

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(L-LACTÍDEO) E NANOPARTÍCULAS DE ARGILA SÓDICA, ARGILAS ORGANOFÍLICAS E ÓXIDOS DE SÍLICA

Alessandra dos Santos de Almeida

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos professores Maria Inês Bruno Tavares e Emerson Oliveira da Silva.

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica.

Autor: Alessandra dos Santos de Almeida

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares

Data da Defesa: 20 de julho de 2010

Aprovada por:

Professora Maria Inês Bruno Tavares, DSc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

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

Professor Jefferson Leixas Capitaneo, DSc.
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Professor Marcos Lopes Dias, DSc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Leandro Luetkmeyer, DSc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Almeida, Alessandra dos Santos.

Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica/
Alessandra dos Santos de Almeida. – Rio de Janeiro, 2010.

xv, 132f.: il.; 30cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares
Emerson Oliveira da Silva

1. Nanocompósitos. 2. Poli(ácido L Láctico). 3. Argila sódica. 4. Argilas organofílicas 5. Sílica. I. Tavares, Maria Inês Bruno (Orient.). II. Emerson Oliveira da Silva (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professara Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedicada ao meu marido, Marcello Weydt, e aos meus pais, João Milesi e Rita de Cássia, pelo amor e compreensão e por serem imprescindíveis em toda minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Acima de tudo, agradeço a Deus por me capacitar, me fortalecer, conduzindo-me de vitória em vitória nessa jornada. A minha suficiência vem Dele. Ele é meu Tudo. Sem Ele nada sou.

- ✓ À minha família que amo mais que tudo neste mundo e dos quais recebo o mais sincero e leal amor: meu marido, Marcello Weydt, meus pais, João Milesi e Rita de Cássia; meus irmãos Alessandro e Alexandro, minhas cunhadas Regina e Michele e aos meus sogros, Sidney e Franquelina. Em todos os momentos de dificuldade e tensão, pude e sempre poderei que posso contar com o carinho e a alegria de todos vocês. Obrigada pelo amor incondicional, pelo carinho e pela confiança que a cada dia depositam sobre mim.

- ✓ À Professora Doutora Maria Inês Bruno Tavares por me orientar nesses dois anos de intenso trabalho e pesquisas, pelo amor, amizade, carinho, atenção e, acima de tudo, ter acreditado em mim e no meu potencial. Tenho muito orgulho de fazer parte da linda família MIBT.

- ✓ Às minhas amigas, madrinhas, irmãs, que me deram palavras de ânimo, coragem e tiveram toda compreensão nesta fase da minha vida que tive que me abster de estar com elas em vários momentos.

- ✓ Aos amigos maravilhosos que conquistei nos laboratórios J-115 e J-121, minha segunda família: Roberto Cucinelli, Fernanda Abatte, Emerson Oliveira da Silva, Leonardo Augusto, Eduardo Miguez, Leandro Luetkmeyer, Jeferson, Mariana Bruno, Paulo Sérgio Rangel, Pádua, Jorge, Mariana Sato, Mônica, Gisele, Pedro, Suelen, Helton. Adorei o convívio com todos vocês e com cada um, sem exceção, aprendi lições que fizeram de mim uma pessoa melhor. Agradeço muito pela maneira a qual fui acolhido por vocês.

✓ A alguns amigos em especial: Roberto Martins, Sandra Albinante, Emerson, Leandro, Fernanda Abatte, Alessandra de Santana, Juliana Cavalcanti, Suellem Barbosa, Magnovaldo, José Carlos Dutra, Luciana, Luís Carlos, Assis, Ana Paula. Vocês são pessoas sensacionais, de um coração enorme e são merecedores do que de melhor. A amizade que tenho com cada um de vocês é um dos bens mais valiosos que tenho e espero retribuir todo esse carinho sempre que for preciso. Contem sempre comigo.

✓ Aos funcionários da Biblioteca pelo auxílio e apoio, em especial a Patrícia, também a Leonardo Augusto, Eduardo Miguez, Márcia, Léa Maria e Cristiana pelas análises de RMN, FTIR, TGA e DRX; e ao Sr. Wilson pelas palavras de força.

✓ Em especial aos Técnicos de laboratório Roberto Cucinelli e Leonardo Augusto por terem me auxiliado de forma excelente desde o início desta jornada de trabalho e pesquisas.

✓ A quem na minha limitação de memória eu não mencionei nominalmente, mas que de um jeito ou de outro me ajudou neste trabalho, meu muito obrigado!

✓ Ao CNPq por fomentar financeiramente este trabalho.

“É graça divina começar bem. Graça maior
persistir na caminhada certa. Mas a graça das
graças é não desistir nunca.”

Dom Hélder Câmara

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI (L-LACTÍDEO) E NANOPARTÍCULAS DE ARGILA SÓDICA, ARGILAS ORGANOFÍLICAS E ÓXIDOS DE SÍLICA

Alessandra dos Santos de Almeida

Orientadores: Maria Inês Bruno Tavares e Emerson Oliveira da Silva

Neste estudo foram incorporadas nanopartículas de sílica hidrofóbica (R972) e hidrofílica (A200), montmorilonita sódica (NT-25) e organofílicas (S4 e S7) em matriz de poli(L-lactídeo) (PLLA), pelo método de intercalação via solução (clorofórmio). Avaliou-se os efeitos da concentração na solução (3 e 5% m/v) e do teor de nanopartículas (3 e 5% m/m para as montmorilonitas e 0,001 e 0,003% para as sílicas) sobre a morfologia e estabilidade térmica. Análises de DRX e RMN de baixo campo mostraram que os nanocompósitos com S4 e S7 têm dispersões com esfoliação em todas as formulações, sendo que os com S7 apresentaram maior grau de esfoliação. Os nanocompósitos com maior concentração na solução mostraram melhor dispersão. Os nanocompósitos PLLA/NT-25 também apresentaram estrutura esfoliada, porém com dispersão mais pobre que as observadas nas montmorilonitas organofílicas. Observaram-se estruturas bem dispersas para os nanocompósitos PLLA/sílica, sendo que as melhores dispersões foram dos nanocompósitos preparados com 5% m/v na solução. Não foram observadas diferenças significativas de dispersão entre os dois tipos de sílica utilizados. A análise de TG mostrou que a estabilidade térmica dos nanocompósitos da A200 e NT-25 diminuiu ligeiramente, enquanto que para S4, S7 e R972 houve aumento.

Rio de Janeiro

2010

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

OBTENTION AND CHARACTERIZATION OF POLY(L-LACTIDE) AND SODIUM CLAY, ORGANOCCLAYS AND SILICA NANOPARTICLES

Alessandra dos Santos de Almeida

Advisors: Maria Inês Bruno Tavares and Emerson Oliveira da Silva

In this study were incorporate nanoparticles of hydrophobic (R972) and hydrophilic (A200) silica, sodium montmorillonite clay (NT-25) and organoclays (S4 and S7) in matrix of poly(L-lactide) (PLLA) by the method of intercalation from solution (chloroform). We evaluated the effects of concentration in the solution (3 and 5 wt %) and the content of nanoparticles (3 and 5 wt% for the montmorillonites and 0,001 and 0,003 wt% for the silica) on the morphology and thermal stability. XRD analysis and low-field NMR showed that the nanocomposites with S4 and S7 have exfoliated structure in all ratios, and those with S7 showed a higher degree of exfoliation. The nanocomposites with the highest concentration in the solution showed better dispersion. The nanocomposites PLLA/NT-25 also showed exfoliated structure, but with poorer dispersion than those observed in organophilic montmorillonites. Structures were well dispersed nanocomposites for PLLA/silica, and the best of the nanocomposite dispersions were prepared with 5 wt% in the solution. There were no significant differences in dispersion between the two types of silica used. TG analysis showed that the thermal stability of nanocomposites of A200 and NT-25 decreased slightly, while for S4, S7 and R972 increased.

Rio de Janeiro

2010

LISTA DE ILUSTRAÇÕES:

Figura 1: Polímeros usados como biomateriais	3
Figura 2: Exemplos na escala nanométrica	8
Figura 3: Tipos de nanopartículas	11
Figura 4: Esquema dos diferentes níveis de dispersão do silicato através da matriz polimérica	13
Figura 5: Esquema da argila pura e da argila organicamente modificada	13
Figura 6: Hidrólise da fase de vapor dos compostos de cloreto metálico	18
Figura 7: Inserção da cadeia polimérica nas lamelas de argilas	21
Figura 8: Esquema da preparação de nanocompósito através da intercalação no estado fundido	22
Figura 9: Figura esquemática da técnica de preparação de nanocompósitos por Polimerização <i>in situ</i>	23
Figura 10: Figura esquemática da técnica de Intercalação via solução	23
Figura 11: Estrutura do PLA	32
Figura 12: Rota de obtenção do PLLA	35
Figura 13: Parafuso de PLLA	36
Figura 14: Organomodificadores das argilas	41
Figura 15: Modificador da Aerosil [®] R972	42
Figura 16: Etapas de obtenção e caracterização dos filmes de PLA e filmes de nanocompósitos de PLA	43
Figura 17: Amostras sem adição de nanopartículas	44
Figura 18: Ilustração do preparo e obtenção dos filmes sem nanopartículas	45
Figura 19: Ilustração do preparo e obtenção dos filmes com nanopartículas	47
Figura 20: Amostras com adição de nanopartículas	48
Figura 21: Espectro de RMN de carbono-13 em solução do PLLA	54
Figura 22: Curva de domínio do PLLA	55
Figura 23: Perfil de cristalinidade do PLLA	56
Figura 24: Curva de degradação térmica do PLLA	57
Figura 25: Espectros de FTIR das argilas NT-25, S4 e S7	58
Figura 26: Difractogramas das argilas NT-25, S4 e S7	59
Figura 27: Curvas de degradação térmica da argila NT-25	60

Figura 28: Curvas de degradação térmica da argila S4	61
Figura 29: Curvas de degradação térmica da argila S7	62
Figura 30: Espectro de Infravermelho das sílicas A200 e R972	63
Figura 31: Difrátogramas de raios X das sílicas R972 e A200	64
Figura 32: Curvas de degradação térmica (a) A200 e (b) R972	65
Figura 33: Espectros de FTIR do Clorofórmio e dos nanocompósitos a base de PLLA e sílicas	71
Figura 34: Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos (a) 3%PLLA-S4; (b) 5%PLLA-S4; (c) 3%PLLA-S7; (d) 5%PLLA-S7; (e) 3%PLLA-NT-25 e (f) 5%PLLA-NT-25	73
Figura 35: Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos (a) 3%PLLA-A200; (b) 5%PLLA-A200; (c) 3%PLLA-R972; (d) 5%PLLA-R972	75
Figura 36: Curvas de distribuição de domínios de T ₁ H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S4	79
Figura 37: Curvas de distribuição de domínios de T ₁ H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S7	79
Figura 38: Curvas de distribuição de domínios de T ₁ H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com NT-25	83
Figura 39: Curvas de distribuição de domínios de T ₁ H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com A200	84
Figura 40: Curvas de distribuição de domínios de T ₁ H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com R972	84
Figura 41: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com S4	86
Figura 42: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com S7	88
Figura 43: Gráfico comparativo das temperaturas máximas de degradação dos nanocompósitos com argilas organofílicas	90
Figura 44: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com NT-25	91
Figura 45: Gráfico comparativo das temperaturas máximas de degradação dos nanocompósitos com NT-25	93

Figura 46: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com A200	94
Figura 47: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com R972	95
Figura 48: Gráfico comparativo das temperaturas máximas de degradação dos nanocompósitos com sílicas	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Função e aplicações dos óxidos	17
Tabela 2: Propriedades físicas do PLA	40
Tabela 3: Argilas, seus modificadores orgânicos e fornecedores	40
Tabela 4: Sílica pirogênica modificada e não modificada, modificador orgânico e fornecedores	41
Tabela 5: Amostras dos filmes sem nanopartículas	46
Tabela 6: Amostras e seus respectivos percentuais de nanopartículas de argila	48
Tabela 7: Sinais do espectro de RMN de carbono-13 em solução do PLLA	54
Tabela 8: Relação dos valores de 2θ e Distância Interlamelar das argilas	55
Tabela 9: Características dos filmes com 3% de PLLA e seus nanocompósitos com argilas modificadas organicamente	58
Tabela 10: Relação dos valores de 2θ e Distância Interlamelar das argilas	59
Tabela 11: Características dos filmes com 3% de PLLA e seus nanocompósitos com argilas organomodificadas	66
Tabela 12: Características dos filmes com 5% de PLLA e seus nanocompósitos com as argilas organomodificadas	67
Tabela 13: Características dos filmes com 3 e 5% de PLLA e seus nanocompósitos com a NT-25	68
Tabela 14: Características dos filmes de PLLA com adição de nanopartículas de sílica	69
Tabela 15: Nanocompósitos com seus respectivos ângulos (2θ) e distância interlamelar	74
Tabela 16: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S4	76
Tabela 17: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S7	78
Tabela 18: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com NT-25	80
Tabela 19: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com A200	81
Tabela 20: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com R972	83
Tabela 21: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com S4	87
Tabela 22: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com S7	89

Tabela 23: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com NT-25	92
Tabela 24: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com A200	95
Tabela 25: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com R972	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	7
2.1. OBJETIVO GERAL	7
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	8
3.2. NANOCARGAS E NANOPARTÍCULAS	10
3.2.1. Argila	11
3.2.1.1. Argila Organofílica	13
3.2.2. Sílica	14
3.2.2.1. Sílica pirogênica	15
3.2.3. Como são produzidos os óxidos através de processo pirogênico	17
3.2.3.1. Óxidos não tratados obtidos por processo pirogênico	17
3.2.3.2. Óxidos tratados obtidos por processo pirogênico	18
3.3. NANOCOMPÓSITOS	19
3.3.1. Métodos de Preparação de Nanocompósitos	21
3.3.1.1. Intercalação no estado fundido	21
3.3.1.2. Polimerização in situ	22
3.3.1.3. Intercalação via solução	23
3.4. BIOMATERIAIS	24
3.4.1. Biocompatibilidade e biofuncionalidade	26
3.4.2. Classificação dos biomateriais	27
3.5. BIOPOLÍMEROS	29
3.6. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	30
3.6.1. Polilactideo – PLA	31
3.6.2. Poli(ácido L-láctico) – PLLA	34
4. METODOLOGIA	40
4.1. MATERIAIS	40
4.2. EQUIPAMENTOS	42

4.3. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS	44
4.4.1. Amostras de filmes sem nanopartículas	44
4.4.2. Amostras de filmes com nanopartículas	46
4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	49
4.5.1. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho	49
4.5.2. Difração de Raios X	49
4.5.3. Ressonância Magnética Nuclear	50
4.5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13	51
4.5.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo	51
4.5.4. Análise Termogravimétrica – TGA	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PLLA	53
5.1.1. Análise de RMN ¹³C do PLLA	53
5.1.2. Análise de RMN de Baixo Campo do PLLA	54
5.1.3. Análise de DRX do PLLA	55
5.1.4. Caracterização termogravimétrica do PLLA	56
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	57
5.2.1. Análise por FTIR das argilas	57
5.2.2. Análise de RMN de Baixo Campo das argilas	58
5.2.3. Análise de DRX das argilas	59
5.2.4. Caracterização termogravimétrica das argilas	60
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS	62
5.3.1. Análise por FTIR das sílicas	62
5.3.2. Análise de DRX das sílicas	63
5.3.3. Caracterização termogravimétrica das sílicas	64
5.4. AVALIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	65
5.4.1. Aspectos visuais dos filmes de PLLA e seus nanocompósitos	66
5.4.3. Análise por FTIR	70
5.4.4. Análise por DRX dos nanocompósitos	72
5.4.4.1. PLLA-Argilas	72
5.4.4.2. PLLA-Sílicas	74

5.4.5. RMN de baixo campo dos nanocompósitos	75
5.4.5.1. Nanocompósitos de PLLA/S4	76
5.4.5.2. Nanocompósitos de PLLA/S7	78
5.4.5.3. Nanocompósitos de PLLA/NT-25	79
5.4.5.4. Nanocompósitos de PLLA/sílica A200	81
5.4.5.5. Nanocompósitos de PLLA/sílica R972	83
5.4.6. Caracterização termogravimétrica dos nanocompósitos (TGA)	85
5.4.6.1. Nanocompósitos de PLLA/S4	85
5.4.6.2. Nanocompósitos de PLLA/S7	87
5.4.6.3. Nanocompósitos de PLLA/NT-25	90
5.4.6.4. Nanocompósitos de PLLA/A200	93
5.4.6.5. Nanocompósitos de PLLA/R972	95
6 - CONCLUSÕES	98
7. SUGESTÕES	99
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

O consumismo é uma característica da sociedade contemporânea que produz impactos preocupantes sobre o ambiente natural e construído. A sociedade capitalista industrial criou o mito do consumo como sinônimo de bem estar e meta prioritária do processo civilizatório. A capacidade aquisitiva vai, gradualmente, se transformando em medida para valorizar os indivíduos e fonte de prestígio social. A ânsia de adquirir e acumular bens deixam de ser um meio para a realização da vida, tornando-se um fim em si mesmo, o símbolo da felicidade capitalista [1].

São, portanto, evidentes as conseqüências do consumismo sobre o meio ambiente e sobre a qualidade da vida social. Tal tendência conduz, por um lado, ao desperdício no uso de recursos naturais e energéticos e, por outro, agrava os problemas de geração e processamento de lixo [1].

Nos últimos anos os problemas ecológicos causados pelo consumo de materiais poliméricos sintéticos, degradáveis ou não, tornaram-se ainda mais sérios, agravado ainda mais pelo massivo descarte destes materiais, tais como, sacos plásticos, isopor e copos descartáveis no ambiente.

Sabe-se que os plásticos sintéticos são muito resistentes à degradação natural, daí seu acúmulo cada vez mais crescente no meio ambiente [2,3]. Além disso, sabe-se que muitos materiais plásticos necessitam de mais de 100 anos para degradação total, tendo em vista a sua alta massa molar média, maior estabilidade e hidrofobicidade, que dificultam à ação dos microrganismos e de enzimas no polímero [4,5].

Em geral, polímeros sintéticos produzidos a partir de produtos petroquímicos têm baixas taxas de reciclagem, do total de plásticos produzidos no Brasil, só reciclamos 15%. Esses materiais plásticos derivados do petróleo também não são facilmente degradados no ambiente. Por outro lado, os polímeros biodegradáveis vêm se destacando neste sentido, por não apresentarem resistência à degradação microbiana quando descartados, conseqüentemente não geram acúmulo no meio ambiente [6-7].

Devido a muitos inconvenientes causados pelos polímeros não biodegradáveis, as pesquisas nesta área têm avançado no estudo de polímeros biodegradáveis, os quais podem ser usados como recursos renováveis, se adequando a sistemas sustentáveis e desta forma, reduzindo o volume de resíduos poliméricos sintéticos. Os mais populares e importantes polímeros biodegradáveis são poliésteres alifáticos, tais como o Polilactídeo (PLA), Poli(ácido glicólico) (PGA), Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e Poli(3-hidroxibutirato) (PHB), dentro do qual o PLA tem recebido grande atenção devido à sua origem renovável, biocompatibilidade, biodegradação, boas propriedades térmicas e mecânicas e transparência superior a dos materiais processados [8-17].

A busca por materiais, no campo ambiental, com biodegradabilidade após o seu descarte tem crescido nos últimos anos. Materiais biodegradáveis são aqueles que através da ação de microorganismos (fungos e bactérias) e macroorganismos são degradados em compostos de baixa massa molar [7].

Como solução a alguns dos problemas levantados existem interesses em substituir materiais sintéticos por materiais biodegradáveis em algumas aplicações de descarte rápido [18].

Na área biomédica, materiais a base de polímeros e biopolímeros vêm substituindo materiais não poliméricos, principalmente metais, anteriormente usados como implantes, em reparo de crânio, reconstrução facial, reconstrução de cavidade periodontal, preenchimento das partes alveolares, lentes intraoculares e válvulas cardíacas, entre outros [19], como mostrado na Figura 1.

POLÍMEROS USADOS COMO BIOMATERIAIS

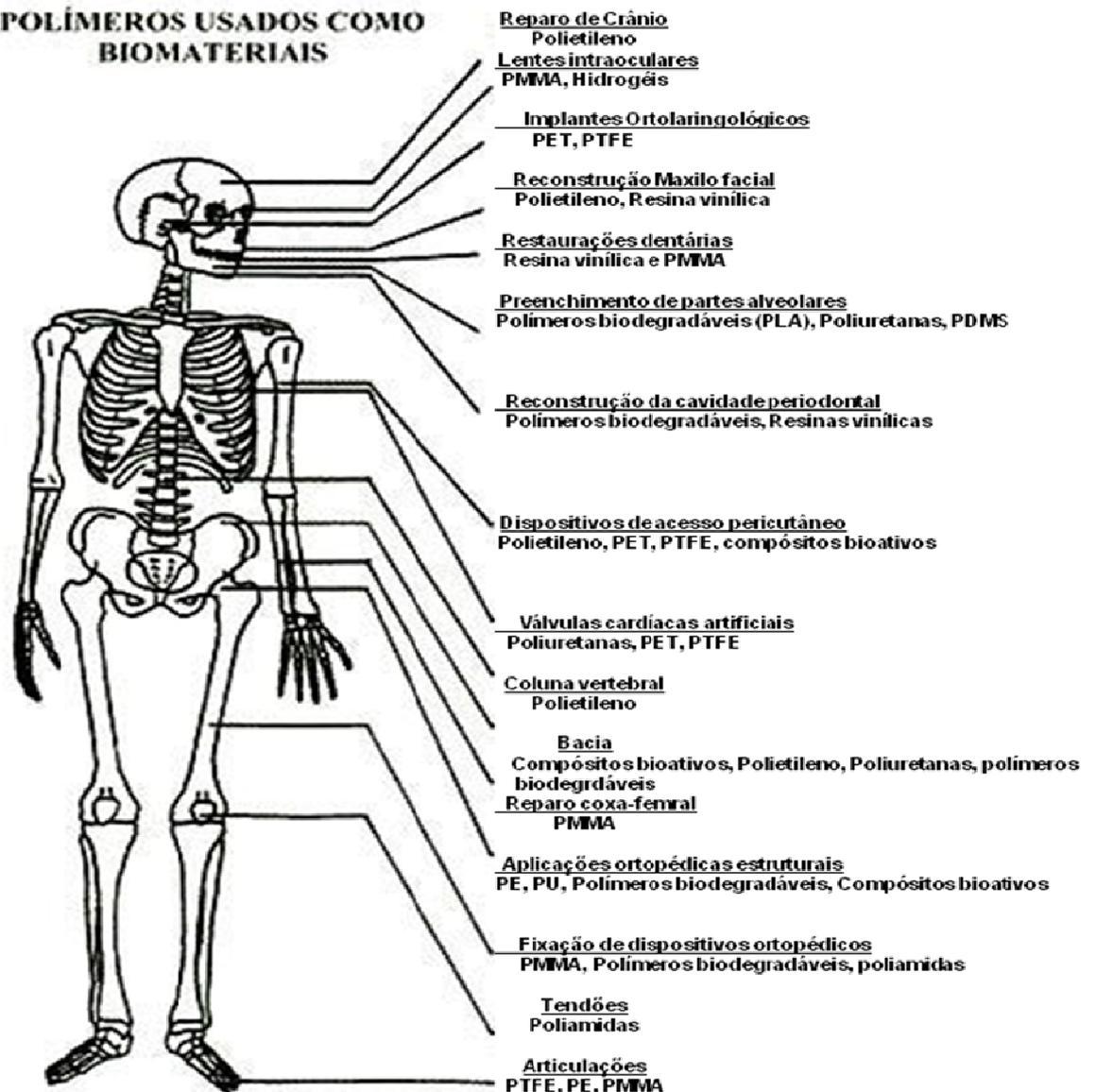


Figura 1: Polímeros usados como biomateriais [19]

Vários polímeros absorvíveis são considerados elegíveis para uso como biomateriais, mas, para confecção de implantes estruturados, o poli(l-lactídeo) (PLLA) apresenta maior biofuncionalidade, principalmente por suas propriedades mecânicas, como resistência e rigidez, superiores às apresentadas por polímeros de outros grupos [20-21]. Além disso, sua degradação gera produtos atóxicos, biocompatíveis, e facilmente eliminados pelas rotas metabólicas normais [20-22].

As pesquisas no campo farmacêutico estão voltadas para tratamentos mais eficazes e inovadores, que contribuem para o avanço da saúde humana. Tratamentos com nanoesferas de biopolímeros, por exemplo, funcionando como dispositivos de liberação controlada de fármacos, frequentemente descritos como “*drug delivery systems*” [23].

A utilização, evolução e variedade das nanopartículas aplicadas a estes sistemas, implicam em dispositivos dirigidos a alvos específicos em organismos. Estes dispositivos oferecem inúmeras vantagens quando comparados aos outros de dosagem convencional, tais como:

- ✓ Maior eficácia terapêutica, com liberação progressiva e controlada do fármaco, a partir da degradação da matriz;
- ✓ Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência na circulação;
- ✓ Natureza e composição dos veículos variada e, ao contrário do que se poderia esperar, não há predomínio de mecanismos de instabilidade e decomposição do fármaco (bio-inativação prematura);
- ✓ Administração segura (sem reações inflamatórias locais) e conveniente (menor número de doses);
- ✓ Direcionamento a alvos específicos, sem imobilização significativa das espécies bioativas;
- ✓ Tanto substâncias hidrofílicas quanto lipofílicas podem ser incorporadas [24].

No ramo da estética, o mercado de substâncias que garantem acabar com as rugas e retardar o envelhecimento da pele não pára de crescer. As mais recentes descobertas na área médica, de plástica e estética, têm como principais materiais envolvidos, os polímeros, os quais podem ser injetados no corpo como o poli(metil-metacrilato) (PMMA) para dar forma desejada em determinadas partes do corpo, por técnica chamada bioplastia, ou seja, plástica sem cortes [25]. Podem atuar ainda no combate a flacidez facial como no uso de PLLA no produto comercial Sculptra®, do laboratório Aventis. Esse polímeros também são aplicados como preenchedores de sulcos faciais (PMMA e PLLA). O PLLA - Sculptra® estimula a produção de colágeno e provoca o efeito *lifting*. Sculptra® é vendido como um produto sintético

biocompatível (não tóxico ao organismo) e biorreabsorvível (é inteiramente absorvido pelo organismo) [26].

O PLA é um poliéster linear alifático termoplástico, produzido a partir de recursos renováveis, se adequando a sistemas sustentáveis. Em geral, *grades* de PLA comercial são copolímeros de poli(l-lactídeo) e poli(d,l-lactídeo) [8, 27-29]. A quantidade de D-enantiômeros é conhecida por afetar as propriedades físicas do PLA, tal como a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade. Muitas pesquisas têm sido feitas a fim de aumentar a resistência do PLA ao impacto e competir com o baixo custo dos produtos à base de outros polímeros. Algumas pesquisas têm trabalhado com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do PLA, misturando-o com outros polímeros biodegradáveis e não biodegradáveis [30].

Como descrito previamente, os estudos mostram que o PLA é um polímero que apresenta propriedades favoráveis para utilização e/ou aplicação em diversas áreas. Em contrapartida algumas de suas propriedades precisam ser melhoradas e/ou potencializadas para certas aplicações.

De um ponto de vista biomédico, ou seja, em aplicações como implantes ósseos, por exemplo, o PLA puro não apresenta resistência mecânica suficiente para suportar altas tensões, sendo necessário a incorporação de carga de reforço; tal como argila, sílica ou fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita cristalina; para melhorar determinadas propriedades [31-36].

As propriedades mecânicas e de degradação do PLA podem ser modificadas e adequadas através de ajustes em parâmetros como tamanho de suas cadeias, grau de cristalinidade, adição de comonômeros, adição de nanopartículas entre outros, além dos ajustes nos processos de fabricação e esterilização dos produtos [37].

Petersson & Oksman, 2006 estudaram o efeito da incorporação da nanopartícula bentonita (5% (m/m)) em matriz de PLA. Os resultados mostraram que a bentonita reduziu a permeabilidade do PLA ao oxigênio e provocou aumento significativo no módulo elástico e na resistência à tração [38].

Segundo Lee *et al*, 2003, adicionando uma pequena quantidade de partículas de sílica com uma alta razão de aspecto pode-se aumentar as propriedades mecânicas e físicas, incluindo maior força, grande dureza, maior resistência à temperatura, maior resistência ao UV, enquanto mantêm-se as propriedades de transparência e impacto [39].

Os nanocompósitos de polímero/argila têm recebido significativa atenção tanto na área acadêmica quanto na área industrial nos últimos anos devido à excelente melhoria nas propriedades físicas e/ou químicas em relação à matriz polimérica pura [19].

A formação de nanocompósitos visa à mudança nas propriedades dando origem a novos materiais e conseqüentemente novas aplicações. Os nanocompósitos são obtidos pela incorporação de nanocargas, tais como argila, sílica, nanotubos de carbono, entre outras, de dimensões nanométricas na matriz polimérica. Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas similares ou superiores aos compósitos convencionais, utilizando-se uma quantidade muito pequena de carga (nanocarga ou nanopartícula).

Então, as pesquisas têm se voltado para o desenvolvimento de materiais com propriedades inéditas e/ou potencializadas, obtidos a partir de sistemas sustentáveis para diferentes aplicações.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Visando melhor entender as propriedades destes novos materiais produzidos a partir de recursos renováveis e nanopartículas, este estudo teve como objetivo principal a obtenção e a caracterização de nanocompósitos a base de PLLA utilizando nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica, via intercalação por solução.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar nanocompósitos de PLLA com argila sódica (NT25) e argilas organicamente modificadas (VISCOGEL S4 e VISCOGEL S7) e a sílica hidrofílica (Aerosil 200) e, também, com sílica hidrofóbica (R972) por intercalação via solução;
- b) Avaliar as características morfológicas e as propriedades térmicas dos nanocompósitos utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear de baixo campo, difração de raios X e análise termogravimétrica;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia, por ser ainda um tema relativamente recente, ainda não apresenta uma definição formal no meio científico, inclusive gerando um grande debate a esse respeito. O termo é utilizado com frequência para descrever a *Nanotecnologia Molecular* (MNT), que é uma avançada forma de Nanotecnologia que se acredita dominar em um futuro não muito distante. Já a nanociência é o termo utilizado para descrever o campo interdisciplinar da ciência voltado para o avanço da nanotecnologia [40].

A nanotecnologia engloba todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. Um nanômetro equivale a um milionésimo de um milímetro ou a um bilionésimo de um metro (Figura 2). O prefixo “*nano*” tem origem grega e significa anão. A nanotecnologia é compreendida como o controle da matéria em dimensões nanométricas, onde fenômenos únicos permitem novas aplicações, abrangendo a ciência, a engenharia e a tecnologia na escala nano, além de envolver o projeto, a produção, a caracterização e a aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando a forma e o tamanho nesta escala de comprimento [41].

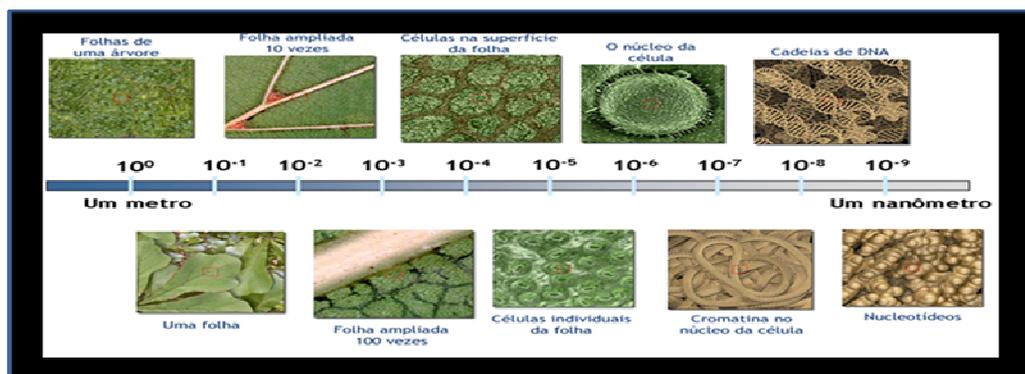


Figura 2: Exemplos na escala nanométrica [41]

A nanotecnologia é a nanociência aplicada. A Nanociência pode ser considerada uma “Supraciência”, pois avança na medida em que disciplinas tais como a Física, Química, Computação e Biologia aplicam seus modelos e técnicas no desenvolvimento desta nova área do conhecimento.

Uma das características peculiares da nanotecnologia é o comportamento das partículas na escala nanométrica, ele se difere sobremaneira do comportamento da matéria na escala em que conhecemos. Este fato torna-se um desafio para os cientistas, mas constitui-se também numa grande oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades e funcionalidades antes impossíveis de serem atingidas [41].

Devido à grande necessidade de geração de materiais com propriedades superiores (propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, por exemplo) e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados [42].

A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar. Diversas pesquisas, no campo da medicina, biologia, química, engenharia, tecnologia e farmácia, têm-se focado no estudo de materiais em nanoescala. E esses profissionais estão a trabalhar em conjunto. A união da investigação à nanoescala deve-se à necessidade de partilhar o conhecimento sobre ferramentas e técnicas, assim como sobre conhecimentos periciais em matéria de interações atômicas e moleculares, nesta nova fronteira científica. Estão a convergir rapidamente de diferentes áreas de investigação novos e potentes conceitos e capacidades, tais como a representação por imagens e a manipulação em escala atômica, a automontagem e as relações biológicas estrutura-função, a par de ferramentas informáticas cada vez mais poderosas [43].

Dentro de diversas vantagens do avanço da Nanotecnologia, destacam-se:

- ✓ Controle das características desejáveis;
- ✓ Otimização do uso de recursos;
- ✓ Menor impacto ambiental;
- ✓ Desenvolvimento de fármacos com menores efeitos colaterais;
- ✓ Aumento da capacidade de processamento de sistemas computacionais.

Mudanças efetuadas em escala molecular de um material (em nanoescala) podem influenciar fortemente as suas propriedades físicas e químicas em macroescala [43].

A nanotecnologia começou a ser discutida em 1959, pelo físico Richard Feynman, mas só pôde ter avanços significativos em suas aplicações a partir da década de 80 com o desenvolvimento de microscópios especiais, como os microscópios de força atômica (AFM). Uma das principais ferramentas da nanotecnologia, os AFM utilizam pontas finíssimas, com as quais é possível manipular até mesmo átomos e moléculas individuais [44].

3.2. NANOCARGAS E NANOPARTÍCULAS

As nanocargas ou nanopartículas podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos, tais como: argilas, nanotubos de carbono, sílica, carbonato de cálcio, alumina, óxido de zinco etc. Todos esses aditivos são caracterizados por possuir ao menos uma das suas dimensões na escala nanométrica [45].

A incorporação de cargas (partículas) inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores [46-50]. A utilização de cargas em matriz polimérica com tais funções vem sendo amplamente estudada nas últimas décadas. Com a evolução da tecnologia nos processos de fabricação de novos materiais houve o surgimento de diferentes tipos de nanocargas empregadas na área de polímeros. Estas proporcionam características únicas à matriz em função de seu grau de dispersão, orientação na matriz, adesão interfacial matriz-reforço, sua morfologia controlada e pequeno volume, por consequência grande área superficial [51].

