) Corpos de prova da PCL/MMT e (c) Corpos de prova da PCL/ OMMT.



Dessa forma, nas Figuras 44, 45 e 46 estão ilustradas as micrografias da superfície de fratura, com aumento de 1000 e 3000x das composições PCL pura, PCL/MMT e PCL/OMMT após injeção e para os que não ficaram imersos em água para o tempo de 15 dias sob temperatura.

Observando as micrografias expostas na Figura 44 nota-se uma mudança na morfologia da superfície com o passar de 15 dias. A superfície tornou-se mais homogênea, possivelmente devido à presença de temperatura que favorece a relaxação das cadeias e melhor acomodação destas.

Figura 44: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL pura e (b) PCL com 15 dias sem imersão em água.



Para essa condição, sem água e com temperatura, as duas composições PCL/MMT e PCL/OMMT, Figuras 45 e 46 respectivamente, observa-se pouca interação da argila com o polímero mesmo após o passar de 15 dias. Com a exposição à temperatura é possível observar uma maior homogeneidade e uma superfície menos rugosa e mais lisa para o polímero. Provavelmente, a presença de temperatura e vácuo ocasionou a retirada de umidade e ajudou na relaxação das moléculas.

Para a composição PCL/OMMT Figura 46 (b), observa-se a presença de mais vazios do que para a PCL/MMT Figura 45 (b). Isto pode ser atribuído à liberação de substâncias como água e outros gases que promoveram um aumento na velocidade de degradação, explicando assim a diminuição bem

mais pronunciada para esta composição nos valores para a resistência mecânica.

Figura 45: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/MMT e (b) PCL/MMT com 15 dias sem imersão em água.

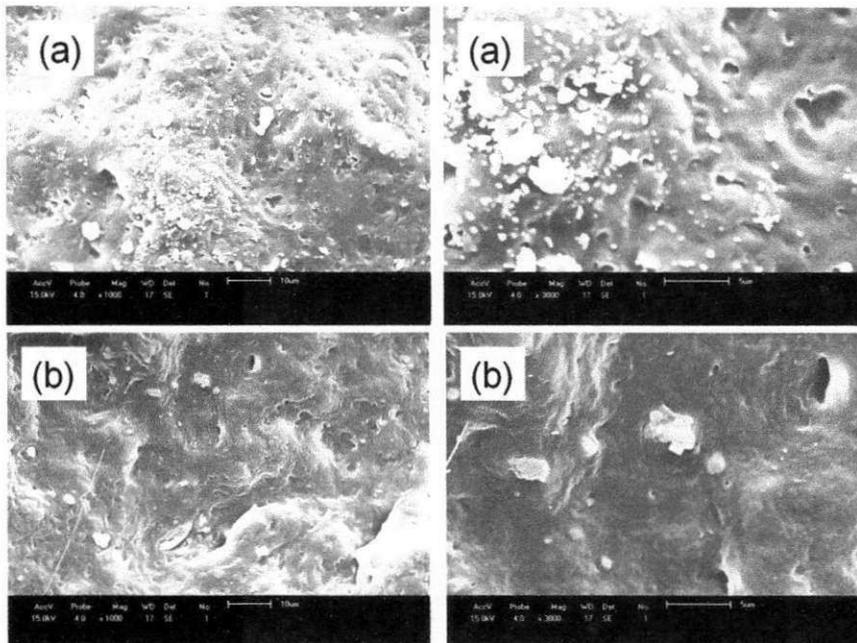
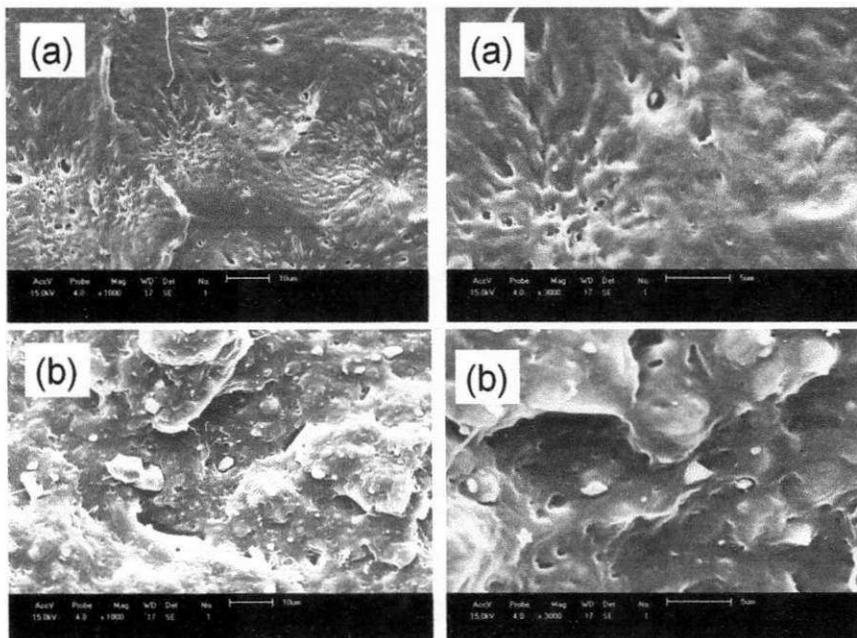