As nanocargas são classificadas de acordo com o número de dimensões que ela possui na escala nanométrica, nos seguintes grupos [42] (Figura.7):

- ✓ Lamelares: uma das três dimensões da partícula de reforço é na escala nanométrica. Exemplos: grafeno e argila montmorilonita.
- ✓ Fibrosas: duas dimensões nanométricas. Exemplos: nanowiskers de celulose e nanotubos de carbonos.

✓ Isodimensionais ou esféricas: todas as dimensões encontram-se na escala nanométrica. Exemplos: nanopartículas metálicas, negro de fumo e nanocarga de sílica.

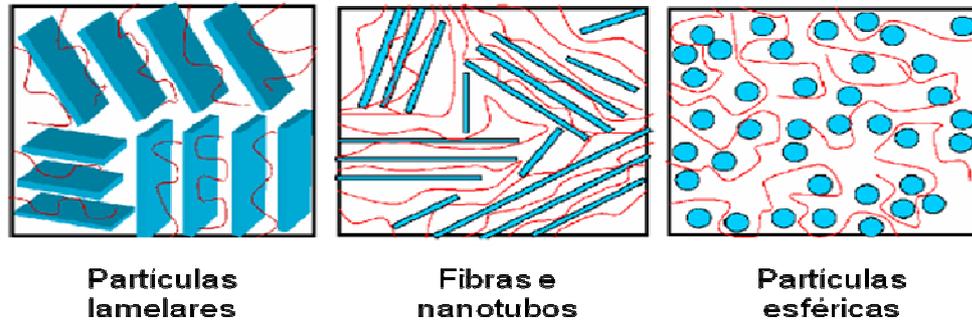


Figura 3: Tipos de nanopartículas [45]

Quando a carga utilizada é a argila, o fato das espessuras das lamelas possuírem dimensões nanométricas e estas lamelas estarem separadas por material polimérico, nos nanocompósitos, é possível verificar os efeitos sinérgicos quanto às propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas, quando comparadas com os polímeros puros ou os compósitos micrométricos convencionais. Além disso, a argila possui capacidade para esfoliar e dispersar, individualmente, as lamelas de silicato dentro da matriz polimérica [52-53].

3.2.1. Argila

Argilas são matérias-primas formadas pela alteração de silicatos componentes de rochas, constituídas por aluminossilicatos hidratados (argilominerais), com resquícios de feldspato e quartzo [54]. Existem na natureza, diversos tipos de argilas com distinções em propriedades físico-químicas; capacidade de troca catiônica, cátions trocáveis, área superficial específica, proporcionando diversas aplicações [55].

Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas também conhecidas como nanoargilas que são obtidas a partir de bentonitas.

Bentonita é a designação dada a uma mistura de argilas, geralmente impura, de grãos muito finos, composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. Adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e illita.

A montmorilonita é composta de camadas individuais ligadas por forças de Van der Waals e eletrostáticas, devido a substituições isomórficas nas camadas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas camadas estruturais (lamelas) são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas [55].

As bentonitas possuem diversas aplicações industriais, sendo também utilizadas na obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos [55].

A argila consiste de nanocamadas com espessura de aproximadamente 1 nm e prolongamento das lamelas de aproximadamente 1000 nm. Normalmente o uso de pequenas quantidades desta nanopartícula nos nanocompósitos na ordem de 3-5%, em massa, gera melhorias equivalentes a 20-30% nas propriedades físicas em relação a compósitos convencionais. Silicatos como a montmorilonita (MMT), hectorita e saponita têm sido utilizados como materiais reforçantes para polímeros, devido às excelentes propriedades que possui, como: pequenas dimensões dos cristais que proporcionam uma elevada área específica podendo chegar a 80 m²/g, capacidade de inchamento que pode atingir 20 vezes o volume inicial quando colocada em contato com a água, capacidade de sorção, resistência a temperatura e solventes, elevada capacidade de troca de cátions entre 80 a 150 meq/100 g de argila, e possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato na matriz polimérica, (Figura 9). Tais argilominerais por possuírem uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, se propriamente esfoliada pode levar a formação de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1 µm de dimensões laterais) [55-60].

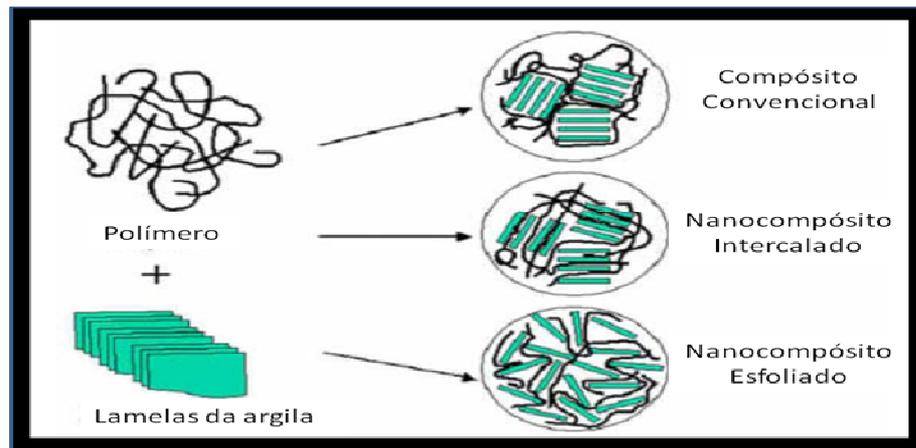


Figura 4: Esquema dos diferentes níveis de dispersão do silicato através da matriz polimérica [42]

3.2.1.1. Argila Organofílica

As argilas organofílicas são sintetizadas a partir da bentonita com cátions inorgânicos (tipicamente sódio) pela troca por cátions orgânicos, chamados modificadores orgânicos (geralmente íons de alquilamônio, sendo os mais usados, sais de amônio quaternários (Figura 5). Estes íons de alquilamônio promovem a redução da energia superficial da argila, melhorando a sua interação com polímeros orgânicos, além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila [18]. Dessa troca de cátions na superfície externa das bentonitas e dentro do espaço interlamelar, um novo material com diferentes propriedades é produzido [61].

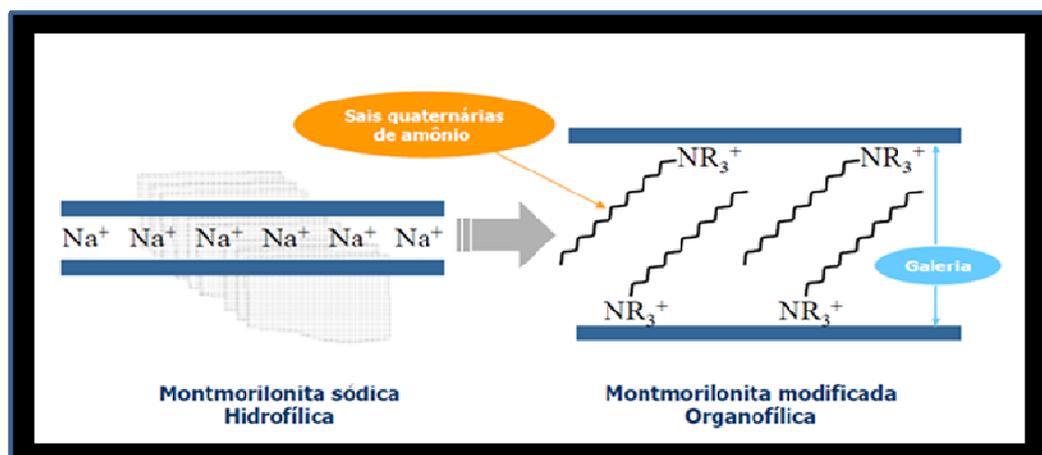


Figura 5: Esquema da argila pura e da argila organicamente modificada [42]

A intercalação de modificadores orgânicos entre as camadas das argilas modifica a afinidade da superfície de hidrofílica para organofílica, expandindo e formando gel tixotrópico em meio orgânico, aumentando o espaço basal entre camadas [62].

A argila organofílica tem energia superficial menor, compatível com líquidos orgânicos ou polímeros, podendo ser agente reforçante na síntese de nanocompósitos argila-polímero [63].

3.2.2. Sílica

A Sílica está sendo usada em diversos setores devido a sua resistência à abrasão, por ser isolante elétrico e por possuir alta estabilidade térmica.

A sílica (SiO_2) é um material cerâmico multifuncional que está sendo amplamente utilizado para aumentar as propriedades superficiais e mecânicas de diversos materiais. É usado como carga reforçante (sílica pirogênica), aditivo de desempenho, modificador reológico ou de processamento em muitas formulações de produtos, tais como tintas e revestimentos, materiais plásticos, borracha sintética, adesivos, selantes ou materiais isolantes [64].

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O SiO_2 é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive composto dos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em massa de toda a crosta terrestre. Os depósitos de sílica são encontrados universalmente e são provenientes de várias eras geológicas. A maioria dos depósitos de sílica que são minerados para obtenção das "areias de sílica" consiste de quartzo livre, quartzitos e depósitos sedimentares como os arenitos. O quartzo é um mineral de natureza dura, inerte e insolúvel. Suporta totalmente a vários processos de ação de agentes atmosféricos (intempéries) e é encontrado desde traços até grandes quantidades em várias rochas sedimentares. Ele é o componente principal dos solos, variando de 90 a 95% das frações arenosas e siltosas de um solo. A areia é composta predominantemente de quartzo. Comercialmente, a sílica é fonte do elemento silício e é usada em grande

quantidade como um constituinte de materiais de construção. A sílica também possui numerosas aplicações especializadas, como cristais piezoelétricos (propriedade de transformar esforço mecânico em energia elétrica ou vice-versa). Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos. Sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicas e refratários, e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbetos de silício e silicones. Pela sua abundância na crosta terrestre, a sílica é largamente utilizada como constituinte de inúmeros materiais. Desta forma, trabalhadores podem ser expostos à sílica cristalina em uma grande variedade de indústrias e ocupações. Sílica cristalina refere-se a um grupo mineral no qual a sílica assume uma estrutura que se repete regularmente, isto é uma estrutura cristalina [65].

Oito diferentes arranjos estruturais (polimorfos) do SiO_2 ocorrem na natureza. No entanto, sete dentre esses são mais importantes nas condições da crosta terrestre: α -quartzo, cristobalita, tridimita, moganita, keatita, coesita e stishovita [66].

As três formas mais importantes da sílica cristalina, do ponto de vista da saúde ocupacional são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Estas três formas de sílica também são chamadas de sílica livre ou sílica não combinada para distingui-las dos demais silicatos [65-68].

3.2.2.1. Sílica pirogênica

A sílica pirogênica é utilizada como agente reforçante de compostos de silicone e polímeros orgânicos. Polímeros sem aditivos possuem baixa resistência mecânica; adicionando sílica pirogênica à borracha, por exemplo, sua resistência mecânica no alongamento e ruptura aumenta, permitindo que este composto possa ser alongado e deformado sem quebrar.

A sílica pirogênica é muito utilizada como agente de controle reológico em sistemas líquidos. Uma das propriedades é fornecer tixotropia a líquidos. Em repouso, a sílica pirogênica aumenta a viscosidade (espessamento) do líquido; sob agitação, o sistema líquido perde viscosidade, porém ao se cessar esta força e novamente o

Líquido voltar ao estado de repouso, o mesmo recupera a alta viscosidade original. As aplicações típicas variam desde tintas e tintas gráficas a resinas poliéster de laminação e adesivos.

Outro importante uso da sílica pirogênica é como agente de fluidez e anti-grumos para materiais em pó. A grande maioria dos pós possui uma baixa característica de fluidez, formando grumos – que podem bloquear equipamentos de produção. A adição de uma pequena quantidade de sílica pirogênica a um pó, melhora consideravelmente sua fluidez, tornando a mesma suave e rápida através do equipamento de processo [69].

As sílicas pirogênicas integram, ainda, o grupo de produtos ecologicamente corretos, que continuam ganhando espaço no mercado mundial, pois possuem uma vantagem adicional se comparadas a outros aditivos menos amigáveis, por serem inofensivas à saúde. As sílicas pirogênicas são inodoras, insípidas e quimicamente inertes, favorecendo muito sua utilização em diversos campos de aplicações pelas indústrias farmacêuticas, cosméticas, alimentícias, de plásticos, adesivos, compósitos e, especificamente, em tintas e vernizes. As indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêuticas e *toners* utilizam a sílica pirogênica como agente anti-grumos. As sílicas pirogênicas são também utilizadas em alimentos, como por exemplo, em temperos. Como um consumidor, se espera que o tempero de alimentos tenha uma fluidez suave, constante e sem grumos. Condimentos, ervas e outros aromatizantes possuem a tendência de se tornarem pegajosos e assim ter baixa fluidez. Adicionando uma pequena quantidade de sílica pirogênica aos temperos, ocorre o envolvimento de todas estas partículas pegajosas, permitindo que as mesmas escoem suavemente [69-70].

As sílicas pirogênicas são hidrofílicas, no entanto podem ser tratadas em sua química de superfície tornando-se hidrofóbicas (repelência a água). A adição das sílicas pirogênicas tratadas e hidrofóbicas em protetores solares, por exemplo, melhora as propriedades de resistência a água deste produto. As sílicas pirogênicas tratadas podem ainda encapsular gotas de água para formar um pó “seco” fluido com mais de 90 % de água [69, 71].

A sílica é um dos óxidos que pode ser obtido por processo pirogênico. Devido às características únicas de sua partícula, grande área superficial e elevada pureza, estes óxidos fornecem benefícios de desempenho superior para todo tipo de pesquisa e aplicações industriais. A Tabela 1 mostra as funções dos óxidos obtidos por processo pirogênico e como eles são usados em aplicações convencionais. A cada dia, os pesquisadores descobrem novas aplicações para os óxidos obtidos por processo pirogênico, desde geradores de energia eólica até papéis fotográficos para impressora [69].

Tabela 1: Função e aplicações dos óxidos

Função	Aplicações
Reforço	Artefatos de borracha, selantes
Controle reológico	Adesivos, selantes, plástico reforçado, tintas, cosméticos
Fluidez	Tintas, farmacêuticos, toners, alimentos
Abrasão	Polidores
Formação de vácuo	Papéis para impressoras jato de tinta, isolamento
Carga elétrica	Toners
Difusão da luz	Cosméticos, papéis para impressoras jato de tinta
Outras funções	Cosméticos, novas aplicações

3.2.3. Como são produzidos os óxidos através de processo pirogênico

3.2.3.1. Óxidos não tratados obtidos por processo pirogênico

Os óxidos não tratados obtidos por processo pirogênico são fabricados através de um processo de hidrólise sob altíssima temperatura. A hidrólise da fase de vapor dos compostos de cloreto metálico ocorre em uma chama de hidrogênio e oxigênio. Este processo de combustão cria moléculas de óxidos metálicos que se condensam formando partículas. As partículas por sua vez colidem, formam aglomerados, por fim, agregados, conforme mostra a Figura 6. Como resultado temos a formação de

uma rede tridimensional de agregado menor que 1 micrômetro de comprimento. O processo de chama também confere as seguintes características às partículas [69]:

- ✓ Alta pureza;
- ✓ Tamanhos de partículas extremamente pequenos e áreas superficiais altas;
- ✓ Partículas primárias não porosas; entretanto a estrutura de agregados contém espaços vazios que resultam em uma capacidade de adsorção;
- ✓ Química de superfície única com grupos ativos de hidroxilas que conferem um caráter hidrofílico (afinidade por água) às partículas;
- ✓ Várias fases cristalinas, desde dióxidos de silício completamente amorfo à óxidos de alumínio com uma mistura gama, teta, alfa e fases amorfas.

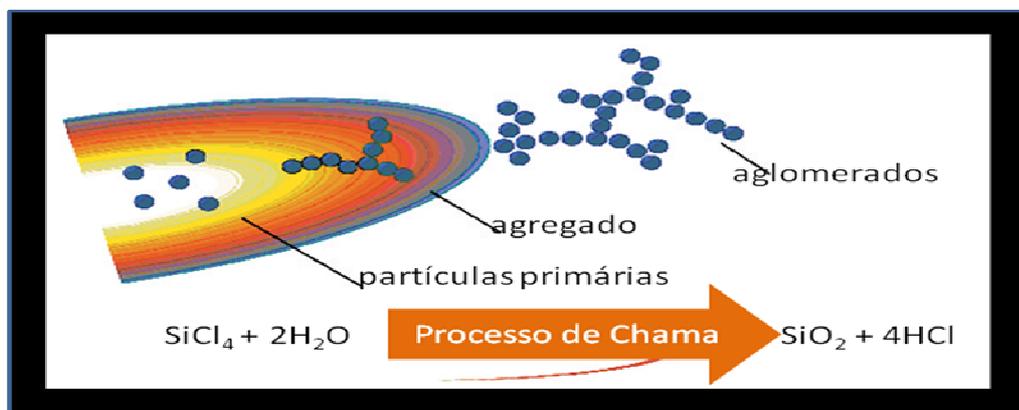


Figura 6: Hidrólise da fase de vapor dos compostos de cloreto metálico [69].

3.2.3.2. Óxidos tratados obtidos por processo pirogênico

Para sistemas que requerem sílicas hidrofóbicas, os óxidos tratados obtidos por processo pirogênico são ideais para sistemas onde as sílicas não tratadas não exibem um bom desempenho, os óxidos tratados fornecem um grande número de benefícios tais como [69]:

- ✓ Hidrofobicidade para outros sistemas;
- ✓ Reduzida adsorção de umidade;
- ✓ Controle reológico efetivo;
- ✓ Grande compatibilidade com sistemas orgânicos.

O processo para tratamento dos óxidos obtidos por processo pirogênico é relativamente simples e direto. Os grupos hidroxilas que são formados durante o processo de fabricação, ativam a química de superfície da partícula. Estes grupos hidroxilas quimicamente reativos são os pontos de fixação dos agentes utilizados para se fazer graus tratados dos óxidos obtidos por processo pirogênico. As mudanças resultantes na química de superfície fazem a sílica se tornar um material com característica hidrofóbica, modificando assim suas propriedades de controle reológico [69, 72].

Óxidos obtidos por processo pirogênico podem ser tratados com silanos ou silazanos de forma a tomar o lugar dos grupos silanóis da química de superfície da partícula, produzindo um tratamento parcial ou completo desta superfície. O tratamento é realizado através de processo livre de solvente por leito fluidizado. Devido aos grupos tratados serem quimicamente ligados à química de superfície da partícula, os óxidos obtidos por processo pirogênico não contém componentes orgânicos voláteis [69-73].

3.3. NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais poliméricos que contém quantidades relativamente pequenas de nanopartículas (tipicamente < 5%) [42].

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica [46].

Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. As cargas ou partículas tendo dimensões nanométricas (1-100 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material [46].

A interação dessas partículas nanométricas com as moléculas do polímero ocorre em escala molecular, além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação com os materiais de dimensões

convencionais, tais fatores determinam uma melhoria significativa das propriedades da resina-base, normalmente maior do que se verifica em compósitos tradicionais. Nanocompósitos normalmente contêm de 2 a 10% de carga (nanopartícula) com melhoria de propriedades igual ou superior ao efeito observado em compósitos tradicionais contendo de 20 a 35% de carga [74].

Devido ao fato do tamanho de partícula ser diferenciado, entre os compósitos e nanocompósitos, o comportamento previsto para as propriedades esperadas podem alterar-se drasticamente [74]. Devido à mudança de tamanho (para a escala nanométrica) e sem mudança na substância, características fundamentais da matéria, tais como condutividade elétrica, cor, dureza, ponto de fusão, podem sofrer mudanças totais, por exemplo:

- ✓ O ouro normalmente é amarelo, o "nano" ouro é vermelho;
- ✓ Materiais frágeis e maleáveis em escala macrométrica podem ser mais duros que o aço quando em escala nanométrica, por exemplo, o carbonato de cálcio (giz);
- ✓ Um grama de um catalisador feito de partículas de 10 nm de diâmetro é 100 vezes mais reativo que o mesmo material em partículas de 1 μm de diâmetro;
- ✓ O carbono puro em escala nanométrica pode ser condutor ou semi-condutor de eletricidade. O carbono puro em escala macrométrica, por exemplo, o diamante, não tem tais características [75].

Outros exemplos são: materiais isolantes que se transformam em condutores, inertes em reativos e opacos em transparentes. Estes fatos podem ser explicados levando em consideração a grande razão de aspecto da nanopartícula (razão entre o comprimento/diâmetro da camada de nanocarga, que é muito maior que 1), o que aumenta sua área superficial, que é da ordem de $700 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a argila montmorilonita, por exemplo. Por este motivo, maior é o número de átomos que estarão dispostos na superfície da partícula e assim, poderão interagir com maior intensidade com a matriz, proporcionando características únicas devido a sua morfologia controlada.

Como vantagem na utilização de nanocargas em matriz polimérica se destaca melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas da matriz, com pequeno teor da nanopartícula. Para obtenção do mesmo efeito com cargas convencionais, no caso

cargas com tamanho micrométrico, é necessário usualmente teores entre 30 e 50% [76].

3.3.1. Métodos de Preparação de Nanocompósitos

Na síntese ou na fabricação dos nanocompósitos, busca-se uma distribuição uniforme da carga na matriz polimérica e uma boa adesão na interface entre ambos os componentes. Para esta obtenção se utiliza alguns métodos de preparação de nanocompósitos [77] (Figura 7).

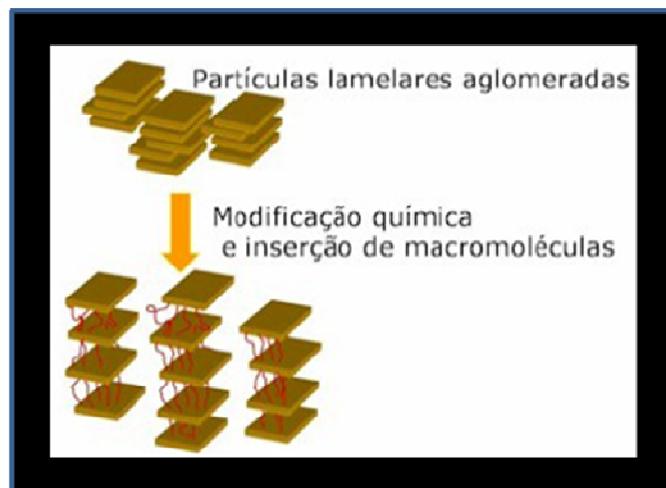


Figura 7: Inserção da cadeia polimérica nas lamelas de argilas [78]

3.3.1.1. Intercalação no estado fundido

A produção de nanocompósitos poliméricos com argilas ou silicatos lamelares pode ser feita por vários métodos, porém a mistura no estado fundido é a técnica mais atrativa, devido aos baixos custos, alta produtividade, compatibilidade com as técnicas de processamentos convencionais de polímeros fundidos, como por exemplo, o processamento em extrusora dupla rosca. Apresenta ainda a vantagem de não utilizar solventes orgânicos voláteis, sendo assim um método mais ambientalmente favorável.

Neste caso, o polímero é misturado com a argila organofílica no estado fundido de forma a permitir a intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila.

Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas, a força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. As tensões cisalhantes, ao promoverem a destruição dos aglomerados de argila e o acesso das cadeias poliméricas às partículas primárias da argila, auxiliam o processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas onde há uma difícil dispersão entre a matriz polimérica e a argila [79].

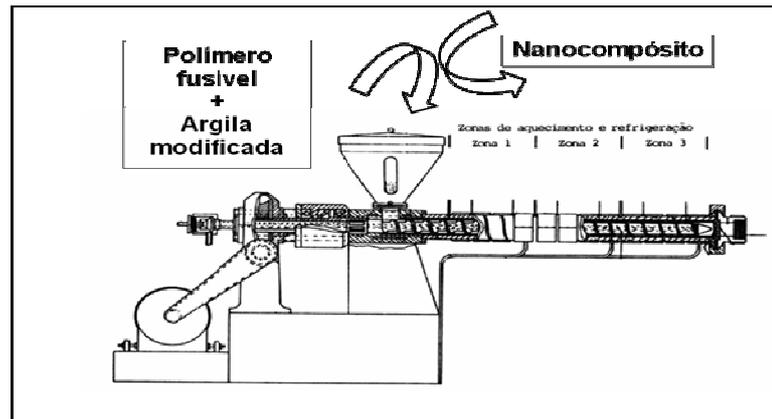


Figura 8: Esquema da preparação de nanocompósito através da intercalação no estado fundido [78].

3.3.1.2. Polimerização *in situ*

Este método consiste em misturar a argila modificada com o monômero, com posterior polimerização.

Consiste na solubilização da argila no monômero líquido ou solução do monômero. Dentro de um recipiente a argila e o monômero são misturados com um misturador mecânico sob aquecimento [78] (Figura 9).

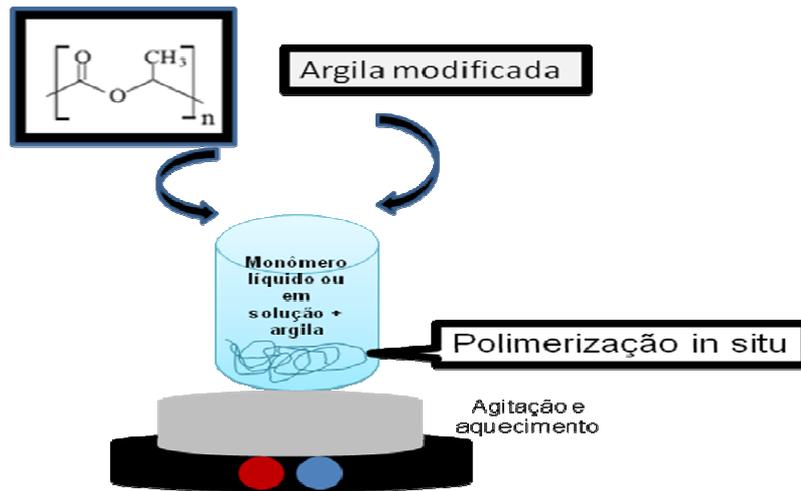


Figura 9: Figura esquemática da técnica de preparação de nanocompósitos por Polimerização *in situ* [78]

3.3.1.3. Intercalação via solução

A Figura 10 mostra a preparação de nanocompósito por intercalação por solução. Primeiramente, prepara-se dispersões separadas do polímero e da nanopartícula com um solvente compatível. Em seguida, misturam-se as duas dispersões em condições favoráveis de tempo, temperatura e concentração. Por fim, a dispersão resultante é vertida em placa de *petri* para evaporação do solvente, resultando em um filme de nanocompósito polímero/nanopartícula.

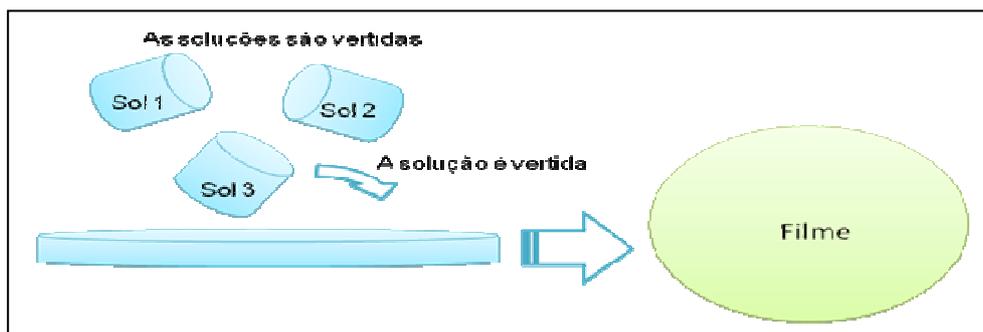


Figura 10: Figura esquemática da técnica de Intercalação via solução

3.4. BIOMATERIAIS

Os biomateriais são materiais bioativos que têm a capacidade de interagir com tecidos naturais, podendo ser naturais ou sintéticos [80]. Podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Eles são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo [81], ou ainda como um material viável utilizado em um dispositivo médico, com intenção de interagir com sistemas biológicos [82].

Vários são os critérios que um material precisa atender para ser enquadrado como um biomaterial. Segundo a Conferência de Consenso em Biomateriais para aplicações clínicas de 1982, entende-se por biomaterial [82] toda substância (com exceção de drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que durante um período de tempo indeterminado é empregada como um todo ou parte integrante de um sistema para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais. Isto significa que no sentido mais amplo são enquadrados nesta categoria todos os materiais empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia, além daqueles que entram na forma de implantes em contato direto com o tecido do corpo. Uma definição prática é dada por Park, segundo o qual biomateriais são tudo que, de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo que esteja localizado fora do corpo [83]. Assim, marca-passos, pinos e placas de fixação externas não são considerados biomateriais; bisturis, lâminas e demais instrumentos cirúrgicos, ao contrário, são considerados.

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam. Por exemplo, para dispositivos que fiquem em contato com o sangue, esses materiais são [84]:

- ✓ Componentes de dispositivos extra corpóreo que removem e retornam sangue do corpo;
- ✓ Dispositivos que são inseridos em um vaso sanguíneo;
- ✓ Dispositivos que ficam permanentemente implantados.

Para dispositivos de aplicações em tecidos moles, os materiais se propõem a aumentar ou redefinir o tecido (ex: implantes de seios e implantes faciais). Em aplicações ortopédicas e odontológicas, os materiais são componentes de implantes estruturais (ex: próteses de juntas e implantes de raiz de dentes) ou são usados para reparar defeitos ósseos (ex: parafusos e pinos inseridos em osso).

Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser: polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais que são manufaturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos médicos que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos [84].

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sanguíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. As complicações oriundas dos dispositivos implantados irão variar de acordo com a sua aplicação. Por exemplo, infecções e biodegradação irão afetar dispositivos que têm aplicações de longa duração como próteses permanentes e válvulas cardíacas [84].

Os principais avanços no campo dos biomateriais têm ocorrido principalmente devido ao aumento do número de pacientes em função do aumento da população e da expectativa de vida. O aumento da expectativa de vida aumenta o número de pacientes nos hospitais em função principalmente da ocorrência de osteoporose e de acidentes nos meios de transporte. No mundo todo, 200 milhões de pessoas sofrem de osteoporose. A osteoporose atinge no Brasil cerca de 10 milhões de pessoas, sendo 21% das mulheres que tem forte propensão ou sofrem de enfermidade. No Brasil apenas um terço dos doentes é diagnosticado e só um em cada cinco recebem tratamento. Além disso, o aumento do número dos pacientes nos hospitais está diretamente correlacionado ao aumento do número de veículos de transporte, gerando aumento no número de acidentes com lesões graves. Também o desenvolvimento das técnicas cirúrgicas tem aumentado a demanda por próteses, implantes e equipamentos médicos [85].

3.4.1. Biocompatibilidade e biofuncionalidade

Biocompatibilidade significa que o material e seus possíveis produtos de degradação devem ser tolerados pelos tecidos envoltórios e não devem causar prejuízos ao organismo em curto e longo prazo. Para que um material seja aceito clinicamente como um material de implante, ele precisa atender a alguns requisitos fundamentais [85]:

O material deve ser biocompatível, ou seja, sua presença não deve causar efeitos nocivos no local do implante ou no sistema biológico;

- ✓ Os tecidos não devem causar a degradação do material, como por exemplo, corrosão em metais, ou pelo menos de forma tolerável;
- ✓ O material deve ser biofuncional, ou seja, deve ter as características mecânicas adequadas para cumprir a função desejada, pelo tempo desejado;
- ✓ O material deve ser esterilizável.

Paralelamente a biocompatibilidade, é importante que o implante permita o desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo substituída. Esta habilidade está embutida no conceito de biofuncionalidade. Neste conceito estão incorporados também, os problemas associados à degradação química dos materiais, visto que o meio fisiológico pode ser bastante agressivo mesmo aos materiais considerados extremamente inertes quimicamente, levando a redução da eficiência do implante [85].

Atualmente, entende-se como biocompatibilidade a característica do material que, usado em aplicações específicas, desenvolve respostas teciduais adequadas aos sistemas hospedeiros. Observa-se que este conceito evoluiu e não mais se supõe que materiais biocompatíveis devam ser absolutamente inertes e inócuos, mas que as respostas induzidas ao organismo hospedeiro sejam controláveis pelo sistema e pelo todo [86].

3.4.2. Classificação dos biomateriais

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em [88]:

- ✓ Biotoleráveis: materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes através da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada é induzida pela liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado.

- ✓ Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formado, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim com a grande maioria dos metais.

- ✓ Bioinerte: materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínima, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após os implantes. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônio, titânio, ligas de titânio e carbono.

- ✓ Bioativos: materiais em que ocorrem ligações de natureza química entre material e tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a estes materiais, permitindo a osteocondução através do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitro-cerâmicas à base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

- ✓ Absorvíveis: materiais que após certo período de tempo em contato com os tecidos acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de

ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos destes materiais são os biopolímeros, como o PLA.

A área da implantologia que visa o desenvolvimento de novos biomateriais para o reparo ósseo ou para a substituição óssea obteve um desenvolvimento rápido, o que fez as reconstruções maxilo-faciais e a colocação de próteses no fêmur serem consideradas procedimentos cirúrgicos de rotina, assim como a colocação de implantes intra-ósseos nos maxilares [89]. Além de influenciar positivamente os fenômenos que ocorrem durante o processo de cicatrização, os implantes intra-ósseos devem promover a formação e a manutenção de uma matriz óssea com propriedades biomecânicas adequadas [90].

Na prática ortopédica e odontológica, frequentemente aparecem situações de alteração da continuidade óssea especialmente devido a traumatismos de alta intensidade, infecções, neoplasias e até mesmo má formação congênitas. A substituição de perdas ósseas extensas é um desafio clínico significativo. Há uma variedade de técnicas disponíveis ao cirurgião para manejar este problema, cada uma com vantagens e desvantagens. Sabe-se que apesar do osso autógeno apresentar propriedades osteogênicas [91], há uma grande morbidade associada com a utilização deste e limitações quanto à quantidade de osso disponível. Alternativamente, já foi relatado que os enxertos alógenos têm uma incidência significativa de infecção pós-operatória e fratura, assim como o potencial de transmissão de doenças. Durante os últimos 30 anos, uma variedade de substitutos ósseos sintéticos, genericamente chamados de biomateriais, foi desenvolvida com o objetivo de minimizar estas complicações. Os benefícios destes biomateriais incluem disponibilidade, esterilidade e reduzida morbidade.

Entre os principais biomateriais para implantação em tecido ósseo utilizado nas áreas de odontologia e ortopedia estão as cerâmicas vítreas e de cálcio/fosfato, os metais e os polímeros.

Os polímeros compõem uma classe bastante ampla de biomateriais, e na área biomédica existem várias pesquisas sendo desenvolvidas para o uso de materiais poliméricos. Esses biomateriais devem ser biocompatíveis e apresentar

propriedades mecânicas adequadas para que se possa implantar no corpo humano [92].