Figura 46: Micrografias da superfície de fratura com aumentos de 1000x e 3000x, respectivamente. (a) PCL/OMMT e (b) PCL/OMMT com 15 dias sem imersão em água.



6. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho teve como objetivo o estudo da estabilidade térmica com diferentes teores de argila por reometria de torque bem como o processamento da PCL e de sistemas de PCL/argila com e sem tratamento, MMT e OMMT, respectivamente. Foi realizada também a análise do comportamento destes quando sujeitos a diferentes meios de degradação, imersos e não imersos em água, ambos com presença de temperatura nominal de 40°C e de vácuo. Com o referido estudo, obtiveram-se as seguintes conclusões:

- Por meio das curvas reológicas, concluiu-se que as argilas MMT e OMMT, nos teores de 3 e 10%, preservam a estabilidade térmica do polímero sob condições de temperatura, velocidade e tempo investigados. Nos teores 20 e 50%, efeito contrário é observado, as argilas podem catalisar a reação de degradação e, para o sistema com argila organofílica este efeito foi mais pronunciado. Concluiu-se que o teor a ser utilizado na confecção dos corpos de prova seria o de 3% por apresentar boa estabilidade.
- Com o ensaio de HDT, observou-se que as argilas, MMT e OMMT, no teor de 3% aumentaram em aproximadamente 10°C a temperatura de deflexão térmica da PCL.
- Por meio dos difratogramas de DRX, observou-se que a PCL/MMT e PCL/OMMT, após a injeção, apresentaram pouca alteração no espaçamento basal. Já os DRX's dos sistemas PCL/OMMT submetidos à degradação apresentaram um aumento no espaçamento basal.
- Por meio do ensaio de tração observou-se que a PCL apresenta boas propriedades sendo um polímero dúctil. Para os sistemas com argila os valores de módulo obtidos foram menores que para a PCL pura. Em geral, as composições que foram submetidas à degradação apresentaram um aumento na rigidez com 30 dias.
- Os resultados obtidos pelo ensaio de impacto para a PCL, não imersa em água, exibiram um aumento pronunciado da resistência. Para as composições com argila, a resistência ao impacto diminuiu significativamente.

- Por meio da análise da perda de massa, observou-se um ganho até o tempo de 30 dias. Após este, houve perda na mesma para os sistemas imersos em água e temperatura. Para os sistemas que não ficaram imersos em água e temperatura houve perda de massa desde o início da análise, sendo esta mais pronunciada nos primeiros 30 dias.
- A partir das micrografias, observou-se que não correram grandes mudanças na morfologia mesmo para o maior tempo de ensaio de degradação.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar a degradação hidrolítica da PCL e da PCL com diferentes teores de argila utilizando diferentes soluções, com diferentes Ph's e temperaturas.
- Estudar o efeito de agitadores mecânicos na difusão aquosa nos corpos de prova.
- Estudar a biodegradabilidade da PCL e da PCL/argila em solo simulado.
- Estudar o efeito da biodegradação em solo simulado em corpos de prova e em filmes para efeito comparativo sobre a influência de sua espessura.

8. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. K. S. **Híbridos inorgânico-orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – adsorção e calorimetria**. 2008. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM-D-883-2008. STANDARD TERMINOLOGY RELATING TO PLASTICS.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM-D-638-99. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM-D-256-97. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM-D-248-07. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position.

AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y.; Thermal degradation of poly [(R)-3-hidroxybutirate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v.76, p.53-59, 2002.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Nanocompósitos Poliméricos: pesquisas na UFCG com argilas bentonítica**. Ed. Edufcg, Campina Grande – PB, v. 1, 2012.

AURAS, R.; ALMENAR, E. Permeation, sorption, and diffusion. In: AURAS, R.; LIM, L. -T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. (Ed.). **Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 345-405.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

BARBOSA, J. D. V. **Obtenção de bionanocompósitos de blendas PLA/PBAT com argila organofílica**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeito dos sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v.52, n.324, São Paulo Oct./Dec. 2006.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Unidade Acadêmica de

Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6.2, 2011.

CALLISTER, JR., WILLIAN D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Tradução Sérgio Murilo Stamile Souaras. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPOS, A; JOSÉ, C. M.; SANDRA, M. M.F.; *Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume*. Departamento de Bioquímica e Microbiologia, UNESP. **Polímeros**, vol. 20, nº 4. 2010.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. 2007. Tese (Doutorado em engenharia de materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

CASARIN, S. A. **Blendas de PHBV e PCL para uso em dispositivos em osteossíntese**. 2010. Tese (Doutorado em engenharia de materiais). Universidade Federal de São Carlos.

CASTILLA-CORTÁZAR, I. ; MÁ-ESTELLÉS, J.; MESEGUER-DUEÑAS, J.M.; ESCOBAR IVIRICO, J.L.; MARÍ, B.; VIDAURRE, A. Hydrolytic and enzymatic degradation of a poly(ϵ -caprolactone) network. **Polymer Degradation and Stability**, 97 (2012) 1241-1248.

CHIN-SAN WU. **Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite**. Department of Chemical Engineering, Kao Yuan Institute of Technology, Taiwan. November 2002.

CHRISAFIS, K, ANTONIADIS, G., PARASKEVOPOULOS, K.M., VASSILIOU, A., BIKIARIS, D.N. Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites. Aristotle University of Thessaloniki. **Composites science and technology** 67 (2007) 2165–2174.

COELHO, A. C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – **Uma revisão**. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1282-1294, 2007.

COELHO, C. P. D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas**. 2008. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo.

DELBEM, M.F.; VALERA, T.S.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; DEMARQUETTE N.R. Modification of a brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p.309-315, 2010.

DUARTE, M. A. T. **Estudo do processamento e da degradação térmica do poli (3-hidroxitirato) e de suas blendas com poli (ϵ -caprolactona)**. 2004.

Dissertação(Mestrado). Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Joinville.

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

FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R.; SOUZA SANTOS, P. Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos- Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). **Cerâmica**, v.18, n.71 p.333, 1972.

FRANCHETTI, S. M.; MARTINS E MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, Vol. 29, No. 4, 811-816, 2006.

FRANCO, C.R.; CYRAS, V.P.; BUSALMEN, J.P.; RUSECKAITE, R.A.; VA'ZQUEZ, A.; **Degradation of polycaprolactone / starch blends and composites with sisal fibre**. Research Institute of Material Science and Technology, INTEMA-CONICET, Mar del Plata University, Argentina. February 2004.

FUKUSHIMA, K.; FEIJOO, J.L.; YANG, M. Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLLA, PCL and partially miscible PDLLA/PCL blend. **European Polymer Journal**, 49 (2013) 706–717.

GAONA, L. A.; Gómez Ribelles J.L.; Perilla J. E.; Lebourg M.; Hydrolytic degradation of PLLA/PCL microporous membranes prepared by freeze extraction. **Polymer Degradation and Stability**, 97 (2012) 1621e1632.

GORASSI, G.; MARIA, R.T.; ERIC, P.; BENEDICTE, L.; MICHAEL, A.; PHILIPPE, D. **Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion**. Department of Chemical and Food Engineering, University of Salerno. Laboratory of Polymeric and Composite Material (SMPC), University of Mons-Hainaut. Janeiro, 2003.

HÖGLUND, A. **Controllable degradation product migration from biomedical polyester-ethers**. KTH Chemical Science and Engineering, 2007.

JOSHI, P.; MADRAS, G. Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids. Department of Chemical Engineering, Indian. **Polymer Degradation and Stability** 93 (2008) 1901–1908.