3.5. BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros podem ser definidos como qualquer polímero (proteína, ácido nucléico, polissacarídeo) produzido por um organismo vivo. São materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. Os biopolímeros podem dividir-se em três categorias diferentes de acordo com a sua origem e síntese [80]:

- ✓ Categoria 1: - Polímeros diretamente extraídos da biomassa.

Exemplo: polissacarídeos (amido, celulose, pectina, *K*-carrageno, etc) e proteínas (caseína, glúten, etc.);

- ✓ Categoria 2: - Polímeros sintetizados a partir de biomônômeros renováveis.

Exemplo: PLA

- ✓ Categoria 3: - Polímeros produzidos através de microorganismos ou de bactérias modificadas geneticamente.

Exemplo: poli(hidroxicarboxilatos) (PHAs); bactérias *Acetobacter xylinum* e *A. Pasteurianus*.

Dentre os biopolímeros analisados apresentaram-se como os de maior importância os seguintes: PLA, PHA, polímeros de amido (PA) e xantana (Xan) [80].

O PLA é um poliéster produzido por síntese química a partir de ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho (no caso americano) ou outra fonte de amido, com uso potencial na confecção de embalagens, itens de descarte rápido e fibras para vestimentas e forrações [80].

O PHA constitui uma ampla família de poliésteres produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma. Dependendo da composição

monomérica pode ser utilizado na produção de embalagens, itens de descarte rápido e filmes flexíveis [80].

O PA são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca. Pode ser utilizado na produção de embalagens e itens de descarte rápido, em blendas com polímeros sintéticos, na confecção de filmes flexíveis [80].

A Xantana é um exopolissacarídeos produzido por microrganismos a partir de carboidratos extraídos de milho ou cana-de-açúcar, com ampla utilização na área de alimentos e uso potencial na de cosméticos e na exploração de petróleo [80].

3.6. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta da ação de microrganismos e podem ser de diferentes origens: a) natural, como o amido, as proteínas, quitosana, celulose, etc.; b) obtidos através da fermentação, como o poli(3-hidroxi butirato) (PHB) e o poli(hidroxi valerato) (PHV); c) obtidos sinteticamente de monômeros naturais, como o PLA; d) obtidos sinteticamente da indústria petroquímica, como o poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(adipato/tereftalato de butileno) (PBAT), poli(álcool vinílico) (PVOH), etc [10-17].

Atualmente, os polímeros biodegradáveis sintéticos possuem mais vantagens se comparados aos de origem natural, pois possuem melhores propriedades funcionais (propriedades mecânicas, térmicas e de barreira) e processabilidade. Os polímeros biologicamente degradáveis incluem [93]:

✓ Polímeros naturais: são sempre biodegradáveis como, por exemplo, o colágeno, a celulose e a quitosana e são muito utilizados como matrizes em liberação de fármacos. Um exemplo é a aplicação de quitosana enxertada com poli(ácido acrílico), formando um copolímero, na confecção de nanoesferas para se estudar a liberação controlada em função do tempo, utilizando-se de eosina, um corante solúvel em água, como marcador [98].

✓ Polímeros naturais modificados: um problema encontrado em polímeros naturais é que eles frequentemente levam muito tempo para degradar. Isto pode ser resolvido adicionando-se grupos polares às cadeias, que por serem mais lábeis podem diminuir o tempo de degradação. Exemplos destas modificações podem ser a reticulação de gelatina utilizando-se formaldeído, a reticulação de quitosana utilizando-se glutaraldeído, levar celulose a acetato de celulose. Modificações enzimáticas também são utilizadas, como a modificação de quitosana por tirosinase.

✓ Polímeros sintéticos: são também largamente utilizados, como, por exemplo, polietileno, poli(álcool vinílico), poli(ácido acrílico), poliacrilamidas, polietilenoglicol, poliésteres. No caso dos poliésteres, estes são mais utilizados pelo químico e têm no poliglicolídeo o polímero alifático linear mais simples. O monômero glicolídeo é sintetizado a partir da dimerização do ácido glicólico e a polimerização por abertura de anel leva a materiais de alta massa molar, com aproximadamente 1-3% do monômero residual.

Os mais populares e importantes polímeros biodegradáveis são poliésteres alifáticos [8,10-17], tais como o PLA, Poli (ácido glicólico) (PGA), PCL e PHB, dentro do qual o PLA tem recebido maior atenção devido à sua origem renovável [8], biocompatibilidade, biodegradação, excelentes propriedades térmicas e mecânicas, e transparência superior a dos materiais processados [17].

A biodegradabilidade do polímero não depende apenas de sua origem, mas principalmente de sua estrutura química, como a presença de heteroátomos que são susceptíveis à quebra hidrolítica, como os ésteres e amidas, a cristalinidade do polímero e sua massa molar, sendo mais facilmente degradados os polímeros hidrofílicos, amorfos e de menor massa molar [94-98].

3.6.1. Polilactídeo – PLA

O PLA pertence à família dos poliésteres alifáticos (Figura 11), comumente obtido a partir de um ácido hidroxílico, no qual também inclui o PGA e ácido polimandélico, e são considerados biodegradáveis e compostáveis. Esta característica torna o PLA amigável ao meio ambiente.

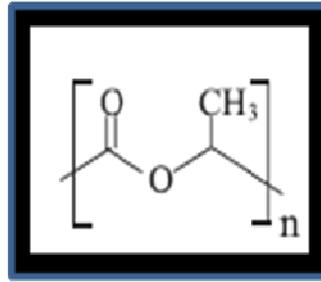


Figura 11: Estrutura do PLA

O PLA possui dois estereoisômeros: poli(L-lactídeo) (PLLA) e o poli(D-lactídeo) (PDLA), sua mistura racêmica gera o poli(D,L-lactídeo) (PDLLA) [99]. O PDLA e PLLA (levógiro e dextrógiro) são imagens especulares um do outro, ambos opticamente puros e semicristalinos [100-101], enquanto o PDLLA é racêmico, amorfo e opticamente um polímero inativo [102]. O PLLA é o produto resultante da polimerização do ácido láctico na forma L. PDLA é o produto resultante da polimerização do ácido láctico na forma D [103]. Geralmente, o índice de ácido D-láctico no PLLA é menor que 6% [104]. A quantidade de D-enantiômeros é conhecida por afetar as propriedades físicas do PLA, tal como a temperatura de fusão e a grau de cristalinidade. Muito se tem pesquisado a respeito de como aumentar a resistência do PLA ao impacto afim de fazê-lo competir com o baixo custo dos produtos à base de petróleo. Muitas pesquisas objetivam conseguir a melhora nas propriedades mecânicas do PLA, misturando-o com outros polímeros (biodegradáveis e não biodegradáveis), partículas orgânicas (negro de fumo) e principalmente partículas inorgânicas (argilas e sílicas) [105].

O PLA é considerado um “polímero verde” porque pode ser obtido a partir de recursos renováveis da agricultura pela combinação de fermentação e polimerização; assim, sua produção requer menos recursos fósseis quando comparado aos plásticos à base de petróleo [106].

O PLA é um polímero termoplástico, de alta resistência, alto módulo, sendo adequado para a produção de artigos para utilização tanto no campo industrial de embalagens quanto no mercado de dispositivos médicos biocompatíveis/bioabsorvíveis, como cimento ósseo. É facilmente processado em

equipamentos plásticos padrão para a produção de peças moldadas, filmes ou fibras [107]. Assim, pode ser razoavelmente substituído por alguns plásticos à base de petróleo em aplicações de grande quantidade. Para aumentar a janela de aplicação do PLA e ser processado em grande escala como moldagem por injeção, moldagem por sopro, termoformação e extrusão, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada e taxa de degradação térmica baixa durante o processamento e uso, mantendo sua massa molar e suas propriedades.

O PLA é um polímero de grande interesse tecnológico devido às suas aplicações no campo ambiental, como plástico biodegradável, na área biomédica, como material biocompatível, e na área farmacêutica, como dispositivos para liberação controlada de fármacos, devido suas excelentes propriedades mecânicas, biocompatibilidade e biorreabsorção, além de apresentar pouca ou nenhuma toxicidade. Por estas e outras razões vem sendo usado desde 1970 para estas finalidades [108].

Além da excelente propriedade mecânica, o PLA apresenta plasticidade térmica, processabilidade e pode sofrer rompimento da cadeia no corpo humano, originando oligômeros e por fim unidades monoméricas de ácido láctico, as quais são completamente reabsorvíveis como um intermediário natural no metabolismo, em particular o L-isômero, um metabólico biológico do corpo humano [109].

O PLA está sendo amplamente utilizado em aplicações biomédicas, envolvendo materiais biocompatíveis, como implantes cirúrgicos, suturas reabsorvíveis, cultura de tecidos, fechamento de feridas, medicamentos de liberação controlada, produtos químicos agrícolas e, recentemente, itens de consumo biodegradáveis, como embalagens de alimentos [110-111], além de cultura de tecidos [11-16].

Carothers foi o primeiro a trabalhar com poliésteres alifáticos de ácido láctico, em 1932. Naquela época, este material apresentava massa molar baixa e propriedades mecânicas pobres. Mais tarde, em 1954, outro cientista, chamado DuPont, patenteou um material obtido dos poliésteres alifáticos de ácido láctico, de alta massa molar. Porém, a suscetibilidade para degradação hidrolítica destes materiais, provocou a descontinuidade dos trabalhos com este tipo de polímero. Outro

cientista, chamado Ethicon trabalhou com fibras de copolímeros de ácido láctico e glicólico de alta durabilidade e biocompatíveis para suturas médicas reabsorvíveis, porém estes materiais hidrolisavam lentamente dentro do corpo, dando origem a ácidos.

Atualmente, existe uma grande variedade de PLA de baixo e alta massa molar com diferentes composições químicas disponível comercialmente [112].

Recentemente, a melhora das propriedades físicas do PLA pela adição de argilas tem sido extensamente relatada na literatura. A forma PLLA tem maior tempo de degradação que a mistura das formas D e L, chamada simplesmente de PLA, podendo demorar mais que 6 anos. A taxa de degradação aumenta proporcionalmente ao aumento da massa molar do polímero. A degradação do PLLA e PLA se dá pela via hidrolítica que promove diminuição das propriedades mecânicas e aumento da cristalinidade. Pouca informação existe sobre a degradação do PLA por enzimas, como a proteinase K [113-114].

3.6.2. Poli(ácido L-láctico) – PLLA

O PLLA é um poliéster alifático de alta massa molar, que pode ser obtido tanto pela policondensação direta do ácido láctico, quanto pela polimerização por abertura do lactídeo (dímero cíclico do ácido láctico). Estes métodos permitem a obtenção de polímeros de alta massa molar, conforme mostra a Figura 12. Os monômeros de ácido láctico usados para produzir o PLLA são obtidos a partir da fermentação do trigo, milho, batata ou cana de açúcar [115].

O nome do polímero pode ser baseado em sua origem, dessa forma quando se parte de um monômero de ácido láctico o polímero é denominado poli(ácido láctico), enquanto que se o monômero de partida for o lactídeo, o polímero obtido na síntese será chamado de polilactídeo. O poli(ácido L-láctico) e o poli(L-lactídeo) apresentam a mesma fórmula estrutural e estes dois nomes distintos se referem exclusivamente ao monômero de partida usado na síntese, e podem ser abreviados pela sigla PLLA [116].

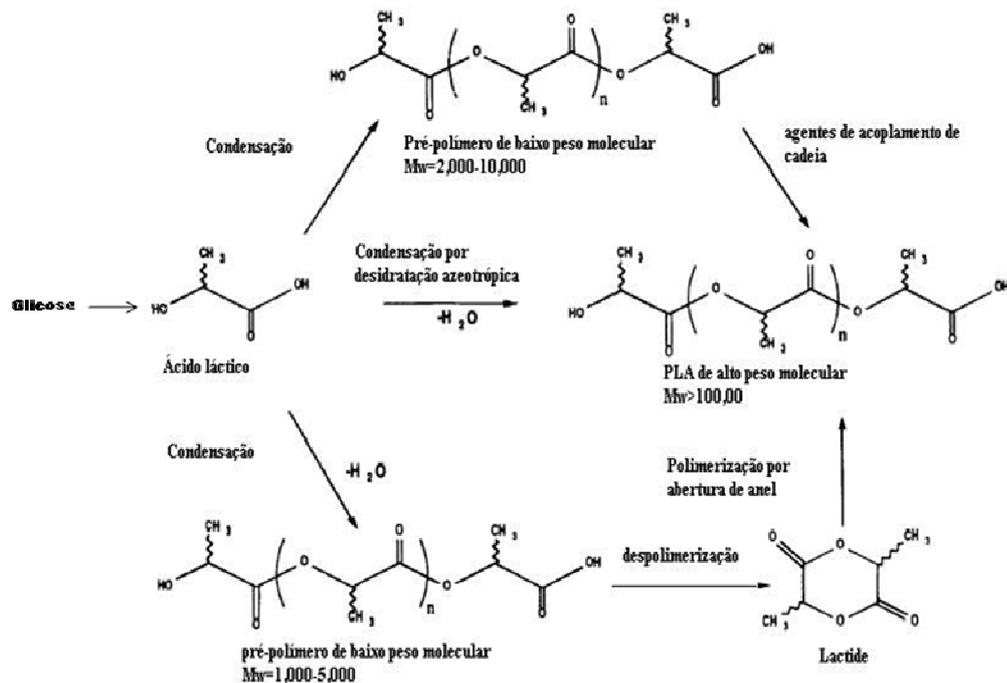


Figura 12: Rota de obtenção do PLLA [112]

Diversos estudos clínicos têm comprovado a segurança do PLLA, utilizado há muitos anos e em diferentes áreas da Medicina. Aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA), órgão de fiscalização dos Estados Unidos, e liberado para uso estético pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o produto começou a ser comercializado no Brasil a partir de maio de 2005 [26]. Na prática, o produto já está no mercado há cinco anos, com o nome de *New Fill*. A substância era usada principalmente para o tratamento da lipodistrofia facial, problema que atinge pacientes em tratamento anti-HIV, provocando um aspecto encovado no rosto. Agora, segundo os médicos, a substância sofreu modificações tornando-se mais acessível para o preenchimento das rugas [117].

O PLLA é um biomaterial polimérico muito utilizado na área biomédica, por ser um material biocompatível e bioabsorvível, sendo desnecessárias novas cirurgias para retirada do material implantado, reduzindo traumas e gastos operatórios e pós operatórios; além disso, permite um melhor planejamento cirúrgico, redução do tempo de cirurgia, redução do risco de infecções, com conseqüente melhoria da qualidade de vida do paciente [19].

Para utilizar o PLLA em cirurgias ortopédicas e orais, como material de fixação, as principais características que este material deve possuir, além da biocompatibilidade, são alta massa molar e propriedades mecânicas adequadas [118].

Os implantes fabricados a partir de PLLA mantêm sua resistência a bioabsorção pelo organismo por um longo período de tempo. Através disso, eles possuem uma menor probabilidade de provocar uma reação inflamatória. Esses parafusos são mais leves, confiáveis e confortáveis que os parafusos metálicos, permitindo ser amplamente usados como materiais bioabsorvíveis (Figura 13) [119].



Figura 13: Parafuso de PLLA [19]

O PLLA apresenta altos desempenhos mecânicos quando comparado ao polietileno, polipropileno e poliestireno, é hidrolisável na presença de água cedendo oligômeros e monômeros de baixo peso molecular, além de tudo, pode ser produzido com custos comparáveis aos dos polímeros derivados do petróleo [112, 120-121].

Quanto à degradabilidade do PLLA, certamente, uma de suas principais características, responsável por muitas de suas aplicações, está na facilidade de se degradarem pela forma hidrolítica (degradação térmica) e enzimática. Porém esta característica pode ser desfavorável em certas aplicações, quando se deseja processá-lo, por exemplo, por moldagem por injeção, sopro, termoformação e extrusão. Neste caso o polímero deveria possuir estabilidade térmica adequada, taxa de degradação térmica baixa durante o processamento e uso, mantendo sua massa molar (M_w) e suas propriedades.

A degradação térmica do PLA é dependente do tempo, temperatura, estrutura polimérica e morfológica, massa molar, aditivos, concentração do catalisador, força de cisalhamento, tamanho da amostra e assim por diante [122].

A degradação térmica de polímeros pode ser definida como deterioração molecular resultado de um superaquecimento. Em altas temperaturas os componentes do esqueleto da longa cadeia polimérica podem começar a se separar (hidrólise molecular) e reagir com outras moléculas para alterar as propriedades do polímero [123].

Esforços consideráveis estão sendo feitos a fim de reduzir a taxa de degradação térmica e aumentar a estabilidade térmica, de modo que o PLLA venha conseguir aplicações mais amplas sem comprometer as propriedades do produto antes do início da degradação. Entre os muitos métodos que podem ser utilizados para reduzir a degradação térmica do PLLA e aumentar sua estabilidade térmica, é a preparação de micro e nanocompósitos, adicionando argila montmorilonita à matriz de PLLA, que têm como vantagens:

- 1) O custo do produto final pode ser reduzido pela adição de diferentes tipos de cargas de montmorilonita;

- 2) Utilizando uma porcentagem muito baixa de montmorilonita, as propriedades físicas e mecânicas do polímero podem melhorar significativamente, principalmente com a utilização das montmorilonitas organofílicas;

- 3) Com diferentes concentrações de carga (nanopartícula) e polímero podem ser obtidos materiais com propriedades distintas. Por exemplo, quando se deseja obter um material com uma propriedade de barreira alta, deve-se produzir um nanocompósito com alto grau de esfoliação. E quando se deseja obter um material com alta resistência ao impacto, se produz um nanocompósito com alto grau de intercalação. E, também, podem ser obtidos nanocompósitos com a mistura das duas morfologias, nanocompósito parcialmente intercalado e esfoliado [124-127].

A maioria das pesquisas que estudam a estabilidade térmica do PLLA e seus micro e nanocompósitos utilizam como forma de caracterização a técnica de termogravimetria sob atmosfera inerte [124-127].

Pluta, M. *et. al*; Paul, M.A. *et. al*; Marras, S. *et. al* e Chen, G. *et. al* mostraram que nanocargas aumentam significativamente a estabilidade térmica do PLA comparado as microcargas sob condições termooxidativas. Além disso, um aumento na estabilidade térmica com o aumento do índice (até 5% m/m) de nanocargas organomodificadas em PLA plastificado com polietilenoglicol foi observado; as microcargas (MMT-Na) não afetaram significativamente a temperatura de degradação térmica do PLA [124-127].

Chang *et al.* prepararam nanocompósitos de PLA com hexadecilamina-montmorilonita (C16-MMT), PLA com brometo dodeciltrimetil amônio-montmorilonita (DTA-MMT), e PLA com Cloisite 25A por solução. Eles encontraram que a estabilidade térmica sob atmosfera inerte diminui linearmente com um aumento na concentração de organoargilas entre 2 e 8% m/m, à uma perda de massa de 2% quando o híbrido de C16-MMT e Cloisite 25A foram comparados com PLA puro, à uma temperatura de 2% de perda massa. Nos híbridos com DTA-MMT, foram obtidos valores quase constantes, independentemente da concentração de argila [128].

Ray *et. al.* e Paul *et al.* estudaram a biodegradação acelerada e degradação hidrolítica, respectivamente de compósitos a base PLA contendo MMT organicamente modificada (nanocompósitos) e MMT não modificada (microcompósitos). Em ambos os estudos, a degradação de nanocompósitos de PLA ocorreu mais rapidamente do que em PLA sem carga com pequenas diferenças entre os nanocompósitos contendo diferentes tipos de MMT modificadas. Com relação a MMT não modificada, Paul e colaboradores atribuíram a rápida degradação hidrolítica dos microcompósitos em comparação aos nanocompósitos, a alta hidrofiliabilidade da microcarga [129].

Diversos autores [130-132] apoiaram as conclusões de Ray e colaboradores e Paul e colaboradores em relação aos efeitos catalíticos das nanoargilas na biodegradação ou degradação hidrolítica de diferentes poliésteres alifáticos. No entanto, outros autores [133-136] relataram que nanoargilas retardam a degradação de poliésteres alifáticos quer durante a biodegradação quer na degradação hidrolítica e atribuem este efeito a propriedade de barreira reforçada dos nanocompósitos.

O PLLA é talvez o polímero mais estudado no contexto de materiais biocompatíveis [137]. Tendo em mente que a sílica é biocompatível, bem como considerado um material GRAS (*generally regarded as safe*), ou seja, material geralmente considerado seguro. Híbridos e compósitos de PLLA e sílica são também interessantes para uma ampla variedade de aplicações médicas e biológicas, que vão desde aplicações para liberação controlada de princípios ativos, a aplicações como biomateriais utilizados como suportes para o crescimento de órgão. De fato, materiais a base de PLLA/sílica têm atraído intensa atividade. Há poucos exemplos representativos, incluindo filmes de PLLA/sílica [138], estruturas de silicone revestidas por PLLA [139] e microesferas de PLLA encapsulando vidro bioativo [140] ou sílica [141].

Na literatura, já são encontrados estudos de nanocompósitos de PLA e argila, porém pouco se tem encontrado a respeito de nanocompósitos de PLA com nanopartículas de sílica. Há ainda muitas controvérsias em relação à influência das argilas organomodificadas e argila sódica na temperatura de degradação dos nanocompósitos a base de PLA. Esta dissertação propõe um estudo comparativo do efeito das nanopartículas de argila modificada e não modificada na matriz de PLLA com o efeito das nanopartículas de sílica modificada e não modificada na matriz de PLLA, avaliando a degradação térmica.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os materiais descritos a seguir: Poli(l-lactídeo), obtido a partir do milho, com o nome comercial de *NatureWorks*[®] PLA *Polymer 2002D*, fornecido pela *NatureWorks*[®] LLC *Product*, resina termoplástica derivada de recursos renováveis com propriedades físicas como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas do PLA [142]

Propriedades físicas	PLA Polymer 2002D	Método ASTM
Gravidade específica	1,24	D792
Índice de fusão	5-7	D1238
Claridade	Transparente	

Três argilas do tipo bentonita foram utilizadas como cargas, as quais estão discriminadas na tabela abaixo com seus respectivos modificadores orgânicos e fornecedores (Tabela 3).

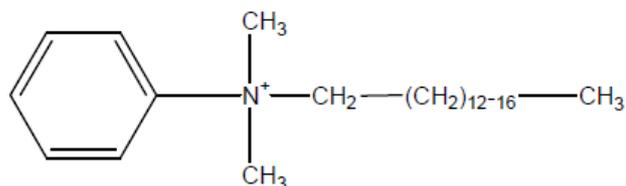
Tabela 3: Argilas, seus modificadores orgânicos e fornecedores [143-145]

Argilas	Modificador orgânico	Fornecedor
VISCOGEL [®] S4	<i>Bis(Hydrogenated Tallow Alkyl) Dimethyl Ammonium (BHTADMA)</i>	BENTEC – LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S.p.A
VISCOGEL [®] S7	<i>Dimethyl Benzyl Hydrogenated Tallow Ammonium (DMBHTA)</i>	BENTEC – LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S.p.A
NT-25 [®]	Sem modificação	Bentonit UNIÃO NORD. IND. e COM. Ltda.

A argila NT-25[®] não foi acrescida de modificadores orgânicos, enquanto as demais foram submetidas a processos de incorporação de surfactantes. Nota-se que quanto à estrutura química dos surfactantes (Figura 14), a presença de grupamentos químicos do tipo *Tallow*, os quais consistem em ramificações alquil, usualmente

hidrogenadas, geralmente obtidas em óleos de ocorrência natural, sendo amplamente usados como componentes orgânicos em íons amônio [147-148].

Dimethyl Benzyl Hydrogenated Tallow Ammonium (DMBHTA)



Bis(Hydrogenated Tallow Alkyl) Dimethyl Ammonium (BHTADMA)

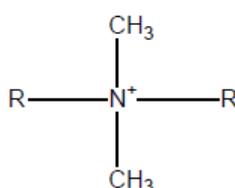


Figura 14: Organomodificadores das argilas [146]

Foram também utilizadas duas sílicas pirogênicas, uma hidrofílica e a outra hidrofóbica, como cargas (nanopartículas). A Aerosil[®] 200 não foi acrescida de modificador orgânico, enquanto que a Aerosil[®] R972 foi modificada para sílica hidrofóbica proveniente de sílica hidrofílica com área superficial específica de 130 m²/g as quais estão especificadas juntamente com seu modificador e fornecedor na Tabela 4:

Tabela 4: Sílica pirogênica modificada e não modificada, modificador orgânico e fornecedores [149-150].

Sílicas Pirogênicas	Modificador	Fornecedores
Aerosil[®] R972 (sílica pirogênica hidrofóbica proveniente de sílica pirogênica hidrofílica com área superficial específica de 130 m ² /g.)	<i>DDS (Dimetil-diclorosilano)</i>	EVONIK Industries.
Aerosil[®] 200 (sílica pirogênica hidrofílica com área superficial específica de 200 m ² /g)	Sem modificação	EVONIK Industries.

Os nomes das nanopartículas foram abreviados para facilitar a compreensão. As argilas VISCOGEL[®] S4 e VISCOGEL[®] S7 ficaram S4 e S7, respectivamente. A argila NT-25[®] ficou NT-25, mesmo. E as sílicas Aerosil[®] 200 e Aerosil[®] R972 ficaram respectivamente, A200 e R972. O AEROSIL pode ser representado através da estrutura Si-O-OH.

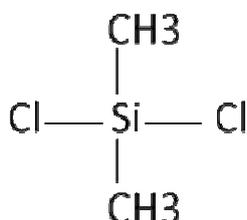


Figura 15: Modificador da Aerosil[®] R972, DDS

4.2. EQUIPAMENTOS

Para esta dissertação foram utilizados os seguintes equipamentos para preparação e caracterização das matérias-primas e seus nanocompósitos:

Balança Electronic Balance FA-2104N, Bioprecisa;

- ✓ Placa de agitação magnética Fisatom, modelo 752;
- ✓ Difratorômetro de raios X Rigaku Miniflex (IMA/UFRJ);
- ✓ Espectrômetro FT-IR VARIAN modelo EXCALIBUR 3100, utilizando acessório HATR da PIKE Technologies, modelo MIRacle, 100 varreduras (IMA/UFRJ);
- ✓ Espectrômetro de RMN VARIAN MERCURY VX 300 MHZ (IMA/UFRJ);
- ✓ Espectrômetro de baixo campo MARAN ULTRA 23 MHz, RESONANCE/OXFORD-UK (IMA/UFRJ);
- ✓ Analisador Termogravimétrico DPG 60 SHIMADZU (Instituto de Química/UFRJ);
- ✓ Analisador Termogravimétrico TGA Q500 V6.7/ Build Instrument 203/ Module TGA.

4.3. Métodos de preparação das amostras

O presente trabalho foi realizado de acordo com as etapas do esquema 1.

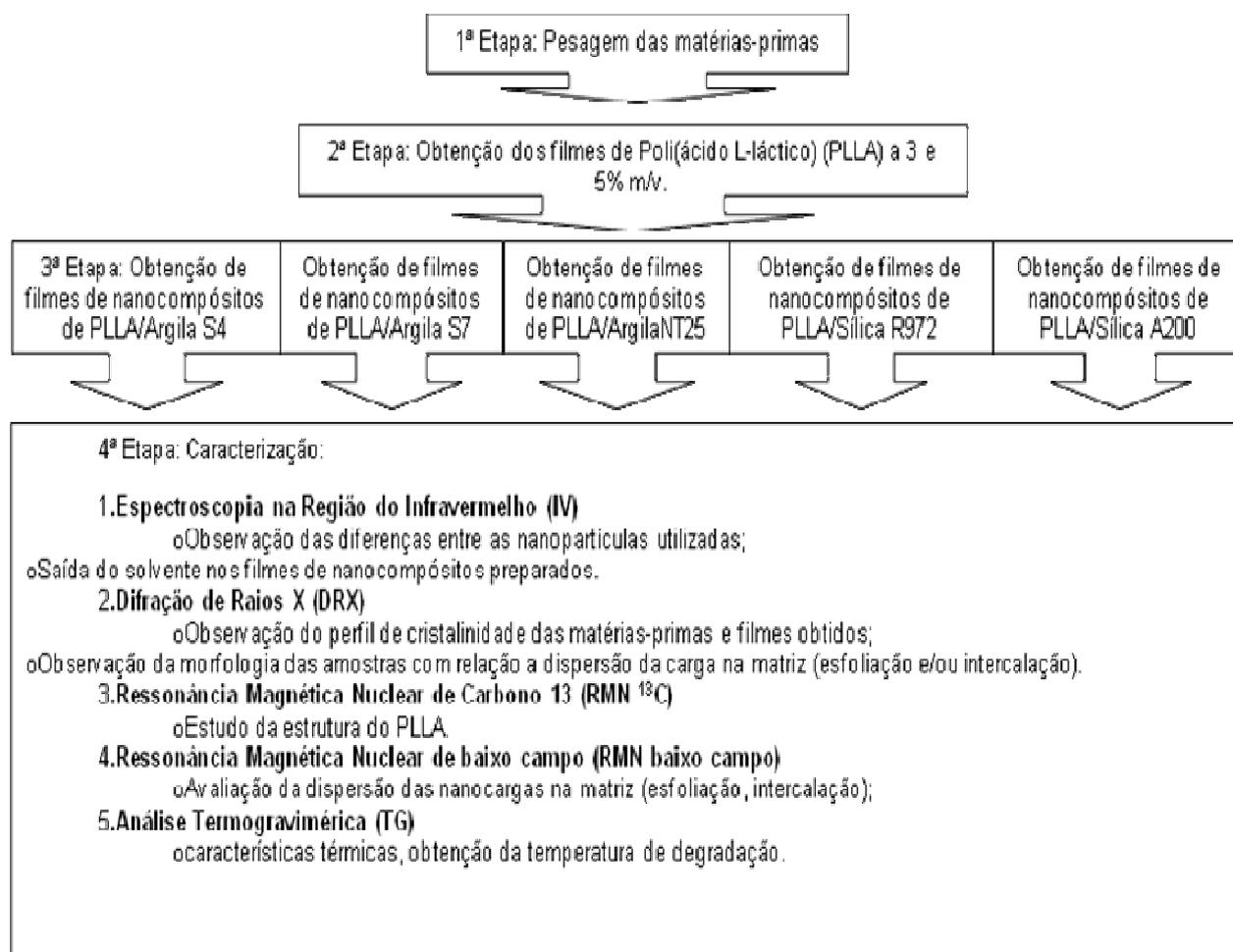


Figura 16: Etapas de obtenção e caracterização dos filmes de PLA e filmes de nanocompósitos de PLA

Conforme a Figura 16, a primeira etapa consistiu na pesagem das matérias-primas para o preparo das amostras. Na segunda etapa foram preparados filmes de PLLA sem nanopartícula, nas concentrações de 3 e 5% (m/v). Na terceira etapa, foram preparados os filmes de PLLA com nanopartículas. Por fim, na quarta etapa todas as matérias-primas utilizadas no preparo dos filmes e as amostras obtidas foram caracterizadas.

4.4. PREPARO DAS AMOSTRAS

4.4.1. Amostras de filmes sem nanopartículas

Os filmes sem adição de nanopartículas foram preparados via solução, em clorofórmio, com duas concentrações de PLLA: a 3% e 5% m/v (Figura 17). Foram dispersos 1,2 g (3%) e 2,0 g (5%) de PLLA em 40 mL de solvente. A solução polímero/solvente ficou sob agitação contínua durante 24 horas em temperatura ambiente. Após este período de tempo, uma solução homogênea e pouco viscosa foi obtida, esta foi vertida em placa de *Petri*. Em seguida a solução foi colocada em uma capela para exaustão de gases, em temperatura ambiente, ficando em repouso durante 48 horas para secagem lenta do solvente e formação do filme de PLLA. Os filmes foram retirados da placa de *petri* com o auxílio de etanol e espátula de metal, devido à alta aderência ao vidro. A Figura 18 ilustra a obtenção dos filmes.

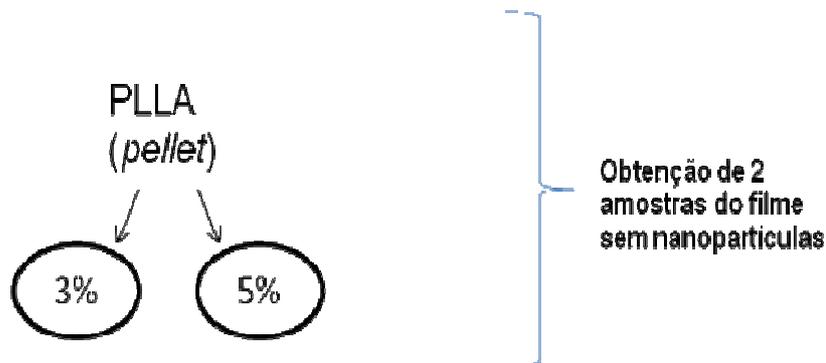


Figura 17: Amostras sem adição de nanopartículas

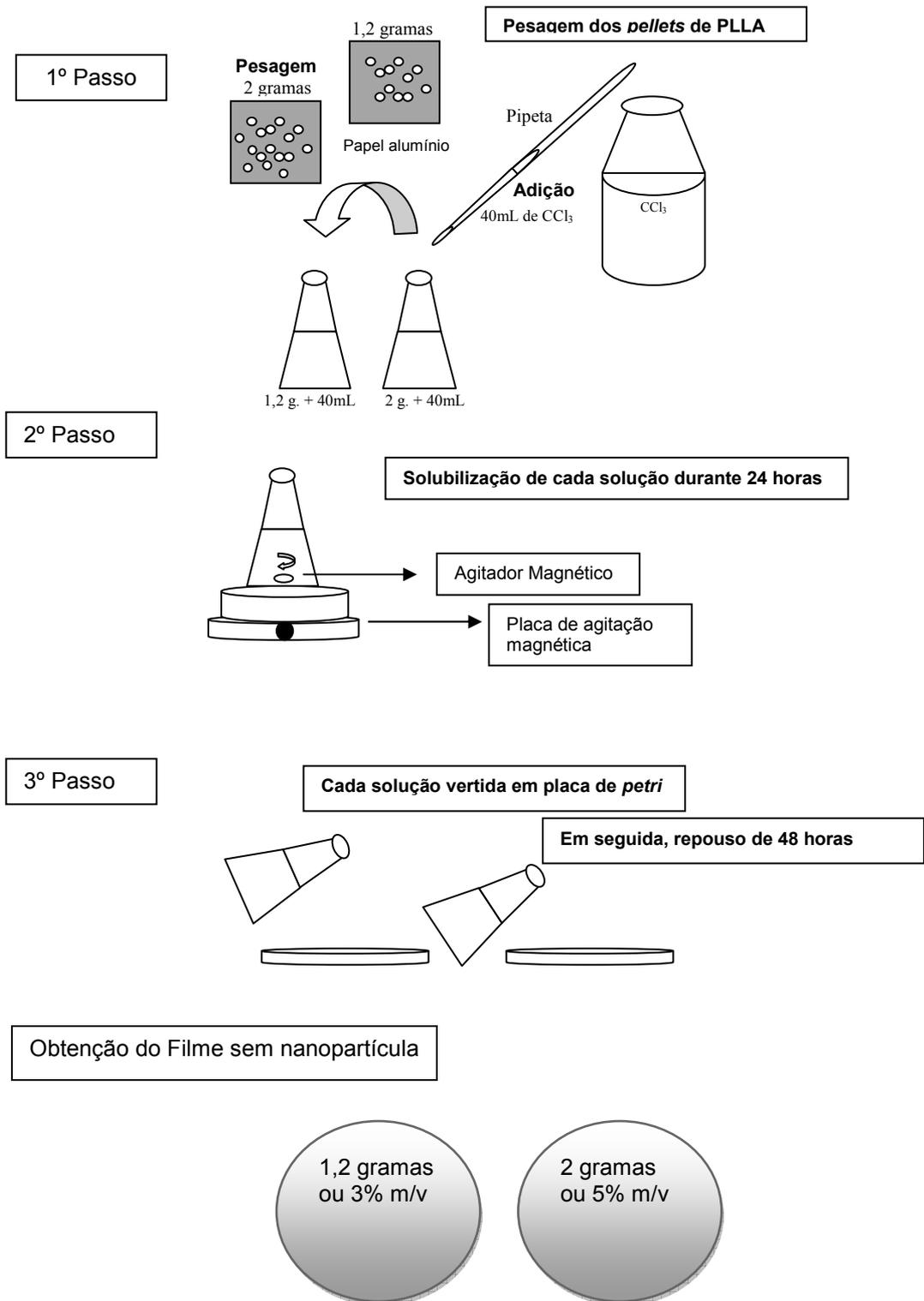


Figura 18: Ilustração do preparo e obtenção dos filmes sem nanopartículas

As amostras de filmes sem nanopartículas foram nomeadas conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Amostras dos filmes sem nanopartículas

Concentração do Polímero		
0% de nanopartícula (nano)	3% PLLA	5% PLLA

4.4.2. Amostras de filmes com nanopartículas

Os filmes com nanopartículas de argila, também, foram preparados via solução, em clorofórmio, com as duas concentrações de PLLA, 3% e 5% m/v. As concentrações de nanopartículas utilizadas foram também de 3 e 5% (Figura 20) em relação a massa de polímero, ou seja, para 3% do polímero foram pesados 0,036 gramas (3% de nanopartícula) e 0,06 gramas (5% da nanopartícula), para 5% do polímero foram pesados 0,06 gramas (3% de nanopartícula) e 0,1 grama (5% de nanopartícula). Polímero/solvente e nanopartícula/solvente foram agitados separadamente, sob agitação contínua, em temperatura ambiente, por 24 horas. Após este período de tempo, vertidas uma na outra, solução nanopartícula/solvente em solução polímero/solvente, dando origem a uma só solução, a qual foi agitada por mais 24 horas, separadamente, sob agitação contínua, em temperatura ambiente. Após mais este período de tempo, foi também obtida uma solução homogênea e um pouco viscosa. Esta solução resultante foi vertida em placa de *petri* com tampa. Em seguida, a placa de *petri* contendo a solução foi colocada na capela para exaustão de gases, em temperatura ambiente, ficando em repouso durante 48 horas para secagem lenta do solvente e formação do filme de nanocompósitos PLLA e nanopartícula. Os filmes com nanopartículas também foram retirados da placa de *petri* com o auxílio de etanol e espátula de metal, porque também apresentaram alta aderência ao vidro. A Figura 19 ilustra a obtenção dos filmes de nanocompósitos.

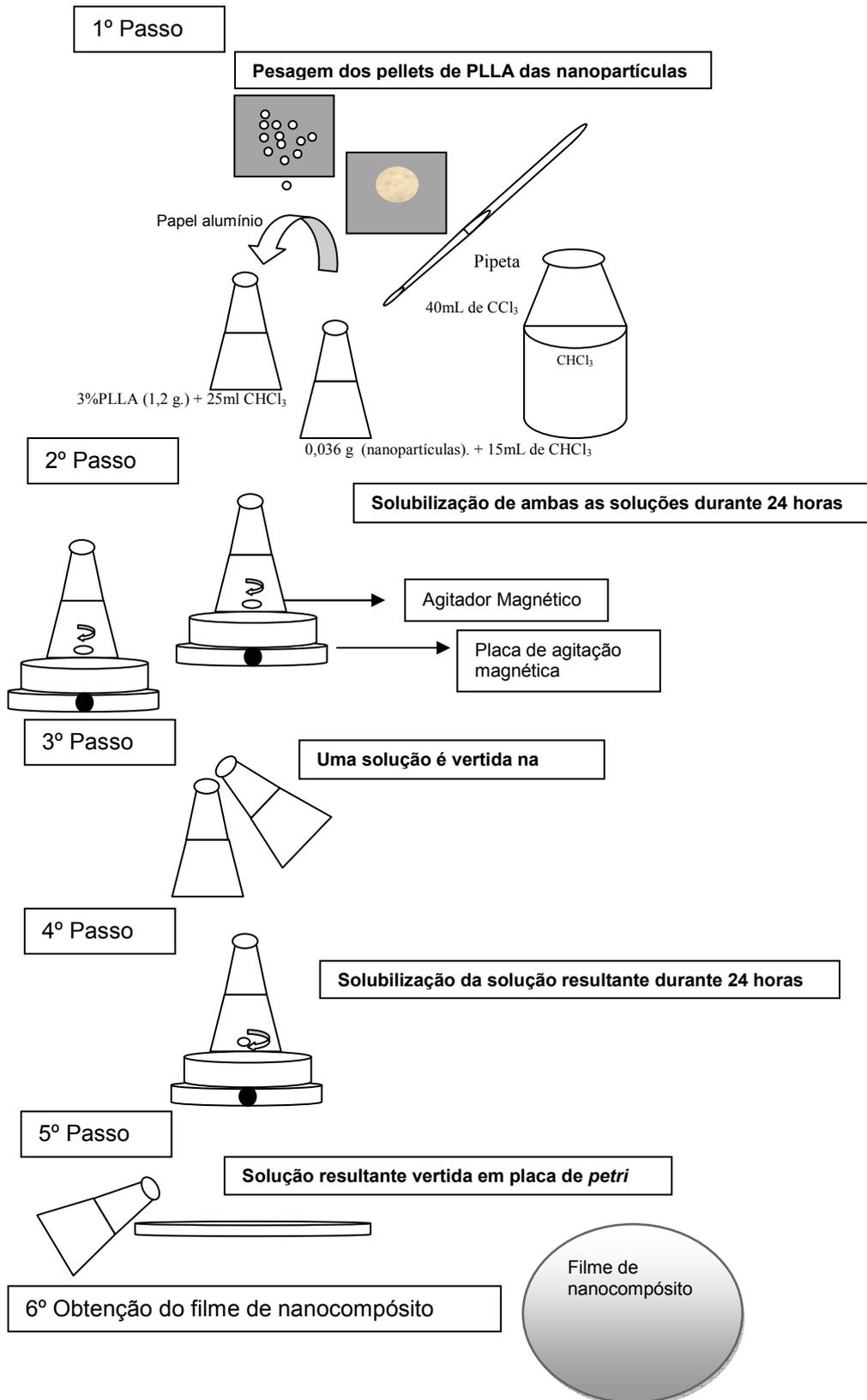


Figura 19: Ilustração do preparo e obtenção dos filmes com nanopartículas

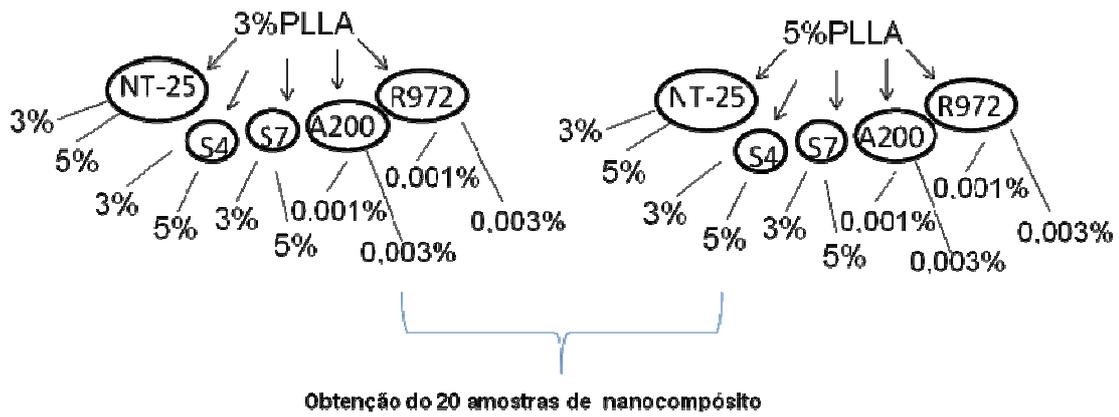


Figura 20: Amostras com adição de nanopartículas

Cada amostra produzida foi nomeada com a concentração de PLLA seguido pela concentração de nanopartícula correspondente, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Amostras e seus respectivos percentuais de nanopartículas de argila

		Amostras				
		Concentração do Polímero				
			3% PLLA	5% PLLA		
Concentração das nanopartículas	Argila	Viscogel®	3%	3% PLLA+3% S4	5% PLLA+3% S4	
		S4	5%	3% PLLA+5% S4	5% PLLA+5% S4	
	Argila	Viscogel®	3%	3% PLLA+3% S7	5% PLLA+3% S7	
		S7	5%	3% PLLA+5% S7	5% PLLA+5% S7	
	Sílica	Aerosil® R972	NT-25®	3%	3% PLLA+3% NT-25	5% PLLA+3% NT-25
			NT-25®	5%	3% PLLA+5% NT-25	5% PLLA+5% NT-25
		Aerosil® A200	Aerosil®	0,001%	3% PLLA+0,001% R972	5% PLLA+0,001% R972
			R972	0,003%	3% PLLA+0,003% R972	5% PLLA+0,003% R972
		Aerosil® A200	Aerosil®	0,001%	3% PLLA+0,001% A200	5% PLLA+0,001% A200
			R972	0,003%	3% PLLA+0,003% A200	5% PLLA+0,003% A200

A preparação das amostras com nanopartículas de sílica seguiu o mesmo método de preparação das amostras com nanopartículas de argila, sendo que foram pesadas 0,5 e 1 mg de sílica, correspondendo em porcentagem a 0,001 e 0,003 % de sílica, respectivamente, em relação a 3% PLLA e 5% PLLA.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tanto os filmes sem adição de nanopartícula quanto os filmes com adição de nanopartículas foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

4.5.1. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho

A espectroscopia de infravermelho fornece informações diretas sobre os modos vibracionais das moléculas de uma substância. O interesse da técnica está no fato de que o conjunto de bandas do espectro é específico de cada substância, em particular, as bandas isoladas vinculam-se a vibrações de um determinado grupo funcional ou de certo tipo de ligação do composto estudado. Dessa forma pode-se estabelecer a composição e configuração estrutural da espécie química através de seu espectro de infravermelho.

As posições das bandas do espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda (ν). As intensidades das bandas são expressas como transmitância ou absorbância. A identificação da frequência de vibração da ligação correspondente, o chamado assinalamento das bandas, é obtida através da comparação destes com tabelas de espectroscopia [151].

Os espectros de IV foram obtidos em um FT-IR VARIAN modelo EXCALIBUR 3100, utilizando acessório HATR da PIKE Technologies, modelo MIRacle, 100 varreduras, resolução 4 cm^{-1} .

4.5.2. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é comumente usada na determinação da estrutura cristalina e na investigação da estrutura fina do material. Raios X, radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 0,25 Å, são produzidos quando elétrons com alta velocidade colidem com uma placa de metal liberando esse tipo de radiação em todas as direções. Ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra são difratados com determinado ângulo, que é definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A intensidade indicada no gráfico de

intensidade *versus* ângulo de Bragg é a soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção [152]. Esta técnica permite a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre a estrutura do material polimérico, sendo capaz ainda, de distinguir diferentes estados de ordenamento da matéria. Para realizar estas análises foi utilizado um difratômetro de raios X, Rigaku miniflex, modelo DMAX 2200 com tubo de cobre e monocromador de grafite no feixe secundário no modo reflexão, com uma tensão e corrente no tubo de 30 kV e 15mA, respectivamente. Os dados serão adquiridos no modo passo a passo e as condições de análise inicialmente utilizadas serão:

- ✓ Ângulo inicial: 2,00 Å;
- ✓ Ângulo final: 20,00 Å;
- ✓ Amplitude de passo: 0,5°;
- ✓ Tempo de contagem por passo: 1,00 s

4.5.3. Ressonância Magnética Nuclear

Na química orgânica utiliza-se principalmente a RMN de ^1H e de ^{13}C para determinar a estrutura dos compostos. A análise por RMN ^1H é mais facilmente obtida que a RMN ^{13}C , pois os núcleos de hidrogênio possuem alta abundância natural.

Os núcleos de ^{13}C estão presentes nas moléculas com apenas 1,11% da abundância natural do carbono contra 99, 98% do ^{12}C . Sua sensibilidade total é apenas 1,6% da sensibilidade do ^1H , daí a necessidade de maior quantidade de amostra ou tempo de análise para obtenção de um espectro de RMN ^{13}C . O carbono-12, mais abundante, não apresenta o fenômeno da ressonância.

A RMN permite que se estude diferentes materiais, já que, materiais semicristalinos, amorfos e cristalinos apresentam espectros de RMN com frequências diferentes para os núcleos observados [153].

4.5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

No estudo da estrutura a resolução espectral, do espectro de RMN ^{13}C [154-158], é muito importante, para fazer o assinalamento dos tipos de carbono presentes. Assim quanto melhor definidas forem as linhas de ressonância mais detalhado poderá ser o assinalamento [156- 159].

Na avaliação do núcleo de ^{13}C , foram utilizadas as condições padrão no equipamento de RMN, VARIAN MERCURY VX, frequência 75 MHz, descritas a seguir:

Intervalo de reciclo entre os pulsos: 1 s

Pulso: 90°

Tempo de aquisição: 1,8 s

Número de pontos: 3200

4.5.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo

As técnicas de RMN no estado sólido são utilizadas no estudo da parte insolúvel dos materiais. E no caso de materiais heterogêneos, as medidas de tempo de relaxação podem ser usadas para avaliar a qualidade da dispersão em nanocompósitos, ou seja, a interação na interface dos diferentes domínios, o que resulta em diferenças nos tempos de relaxação [153]. Os processos de relaxação envolvem mecanismos diferentes, e podem fornecer diversas informações, como: mobilidade molecular; compatibilidade entre polímero e nanopartícula, por exemplo, e homogeneidade do polímero, processos de plastificação/antiplastificação; formação de domínios; miscibilidade; formação de ligações cruzadas; dentre outras.

A inserção de nanopartículas numa matriz polimérica apresenta dois efeitos principais. Por um lado tem-se o efeito de diminuição da mobilidade molecular da matriz polimérica. Esse efeito depende da qualidade da dispersão da nanopartícula. Boas dispersões resultam em melhores interações entre a matriz e a nanopartícula, de modo que o nanocompósito como um todo fique mais rígido, aumentando o

tempo de relaxação. Por outro lado, nanopartículas que possuem metais em sua composição (como, por exemplo, as argilas que possuem ferro, silício, magnésio e cálcio) criam efeito diferente. Os metais paramagnéticos diminuem o tempo de relaxação dos núcleos analisados. Neste caso, quanto melhor a dispersão, menor é o tempo de relaxação.

Quando se trata de nanocompósitos em que a nanopartícula é a argila, pode-se observar ainda, o grau de intercalação ou esfoliação desta. Quando o tempo de relaxação (T_1H) aumenta, tem-se um material mais intercalado, ou seja, as cadeias do polímero estão com menor mobilidade molecular, por estarem intercaladas entre as lamelas da argila, gerando uma curva de domínio deste material mais estreita, devido à manutenção da organização lamelar da argila. Em contrapartida, uma diminuição no tempo de relaxação caracteriza um material com maior grau de esfoliação, já que os metais (cálcio, ferro, silício, magnésio) existentes nas lamelas da argila funcionam como agentes de relaxação, diminuindo estes valores, ou seja, aumentando o espaçamento interlamelar a ponto de deixar as lamelas da argila mais “desorganizadas”, e a curva de domínio deste material é mais larga, em face do aumento da desordem do material. Estes resultados são corroborados pelo estudo desenvolvido por Vanderhart e colaboradores que também utilizaram a relaxação nuclear do hidrogênio como parâmetro para avaliar nanocompósitos [172].

Para a realização destas análises foi utilizado um espectrômetro de baixo campo Maran Ultra 23 MHz, Resonance/Oxford-UK para a determinação dos tempos de relaxação spin-rede, para o núcleo de hidrogênio, T_1H , utilizando a técnica de inversão-recuperação (sequência de pulso $180^\circ - \tau - 90^\circ$ aquisição).

As condições usadas foram:

- ✓ Temperatura de 27°C ;
- ✓ Intervalo entre os pulsos (τ) variando de 0,01 a 10.000 ms;
- ✓ Tempo de reciclo: 5 s;
- ✓ Utilizando 40 pontos com 4 acúmulos cada;

As análises foram realizadas em duplicata para garantia dos tempos de relaxação obtidos.

4.5.4. Análise Termogravimétrica – TGA

Esta técnica de análise térmica traz informações sobre a variação da massa da amostra em função do aumento da temperatura em atmosfera inerte ou oxidante [19] utilizando para isso uma termobalança. O termograma permite obter a temperatura de desidratação, combustão, oxidação e principalmente sobre a degradação do material submetido à taxa de aquecimento constante.

As análises foram realizadas em um equipamento de TG modelo TGA Q-500 V6.7 Build 203. Foram utilizadas em torno de 10 mg da amostra em forma de filme e analisada a partir da temperatura ambiente até 700°C com velocidade de aquecimento de 20°C/min. sob atmosfera de nitrogênio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PLLA

O PLLA foi caracterizado na forma de *pellet* por RMN ¹³C em solução, DRX e por TGA.

5.1.1. Análise de RMN ¹³C do PLLA

O espectro de RMN¹³C (Figura 21) mostra 3 sinais que caracterizam o polímero PLLA (Tabela 7). Um sinal localizado em torno de 17 ppm referente ao grupo CH₃, outro sinal em torno de 69 ppm referente ao grupo CH e por fim um sinal em torno de 169 ppm referente ao C=O. O sinal em torno de 76 ppm se refere ao solvente CDCl₃. Este resultado está de acordo com a literatura [160-161].

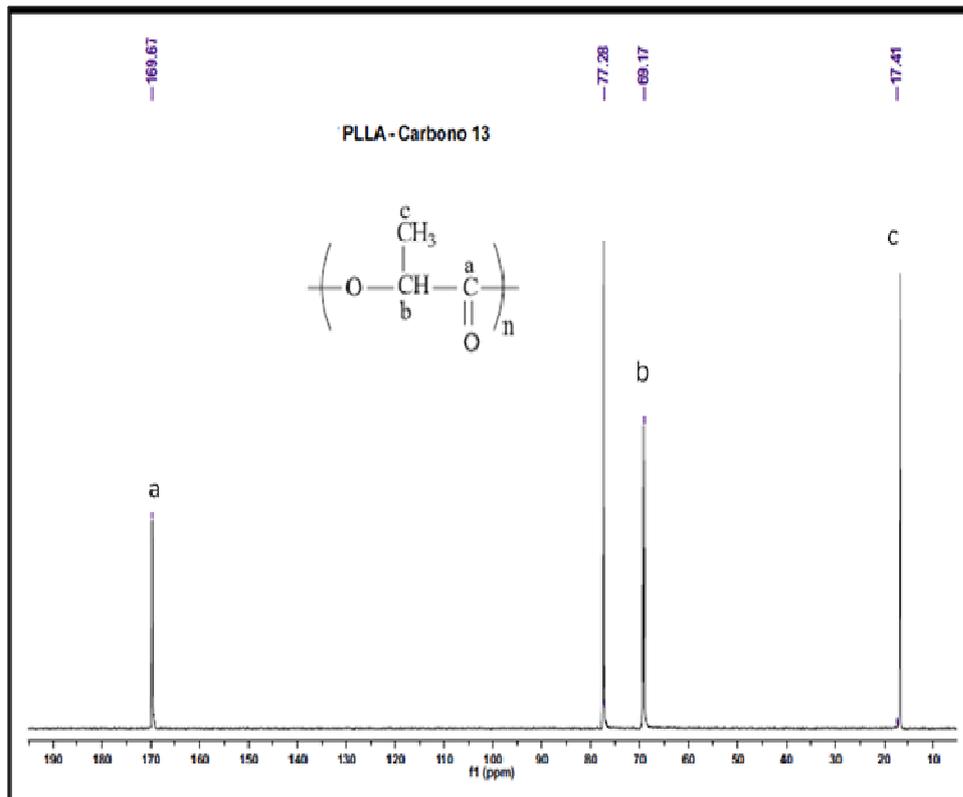


Figura 21: Espectro de RMN de carbono-13 em solução do PLLA

A Tabela 7 relaciona os valores de deslocamento químico dos sinais de RMN de Carbono-13 do PLLA.

Tabela 7: Sinais do espectro de RMN de Carbono-13 em solução do PLLA

Sinal de RMN	Deslocamento químico (ppm)
C=O	169,7
CH	69,2
CH ₃	17,4

5.1.2. Análise de RMN de Baixo Campo do PLLA

O valor de T_1H por RMN de baixo campo foi determinado em 690 ms (Tabela 8), o que indica que este polímero possui fortes interações intermoleculares, mantendo suas cadeias unidas.

Tabela 8: Valores de T_1H do PLLA com duas exponenciais

Nome da Amostra	T_1H (ms) - 1 exponencial	% - 1 exponencial	T_1H (ms) - 2 exponenciais	% - 2 exponenciais
PLA	690	100	392	45
			1123	55

A curva de distribuição de domínios do PLLA puro mostra um domínio de relaxação predominante na ordem de 1.123.000 μs , e um domínio de menor intensidade, correspondente a uma pequena porção mais flexível do material na ordem de 392.000 μs (Figura 22).

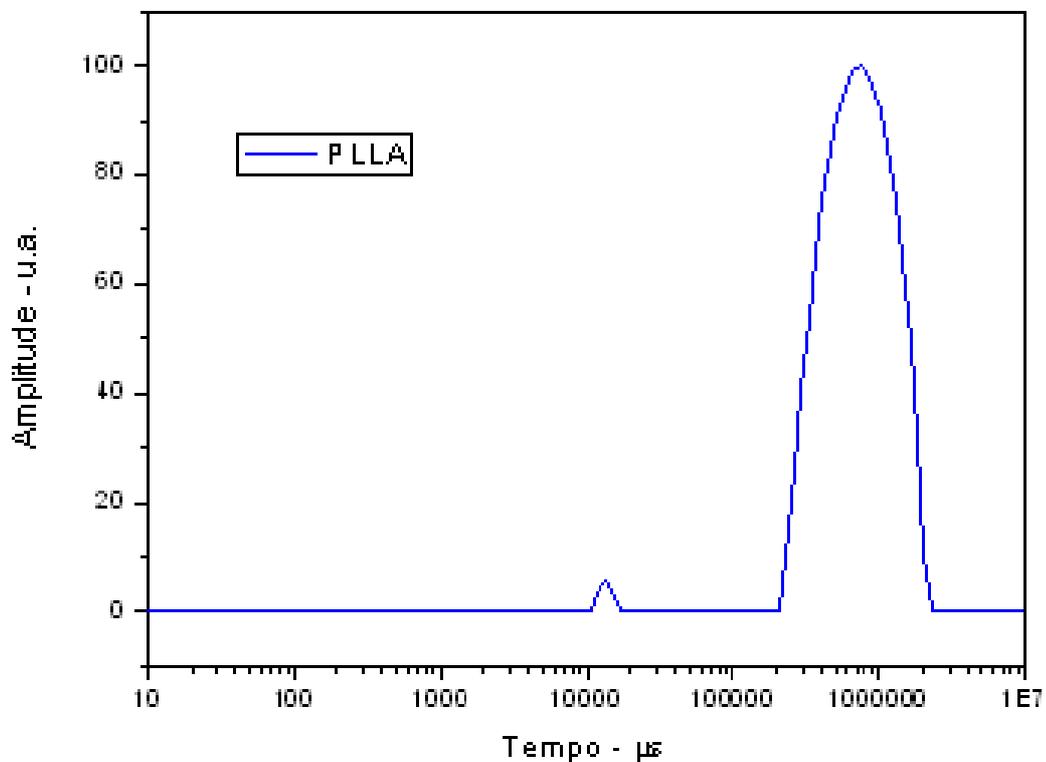


Figura 22: Curva de domínio do PLLA

5.1.3. Análise de DRX do PLLA

O difratograma do PLLA para 2θ variando de 2 a 45° (Figura 23) apresenta característica de um polímero semi-cristalino, com uma região de cristalinidade de

alta intensidade em torno de $17,1^\circ$ e outras duas de menores intensidades em torno de $19,5^\circ$ e $22,8^\circ$ respectivamente.

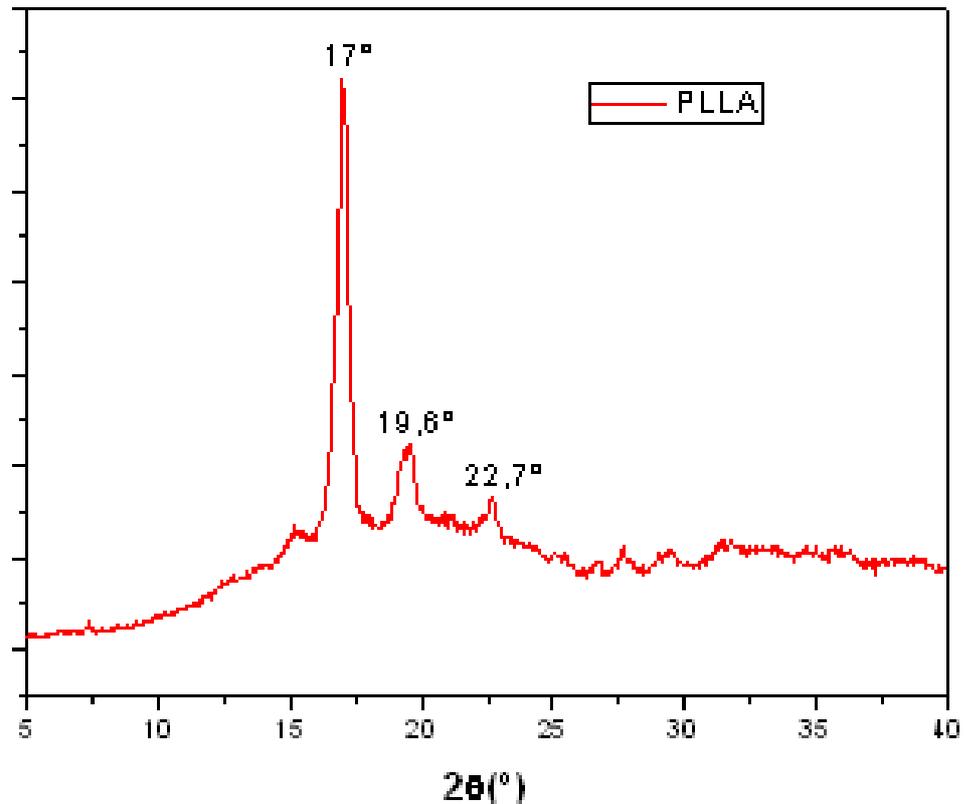


Figura 23: Perfil de cristalinidade do PLLA

5.1.4. Caracterização termogravimétrica do PLLA

O perfil de degradação térmica obtido por TGA (Figura 24) mostra dois eventos, sendo o primeiro referente à temperatura inicial de degradação do PLLA (349°C) e perda de massa e o segundo referente a temperatura na qual a velocidade de degradação foi maior (373°C) (Derivada Termogravimétrica - DTG). A quantidade de amostra de PLLA utilizada foi aproximadamente 19,08 mg e a perda de massa foi de 99,32%, ou seja, a amostra foi quase que 100% degradada. É provável que o resíduo (0,68%) seja de carbono que não foi convertido, porque nesta temperatura espera-se que todo o PLLA seja degradado. O perfil de degradação térmica do PLLA não mostrou a existência de água incorporada. Isto indica que o PLLA analisado não apresenta higroscopicidade.

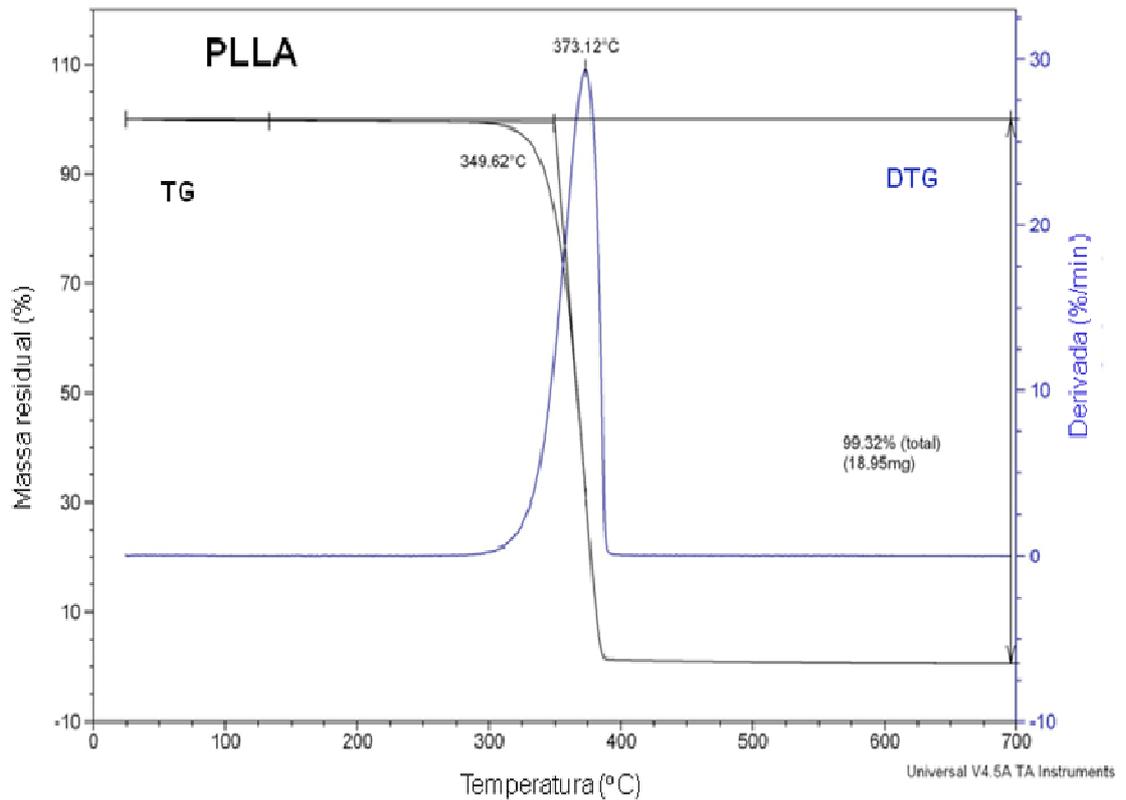


Figura 24: Curva de degradação térmica do PLLA

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

5.2.1. Análise por FTIR das argilas

Para se observar as diferenças entre as nanopartículas de argila utilizadas na produção dos filmes de nanocompósitos a base de PLLA foi realizada a técnica de FTIR. Conforme pode ser observado na Figura 25, todas as amostras de bentonita apresentam bandas na região de 3626 a 3400 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo hidroxila (23-25) e do grupo OH referente à água adsorvida presente na esmectita. As bandas próprias da montmorilonita são observadas, para todas as amostras, na região entre 1004 a 1045 cm^{-1} características das ligações Si-O-Si e em torno de 915 e 523 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al [162-163].

O surgimento de absorções na região de 2920 e 2988 cm^{-1} , referentes às vibrações axiais das ligações C-H de hidrocarbonetos alifáticos para as argilas S4 e S7

evidenciam a presença do sal orgânico, indicando que estas argilas foram organicamente modificadas.

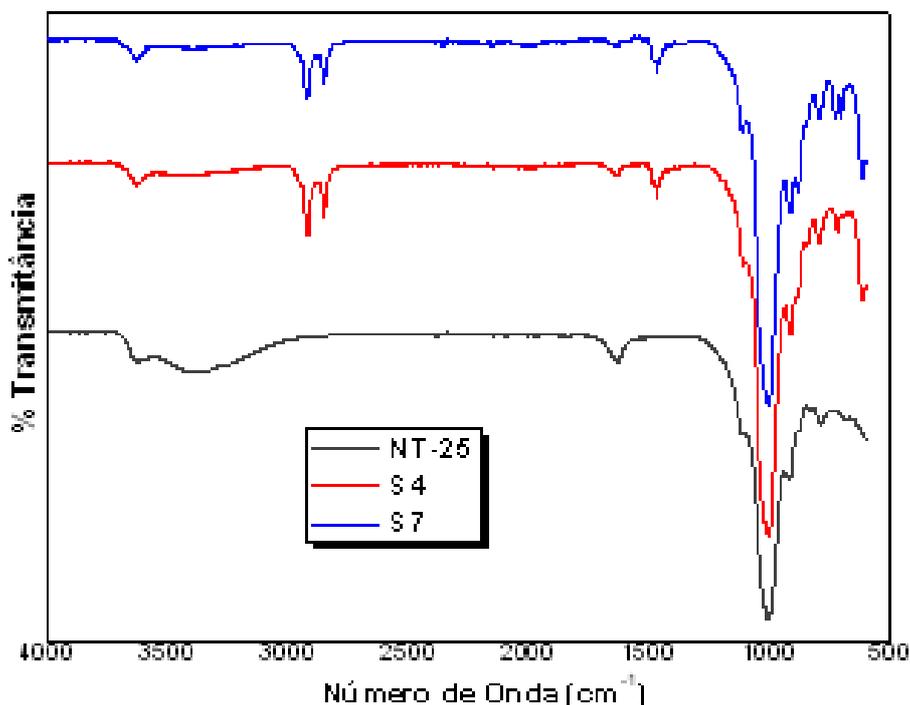


Figura 25: Espectros de FTIR das argilas NT-25, S4 e S7

5.2.2. Análise de RMN de Baixo Campo das argilas

A determinação dos tempos de relaxação mostrou para as argilas analisadas valores aproximados. Este comportamento é esperado devido à umidade adsorvida nas mesmas, a qual é detectada pelo equipamento, já que a pequena quantidade de agentes intercalantes nas argilas organicamente modificadas é difícil de serem detectados pelo RMN de baixo campo, em face da baixa resolução espectral.