JENKINS, M.J., HARRISON, K.L., SILVA, M.M.C.G., WHITAKER, M.J., SHAKESHEFF, K.M., HOWDLE, S.M. Characterization of microcellular foams produced from semi-crystalline PCL using supercritical carbon dioxide. University of Birmingham. **European Polymer Journal** 42 (2006) 3145–3151.

KELLY, C. A.; MURPHY, S. H.; LEEKE, G. A.; HOWDLE, S. M.; SHAKESHEFF, K. M.; JENKINS, M. J. Rheological studies of polycaprolactone in supercritical CO₂. **European Polymer Journal** 49 (2013) 464–470.

KOLYBABA, M.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W.J.; POWELL, T.; WANG, B. **Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future**. Department of Agricultural and Bioresource Engineering University of Saskatchewan. CANADA, North Dakota, USA. October, 2003.

LAM, C. X.F.; TEOH, S. H.; HUTMACHER, D. W. Comparison of the degradation of polycaprolactone and polycaprolactone-(β -tricalcium phosphate) scaffolds in alkaline medium. **Polym International** 56:718–728 (2007).

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. 2011. Tese. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

LEPOITTEVIN, B.; DEVALCKENAERE, M.; PANTOUSTIER, N.; ALEXANDRE, M.; KUBIES, D.; CALBERG, C.; JÉRÔME, R.; DUBOIS, P. Poly (ϵ -caprolactone)/ clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. **Polymer** 43 (2002) 4017–4023

LILI CUI, D. M. K.; CHRISTOPHER, W. B.; HUNTER, D.L.; YOON, P.J.; PAUL, D.R.A. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Journal Polymer**. 2008.

LUDUEÑA, L. N.; VERA, A. A.; ANALIA, V. Processing and microstructure of PCL/clay nanocompósitos. Research Institute of Material Science and Technology (INTEMA), National Research Council (CONICET), **Materials Science and Engineering A** 529 (2011) 215–223.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros - 2ª versão online (revisada) - 2008**.

MARINI, J.; BEATRICE, C. A. G.; FAVARO, M. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Influência da temperatura de processamento no comportamento reológico de nanocompósitos de PCL/MMT. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa. São Carlos, 2009.

MARTINS, F. H. S. **O futuro biodegradável**. Monografia Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. 2011.

MARTINS, A. B. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. Relatório ANP/PRH-25, 2007.

MILLER, N.D., WILLIAMS, D.F. The in vivo and in vitro degradation of poly (glycolic acid) suture material as a function of applied strain. **Biomaterials**, 5, 1984.

MOTHÉ, C. G.; DIAS, F. T. G.; MICHELLE G. Mothé. Avaliação térmica e mecânica da degradação de materiais poliméricos na proteção ao meio

ambiente. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Rio de Janeiro – RJ. 2009.

NETO, C.L.B., GOMEZ, J.G.C. **Produção de poliésteres bacterianos In: LIMA, U. et al. Biotecnologia industrial– processos fermentativos e enzimáticos.** São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

OROZCO-CASTELLANOS, L. M.; FERNÁNDEZ, A. M.; RICHA, A. M. **Hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) with different end groups and poly(ϵ -caprolactone-co- γ -butyrolactone). Characterization and kinetics of hydrocortisone delivery.** Facultad de Química, 2009.

PERSENAIRE, O., ALEXANDRE, M., DEGÉE, P., DUBOIS, P. **Biomacromolecules**, v.2, p.288-94, 2001.

PERSTORP. Disponível em <www.PERSTORP.com> Acesso em: 30 de agosto de 2013.

RODRIGUES, A. W. B; **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno.** 2009. Tese. Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

RODRIGUES, L. F. Jr.; **Avaliação das Formas de Incorporação de Montmorilonita Modificada e Não Modificada em Matrizes Termoplásticas e Termorrígidas.** 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ROSA, D. S.; DENISE, F.P.; MARIA, R.C.; Thermal Properties and Biodegradability of PCL and PHB Submitted in Fungi Pool. Universidade São Francisco. **Revista de Ciência & Tecnologia**• 15 – pp. 75-80, 2000.

ROSA. D. S.; QUEENIE SI, H. C.; Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. Unidade Acadêmica da Área de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade São Francisco. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 4, p. 311-317, 2002.

RUDNICK, E. **Compostable Polymer Materials.** 1ª ed. Oxford: Elsevier, 2008.