Tabela 9: Valores de T_1H das argilas com uma exponencial

Nome da Amostra	T_1H (ms) - 1 exponencial	% - 1 exponencial
S4	0,5	100
S7	0,6	100
NT-25	0,5	100

5.2.3. Análise de DRX das argilas

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para as argilas organofílicas (S4 e S7) e para argila sódica (NT-25). Os picos de difração de interesse na caracterização das argilas são os que aparecem em regiões entre 2° a 10° , escala em 2θ . A argila NT-25 apresentou um pico de difração a $2\theta = 5,85^\circ$ que corresponde ao espaçamento basal de 1,51 nm (Tabela 10). Para as argilas organofílicas S4 e S7 nota-se que seus picos de difração sofreram um deslocamento para $2\theta = 4,6^\circ$ com espaçamento basal de 1,92 nm, e $2\theta = 5,1^\circ$, com espaçamento de 1,73 nm, respectivamente, mostrando que as argilas organicamente modificadas apresentam aumento do espaço basal entre camadas, conforme Tabela 10.

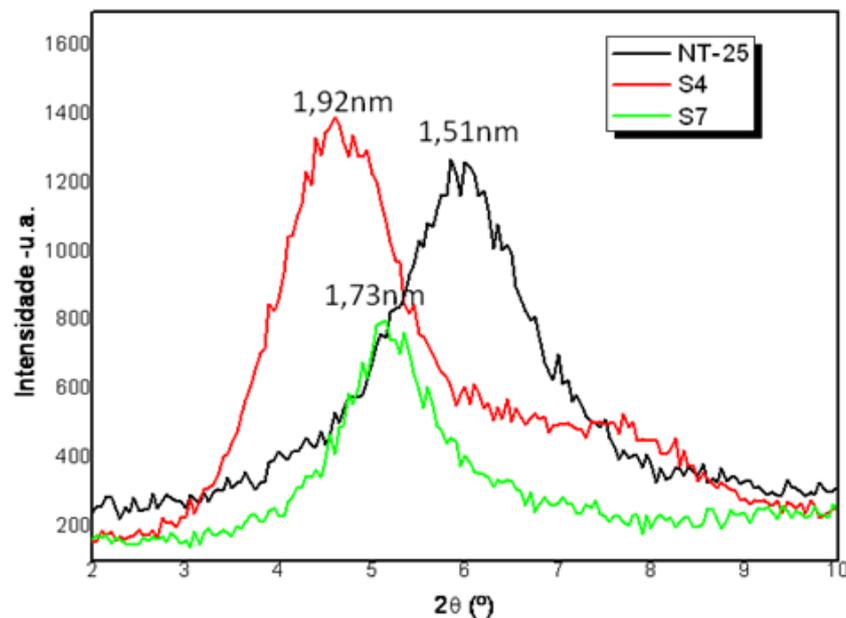


Figura 26: Difratogramas das argilas NT-25, S4 e S7

A Tabela 10 dá os valores de espaçamentos basais ou distância interlamelar das argilas utilizadas.

Tabela 10: Relação dos valores de 2θ e Distância Interlamelar das argilas		
Carga	2θ ($^\circ$)	Distância Interlamelar (nm)
NT-25	5,85	1,51
Viscogel S4	4,60	1,92
Viscogel S7	5,10	1,73

5.2.4. Caracterização termogravimétrica das argilas

As características térmicas das argilas empregadas quanto a seu perfil de degradação foram avaliadas através da curva de TG/DTG. A análise térmica das argilas foi realizada para verificar a influência de cada uma no preparo dos nanocompósitos.

As curvas de TGA das argilas utilizadas mostraram perfis bem diferentes entre elas. A NT-25 (Figura 27) apresentou um primeiro estágio de degradação em torno de 50° C, referente a perda de água adsorvida. Pela DTG foi observado um segundo estágio de degradação em torno de 440° C, que provavelmente refere-se à perda de matéria orgânica, normalmente depositada neste tipo de amostra.

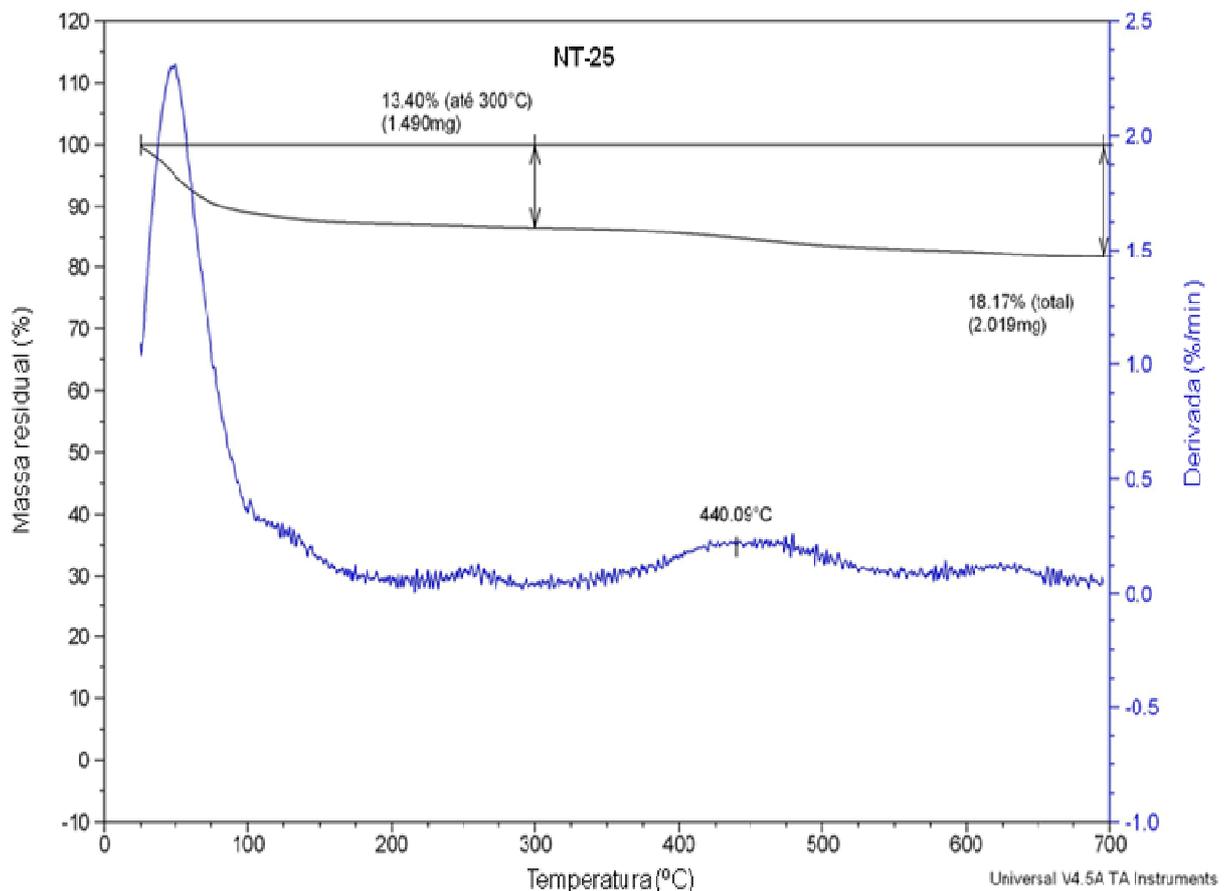


Figura 27: Curvas de degradação térmica da argila NT-25

A Figura 28 mostra as curvas de TG e DTG para a argila S4. A degradação da argila S4 ocorreu em três estágios. O primeiro estágio de degradação foi detectado em 224° C, o segundo em 310° C e o terceiro 417° C, apresentando perda de massa total de aproximadamente 37%, provavelmente correspondente a perda da fase orgânica e de água. E os 63% que não degradaram, corresponde a fase inorgânica (aluminossilicato). Estes estágios provavelmente se referem à degradação dos modificadores orgânicos.

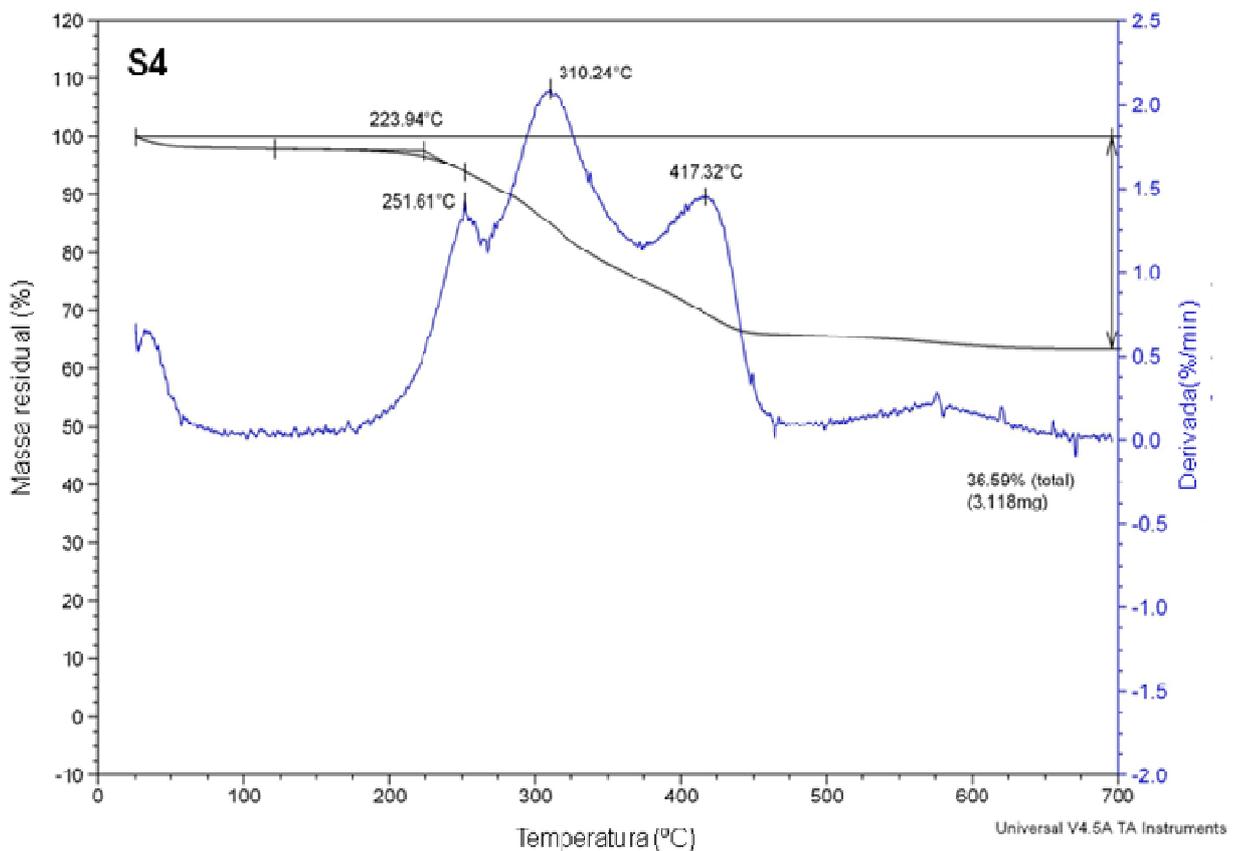


Figura 28: Curvas de degradação térmica da argila S4

A Figura 29 mostra as curvas de TG e DTG para a argila S7. A degradação desta ocorreu em quatro estágios, sendo os dois primeiros onde ocorreu a maior perda de massa. O primeiro estágio de degradação foi detectado em 208° C, o segundo em 287° C, o terceiro em torno de 340° C e o quarto em 583° C, apresentando uma perda de massa total de aproximadamente 34%. Estes estágios se referem tanto à degradação dos modificadores orgânicos quanto a materiais orgânicos depositados.

As curvas de TGA da argila S4 e da argila S7 se mostram diferentes, isto é devido a seus diferentes modificadores orgânicos.

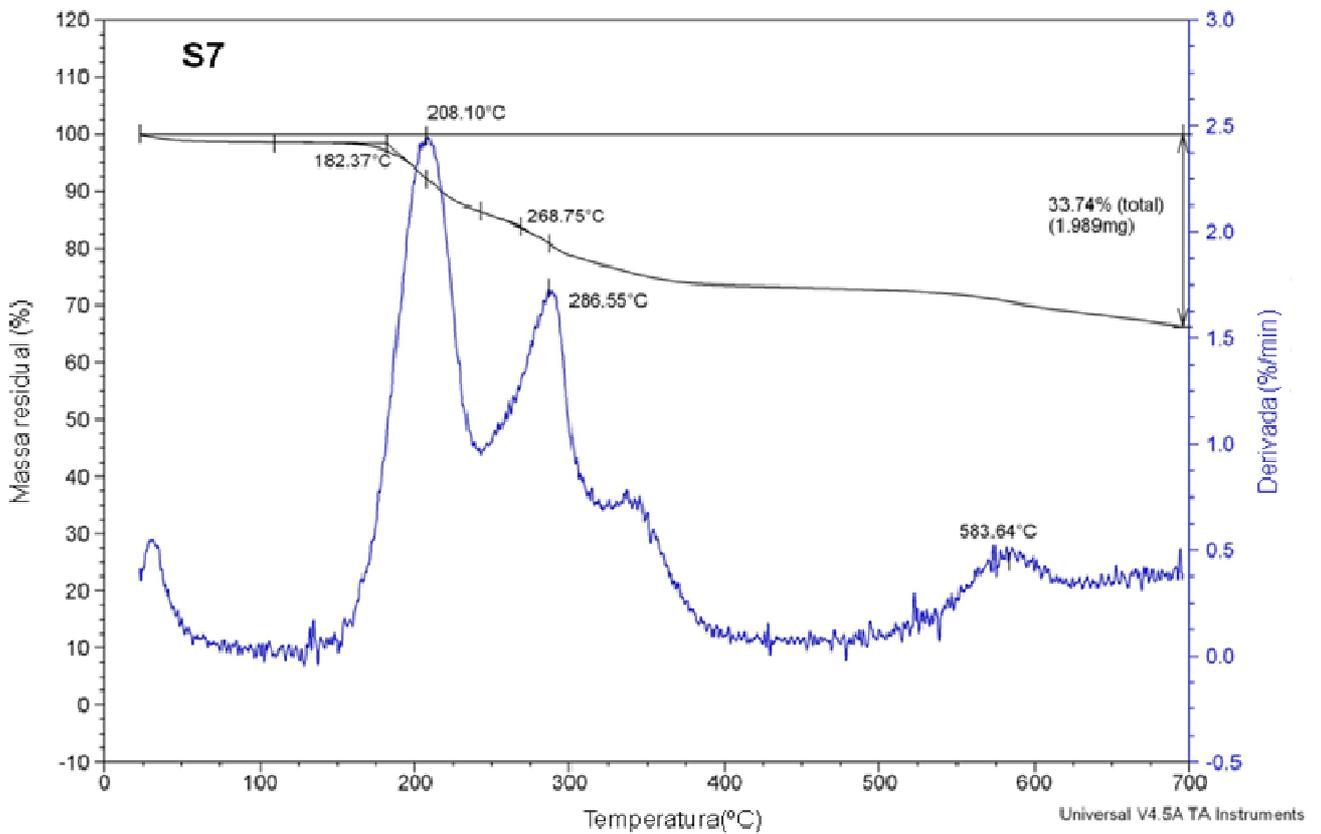


Figura 29: Curvas de degradação térmica da argila S7

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS

As sílicas empregadas foram avaliadas por espectroscopia na região do Infravermelho, Difração de Raios X e por Análise Térmica.

5.3.1. Análise por FTIR das sílicas

As diferenças entre as nanopartículas de sílica utilizadas na produção dos filmes de nanocompósitos também foram avaliadas pela técnica de Infravermelho. O espectro de Infravermelho da sílica mostra uma banda em torno de 950 cm^{-1} atribuída ao grupo Si-O dos grupos silanóis [164], mostra também fortes absorções a 1175 e 809 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si), conforme mostradas na Figura 30 [165]. A larga banda de absorção entre

4000 e 3000 cm^{-1} corresponde às vibrações básicas de diferentes tipos de alongamento dos grupamentos silanóis da superfície (Si-OH) [166-167]. A combinação dos modos vibracionais SiO_2 estão geralmente localizados em 1960, 1870 e 1640 cm^{-1} , onde aparecem na Figura 29, suaves bandas.

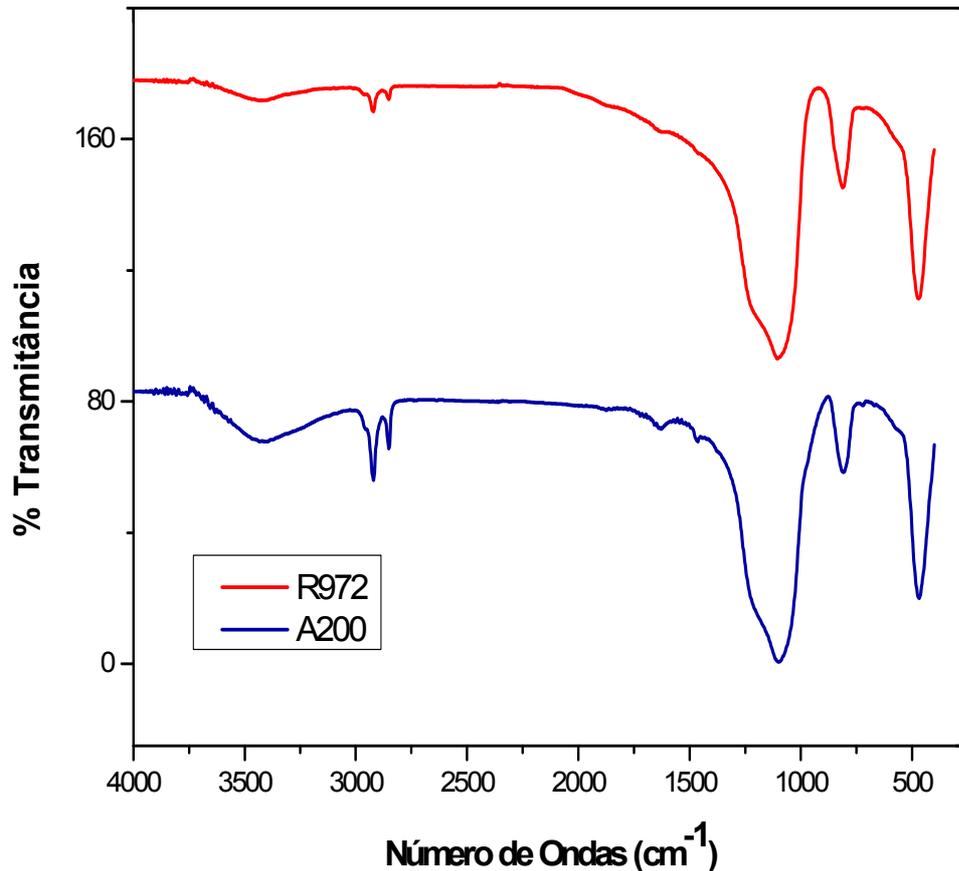


Figura 30: Espectro de Infravermelho das sílicas A200 e R972

5.3.2. Análise de DRX das sílicas

A Figura 31 apresenta os difratogramas das sílicas utilizadas, na faixa angular de 2° a 40° , na escala 2θ , tal faixa foi escolhida para melhor comparação das diferenças e similaridades entre as duas sílicas.

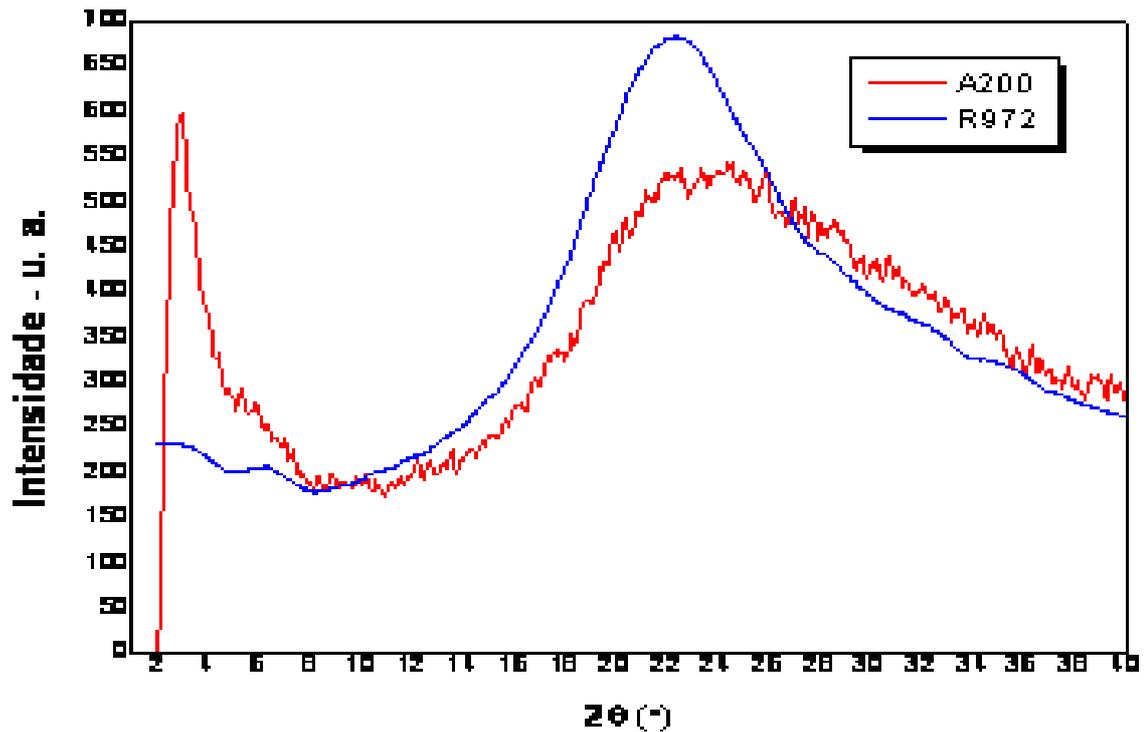


Figura 31: Difratoformas de raios X das sílicas R972 e A200

A sílica R972 que foi modificada organicamente mostra um pico de difração intenso em $22,35^\circ$ e a sílica não modificada A200 apresenta dois picos de difração, um em $2,95^\circ$ e outro mais alargado em $24,35^\circ$. A forma dos picos de difração que mostram bases alargadas indica materiais com alto grau de amorficidade.

5.3.3. Caracterização termogravimétrica das sílicas

A análise termogravimétrica para as sílicas empregadas mostrou que tanto para a sílica A200 quanto para a sílica R972, não houve variação significativa no termograma para a faixa de temperatura analisada (Figura 32). A A200 apresentou uma pequena perda de massa referente à umidade adsorvida.

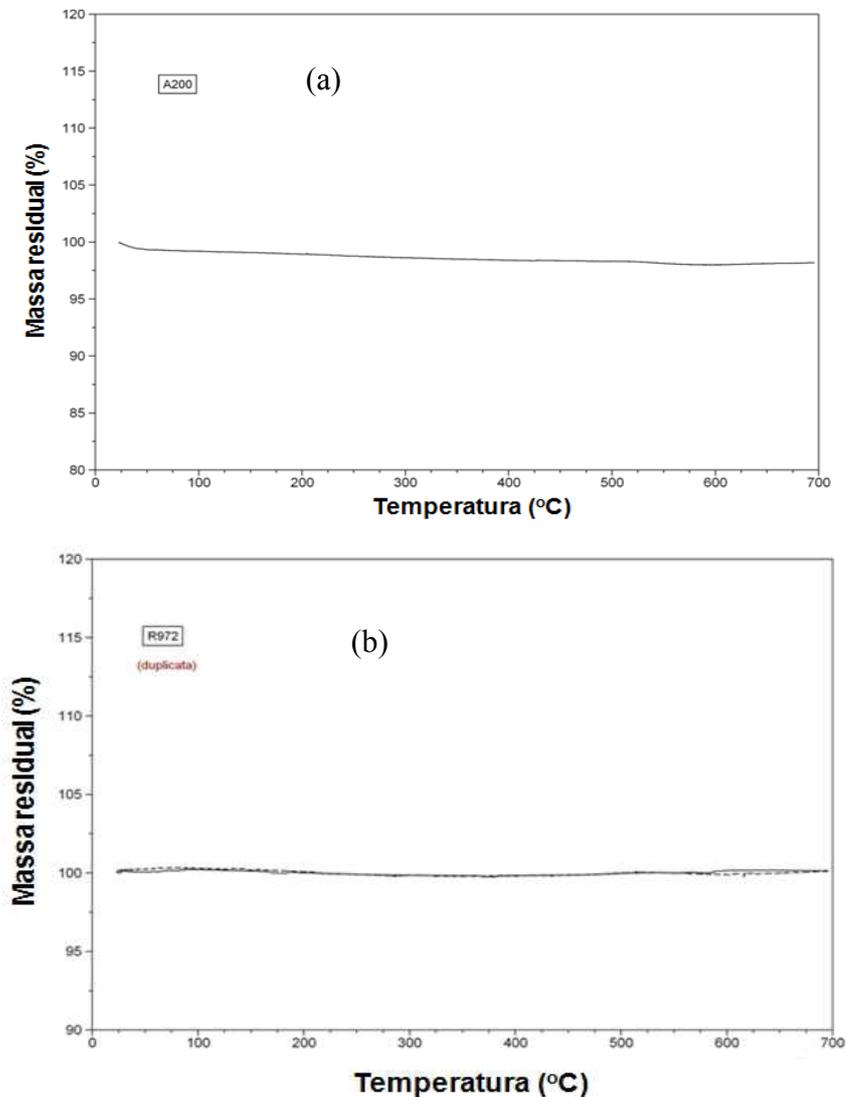


Figura 32: Curvas de degradação térmica (a) A200 e (b) R972

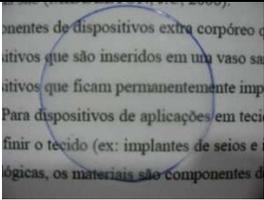
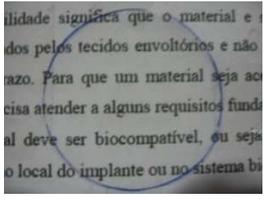
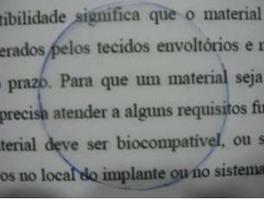
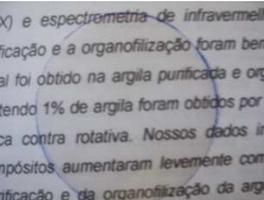
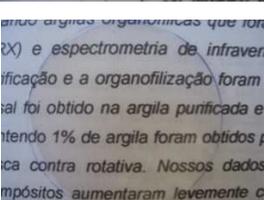
5.4. AVALIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As técnicas utilizadas para analisar a dispersão e a influência da adição das nanopartículas na matriz de PLLA foram: difração de raios X, ressonância magnética nuclear de baixo campo e análise termogravimétrica. Além disso, também foram obtidas características referentes aos aspectos visuais dos filmes produzidos, que mostraram características qualitativas quanto à transparência e flexibilidade.

5.4.1. Aspectos visuais dos filmes de PLLA e seus nanocompósitos

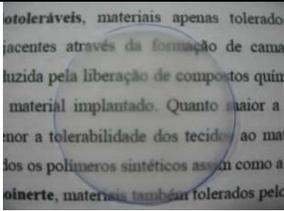
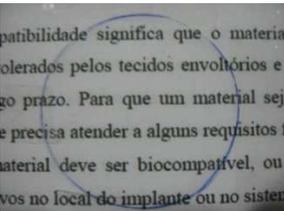
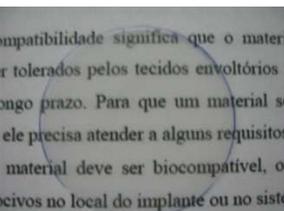
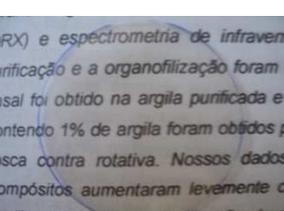
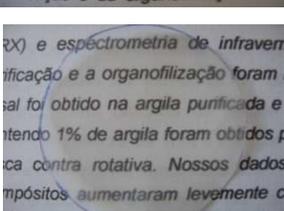
A Tabela 11 mostra as características dos filmes com 3% de PLLA e seus nanocompósitos com argilas modificadas organicamente. O filme com 3% de PLLA sem adição de nanopartículas apresentou alta transparência e alta flexibilidade. Tais aspectos visuais também foram verificados para os nanocompósitos correspondentes, mostrando que a adição de 3% tanto da nanopartícula S4 quanto da S7 não causou alterações visíveis nos filmes.

Tabela 11: Características dos filmes com 3% de PLLA e seus nanocompósitos com argilas organomodificadas

Amostra	Imagem	Características
3 % PLLA		Alta transparência, alta flexibilidade
3%PLLA-3%S4		Alta transparência, alta flexibilidade
3%PLLA-5%S4		Alta transparência, alta flexibilidade
3%PLLA-3%S7		Alta transparência, alta flexibilidade
3%PLLA-5%S7		Alta transparência, alta flexibilidade

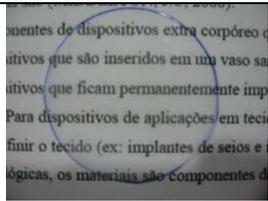
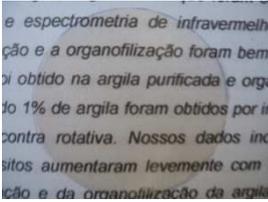
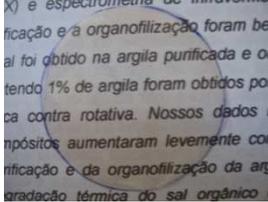
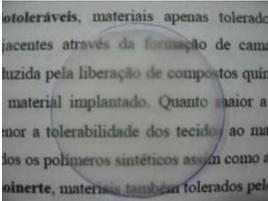
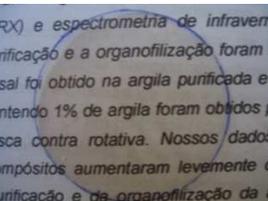
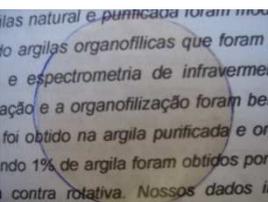
A Tabela 12 mostra as características quanto aos aspectos visuais dos filmes com 5% de PLLA e seus nanocompósitos com as argilas organomodificadas. O filme com 5% PLLA sem nanopartículas apresentou transparência média (turbidez) e alta flexibilidade. Pode-se observar que a adição de nanoargilas influenciou no aumento da transparência dos filmes, isto provavelmente ocorreu devido ao efeito nucleante exercido pela mesma. No entanto, há uma diminuição da flexibilidade com a adição de ambas as nanoargilas, tornando os filmes mais rígidos e quebradiços, provavelmente devido ao aumento das interações entre nanocarga e matriz de PLLA.

Tabela 12: Características dos filmes com 5% de PLLA e seus nanocompósitos com as argilas organomodificadas

Amostra	Imagem	Características
5 % PLLA		Média transparência, alta flexibilidade
5%PLLA-3%S4		Alta transparência, média flexibilidade
5%PLLA-5%S4		Alta transparência, média flexibilidade
5%PLLA-3%S7		Alta transparência, média flexibilidade
5%PLLA-5%S7		Alta transparência, pouca flexibilidade (quebradiço)

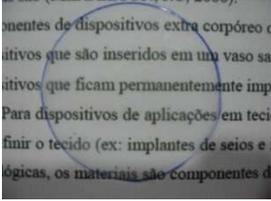
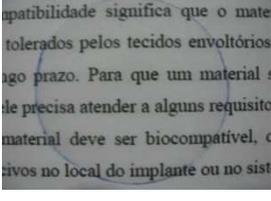
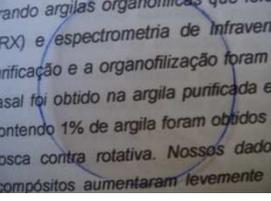
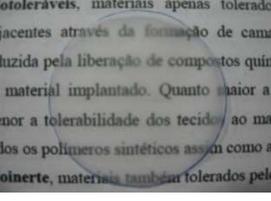
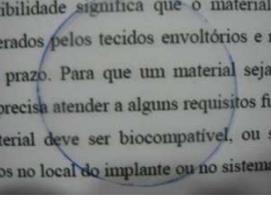
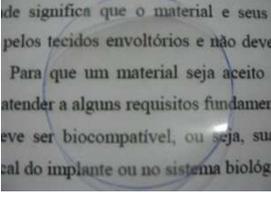
A Tabela 13 apresenta as características dos filmes com 3 e 5% de PLLA e seus nanocompósitos com a NT-25. Todos os filmes com a nanopartícula NT-25 apresentaram alta transparência e alta flexibilidade. Foi observado também, que a NT-25 pode ter agido como agente nucleante, influenciando no aumento da transparência dos filmes com 5% de PLLA.

Tabela 13: Características dos filmes com 3 e 5% de PLLA e seus nanocompósitos com a NT-25

Amostra	Imagem	Características
3 % PLLA		Alta transparência, alta flexibilidade
3%PLLA-3%NT-25		Alta transparência, alta flexibilidade
3%PLLA-5%NT-25		Alta transparência, alta flexibilidade
5 % PLLA		Média transparência, alta flexibilidade
5%PLLA-3%NT-25		Alta transparência, alta flexibilidade
5%PLLA-5%NT-25		Alta transparência, alta flexibilidade

As características quanto aos aspectos visuais dos nanocompósitos contendo nanopartículas de sílica são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Características dos filmes de PLLA com adição de nanopartículas de sílica

Amostra	Imagem	Características
3% PLLA		Alta transparência, alta flexibilidade
3% PLLA-0,003% A200		Alta transparência, alta flexibilidade
3% PLLA-0,003% R972		Alta transparência, alta flexibilidade
5% PLLA		Média transparência, alta flexibilidade
5% PLLA-0,003% A200		Alta transparência, média flexibilidade
5% PLLA-0,003% R972		Alta transparência, alta flexibilidade

Alta transparência foi observada para todos os filmes com nanosílicas, no entanto ocorreu mudança na flexibilidade para o nanocompósito contendo 5% de PLLA com 0,003% de A200, isto provavelmente ocorreu, devido ao aumento da interação entre o PLLA e a nanosílica.

Em suma, os filmes de PLLA com adição de nanopartículas se mostraram transparentes. Quanto à coloração, os filmes preparados com a nanopartícula NT-25, se apresentaram com uma coloração marrom, porque a NT-25 é uma argila sódica e a mesma já possui coloração marrom, devido à presença de ferro na sua estrutura. Os demais filmes se mostraram incolores. Em relação à flexibilidade, em alguns filmes de nanocompósitos, o aumento da concentração da nanopartícula e também do polímero diminuiu a flexibilidade, como aconteceu com os filmes preparados com nanopartículas organofílicas e nanopartícula da sílica A200.

5.4.3. Análise por FTIR

A Figura 33 demonstram que o solvente utilizado para o preparo das amostras de nanocompósitos foi quase que completamente removido, mostrando nos espectros de FTIR apenas traços, ou seja, o método utilizado para remoção do solvente foi satisfatório para a obtenção dos nanocompósitos.