RUSECKAITE, R. A.; ALFONSO, J. **Thermal degradation of mixtures of polycaprolactone with cellulose derivatives.** Research Institute of Material Science and Technology (INTEMA), University of Mar del Plata, Argentina. February 2003.

RUTKOWSKA, M.; KRASOWSKA, K.; HEIMOWSKA, A.S.; JANIK, H.; HAPONIUK, J.; KARLSSON, S. Biodegradation of Modified Poly (ϵ -caprolactone) in Different. Environments. Gdynia Maritime Academy, Technical

University of Gdansk, Poland The Royal Institute of Technology. **Polish Journal of Environmental Studies** Vol. 11, No. 4 (2002), 413-420

SHUNTO-GUN, S.; SHIN-ICHI, A. Preparation and biodegradation of polycaprolactone-paper composites. Central Technical Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University, **Polymer Degradation and Stability** 45, 1994.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/sigmaaldrich/home.html>> Acessado em: 12.03.2013

SILVA, T. R. G. **Obtenção de filmes poliméricos a partir de nanocompósitos poliamida 6/argila bentonítica**. 2010. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SINHA RAY, .S. & OKAMOTO, M. Polymer/Layered silicate nanocompósitos: a Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**, 28, 1539-1641, 2005.

SINHA RAY, .S. & OKAMOTO, M. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites, 6^a Melt Rheology and Foam Processing. **Macromol. Mater. Eng.** 288 (2003) 936–944

SIVALINGAM, G.; MADRAS, G. Thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone). Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Science. **Journal Analytical Applied Pyrolysis** 70 (2003) 631/647.

SOUZA, D. D. **Desenvolvimento de membranas de bionanocompósitos de PLA/ARGILA e de (PBAT/PLA)/ARGILA**. 2012. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Brasil.

SOUZA, D.H.S.; DIAS, M. L. Estudo da morfologia e da degradação térmica de compósitos de poli (ácido láctico)/mica sintética organofílica. **Anais do 19^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Brasil, 2010.

SOUZA, E. C. V.S.; **Síntese, caracterização e estudo das propriedades biocompatíveis do poli (ϵ -caprolactona) com topologia estrela**. 2009. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá, Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Brasil.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo - SP, v. 2, 1992.

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

TSUJI, H., IKADA, Y. Properties and morphology of poly(Lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphate-buffered solution. **Polymer Degradation and Stability**, 67, 2000.

TOKIWA, Y; CALABIA, B. P; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences** (2009), 10, 3722-3742.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymer Nanocomposites**. RAPRA: Shawbury, 2004. p. 81.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VAN KREVELEN, D. W. & NIJANHUIS, K.TE. **Properties of Polymers**. Ed. Elsevier: Amsterdam, 2008; p. 97.

VANUCCI, M. M. **Produção e caracterização da blenda polimérica biodegradável poli(hidroxibutirato)[PHB] / co-poliéster alifático aromático [ECOFLEX®] para aplicações em embalagens**. 2004. Dissertação. Programa de Mestrado da Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.

VIEIRA, A.C. A; VIEIRA, J.C.; GUEDES, R.M.; MARQUES, A.T.; **Experimental degradation characterization of pla-pcl, pga-pcl, pdo and pga fibres**. Institute of Mechanical Engineering and Industrial Management (INEGI), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto (FEUP). Porto, Portugal 2009.

VIEIRA, A.C. B; VIEIRA, J.C.; FERRA, J.M.; MAGALHÃES, F.D.; GUEDES, R.M.; MARQUES, A.T.; Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation. Institute of Mechanical Engineering and Industrial Management, UMEC. **Journal of the mechanical behavior of biomedical material**. Porto, Portugal, 2010.

XIAOXIA ZHENG, CHARLES A. W. **Nanocomposites based on poly (E-caprolactone) (PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene**. Department of Chemistry, Marquette University, USA. May, 2003

YONG HU , LEYANG ZHANG ,YI CAO , HAIXIONG GE , XIQUN JIANG , CHANGZHENG YANG. **Degradation behavior of poly (caprolactone)-poly(ethylene glycol) block copolymer/low-density polyethylene blends**. Laboratory of Mesoscopic Chemistry and Department of Polymer Science & Engineering. China,2004.

APÊNDICE A

Determinação da massa para processamento descontínuo no Reômetro de Torque Haake Rheomix 600.

Foi utilizada a equação do volume específico (E.1) para se obter a densidade, ρ , do polímero à temperatura de processamento.