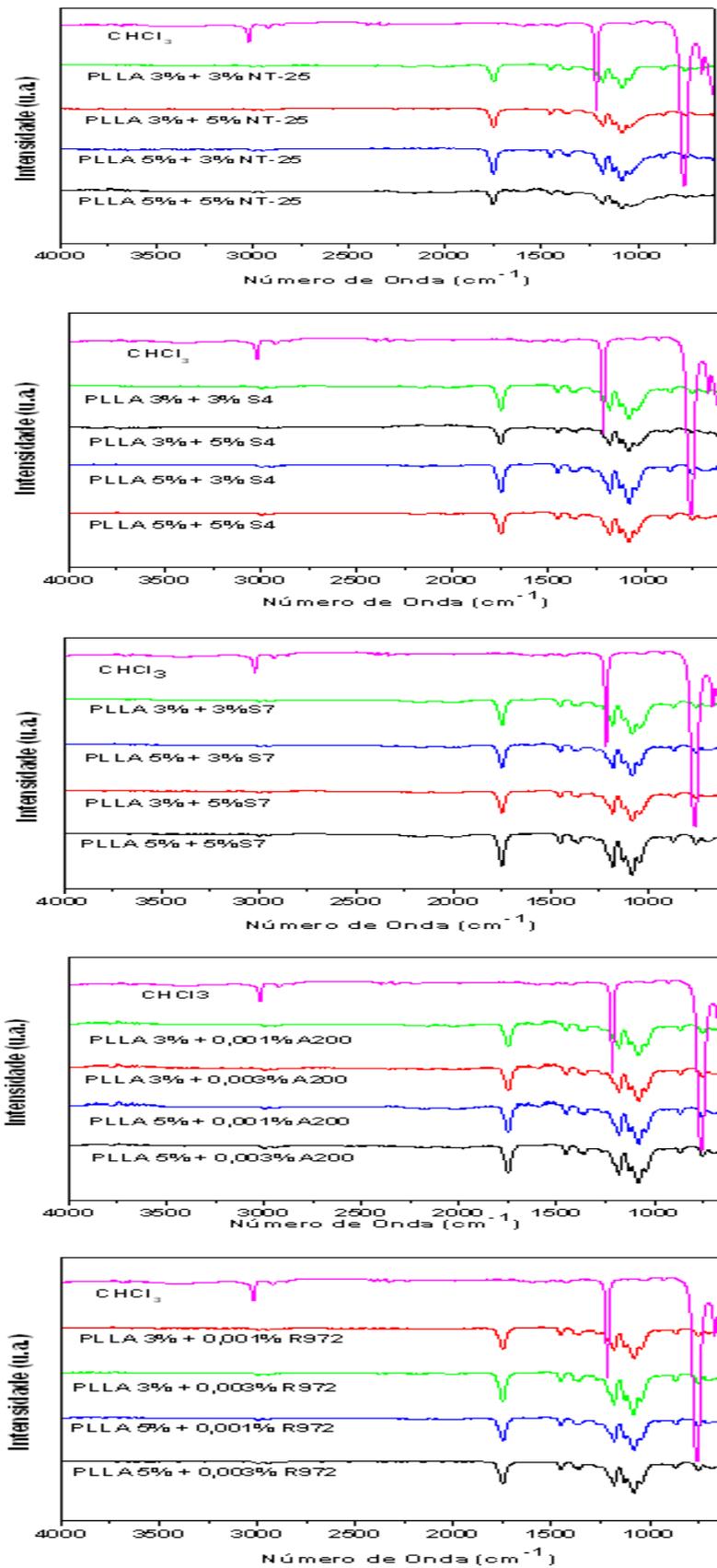


Figura 33: Espectros de FTIR do Clorofórmio e dos nanocompósitos a base de PLLA e sílicas

Pelos espectros de FTIR, não é possível ver diferença no aumento da concentração de nanopartículas nas amostras, devido à quantidade utilizada da mesma ser muito pequena, não sendo detectada pelo infravermelho. O que pode ser um indicativo de que a amostra ficou bem homogênea, já que quando há formação de aglomerados, mesmo havendo pouca quantidade de nanopartículas, é detectado pelos espectros de FTIR.

5.4.4. Análise por DRX dos nanocompósitos

5.4.4.1. PLLA-Argilas

A Figura 34 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de argila e dos nanocompósitos. Os picos de difração de interesse na caracterização de nanocompósitos são os que aparecem na faixa de 2° a 5° , escala 2θ . Esses picos são referentes aos espaçamentos basais, ou seja, picos do plano d_{001} da argila [168-169].

A Figura 34a mostra os difratogramas para os nanocompósitos com 3% de PLLA e S4. Para a amostra com 3% de S4, se observa que o nanocompósito obtido apresenta uma estrutura parcialmente intercalada/esfoliada, é mostrado um pico alargado a $2\theta = 2,05^\circ$, correspondente ao espaçamento basal máximo detectável pelo equipamento (Tabela 15). Este pico mais alargado sugere um nanocompósito com dispersão da nanopartícula de forma heterogênea. Já o nanocompósito 3%PLLA-5%S4 não apresentou pico de difração referente ao espaçamento basal (Tabela 15). Este resultado indica que provavelmente foi formado um nanocompósito com maior grau de esfoliação. A Figura 34b, mostra que os nanocompósitos 5%PLLA-3%S4 e 5%PLLA-5%S4, apresentam suas estruturas parcialmente intercaladas/esfoliadas, mostrando picos de difração a $2\theta = 2,3^\circ$ e $2,2^\circ$, correspondendo a um espaçamento basal de 3,84 e 4,01 nm, respectivamente (Tabela 15). Estes picos mostraram-se mais estreitos devido à formação de um nanocompósito com dispersão da nanopartícula de forma homogênea.

Para todos os nanocompósitos contendo S7 (Figuras 34c e 34d), os difratogramas mostram que os picos de difração desapareceram, indicando que provavelmente,

foram obtidas estruturas com alto grau de esfoliação. O mesmo ocorre para os nanocompósitos contendo NT-25 (Figura 34e e 34f).

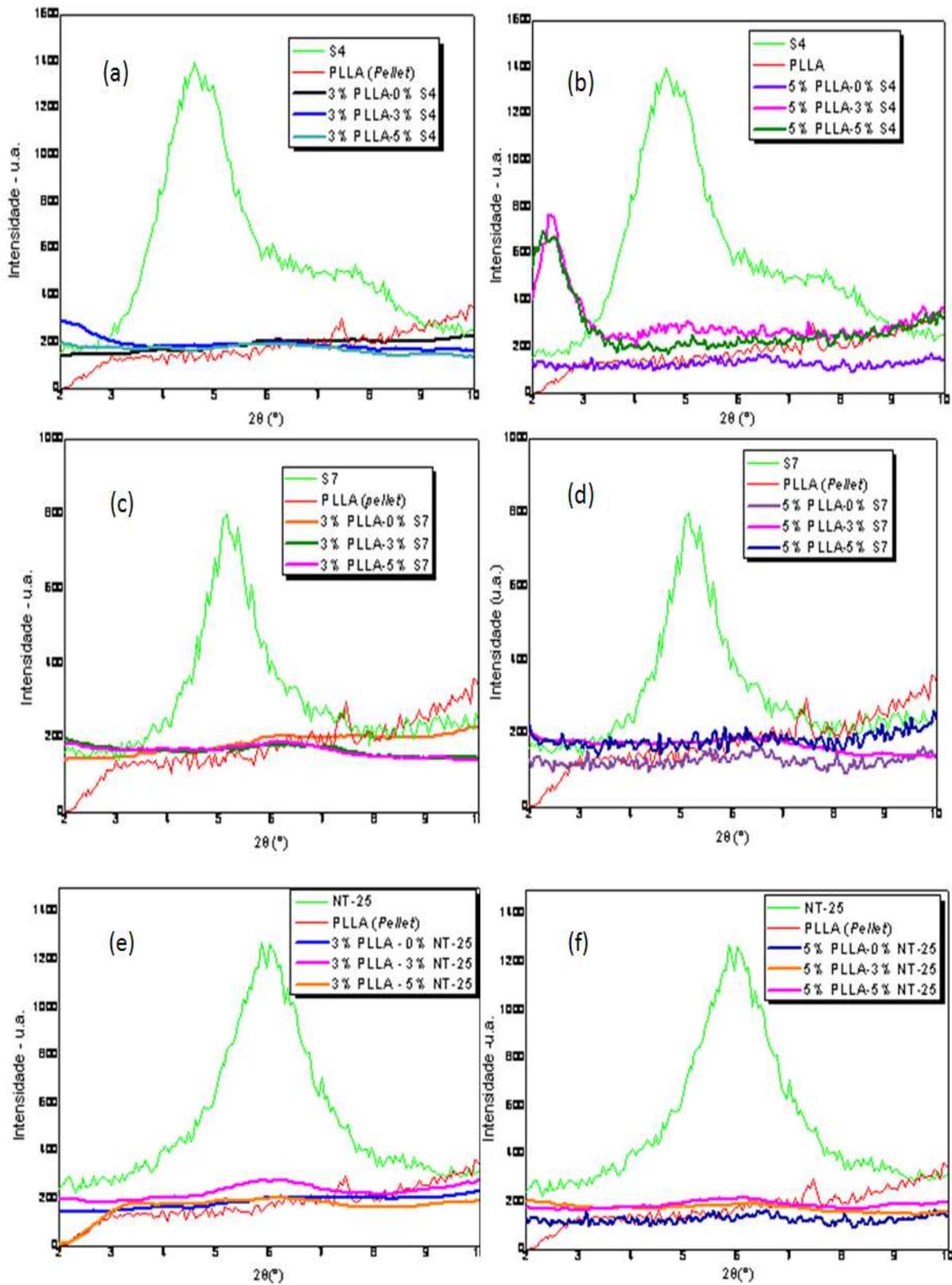


Figura 34: Difratoformas de raios X dos nanocompósitos (a) 3%PLLA-S4; (b) 5%PLLA-S4; (c) 3%PLLA-S7; (d) 5%PLLA-S7; (e) 3%PLLA-NT-25 e (f) 5%PLLA-NT-25

A Tabela 15 dá alguns valores de espaçamentos basais ou distância interlamelar dos nanocompósitos produzidos.

Tabela 15: Nanocompósitos com seus respectivos ângulos (2θ) e distância interlamelar

Carga	2θ ($^{\circ}$)	Distância Interlamelar (nm)
3%PLLA-3%S4	2,05	4,31
3%PLLA-5%S4	Não apresentou pico	-
5%PLLA-3%S4	2,30	3,84
5%PLLA-5%S4	2,20	4,01
3%PLLA-3%S7	Não apresentou pico	-
3%PLLA-5%S7	Não apresentou pico	-
5%PLLA-3%S7	Não apresentou pico	-
5%PLLA-5%S7	Não apresentou pico	-
3%PLLA-3%NT-25	Não apresentou pico	-
3%PLLA-5%NT-25	Não apresentou pico	-
5%PLLA-3%NT-25	Não apresentou pico	-
5%PLLA-5%NT-25	Não apresentou pico	-

5.4.4.2. PLLA-Sílicas

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios X dos nanocompósitos de PLLA/sílica. De acordo com os perfis dos difratogramas observa-se que ambas as sílicas foram bem dispersas na matriz de PLLA.

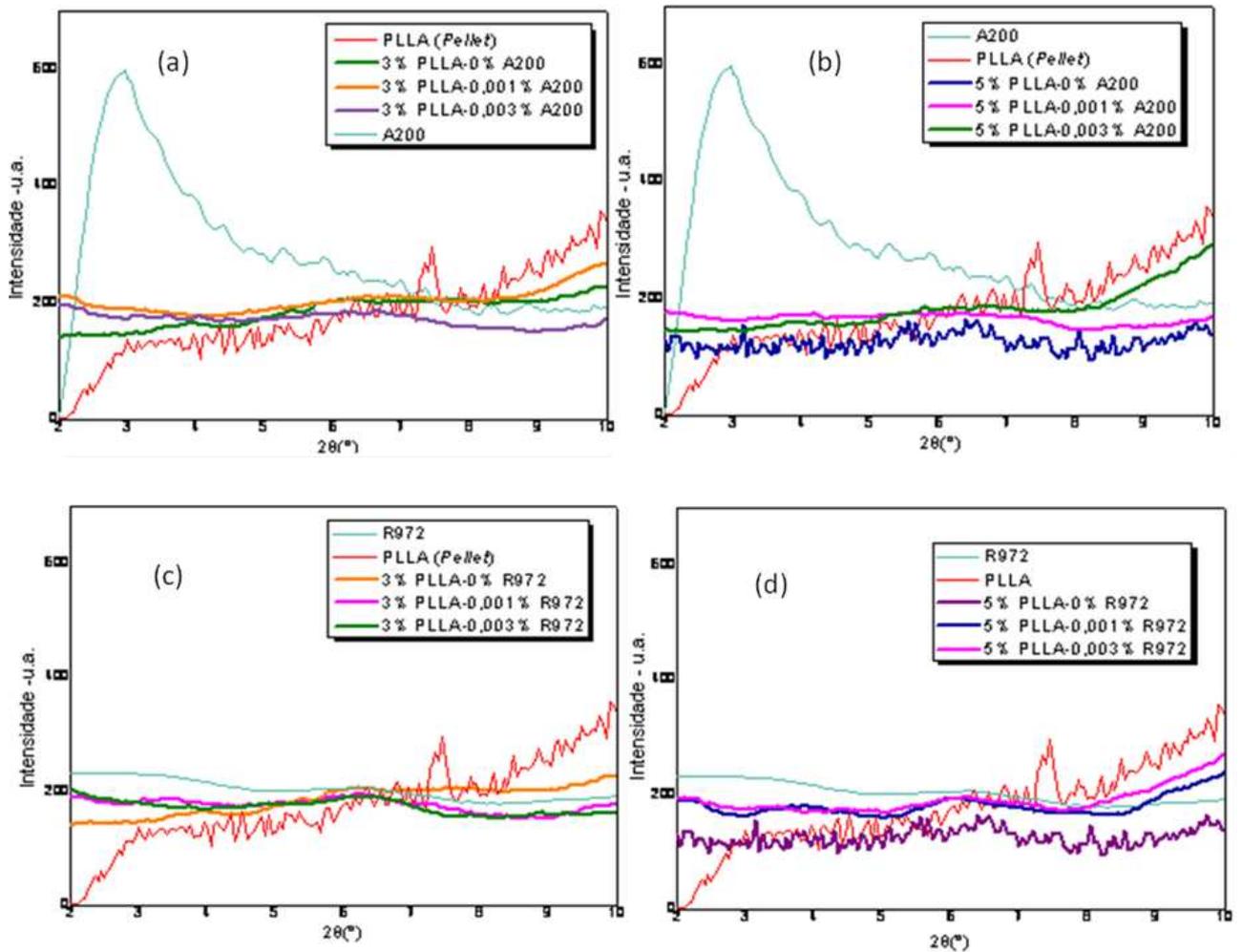


Figura 35: Difratogramas de raios X dos nanocompósitos (a) 3%PLLA-A200; (b) 5%PLLA-A200; (c) 3%PLLA-R972; (d) 5%PLLA-R972

5.4.5. RMN de baixo campo dos nanocompósitos

De acordo com as análises por RMN do PLLA, das nanopartículas e dos filmes de nanocompósitos foram obtidas informações sobre a mobilidade molecular dos materiais, a interação entre o PLLA e a nanopartícula, assim como a homogeneidade dos filmes produzidos.

Analisando as curvas de domínio e os tempos de relaxação do polímero e dos filmes de PLLA sem e com adição de nanopartícula, observa-se uma diminuição ou aumento no tempo de relaxação, caracterizando um aumento ou uma diminuição na mobilidade molecular, respectivamente, em face das interações/dispersões das nanopartículas na matriz polimérica. Quando da diminuição do tempo de relaxação

ocorre um aumento no espaço livre entre as cadeias, facilitando a movimentação, o que sugere a formação de um nanocompósito esfoliado ou com alto grau de esfoliação; já a menor mobilidade molecular significa uma maior restrição da movimentação das cadeias, que estão mais “presas”, caracterizando a formação de um material mais rígido que é normalmente associado à formação de um nanocompósito intercalado.

5.4.5.1. Nanocompósitos de PLLA/S4

Na Tabela 16 têm-se os valores de T_1H para o PLLA (*pellet*), filme a 3%PLLA e nanocompósitos 3%PLLA-3%S4 e 3%PLLA-5%S4 e valores de T_1H do filme à 5%PLLA e nanocompósitos 5%PLLA-3%S4 e 5%PLLA-5%S4.

Tabela 16: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S4

Nome da Amostra	T_1H (ms)
PLLA (<i>pellet</i>)	690
3%PLLA	602
3%PLLA + 3% S4	573
3%PLLA + 5%S4	526
5%PLLA	630
5%PLLA + 3% S4	533
5%PLLA + 5%S4	491

Pode ser observado através da Tabela 16 que o T_1H do filme com 3%PLLA sem nanopartícula é menor que o T_1H do PLLA (*pellet*), isto se dá pelo fato de que em forma de filme, o PLLA perde um pouco de sua cristalinidade. Em relação aos filmes de nanocompósitos com adição da nanopartícula S4, o que se observa é um decréscimo ainda maior do T_1H em relação ao filme sem nanopartícula, isto ocorreu, provavelmente, em função de um aumento no grau de esfoliação. Comparando os dois filmes de 3%PLLA com nanopartículas de S4, nota-se que houve uma diminuição do T_1H com o aumento do teor de S4, conseqüentemente um aumento no grau de esfoliação.

O filme de 5% PLLA sem nanopartícula, também, apresenta um valor de T_{1H} menor em relação ao valor do T_{1H} do PLLA (*pellet*), caracterizando uma diminuição da cristalinidade, no entanto, em grau menor comparado ao do filme de 3% PLLA. Já em relação aos filmes de 5% PLLA com adição de nanopartículas, foi observado que o valor de T_{1H} diminui com a incorporação da nanopartícula S4 (Tabela 16). Quando se compara os dois filmes com nanopartícula se observa que o valor de T_{1H} diminui com o aumento da concentração de S4, e como consequência um aumento no grau de esfoliação.

A curva de domínio do filme com 3% da nanopartícula S4 sugere um nanocompósito com parte intercalada e parte esfoliada. E a curva de domínio do filme com 5% S4 se mostrou mais alargada comparada a curva do filme com 3% S4, confirmando que o aumento da concentração da nanopartícula deixou o material com maior grau de esfoliação, ou seja, com menor organização (Figura 36a).

As curvas de domínio dos filmes nanocompósitos com 5% PLLA (Figura 36b) sugerem, também, a formação de um material que possui parte intercalada e parte esfoliada.

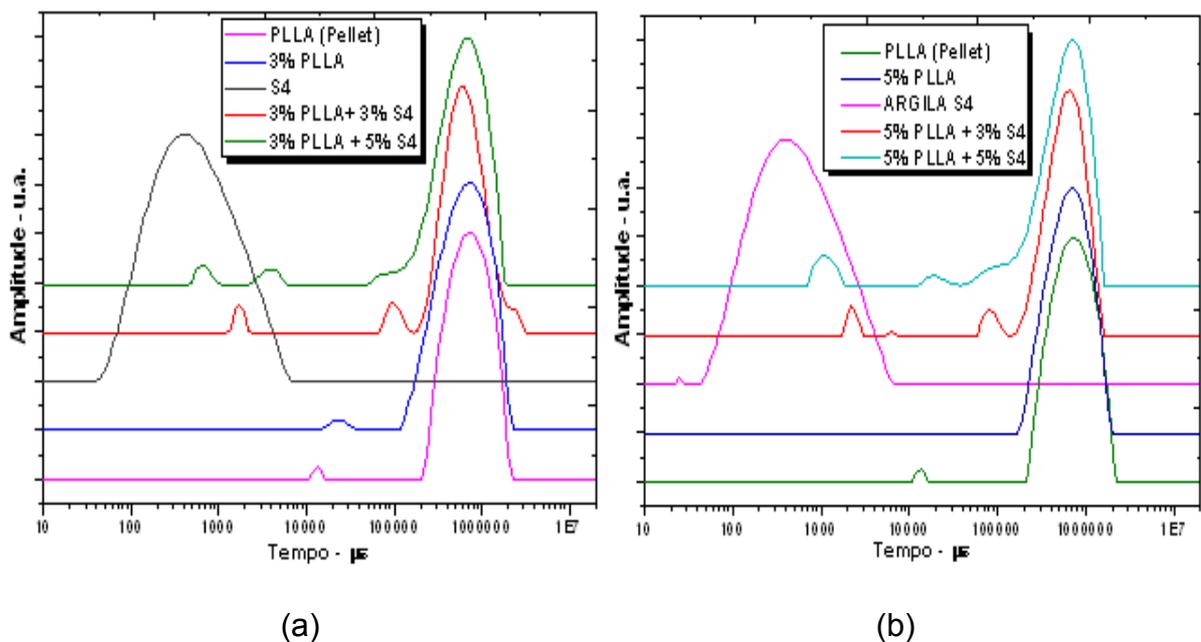


Figura 36: Curvas de distribuição de domínios de T_{1H} para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S4

5.4.5.2. Nanocompósitos de PLLA/S7

Na Tabela 17 têm-se os valores de T_1H para o PLLA (*pellet*), filme a 3% PLLA e nanocompósitos 3% PLLA-3% S7 e 3% PLLA-5% S7 e valores de T_1H para o filme a 5% PLLA e nanocompósitos 5% PLLA-3% S7 e 5% PLLA-5% S7

Tabela 17: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S7

Nome da Amostra	T_1H (ms)
PLLA (Pellet)	690
3% PLLA	602
3% PLLA + 3% S7	373
3% PLLA + 5% S7	410
5% PLLA	630
5% PLLA + 3% S7	498
5% PLLA + 5% S7	350

Conforme a Tabela 17 observa-se que o nanocompósito de 3% de PLLA com adição de 3% S7 apresentou-se mais esfoliado que o nanocompósito com 5% S7, ou seja, um aumento na concentração da nanopartícula diminuiu a mobilidade molecular. Para os nanocompósitos com 5% PLLA pode-se observar que houve também diminuição dos valores de T_1H , sendo esta diminuição menos significativa que a dos filmes de nanocompósitos com 3% PLLA. E ao contrário do que ocorreu nos filmes de 3% PLLA, o aumento da concentração da nanopartícula aumentou a mobilidade molecular.

Os filmes de nanocompósitos com adição da nanopartícula S7 apresentaram uma diminuição bem mais significativa nos valores de T_1H que os nanocompósitos com adição de S4, isto é, o que indica que os filmes com S7 apresentaram um maior grau de esfoliação.

Nanocompósitos esfoliados a base de argilas podem apresentar baixos tempos de relaxação. Neste caso, quanto menor é o tempo de relaxação melhor a dispersão. Além disso, nanocompósitos com melhores dispersões apresentarão curvas de domínio alargadas em relação à nanocompósitos com dispersões ruins. Portanto a

forma das curvas de domínio de relaxação pode ser usada avaliar a dispersão nos nanocompósitos.

As curvas de domínio destes nanocompósitos com S7 apresentaram um maior deslocamento para a esquerda em relação às curvas com S4, confirmando menores valores de T_{1H} e maior grau de esfoliação para estes materiais.

Não diferente do que ocorreu nas curvas de domínio dos filmes de nanocompósitos com 3% PLLA (Figura 37a), as curvas dos filmes de 5% PLLA (Figura 37b) também se deslocaram para a esquerda, mostrando assim menores valores de T_{1H} devido ao aumento da concentração da nanopartícula.

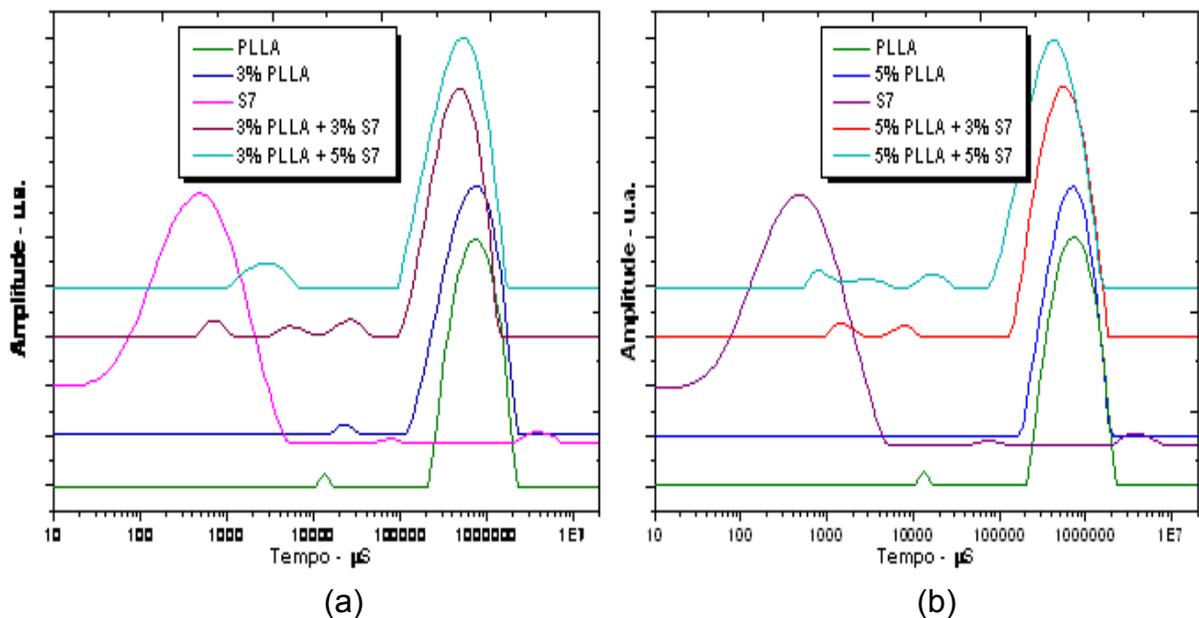


Figura 37: Curvas de distribuição de domínios de T_{1H} para o PLLA puro e seus nanocompósitos com S7

5.4.5.3. Nanocompósitos de PLLA/NT-25

A Tabela 18 mostra valores de T_{1H} para o PLLA (*pellet*), filme a 3% PLLA, e nanocompósitos 3% PLLA-3% NT-25 e 3% PLLA-5% NT-25 e Valores de T_{1H} para o filme a 5% PLLA, e nanocompósitos 5% PLLA-3% NT-25 e 5% PLLA-5% NT-25.

Tabela 8: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com NT-25

Nome da Amostra	T_1H (ms)
PLLA (<i>pellet</i>)	690
3%PLLA	602
3%PLLA + 3%NT-25	644
3%PLLA + 5%NT-25	648
5%PLLA	630
5%PLLA + 3%NT-25	675
5%PLLA + 5%NT-25	644

Os filmes de 3%PLLA com argila sódica (NT-25) (Tabela 18), ao contrário dos filmes com argilas organicamente modificadas, mostraram aumento no valor de T_1H , porém um leve aumento em relação ao filme de 3%PLLA sem nanopartícula, caracterizando um aumento no grau de intercalação. Isto pode ser atribuído a dificuldade de penetração das cadeias poliméricas nas lamelas devido à argila NT-25 possuir uma distância interlamelar menor do que da S4 e S7. Desta forma, pode originar nanopartículas de argila intercaladas em maior número.

O valor de T_1H do filme com 3%NT-25 e do filme 5%NT-25, são bem próximos e o aumento está dentro da faixa de erro, que é de ± 5 ms, não afetando no aumento do grau intercalação.

Os filmes de 5%PLLA com NT-25 (Tabela 18) mostraram também um leve aumento no valor de T_1H , no entanto, o filme com 3% desta nanopartícula apresentou um aumento maior em relação ao filme com 5% da nanopartícula, sugere-se que o aumento da concentração de nanopartícula diminuiu o grau de intercalação e/ou não causou modificação significativa na matriz polimérica.

Para estes sistemas as curvas de domínio de 3%PLLA com NT-25 (Figura 38a) se apresentaram muito semelhantes à curva dos filmes sem nanopartícula, mostrando que a adição de NT-25 não influenciou de modo significativo na morfologia. Caso muito semelhante ao das curvas de domínio dos filmes de 3%PLLA e NT-25, ocorreu nesta curvas com 5%PLLA (Figura 38b), ou seja, a adição da nanopartícula NT-25 não apresentou influência significativa na morfologia do material.

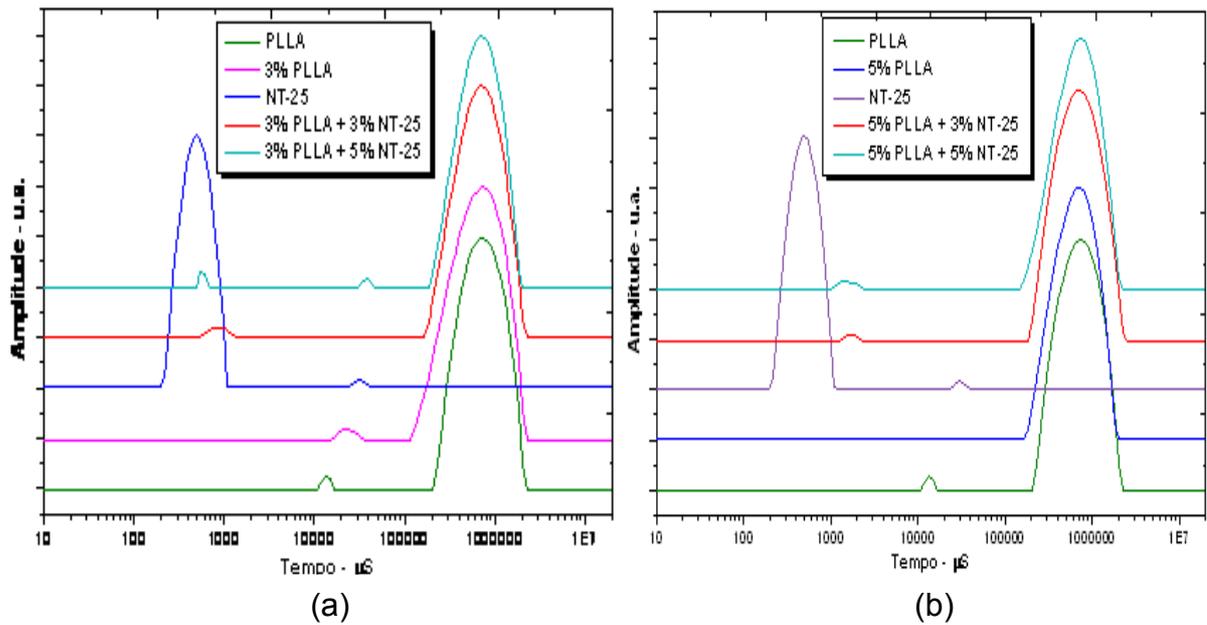


Figura 38: Curvas de distribuição de domínios de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com NT-25

5.4.5.4. Nanocompósitos de PLLA/sílica A200

As sílicas apresentam efeito contrário ao das argilas organofílicas. Ambas as sílicas tiveram um aumento no T_1H em função do aumento da rigidez molecular.

A Tabela 19 mostra os valores de T_1H para o PLLA (*pellet*), filme a 3% PLLA, e nanocompósitos 3% PLLA–0,001% A200 e 3% PLLA–0,003% A200 e valores de T_1H para o filme a 5% PLLA, e nanocompósitos 5% PLLA–0,001% A200 e 5% PLLA–0,003% A200.

Tabela 19: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com A200	
Nome da Amostra	T_1H (ms)
PLLA (<i>pellet</i>)	690
3% PLLA	602
3% PLLA + 0,001% A200	629
3% PLLA + 0,003% A200	652
5% PLLA	630
5% PLLA + 0,001% A200	657
5% PLLA + 0,003% A200	671

Na análise da sílica hidrofílica (A200) com 3%PLLA (Tabela 19) foi verificado que o valor de T_1H do nanocompósito é maior em relação ao T_1H do filme sem nanopartícula. De 0,001 para 0,003% de A200, o valor de T_1H aumentou. Isto ocorreu porque houve um aumento da interação molecular no sistema, por ligação de hidrogênio. Ambos os filmes com A200, apresentaram aumento da dispersão.

Para os nanocompósitos com 5% de PLLA, a incorporação e aumento da concentração da sílica na matriz polimérica aumentaram o T_1H na mesma proporção que ocorreu com os nanocompósitos com 3% de PLLA.

A Tabela 19 também mostra o aumento da dispersão com 5%PLLA em ambas as quantidades de A200. Porém com esta concentração de PLLA, a dispersão foi maior comparada à dispersão que ocorreu com os filmes de 3%PLLA-A200.

A curva de domínio do filme 3%PLLA-0,001%A200 se mostra muito similar a curva do filme 3%PLLA-0%A200, porque houve um leve aumento do T_1H . Em relação ao filme 3%PLLA-0,003%A200, há uma diferença na curva, porque o aumento no T_1H foi maior (Figura 39a).

Os filmes com 5%PLLA mostram que as curvas de domínio de ambos os nanocompósitos são similares a curva do filme de 5%PLLA-0%A200. O que se observa nas curvas de domínio é um leve aumento no T_1H (Figura 39b).

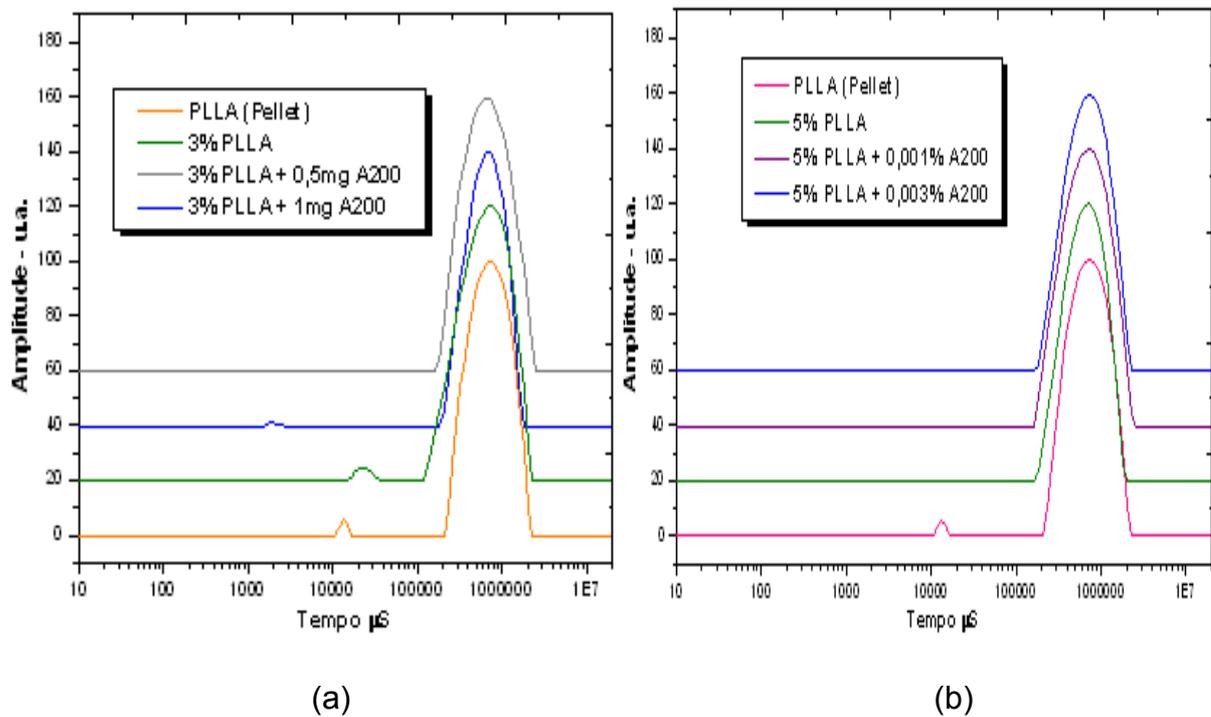


Figura 39: Curvas de distribuição de domínios de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com A200

5.4.5.5. Nanocompósitos de PLLA/silica R972

A Tabela 20 mostra os valores de T_1H para o PLLA (*pellet*), filme a 3% PLLA, e nanocompósitos 3% PLLA–0,001% R972 e 3% PLLA–0,003% R972 e valores de T_1H para filme a 5% PLLA, e nanocompósitos 5% PLLA–0,001% R972 e 5% PLLA–0,003% R972.