Polímero a ser processado é a poli (ϵ -caprolactona) (PCL)

Temperatura de processamento: $T = 80^\circ\text{C}$

Tempo de processamento: $t = 20 \text{ min}$

Velocidade de rotação (rotores tipo *roller*): $N = 60 \text{ rpm}$

Volume livre da câmara (rotores tipo *roller*): $V_F = 69 \text{ cm}^3$

Para o polímero:

$$V_T = V_{T_0} [1 + \alpha (T - T_0)] \quad \text{E. 1}$$

onde: V_T é o volume específico à temperatura T (temperatura de processamento)

V_{T_0} é o volume específico à temperatura T_0 (temperatura ambiente)

α é o coeficiente de expansão térmica do material

T é a temperatura de processamento

T_0 é a temperatura ambiente

dados:

α = coeficiente de expansão térmica

$$\alpha_{\text{amorfo}} = 0.62 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{cristalino}} = 0.31 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

(estes são valores genéricos de α , apropriados para a maioria dos polímeros) (Van Krevelen & Nijanhuis, 2008).

$$T = 80^\circ\text{C}$$

$$T_0 = 25^\circ\text{C}$$

Assumindo uma cristalinidade de **50%**, o coeficiente de expansão térmica é a média dos valores para a fração amorfa e a fração cristalina:

$$\alpha \approx (\alpha_{\text{amorfo}} + \alpha_{\text{cristalino}}) / 2 = 0.46 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Sabendo que a densidade da PCL a 25°C é $\rho = 1.146 \text{ g/cm}^3$ (Sigma Aldrich, 2013)

$$V_{T0} = 1/\rho = 1/1.146 = 0.8734 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_T = 0.8734 * [1 + 0.46 * 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} (80 \text{ } ^\circ\text{C} - 25 \text{ } ^\circ\text{C})] = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g}$$

A densidade ρ à 80°C é:

$$\rho = 1/V_T = 1/0.8955 \rightarrow \rho = 1.114 \text{ g/cm}^3$$

Cálculo da massa a ser inserida no mixer

$$m = \rho * V_F * f \quad \text{E. 2}$$

onde: ρ é a densidade

V_F é o volume livre da câmara do mixer (com rotores tipo *roller*)

f é o fator de preenchimento

dados:

$$V_F = 69 \text{ cm}^3$$

$$f = 0.75$$

$$\rho_{80^\circ\text{C}} = 1.114 \text{ g/cm}^3$$

$$m = (1.114 \text{ g/cm}^3) * (69 \text{ cm}^3) * (0.75) \rightarrow m_{\text{PCL}} = 57.6 \text{ g}$$

Este é o cálculo para a massa no teste de polímero puro.

Para os testes de compósitos, a densidade deve ser a do compósito. O volume específico do compósito (inverso da densidade) pode ser estimado a partir da “regra das misturas”:

$$V = V_P w_P + V_A w_A \quad \text{E. 3}$$

onde: V_P é o volume específico do polímero

w_P é a fração mássica do polímero

V_A é o volume específico da argila

w_A é fração mássica da argila

O volume específico do polímero é o avaliado à temperatura T de processamento:

$$V_T = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g}$$

O volume específico da argila é o inverso da densidade.

$$\rho_{AN} = 2.4 \text{ g/cm}^3 \text{ (valor da densidade para argila natural)}$$

$$\rho_{AO} = 1.8 \text{ g/cm}^3 \text{ (valor da densidade para argila organofílica)}$$

$$V_{AN} = 1/2.4 \rightarrow V_{AN} = 0.417 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (argila natural)}$$

$$V_{AO} = 1/1.8 \rightarrow V_{AO} = 0.556 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (argila organofílica)}$$

Neste caso, assumimos que a expansão térmica da argila seja desprezível e utilizamos as densidades à temperatura ambiente (UTRACKI, 2004).

Para compósitos com 3% de argila:

Introduzindo os volumes específicos e as frações mássicas para o caso:

PCL 97% + Argila 3%

Ou seja, $w_P = 0.97$ e $w_{TA} = 0.03$ (para o compósito com 3% de argila) na E. 3

Avaliamos o volume específico do compósito a temperatura de processamento.

A densidade do compósito será o inverso desse valor.

$$V_{PAN} = V_P w_P + V_{AN} w_{AN} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.97 + 0.417 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.03 \rightarrow V = 0,881 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{PAO} = V_P w_P + V_{AO} w_{AO} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.97 + 0.556 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.03 \rightarrow V = 0,886 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{PAN} = 1,135 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PAO} = 1,129 \text{ g/cm}^3$$

Agora, com essa densidade, avaliamos utilizando a E. 2, a *massa de compósito* (m) necessária para preencher 75% do volume da livre da câmara a temperatura de processamento.

$$m_{PAN} = 1,135 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 58,7 \text{ g}$$

$$m_{PAO} = 1,129 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 58,4 \text{ g}$$

As *mãssas dos insumos* (polímero e argila) a serem alimentados são simplesmente:

$$m_P = w_P * m$$

$$m_A = w_s * m$$

Para a argila natural:

$$m_P = 0,97 * 58,7 \text{ g} \rightarrow m_P = 56,9 \text{ g}$$

$$m_A = 0,03 * 58,7 \text{ g} \rightarrow m_A = 1,76 \text{ g}$$

Para a argila organofílica:

$$m_P = 0,97 * 58,4 \text{ g} \rightarrow m_P = 56,6 \text{ g}$$

$$m_A = 0,03 * 58,4 \text{ g} \rightarrow m_A = 1,7 \text{ g}$$

Para compósitos com 10% de argila:

Introduzindo os volumes específicos e as frações mássicas para o caso:

PCL 90% + Argila 10%

Ou seja, $w_P = 0.9$ e $w_{TA} = 0.1$ (para o compósito com 10% de argila) na E. 3

Avaliamos o volume específico do compósito a temperatura de processamento.

A densidade do compósito será o inverso desse valor.

$$V_{PAN} = V_{PWP} + V_{ANW_{AN}} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.9 + 0.417 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.1 \rightarrow V = 0,848 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{PAO} = V_{PWP} + V_{AOW_{AO}} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.9 + 0.556 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.1 \rightarrow V = 0,861 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{PAN} = 1,179 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PAO} = 1,161 \text{ g/cm}^3$$

Agora, com essa densidade, avaliamos utilizando a E. 2, a *massa de compósito* (m) necessária para preencher 75% do volume da livre da câmara a temperatura de processamento.

$$m_{PAN} = 1,179 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 61,0 \text{ g}$$

$$m_{PAO} = 1,161 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 60,1 \text{ g}$$

As massas dos insumos (polímero e argila) a serem alimentados são simplesmente:

$$m_P = w_P * m$$

$$m_A = w_s * m$$

Para a argila natural:

$$m_P = 0,9 * 61,0 \text{ g} \rightarrow m_P = 54,9 \text{ g}$$

$$m_A = 0,1 * 61,0 \text{ g} \rightarrow m_A = 6,1 \text{ g}$$

Para a argila organofílica:

$$m_P = 0,9 * 60,1 \text{ g} \rightarrow m_P = 54,1 \text{ g}$$

$$m_A = 0,1 * 60,1 \text{ g} \rightarrow m_A = 6,0 \text{ g}$$

Para compósitos com 20% de argila:

Introduzindo os volumes específicos e as frações mássicas para o caso:

PCL 80% + Argila 20%

Ou seja, $w_P = 0.8$ e $w_{TA} = 0.2$ (para o compósito com 10% de argila) na E. 3

Avaliamos o volume específico do compósito a temperatura de processamento.

A densidade do compósito será o inverso desse valor.

$$V_{PAN} = V_{PW_P} + V_{ANW_{AN}} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.8 + 0.417 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.2 \rightarrow V = 0,799 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{PAO} = V_{PW_P} + V_{AOW_{AO}} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.8 + 0.556 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.2 \rightarrow V = 0,827 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{PAN} = 1,251 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PAO} = 1,209 \text{ g/cm}^3$$

Agora, com essa densidade, avaliamos utilizando a E. 2, a massa de compósito (m) necessária para preencher 75% do volume da livre da câmara a temperatura de processamento.

$$m_{PAN} = 1,251 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0,75 = 64,7 \text{ g}$$

$$m_{PAO} = 1,209 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0,75 = 62,6 \text{ g}$$