Tabela 20: Valores de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com R972

Nome da Amostra	T_1H (ms)
PLLA (<i>pellet</i>)	690
3% PLLA	602
3% PLLA + 0,001% R972	633
3% PLLA + 0,003% R972	637
5% PLLA	630
5% PLLA + 0,001% R972	681
5% PLLA + 0,003% R972	660

Os T_1H dos filmes de sílica hidrofóbica (R972) com 3%PLLA apresentaram também aumento pouco expressivo em relação ao filme sem R972, ocorreu dispersão. E o aumento da concentração de R972 de 0,001 para 0,003% não mostrou mudança significativa no valor de T_1H , não afetou a interação e a dispersão pois esta pequena diferença de 633 para 637 está dentro da faixa de erro (Tabela 20).

Ainda observando a Tabela 20, as amostras de filme com 5%PLLA, o aumento da concentração de R972 diminuiu o T_1H . A concentração de 0,001% de R972 teve maior influência no aumento do tempo de relaxação e foi suficiente para que ocorresse aumento da interação molecular no sistema, ou seja, aumento da dispersão.

Para os nanocompósitos com 3%PLLA, as curvas de domínio confirmam o aumento no T_1H , em relação à curva do filme sem nanopartícula (Figura 40a). O mesmo ocorre para os nanocompósitos com 5%PLLA (Figura 40b).

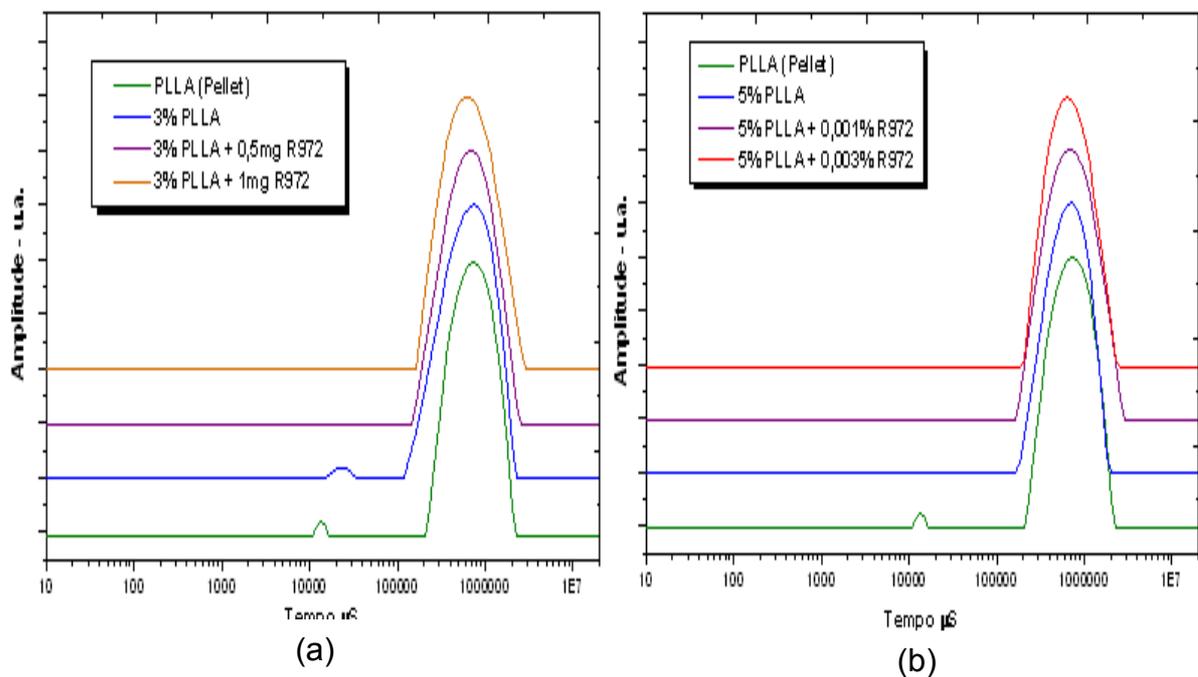


Figura 40: Curvas de distribuição de domínios de T_1H para o PLLA puro e seus nanocompósitos com R972

5.4.6. Caracterização termogravimétrica dos nanocompósitos (TGA)

Neste estudo, por meio das análises de TG, foram verificados os efeitos das argilas organomodificadas (S4 e S7) e da argila não modificada (NT-25) sobre a degradação térmica do PLLA, conforme já foram feitos em outros estudos [124-136]. E para efeito de comparação com as argilas foram verificados também os efeitos da sílica hidrofílica e da sílica hidrofóbica sobre a matriz de PLLA.

Em todas as curvas de nanocompósitos são mostrados dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro referente à perda de massa de compostos de baixa massa molar e o segundo referente a perda de massa para os filmes sem nanopartícula e para os filmes de nanocompósitos.

5.4.6.1. Nanocompósitos de PLLA/S4

A Figura 41 apresenta as curvas de TGA para os nanocompósitos de PLLA/S4. Todos os nanocompósitos apresentaram a temperatura máxima de degradação maior que a do polímero, mostrando que a argila S4 aumentou a resistência térmica do polímero.

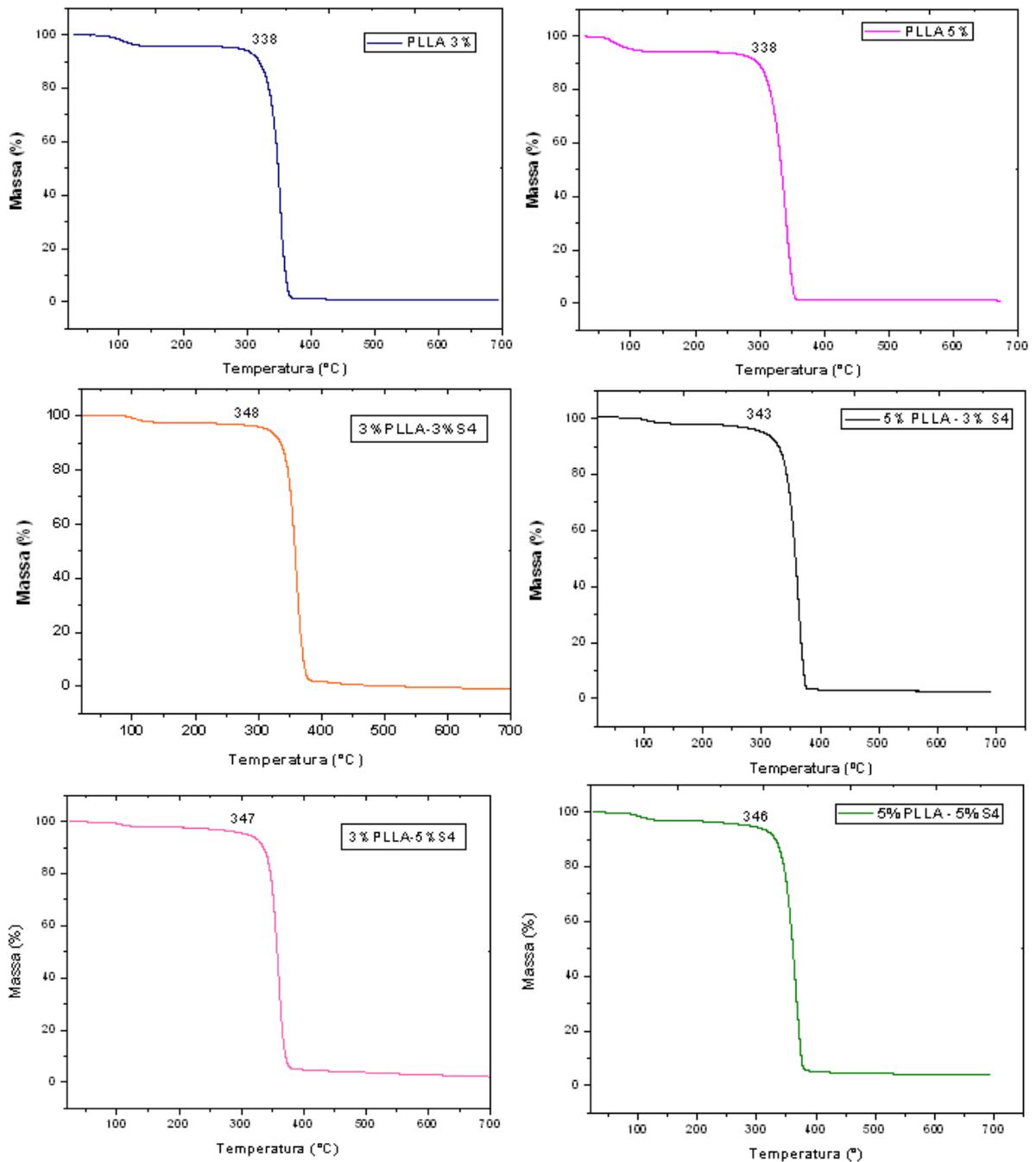


Figura 41: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com S4

Através da Tabela 21 que mostra os valores de TGA dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com S4, observa-se que o nanocompósito que apresentou maior temperatura inicial de degradação (348°C) foi o 3% PLLA-3% S4. Já o nanocompósito com S4 que apresentou menor temperatura inicial de degradação (343°C) foi o 5% PLLA-3% S4, porém a incorporação de nanopartícula S4 e aumento do seu teor

na matriz de PLLA não mostraram diferença significativa na temperatura máxima de degradação.

Tabela 21: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com S4

Nanocompósito	Temperatura inicial de degradação (°C)
3%PLLA	338
3%PLLA-3%S4	348
3%PLLA-5%S4	347
5%PLLA	338
5%PLLA-3%S4	343
5%PLLA-5%S4	346

5.4.6.2. Nanocompósitos de PLLA/S7

A Figura 42 apresenta as curvas de TGA para os nanocompósitos de PLLA/S7. É observado que todos os nanocompósitos contendo S7 apresentaram a temperatura máxima de degradação maior que a do polímero utilizado, mostrando que a argila S7 aumentou também a resistência térmica do polímero.

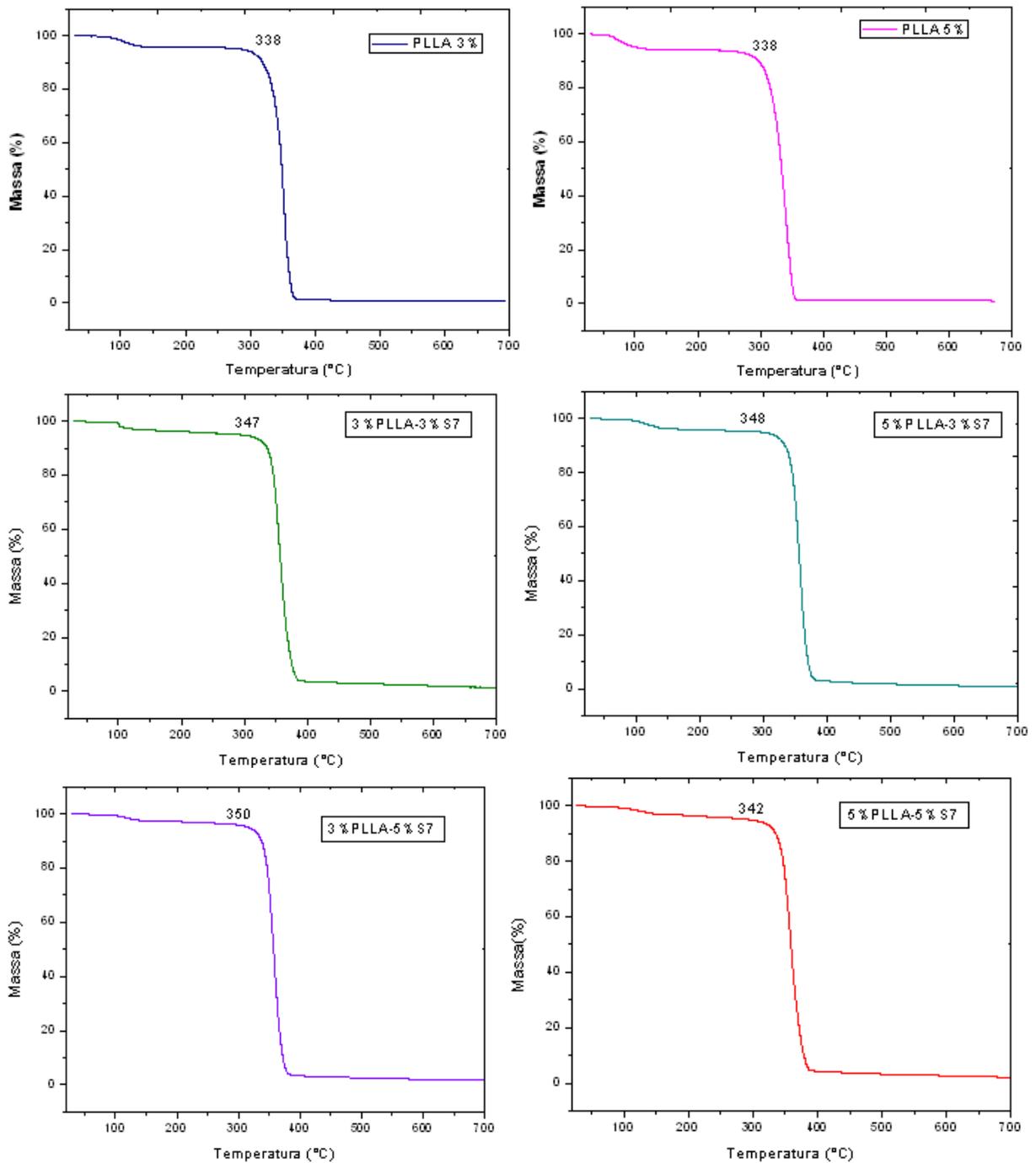


Figura 42: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com S7

Através da Tabela 22 que mostra os valores de TGA dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com S7, observa-se que o nanocompósito que apresentou maior temperatura inicial de degradação (350°C) foi o 3% PLLA-5% S7. O que apresentou menor temperatura (347°C) foi o 5% PLLA-5% S7. Dos nanocompósitos com S7,

conclui-se que o aumento da concentração de nanopartícula S7, contribuiu para uma melhora na resistência térmica; sendo observado o mesmo comportamento da S4. Isto mostra que o agente surfactante não influenciou na interação entre a matriz polimérica a nanopartícula. Por estes dados em conjunto com os dados anteriormente discutidos pode-se sugerir que a ação do solvente foi determinante em relação à ação dos surfactantes de cada argila utilizada.

Tabela 22: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com S7

Nanocompósito	Temperatura inicial de degradação (°C)
3%PLLA	338
3%PLLA-3%S7	347
3%PLLA-5%S7	350
5%PLLA	338
5%PLLA-3%S7	348
5%PLLA-5%S7	342

O gráfico em barras dos nanocompósitos com argilas organofílicas apresenta de forma comparativa as temperaturas máximas de degradação destes (Figura 43).

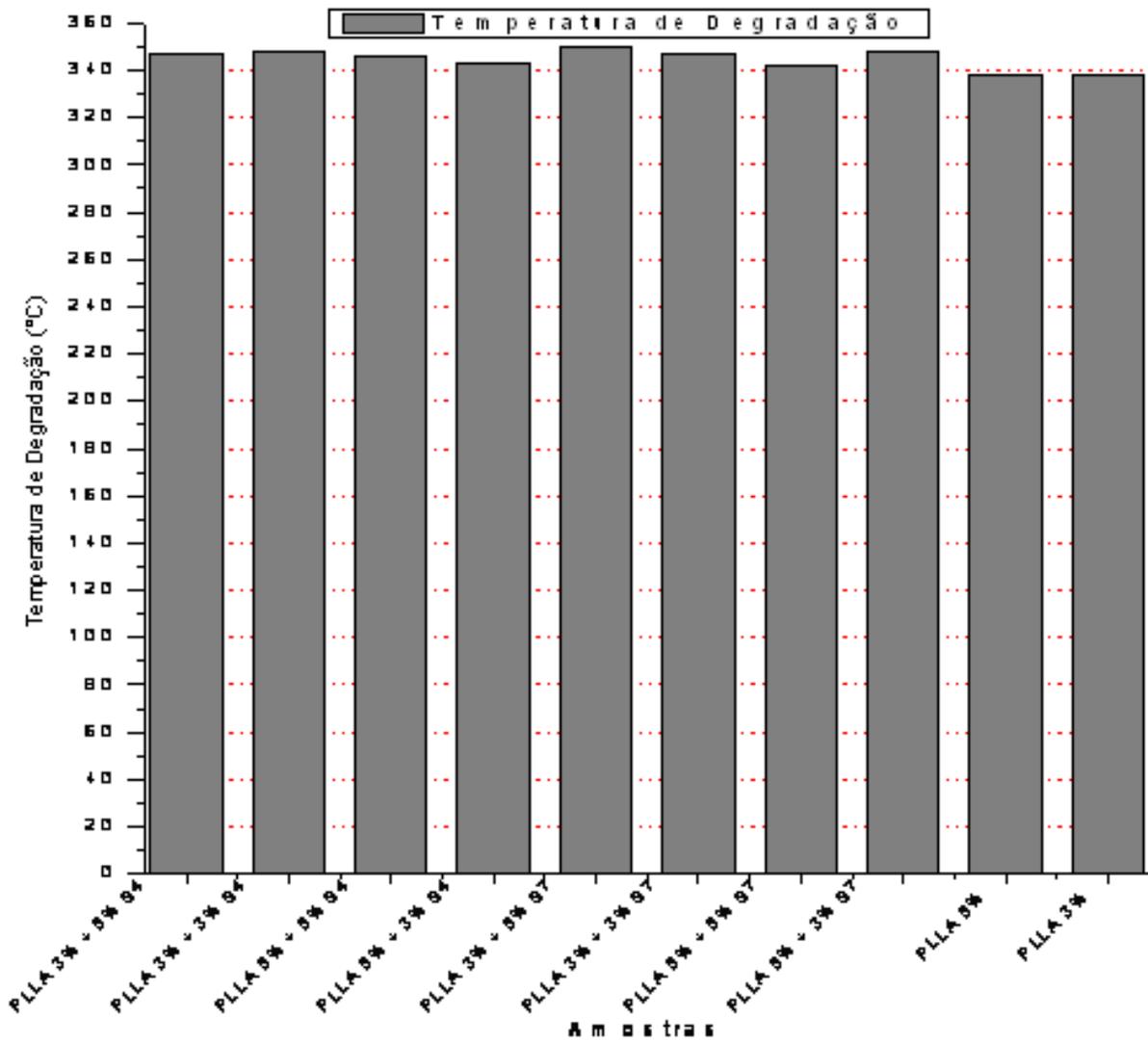


Figura 43: Gráfico comparativo das temperaturas máximas de degradação dos nanocompósitos com argilas organofílicas

5.4.6.3. Nanocompósitos de PLLA/NT-25

A Figura 44 mostra as curvas de TGA para os nanocompósitos preparados com argila sódica NT-25.

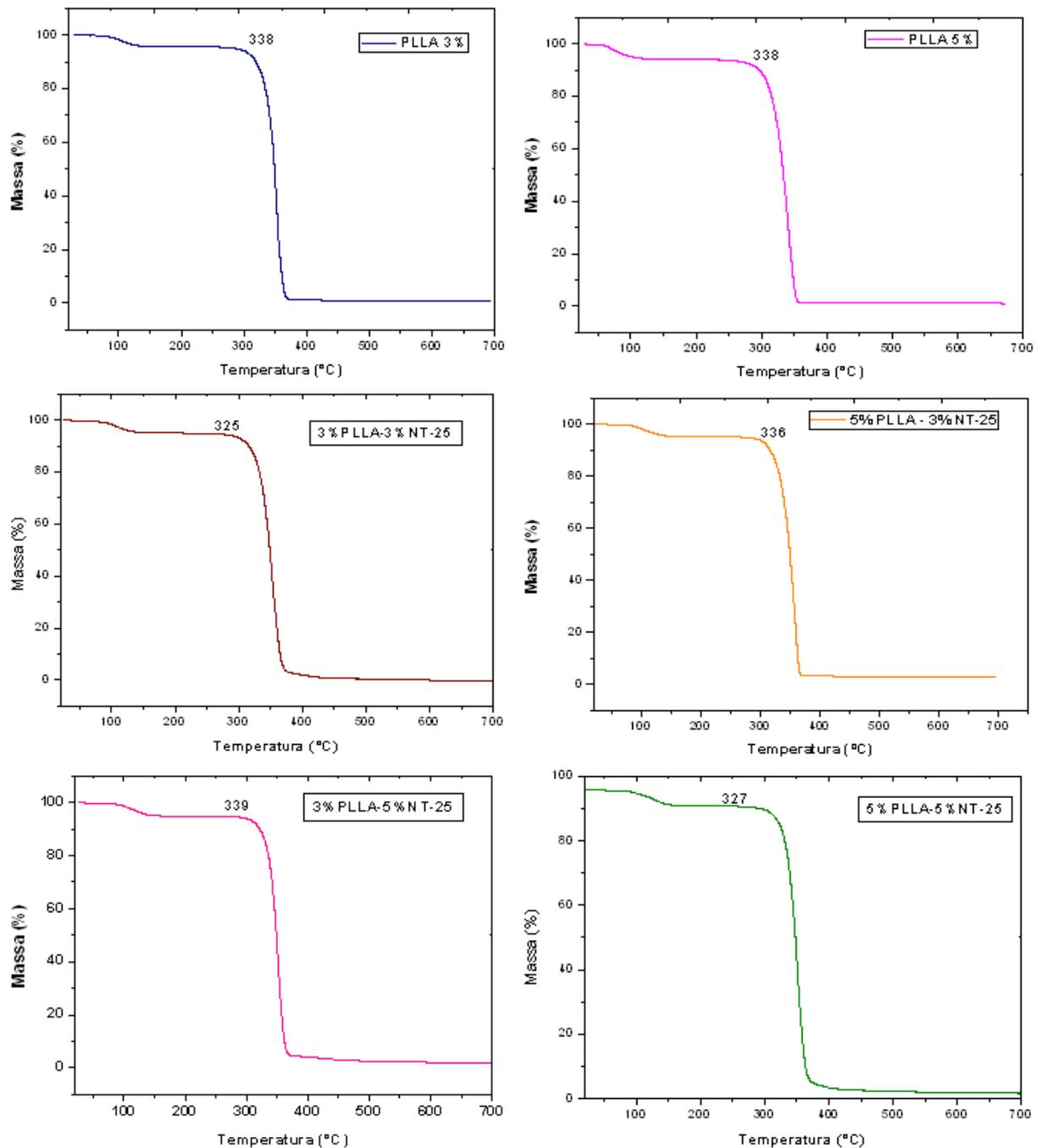


Figura 44: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com NT-25

A Tabela 23 mostra os valores TGA dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com NT-25. Como esperado a argila sódica não apresentou um inchamento tão eficaz quanto das argilas organofílicas. Assim observou-se que a resistência térmica dos nanomateriais diminuiu com o aumento da incorporação da NT-25 na matriz polimérica, devido a um maior grau de intercalação em relação à esfoliação. Neste

caso, sugere-se que a nanopartícula funcionou como um agente acelerador de degradação térmica. Este resultado está de acordo com trabalhos desenvolvidos por outros pesquisadores [129].

Tabela 23: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com NT-25

Nanocompósito	Temperatura inicial de degradação (°C)
3%PLLA	338
3%PLLA-3%NT-25	325
3%PLLA-5%NT-25	339
5%PLLA	338
5%PLLA-3%NT-25	336
5%PLLA-5%NT-25	327

O gráfico em barras dos nanocompósitos com argila NT-25 mostra de forma comparativa as temperaturas máximas de degradação destes (Figura 45).

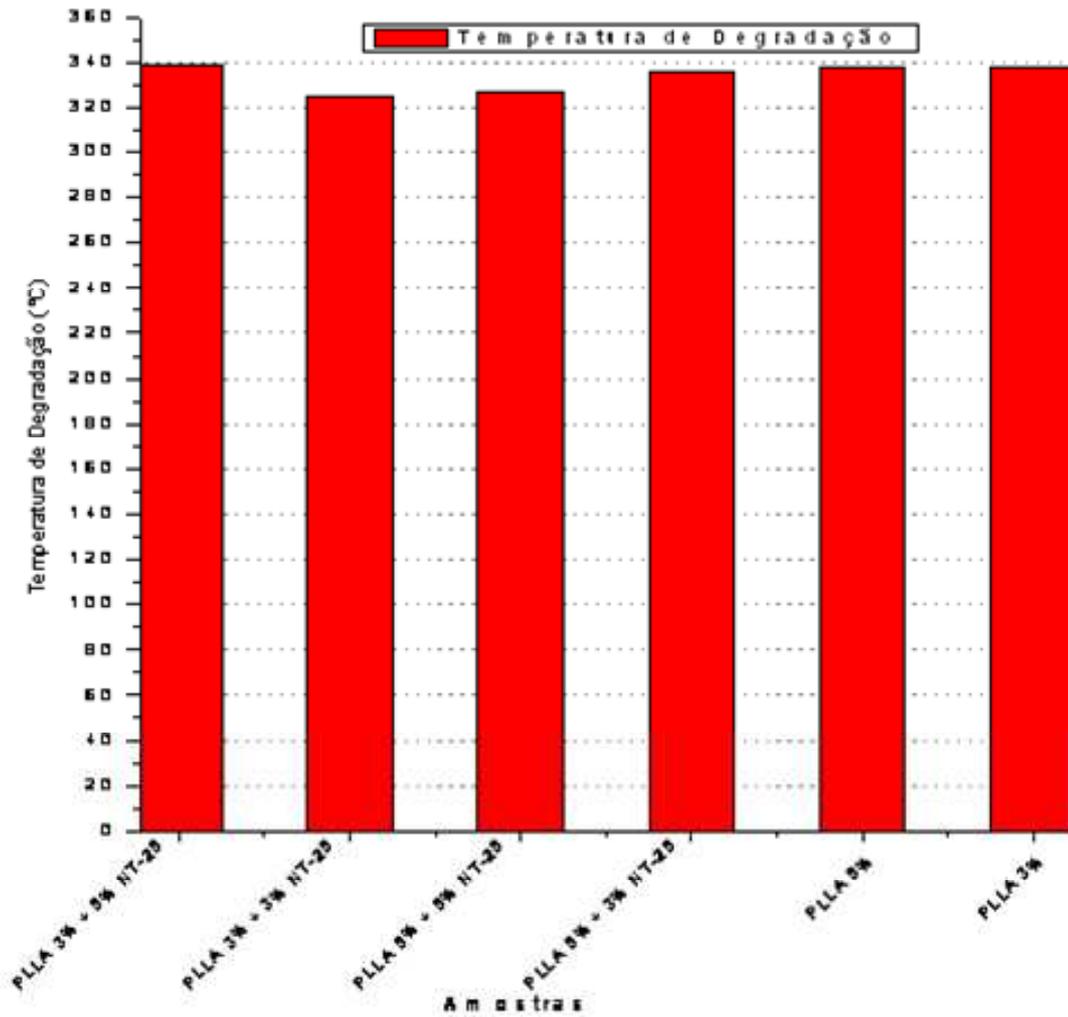


Figura 45: Gráfico comparativo das temperaturas máximas de degradação dos nanocompósitos com NT-25

5.4.6.4. Nanocompósitos de PLLA/A200

A Figura 46 apresenta as curvas de TGA para os nanocompósitos de PLLA/A200.

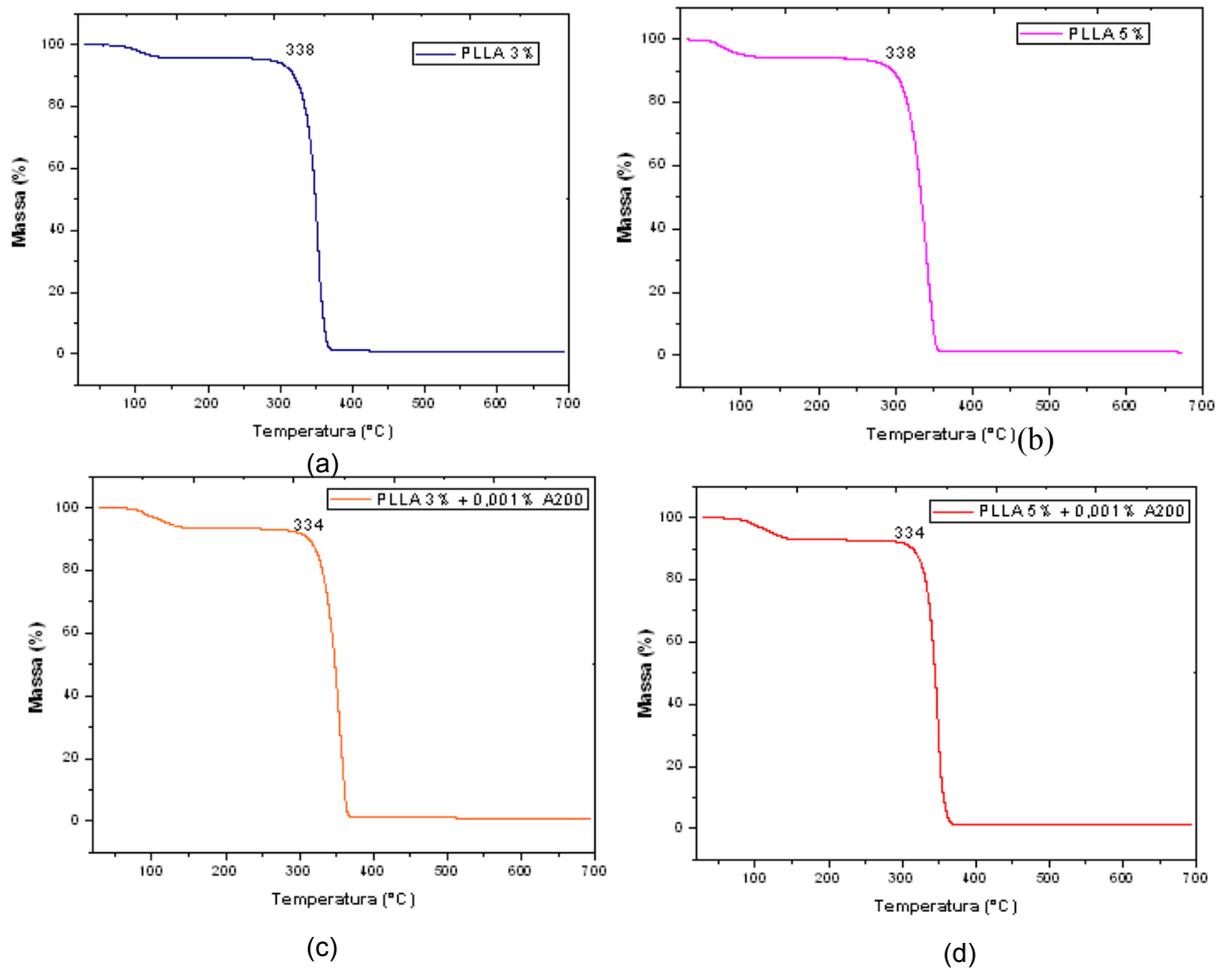


Figura 46: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com A200

A Tabela 24 mostra os valores de TGA dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com A200. Dois eventos de perda de massa foram observados para todos os nanocompósitos, inclusive para os filmes sem nanopartícula. Todos apresentaram a temperatura máxima de degradação um pouco menor que a do polímero, mostrando que a sílica A200 diminuiu ligeiramente a resistência térmica do polímero. Como esperado a sílica hidrofílica A200 não causou influência na estabilidade térmica da matriz de PLLA em face tanto da quantidade de sílica adicionada ser baixa quanto pela não formação de interações entre a matriz e a sílica.

Tabela 24: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com A200

Nanocompósito	Temperatura inicial de degradação (°C)
3%PLLA	338
3%PLLA-0,001%A200	334
5%PLLA	338
5%PLLA-0,001%A200	333

5.4.6.2. Nanocompósitos de PLLA/R972

A Figura 47 mostra as curvas de TGA dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com R972.

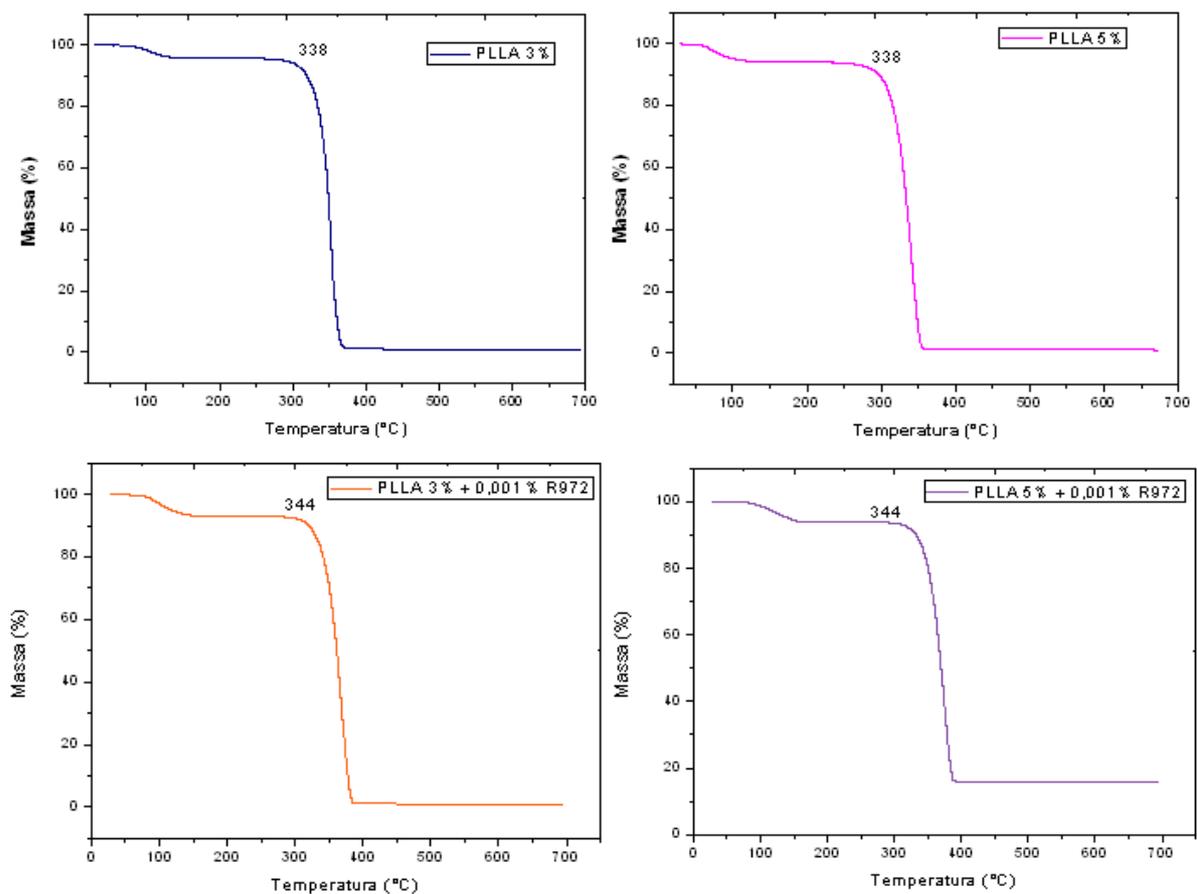


Figura 47: Curvas de degradação térmica dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com R972

A Tabela 25 mostra os valores dos filmes de PLLA e dos nanocompósitos com R972.