As massas dos insumos (polímero e argila) a serem alimentados são simplesmente:

$$m_P = w_P * m$$

$$m_A = w_s * m$$

Para a argila natural:

$$m_P = 0,8 * 64,7 \text{ g} \rightarrow m_P = 51,76 \text{ g}$$

$$m_A = 0,2 * 64,7 \text{ g} \rightarrow m_A = 12,94 \text{ g}$$

Para a argila organofílica:

$$m_P = 0,8 * 62,6 \text{ g} \rightarrow m_P = 50,8 \text{ g}$$

$$m_A = 0,2 * 62,6 \text{ g} \rightarrow m_A = 12,52 \text{ g}$$

Para compósitos com 20% de argila:

Introduzindo os volumes específicos e as frações mássicas para o caso:

PCL 80% + Argila 20%

Ou seja, $w_P = 0,8$ e $w_{TA} = 0,2$ (para o compósito com 10% de argila) na E. 3

Avaliamos o volume específico do compósito a temperatura de processamento.

A densidade do compósito será o inverso desse valor.

$$V_{PAN} = V_P w_P + V_{AN} w_{AN} \rightarrow$$

$$V = 0,8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0,8 + 0,417 \text{ cm}^3/\text{g} * 0,2 \rightarrow V = 0,799 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{PAO} = V_P w_P + V_{AO} w_{AO} \rightarrow$$

$$V = 0,8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0,8 + 0,556 \text{ cm}^3/\text{g} * 0,2 \rightarrow V = 0,827 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{PAN} = 1,251 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PAO} = 1,209 \text{ g/cm}^3$$

Agora, com essa densidade, avaliamos utilizando a E. 2, a *massa de compósito* (m) necessária para preencher 75% do volume da livre da câmara a temperatura de processamento.

$$m_{PAN} = 1,251 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 64,7 \text{ g}$$

$$m_{PAO} = 1,209 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 62,6 \text{ g}$$

As *massas dos insumos* (polímero e argila) a serem alimentados são simplesmente:

$$m_P = w_P * m$$

$$m_A = w_s * m$$

Para a argila natural:

$$m_P = 0,8 * 64,7 \text{ g} \rightarrow m_P = 51,76 \text{ g}$$

$$m_A = 0,2 * 64,7 \text{ g} \rightarrow m_A = 12,94 \text{ g}$$

Para a argila organofílica:

$$m_P = 0,8 * 62,6 \text{ g} \rightarrow m_P = 50,8 \text{ g}$$

$$m_A = 0,2 * 62,6 \text{ g} \rightarrow m_A = 12,52 \text{ g}$$

Para compósitos com 50% de argila:

Introduzindo os volumes específicos e as frações mássicas para o caso:

PCL 50% + Argila 50%

Ou seja, $w_P = 0.5$ e $w_{TA} = 0.5$ (para o compósito com 50% de argila) na E. 3

Avaliamos o volume específico do compósito a temperatura de processamento.

A densidade do compósito será o inverso desse valor.

$$V_{PAN} = V_{PW_P} + V_{ANW_{AN}} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.5 + 0.417 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.5 \rightarrow V = 0,656 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{PAO} = V_{PW_P} + V_{AOW_{AO}} \rightarrow$$

$$V = 0.8955 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.5 + 0.556 \text{ cm}^3/\text{g} * 0.5 \rightarrow V = 0,726 \text{ cm}^3/\text{g}$$

ou seja, as densidades:

$$\rho_{PAN} = 1,524 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PAO} = 1,377 \text{ g/cm}^3$$

Agora, com essa densidade, avaliamos utilizando a E. 2, a *massa de compósito* (m) necessária para preencher 75% do volume da livre da câmara a temperatura de processamento.

$$m_{\text{PAN}} = 1,524 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 78,87\text{g}$$

$$m_{\text{PAO}} = 1,377 \text{ g/cm}^3 * 69 \text{ cm}^3 * 0.75 = 71,26 \text{ g}$$

As *massas dos insumos* (polímero e argila) a serem alimentados são simplesmente:

$$m_{\text{P}} = w_{\text{P}} * m$$

$$m_{\text{A}} = w_{\text{S}} * m$$

Para a argila natural:

$$m_{\text{P}} = m_{\text{A}} = 0,5 * 78,87 \text{ g} \rightarrow m_{\text{P}} = 39,43 \text{ g}$$

Para a argila organofílica:

$$m_{\text{P}} = m_{\text{A}} = 0,5 * 71,26 \text{ g} \rightarrow m_{\text{P}} = 35,63 \text{ g}$$