De acordo com os valores de temperatura máxima de degradação para o sistema que emprega a sílica R972, observou-se que esta teve maior influência na temperatura de degradação comparada a sílica A200, provavelmente por ser a sílica R972 hidrofóbica e apresentar melhor interação com a matriz polimérica. O ligeiro aumento nos valores de temperatura máxima de degradação pode ter ocorrido devido à baixa concentração de sílica adicionada.

Tabela 25: Valores de temperatura inicial de degradação dos nanocompósitos com R972

Nanocompósito	Temperatura inicial de degradação (°C)
3%PLLA	338
3%PLLA-0,001%R972	344
5%PLLA	338
5%PLLA-0,001%R972	344

O gráfico em barras dos nanocompósitos com as sílicas A200 e R972 compara as temperaturas máximas de degradação destes nanomateriais obtidos (Figura 48).

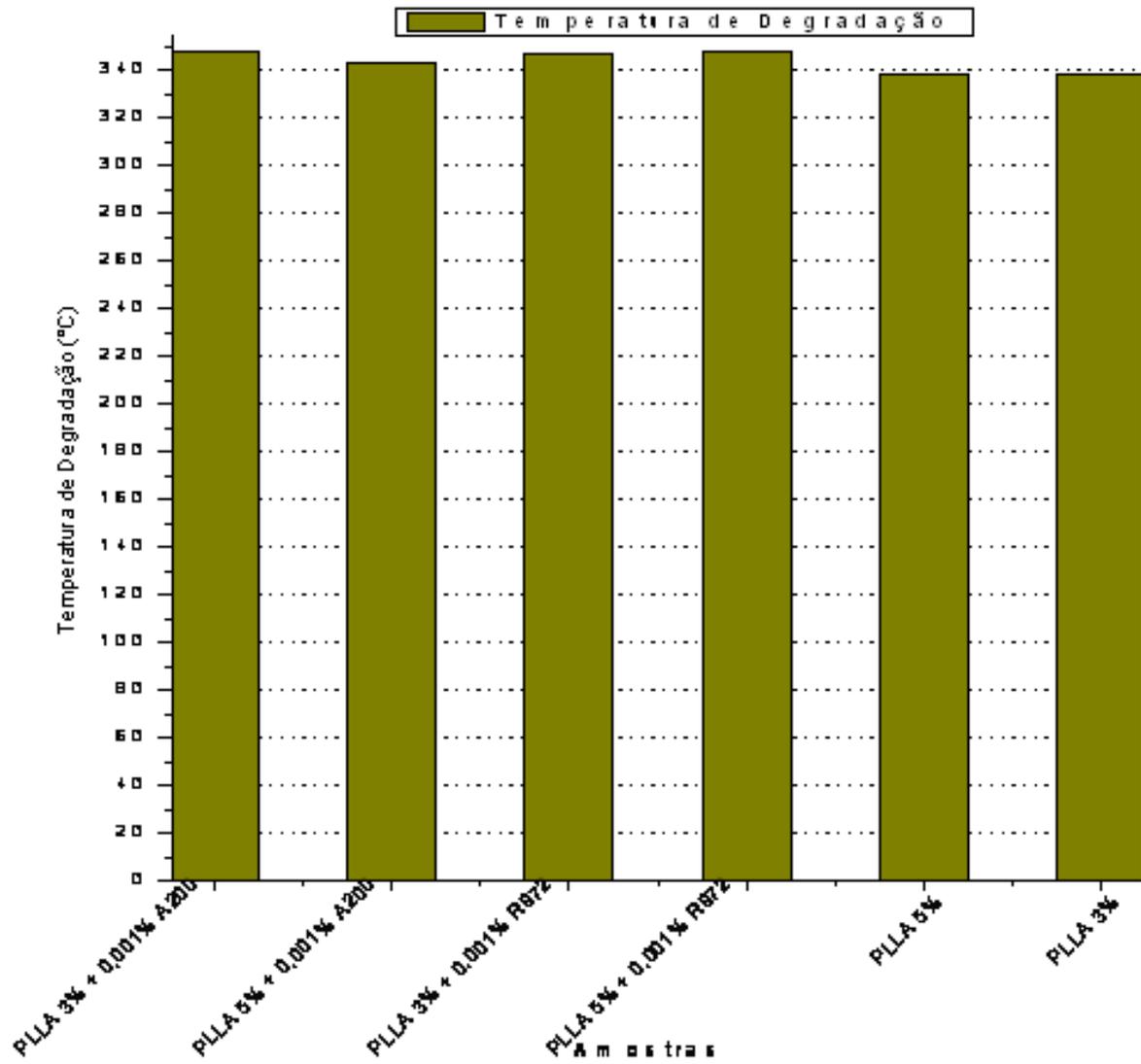


Figura 48: Gráfico comparativo das temperaturas máximas de degradação dos nanocompósitos com sílicas

6 - CONCLUSÕES

Foi possível gerar nanocompósitos de PLLA com argilas organofílica, sódica e com as sílicas empregadas por intercalação via solução.

Os nanocompósitos de PLLA produzidos com as argilas organofílicas se mostraram nanomateriais com maior grau de esfoliação.

Os nanocompósitos de PLLA produzidos com a argila sódica, NT-25 se mostraram nanomateriais com estruturas parcialmente intercalada/esfoliada.

Os resultados de RMN de baixo campo comprovaram a obtenção de um material com alto grau de esfoliação.

As análises de TG mostraram que a incorporação das argilas organofílicas na matriz de PLLA produziu um nanomaterial com maior resistência térmica.

Para as amostras com nanopartículas de sílica A200 e R972 concluem-se que houve uma boa dispersão de ambas as nanopartículas de sílica na matriz de PLLA.

7. SUGESTÕES

- ✓ Preparar nanocompósitos via fusão e comparar com os já obtidos via solução.
- ✓ Preparar nanocompósitos mistos com argilas e sílica organofillizadas para geração de materiais que apresentem sinergia de propriedades.
- ✓ Realizar testes mecânicos nos nanocompósitos, visando entender seus comportamentos em face das modificações empregadas pelas nanopartículas.

Aprofundar estudos de análise térmica dos nanomateriais.

- ✓ Estudar a cristalinidade dos nanocompósitos através do método de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- ✓ Avaliar propriedades de barreira do nanomateriais obtidos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTINS, J.J. O Consumismo e o meio ambiente. **Grupo Escolar**. Categoria: Fatos Gerais. Disponível em: <http://www.grupoescolar.com/materia/o_consumismo_e_o_meio_ambiente.html>. Acesso em: 27 jun. 2010.
2. X. Fu, S. Q.; Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene, **Polymer**, v. 42, p. 807–813, 2001.
3. LIU L.; QI Z.; ZHU X.; Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p.1133–1138,1999.
4. LEPOITTEVIN B, DEVALCKENAERE M, ALEXANDRE M, PANTOUSTIER N, CALBERG C, JÉRÔME R, DUBOIS PH; Poly(ϵ -caprolactone)/Clay Nanocomposites by in-Situ Intercalative Polymerization Catalyzed by Dibutyltin Dimethoxide; **Macromol.**, v. 35, 8385-8390, 2002.
5. PETERLIN, A. Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers. **J. Macromol. Sci.-Phys.**, v.11, n.1, p. 57- 87, 1975.
6. **AMBIENTE BRASIL**. Reciclagem de Plástico. Classificação dos plásticos, tipos de reciclagem. Disponível em:< http://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem_de_plastico.html>. Acesso em: 27 jun. 2010.
7. KARLSSON, S. & ALBERTSON, A. C.; Biodegradable Polymers and Environmental Interaction. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 1251, 1998.
8. TSUJI, H.; IKADA, Y. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, n. 3, p. 405, 1998.
9. URAYAMA, H.; KANAMORI, T.; KIMURA; Y. Properties and Biodegradability of Polymer Blends of Poly(L-lactide)s with Different Optical Purity of the Lactate Units. **Macromol Mater Eng**, v. 287, p.116, 2002.
10. JAIN, R. A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. **Biomaterials**, v. 21, p. 2475, 2000.
11. MIKOS, A. G.; LYMAN, M. D.; FREED, L.E.; LANGER, R. Wetting of poly(Llactic acid) and poly(D,L-lactic acid-co-glycolic acid) foams for tissue culture. **Biomaterials**, v. 15, p. 55, 1994.
12. TAYLOR, M. S.; DANIELS, A.U.; ANDRIANO, K.P.; HELLER, J. J. Six bioabsorbable polymers: in vitro acute toxicity of accumulated degradation products. **Appl Biomater**, v. 5, p. 151, 1994.

13. PARK, T. G.; COHEN, S.; LANGER, R. Poly(L-lactic acid)/pluronic blends: "Characterization of phase separation behavior, degradation, and morphology and use as protein-releasing matrices", **Macromolecules**, v. 25, p. 116, 1992
14. KAMATH, K. R.; PARK, K. Biodegradable hydrogels in drug delivery. **Adv Drug Delivery Rev**, v. 11, p. 59–84, 1993.
15. DAVIS, S. S.; ILLUM, L.; STOLNIK, S. Curr Polymers in drug delivery. **Opin Colloid Interface Sci**, v. 1, p. 660, 1996.
16. EDLUND, U. & ALBERTSSON, A. C. Degradable polymer microspheres for controlled drug delivery. **Advances in Polymer Science**, v. 157, p. 67, 2002.
17. URAYAMA, H.; KANAMORI, T.; KIMURA, Y. Properties and biodegradability of polymer blends of poly(L-lactides) with different optical purity of the lactate units. **Macromol Mater Eng**, v. 287, p. 116, 2002.
18. LIIRCKS J.; Properties and applications of compostable starch-based plastic material, **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 245-249, 1998.
19. JAHNO, V. D.; **Síntese e Caracterização do Poli(L- ácido láctico) para Uso como Biomaterial**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
20. GILDING DK, REED AM: Biodegradable polymers for use in surgery – Polyglycolic/Poly(lactic acid) homo and copolymers 1. **Polymer**, 20:109-122, 1979.
21. HOFMANN GO: Biodegradable implants in orthopaedic surgery – A review on the state-of-the-art. **Clinical Materials**, 10:75-80, 1992.
22. PIHLAJAMAKI H, KINNUNEN J, BOSTMAN O: *In vivo* monitoring of the degradation process of bioresorbable polymeric implants using magnetic resonance imaging. **Biomaterials**, 18:1311, 1997.
23. LIMA, F. A.; **Emprego de Nanopartículas Sólidas na Liberação de Fármacos Pouco Solúveis**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Paraná, 2008.
24. AZEVEDO, M. M. M.; **Nanoesferas e a Liberação Controlada de Fármacos**. Monografia, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
25. FERREIRA, T. S.; Polímeros e Estética. **Polímeros Plásticos**. Disponível em: <<http://polimerosplasticos.blogspot.com/2008/11/polimeros-e-esttica.html>>. Acesso em 3 dez. 2009.
26. **SCULPTRA**. Restaura, Redefine e Renova os Contornos da Face. Sanofi Aventis. Disponível em: < <http://www.sculptra.com.br/oque.aspx>>. Acesso em 3 dez. 2009.

27. MOON, S. et al. Synthesis and properties of high-molecular-weight poly (L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. **High Perform. Polym.** v. 13, p. 189-196, 2001.
28. IWATA, T.; DOI, Y. Morphology and enzymatic degradation of poly(L-lactic acid) single crystals. **Macromolecules**, v. 31, p. 2461, 1998.
29. SINCLAIR, R. G. J. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. **Macromol Sci Pure Appl Chem**, v. A33, p. 585, 1996.
30. MARTIN, O. and AVEROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, **Polymer**, v. 42, p. 6209, 2001.
31. BLEACH, N. C.; NAZHAT, S. N.; TANNER, K. E.; KELLOMAKI, M.; TORMALA, P. Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate – polylactide composites. **Biomaterials**, v. 23, p. 1579, 2002.
32. RAY, S. S.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; YAMADA, K.; UEDA, K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties. **Macromolecules**, v. 35, p. 3104, 2002.
33. WU, T.M.; CHIANG, M.F. Fabrication and characterization of biodegradable poly(lactic acid)/ layered silicate nanocomposites. **Polym Eng Sci**, v. 45, p. 1615, 2005.
34. SHIKINAMI, Y.; OKUNO, M. Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics. **Biomaterials**, v. 20, p. 859, 1999.
35. GIANNELIS, E. P. Polymer-layered silicate nanocomposites. **Adv Mater**, v. 8, p. 29, 1996.
36. OGAWA, M.; KURODA, K.; BULL, CHEM. Preparation of Inorganic Nanocomposites through Intercalation of Organoammonium Ions into Layered Silicates. **Soc Jpn**, v.70 p. 2593, 1997.
37. VERT, M.; LI, S.M.; SPENLEHAUER, G.; GUERIN, P. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. **J Mater Sci: Mater Med**, v. 3 p. 432-446, 1992.
38. PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composites Science and Technology**, v. 66, ed. 13, p. 2187-2196, 2006.
39. LEE, J. H. et al. Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold. **Biomaterials**, v.24, p. 2773-2778, 2003.
40. **INSTITUTO INOVAÇÃO**. Nanotecnologia. Knowledge Center, p. 6, 2005.

41. KUMAR, A.P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S. E SINGH, R.P.; Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives; **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 479–515, 2009.
42. TIDJANI, A. AND WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations, **Polymer Degradation and Stability**, v.74, p. 33-37, 2001.
43. FORTUNATO, E. **As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações**. Centro de Investigação de Materiais. Departamento de Ciência dos Materiais. Universidade Nova de Lisboa, 2005.
44. FREITAS, M. **Nanoagulhas fotoluminescentes dão impulso à nanotecnologia e à optoeletrônica**. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=nanoagulhas-fotoluminescentes-dao-impulso-a-nanotecnologia-e-a-opto-eletronica>>. Acesso em: 14 mar, 2010.
45. LIBERMAN, S. **Nanocompósitos poliméricos. Novos mercados para a indústria do plástico**. Braskem. Disponível em: http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/palestras_tecnicas/Nanocomp%C3%B3sitos%20Polim%C3%A9ricos.pdf. Acesso em: 22 mar, 2010.
46. OU, F. YANG and YU, Z. Z. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization, **J Polym Sci Part B: Polym Phys**, v. 36, p. 789–795, 1998.
47. ZHU, J.; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability. **Chem. Mater.**, 13, 2001.
48. FOGG, D. E.; RADZIŁOWSKI, L. H.; DABBOUSI, B. O.; SCROCK, R. R.; THOMAS, E. L.; BAWENDI, M. G. Fabrication of Quantum Dot/Polymer Composites: Phosphine-Functionalized Block Copolymers as Passivating Hosts for Cadmium Selenide Nanoclusters. **Macromolecules**, v. 30, p. 8433, 1997.
49. QI, L.; COLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double hydrophilic block copolymers. **Nano Lett.**, v. 1, p. 61–65, 2001.
50. MORAIS, P. C.; AZEVEDO, R. B.; RABELO, D.; LIMA, E. C. D.; Study of magnetic susceptibility of magnetite nanoparticles **Chem. Mater.**, v. 15, p. 3; 2003.
51. TZONG-MING, W. U.; CHENG-YANG W. U. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91 p.2198 e 2204, 2006.

52. FERREIRA, H. S. – **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I. Campina Grande, 2005.
53. KOJIMA, Y. A.; USUKI, K.; KAWASUMI, A.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KARAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6/clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 6, 1017-1022, 1993.
54. SOUZA SANTOS, P. (1989), **Ciência e Tecnologia de Argilas**. ed. 2 São Paulo: Edgard Blücher. v. 1. p. 408, 1989.
55. GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. e RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2005.
56. CHO, J.; PARK, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by melt compounding, **Polymer**, v. 42, p. 1083-1094, 2001.
57. SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas: Fundamentos, v. 1, ed. 2, São Paulo, **Edgar Blucher**, 1989.
58. MARTIN, D.; TRUSS, R.; HALLEY, P.; LE, T.; WOO, T.; EDWARDS, G. Polyurethane Nanocomposites. **Conference on Polymer Nanocomposites 2001**.
59. CHEN, G.; YOON J. S. Nanocomposites of poly[(butylene succinate)- co-(butylene adipate)] (PBSA) and twice-functionalized organoclay. **Polym Int**; 54:939–45, 2005.
60. Park H.M.; Li X.; Jin C.Z.; Park C.Y.; Cho W.J. and Ha C.S.; Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids. **Macromol Mater Eng**, v. 287, p. 553, 2002.
61. REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, S. E.; ANDERSON, E. F. Organoclay sorption of benzene as a function of total organ carbon content. **J. Colloid Interface Sci.** v. 250, p. 261-264, 2002.
62. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays – an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **J. Colloid Interface Sci.** v. 277, p. 116-120, 2004.
63. LEE, S. Y. e KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 211, p. 19-26, 2002.
64. POHL, M. SCHUBERT, H. Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions. **Hielscher - Ultrasound Technology**, Partec, 2004. Disponível em: <http://www.hielscher.com/ultrasonics/size_reduction_silica_01.htm?gclid=CP3Zh72UiaACFcMe7godFTbAlw> Acesso em: 21 jan, 2010.

65. ALGRANTI, E.; DE CAPITANI, E. M.; BAGATIN, E. Patologia do Trabalho Segundo Aparelho Respiratório. In: **Patologia do Trabalho**, ed. 2 São Paulo, SP. Editora Atheneu, p. 87-137, 1995.
66. ALGRANTI, E. Occupational lung disease in Brazil. In: Daniel E. Banks and John E. Parker, editors. **Occupational Lung Disease**. Londres, GB. Chapman & Hall., p. 105-115, 1998.
67. GUTHRIE, G.D. Mineralogical factors affect the biological activity of crystalline silica. **Appl.Occup. Environ. Hyg**, v. 10, p. 1126-1131, 1995.
68. HEARL FJ. Identification monitoring and control of exposures. In: Daniel E. Banks and John E. Parker, editors. **Occupational Lung Disease**. cidade pais Chapman & Hall, p. 36-525, 1998.
69. **CABOT**. Fumed Metal Oxides. Fornecendo desempenho para diversas aplicações. Disponível em: < www.cabot-corp.com/fmo >. Acesso em 15 jan, 2010.
70. STEIN, A. Sphere templating methods for periodic porous solids. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 227, p. 44-45, 2001.
71. LIND, A.; DU FRESNE V. HOHENESCHE, C.; SMÄTT, J.-H.; LINDÉN,M.; UNGER, K. K. Spherical silica agglomerates possessing hierarchical porosity prepared by spray drying of MCM-41 and MCM-48 nanospheres. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 66, p. 219, 2003.
72. SANTOS, F. C. **Aditivos**. Livro Compósitos 1. Disponível em: < http://www.tecnologiademateriais.com.br/consultas_tm/PDF/pr66/50-51.pdf > Acesso em: 15 fev, 2010.
73. BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com Octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
74. SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.; SANTANA, L. N. DE L.; RODRIGUES, M. G. F.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Preparação e caracterização de nanocompósitos argila organofílica/borracha**. 17; 2006. CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.
75. ESCALA MACRO E NANO OURO - **Introdução às questões bioéticas suscitadas pela nanotecnologia** - Centro Universitário São Camilo, v. 64, p. 61-67, 2007.
76. ANTON, J. J. Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila0. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Fedearl do Rio Grande do Sul, 2009.

77. ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B. E TRINDADE, T., Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
78. TAVARES, M. I. B. **Nanocompósitos Poliméricos – parte 2**. Instituto de Macro moléculas – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007. <http://www.metalmat.ufrj.br/escolanano/Nanocompositos_polimericos_preparacao_propriedades_PT2_MarialnesTavares.pdf> Acesso em: 17 dez, 2009.
79. HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A. AND OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67 p. 87-92 1998.
80. PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório técnico nº 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP 2006.
81. MIRTCHI, A. A.; LEMAITRE, J.; TERAQ, N. Calcium phosphate cements: study of the tricalcium phosphate – Monocalcium phosphate system. **Biomaterials**, v. 10, p. 475-480, 1989.
82. WILLIAMS, D.F. Definitions in biomaterials. **Progress in Biomedical Engineering**, v. 4, 1987.
83. PARK, J.B. **Biomaterials, an introduction**. New York: Plenum Press, 1979.
84. MIDDLETON, J.C. and TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**. v. 21, p. 2335-2346, 2000. **UFMG**. Acesso em: 24 nov, 2009.
85. RAVAGLIOLI, A. and KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: materials, properties, applications**. New York: Chapman & Hall, 1992.
86. SCHROEDER, A. *et. al.* **Implantologia dental**. Editorial Médica Panamericana, 1994.
87. HENCH, L. L.; WILSON, J. **Introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p. 1-15, 1993.
88. NANCI, A., *et. al.* Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. **J. Biomed Mater Res**, v. 40, p. 324-335. 1998.
89. BRUNSKI, J. B.; PULEO, D. A. and NANCI, A. Biomaterials and biomechanics of oral and maxillofacial implants: current status and future developments. **Int. J. Oral Maxillofac. Implants**, v. 15, p. 15-46, 2000.
90. GROSS, J. S. Bone grafting materials for dental application: a practical guide. **Commend Contain Educ Dent**, v. 18, p. 1013, 1997.

91. MOORE, W. R.; GRAVES, S. E. and BAIN, G. I. Synthetic bone graft substitutes. **ANZ J. Surg**, v. 71, p. 354-361, 2001.
92. WITT, U., EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEGERG, I.; DECKWER, W-D.; MÜLLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates, **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.
93. GROSS R.A., Kalra B.; Biodegradable polymers for the environment, **Science**, v. 297, p. 803, 2002.
94. MÜLLER, R. J., KLEEGERG, I., DECKWER, W. D., Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v. 86, p. 87-95, 2001.
95. JIANG L., WOLCOTT M. P. AND ZHANG J.; Study of Biodegradable Polylactide/ Poly(butylenes adipate-co-terephthalate) Blends, **Biomacromolecules**. v.7, p.199-207, 2006.
96. LENZ R. W.; MARCHESSAULT R. H.; Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology, **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1-8, 2005.
97. Voet, D., Voet, J.G., and Pratt, C.W.; Fundamentals of Biochemistry. **John Wiley and Sons Inc.**, New York, 1999.
98. VERT, M.; Li, S. M.; Spenlehauer, G.; Guerin, P. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. **J. Mater. Sci. Mater. Medic.** v. 3, p.446, 1992.
99. TSUJI, H.; HYON, S. H. and IKADA, Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. Differential scanning calorimetric studies on precipitates from mixed solutions of poly(D-lactic acid) and poly(L-lactic acid). **Macromolecules**, v. 24, p. 5657-5662, 1991.
100. AURAS, R. A. et. al. Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 19, p. 123-135, 2003.
101. TSUJI, M. and IKADA, Y. J. Blend of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films. **Applied Polym, Sci**, v. 63, p. 855-863, 1997.
102. URAYAMA H, KANAMORI T, FUKUSHIMA K, KIMURA Y. Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(L-lactide) and poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex. **Polymer** v. 44, p. 5635–5641, 2003.
103. FEIJOO, J.L. Development of amorphous PLA–montmorillonite nanocomposites. **J Mater Sci**, v. 40, p.785–788, 2005.
104. MARTIN, O.; Avérous, L.; Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p. 6209, 2001.

105. OKAMOTO, K.; TOSHIMA, K.; MATSUMURA, S. Degradation of poly(lactic acid) into repolymerizable oligomer using montmorillonite K10 for chemical recycling. **Macromol Biosci**, v.5, p. 813–820, 2005.
106. GARLOTTA D. A literature review of poly(lactic acid). **J Polym Environ**; v. 9, p. 63–84, 2001.
107. CHEN, C. C.; *et al.* Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v.24, p.1167-1173, 2003.
108. PROIKAKIS, C. S.; TARANTILI, P. A. and ANDREOPOULOS, A. G. J. Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Polylactic Acid. **Os Elastomers and Plastic**. V. 34, p. 49-63, 2002.
109. CHANG, J.; AN, Y.; SUR, G. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. Thermomechanical properties, morphology and gas permeability. **J.Polym. Sci. Part B**, v. 41, p. 94–103, 2003.
110. JAIN, R. A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. **Biomaterials**, v. 21, p. 2475, 2000.
111. LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 145-152, 1998.
112. RAY, S.S.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; YAMADA, K.; UEDA, K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. Preparation, characterization and properties. **Macromolecules**, v. 35, p. 3104–3110, 2002.
113. WU, T.M.; CHIANG, M.F. Fabrication and characterization of biodegradable poly(lactic acid)/layered silicate nanocomposites. **Polym Eng Sci** v. 45, p.1615–1621, 2005.
114. KHARAS GB, SANCHEZ-RIERA F, SEVERSON DK. **Plastics from microbes. New York: Hanser Publishers, 1994.**
115. GAO, Q. *et al.* Direct synthesis with melt polycondensation and microstructure analysis of ploy(L-lactic acid-co-glycolic acid). *Polymer Journal*, v. 34, n. 11, p. 786-793, 2002.
116. HANKE, W. **Evolution of corrective treatments: facial fillers to facial sculptors**. Simpósios. Sociedade Brasileira de Cirurgia Dermatológica, 2004.
117. GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **J Polym Environ** v. 9 p. 63–84, 2001.
118. FEIJOO, J. L. Development of amorphous PLA–montmorillonite nanocomposites. **J Mater Sci**, v. 40, p. 785–788, 2005.

119. TSUJI, H.; FUKUI, I.; DAIMON, H.; FUJIE, K. Poly(L-lactide) XI. Lactide formation by thermal depolymerisation of poly(L-lactide) in a closed system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 501-509, 2003.
120. TSUJI, H.; IKARASHI, K.; FUKUDA, N. Poly(L-lactide): XII. Formation, growth, and morphology of crystalline residues as extended-chain crystallites through hydrolysis of poly(L-lactide) films in phosphate-buffered solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 515-523, 2004.
121. GRIZZI, I.; GARREAU, H.; LI, S.; VERT, M. Hydrolytic degradation of devices based on poly(D,L-lactic acid) size-dependence. **Biomaterials**, V. 16, P. 305-311, 1995.
122. REICH, L.; STIVALA, S. Elements of polymer degradation. **New York: McGraw-HillBook Company**, 1971.
123. PLUTA, M.; GALESKI, A.; ALEXANDRE, M.; PAUL, M. A.; DUBOIS, P. Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties. **J Appl Polym Sci**, v. 86, p.1497–506, 2002.
124. PAUL, M. A.; ALEXANDRE, M.; DEGEE, P.; HENRIST, C.; RULMONT, A.; DUBOIS, P. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. **Polymer**, v. 44, p. 443–450, 2003.
125. MARRAS, S.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Nanostructure vs. microstructure: morphological and thermomechanical characterization of poly(L-lactic acid)/ layered silicate hybrids. **Eur Polym J** 2007;43(6):2191–206.
126. CHEN, G.; YOON, J. Morphology and thermal properties of poly(L-lactide)/poly (butylene succinate-co-butylene adipate) compounded with twice functionalized clay. **J Polym Sci Part B Polym Phys** 2005;43(5):478–87.
127. CHANG, J.; AN Y, SUR G. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology and gas permeability. **J Polym Sci Part B Polym Phys**, v. 4, p. 94–103, 2003.
128. RAY, S.; YAMADA, K.; OKAMOTOM, UEDA K. Control of biodegradability of polylactide via nanocomposite technology. **Macromol Mater Eng**; v. 288, p. 203–208, 2003.
129. MAITI, P.; BATT, C.; GIANNELIS, E. Renewable plastics: synthesis and properties of PHB nanocomposites. **Polym Mater Sci Eng**; v. 88, p. 58–59, 2003.
130. HE, H.; LEE, L. Poly(lactic-co-glycolic acid) and functional hydrogels for drug delivery applications. **Proc SPE Ann Tech Conf**, v. 50, p. 3356–3360, 2004.

131. RATTO, J. A.; STEEVES, D. M.; WELSH, E. A.; POWELL, B. E. A study of polymer/clay nanocomposites for biodegradable applications. **Proc SPE Ann Tech Conf**, v. 45, p. 1628–1632, 1999.
132. SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. Biodegradation of poly(butylene adipate-cobutylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites. **J Appl Polym Sci**, v. 106, p. 730–736, 2007.
133. WU, T.; WU, C. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polym Degrad Stab**, v. 91, p. 2198–2204, 2006.
134. LEE, S. R.; PARK, H. M.; LIM, H.; KANG, T.; LI, X.; CHO, W. J. et al. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 2495–2500, 2002.
135. WU, K.; WU, C.; CHANG, J. Biodegradability and mechanical properties of polycaprolactonecomposites encapsulating phosphate-solubilizing bacterium *Bacillus* sp. PG01. **Process Biochem**, v. 42, p. 669–675, 2007.
136. LANGER, R. **J Control Release** 62:7 and references therein, 1999.
137. KORVENTAUSTA, J.; JOKINEN, M.; ROSLING, A.; PELTOLA, T.; YLI-URPO, A. **Biomaterials**, v. 24, p. 5173, 2003.
138. MISHIMA, K.; MATSUYAMA, K.; FURUKAWA, A.; FUJII, T.; SHIDA, J.; NOJIRI, N.; KUBO, H.; KATADA, N. **Kag Kog Ronbunshu**, v. 27, p. 700, 2001.
139. QIU, Q. Q.; DUCHEYNE, P.; AYYASWAMY, P. S. *J Biomed Mater Res* 52:66 5. Maeda H, Miura N, Obata A, Kasuga T (2006) **J Ceram Soc Japan**, v. 114, p. 743–747, 2000.
140. MAEDA, H.; MIURA, N.; OBATA, A.; KASUGA, T. J. Preparation of poly(lactic acid) composite hollow spheres containing calcium carbonate, btricalcium phosphate and siloxane. **J. Ceram Soc Japan** v. 114, p. 743–747, 2006.
141. NatureWorks® **Extrusion/Thermoforming**: PLA Polymer 2002D, U.S. and Canada.
142. BENTEC – LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S.p.A. Scheda di Sicurezza: **VISCOGEL S4**. Livorno, Italy.
143. BENTEC – LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S.p.A. Scheda di Sicurezza: **VISCOGEL S7**. Livorno, Italy.
144. BENTONIT UNIÃO NORD. IND. e COM. Ltda: **NT-25**
145. **MORRISON, R. T., BOYD, R. N.** Química Orgânica. ed. 15. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 108, 2009.

146. BECKER, O.; SIMON, G. P. Epoxy Layered Silicate Nanocomposites. **Advances in Polymer Science**, v. 179, p. 29, 2005.
147. The Soap and Detergent Association. **Dihidrogenatd Tallow Dimethyl Ammonium Chemicals**. New York, 1996.
148. EVONIK Industries: **Aerosil 200** (Sílica Pirogênica Hidrofilica).
149. EVONIK Industries: **Aerosil R972** (Sílica Pirogênica Hidrofóbica).
150. SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 387, 1994.
151. GORECKI, W.; ANDREANI, R.; BERTHIER, C.; ARMAND, M.; MALI, M.; ROOS, J.; BRINCKMANN, D. NMR; DSC and Conductivity Study of a Poly (ethylene oxid) Complex Electrolyte – PEO (LiClO₄)_x). **Solid State Ionics**, v. 18, n. 9, p. 295-299, 1986.
152. SIRELLI, Lys, **Compósitos de poli(tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades**. Tese de doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA /UFRJ, 2008.
153. BOVEY, F.A. & MIARU, P. A. NMR of Polymers. **Academic Press**, New York, 1996.
154. PHAN, Q.; PETIAUD, R.; WATON, H. and DARRICADES, M. F. L. Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers. **Penton Press**, London, 1991.
155. EDBON, J. R.; HUCKERBY, T. N. and SENOGLES, E. **Polymer**, v. 24, p. 339, 1983.
156. SILVA, E. P. and TAVARES, M. I. B. **Polymer Bulletin**, v. 41. P. 307, 1998.
157. SOUZA, C. M. G.; PACHECO, C. R. and TAVARES, M. I. B. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 73, p. 221, 1999.
158. FRAGA, L. A.; COUTINHO, F. M. B.; COSTA. M. A. S. & TAVARES, M. I. B. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 2003.
159. KRICHELDORF, H. R.; SUMBÉL, M. V. **Makromolek. Chem.**, v. 189, p. 317, 1988.
160. MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação *in vitro* do Poli(L-ácido láctico). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 26-32, 2006.
161. PEREIRA, A. S. **Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção atômica**. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia, UNESP, 2009.

162. BAL, R.; TOPE, B. B.; DAS, T. K.; HEDGE, S. G.; SIVASANKER, S. Alkali-Loaded Silica, a Solid Base: Investigation by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO₂ and Its Catalytic Activity. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 358-363, 2001.
163. QUEIROZ, S. C. N.; MELLO, L. F. C.; JARDIM, I. C. S. F. Novos sorventes baseados em poli(metiloctilsiloxano) sobre sílica para uso em extração em fase sólida. **Quím, Nova**, v. 29, n. 4, p. 637-640, 2006.
164. PATEL, A.C. **Bioapplicable, Nanostructured and Nanocomposite Materials for Catalytic and Biosensor Applications**. Thesis of Doctor of Philosophy. Faculty of Drexel University, 2006
165. LEE, E. C.; MIELEWSKI, D. F.; BAIRD, R. J. Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication **Polym. Eng. And Sci**, v.44, n.9, p. 1773-1782, 2004.
166. PEREIRA, A. S. **Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção atômica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2009.
167. VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 1. Crystallinity, Morphology, and the Direct Influence of Fe³⁺ on Nuclear Spins. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3781-3795, 2001.
168. VANDERHART, D. L.; ASANO, A.; GILMAN, J. W. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 2. Measurement of Clay Dispersion, Crystal Stratification, and Stability of Organic Modifiers. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3796-3809, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)